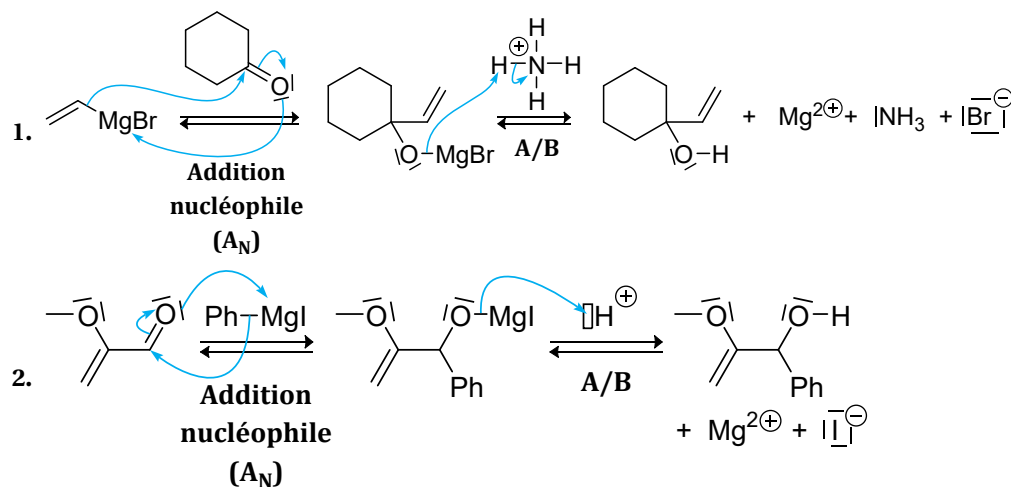


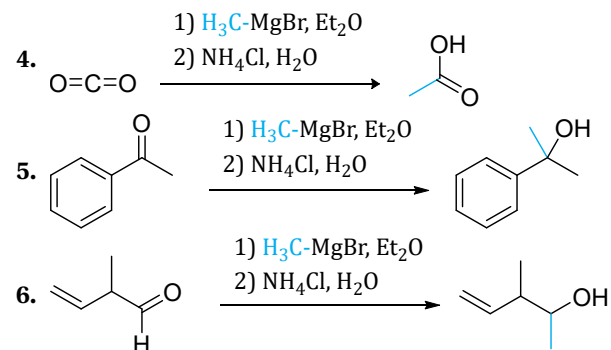
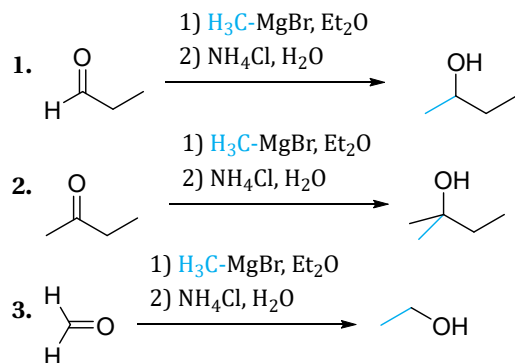
ADDITIONS NUCLÉOPHILES SUR LES CÉTONES ET LES ALDÉHYDES

Tester les bases

Exercice 5.1 : mécanisme d'une addition nucléophile



Exercice 5.2 : réactifs d'une addition nucléophile

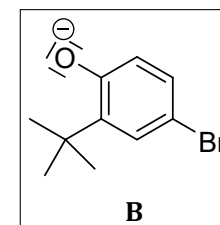


Remarque : Ici, c'est l'éther diéthylique (Et_2O) qui est précisé, mais tout solvant base de LEWIS, aprotique et polaire peut être utilisé (il faut qu'il solubilise le bromure de méthylmagnésium sans qu'il ne réagisse avec). De la même façon, il est usuel d'utiliser le chlorure d'ammonium NH_4Cl mais tout acide peu concentré peut être utilisé *a priori*.

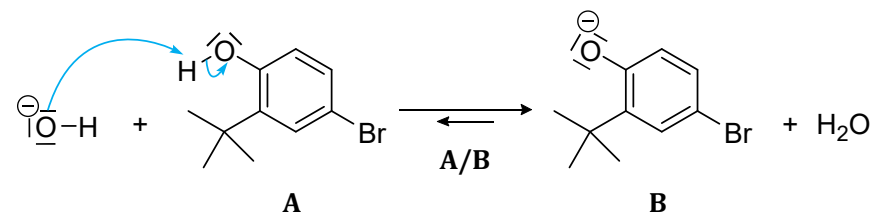
S'entraîner

Exercice 5.3 : réactivité d'un composé aromatique

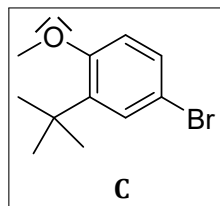
1. Le composé **B** est obtenu par déprotonation de la molécule **A** à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium. On obtient alors un phénolate **B**.



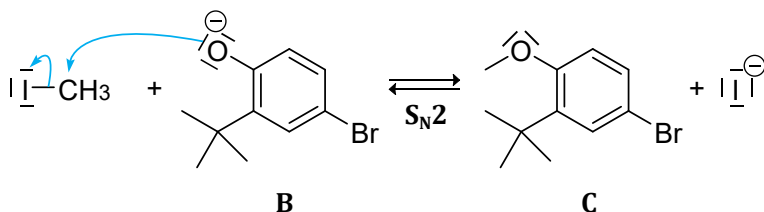
Le mécanisme d'obtention de ce composé fait simplement intervenir l'ion HO^- en tant que base.



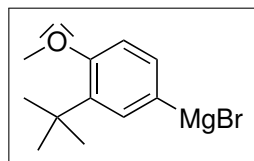
2. Le composé **C** est un étheroxyde.



Ce composé est obtenu par réaction de substitution nucléophile. Le nucléophile est le composé ionique **B**. Le substrat (iodure de méthyle) est **nullaire** donc formerait un carbocation trop peu stabilisé : le mécanisme est donc un mécanisme limite S_N2 .

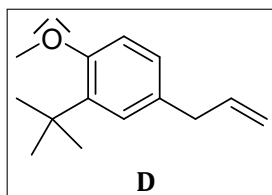


3. Le composé obtenu à l'issue de l'étape 1 de la transformation $C \rightarrow D$ est un organomagnésien.

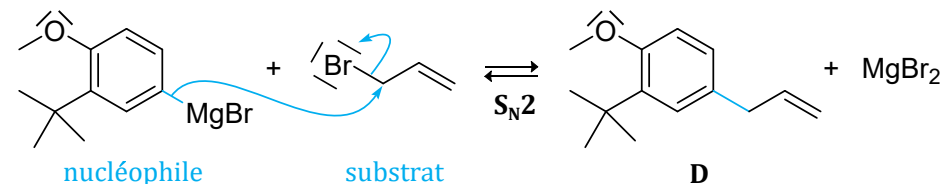


Il faut ajouter le composé **C** à l'aide d'une ampoule de coulée isobare afin qu'il soit toujours en défaut. En effet, si cela n'est pas le cas, on risque de former un sous-produit non désiré issu d'un couplage de WURTZ.

4. La structure du composé **D** est la suivante :



Ce produit est issu d'une réaction de substitution nucléophile, le 3-bromo-prop-1-ène jouant le rôle de substrat électrophile. Son mécanisme de formation est de mécanisme limite S_N2 : en effet, l'énoncé nous précise que c'est un mécanisme bimoléculaire.

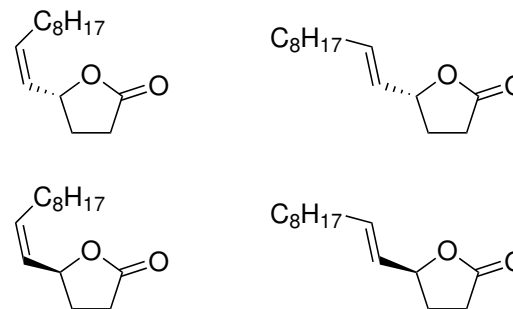


Exercice 5.4 : synthèse d'un précurseur de la japonilure

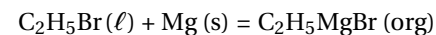
1. La japonilure possède deux centres stéréogènes :

- un carbone stéréogène;
- une double liaison $C=C$.

Elle possède donc $2^2 = 4$ centres stéréogènes (pas de plans ni de centres de symétrie).



2. L'équation bilan fait intervenir le magnésium solide :



Extrait du rapport de jury : « Cette question a été bien traitée. Quelques rares candidats mentionnent tout de même la synthèse d'un organomagnésien à partir du cation Mg^{2+} . »

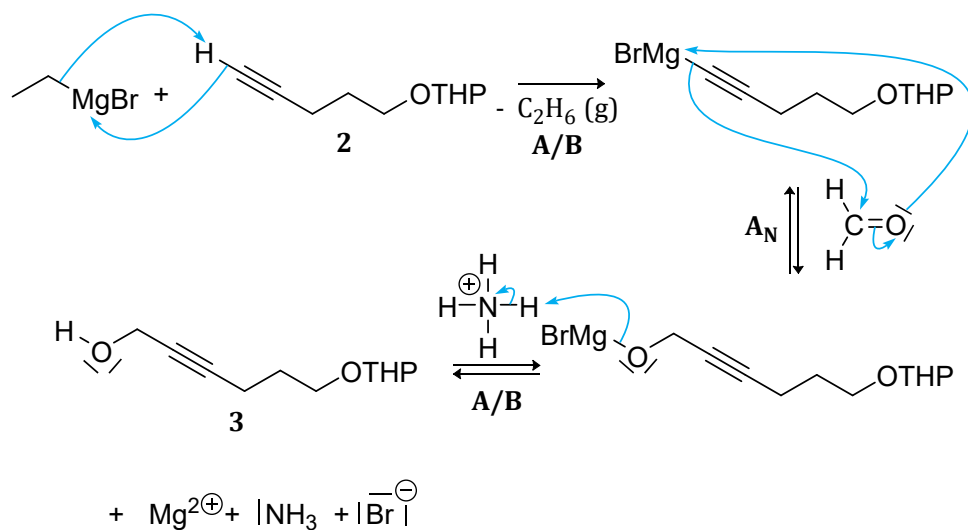
3. La réaction de couplage de WURTZ fait intervenir un équivalent d'organomagnésien et un équivalent de composé bromé :



L'utilisation d'une **ampoule de coulée** isobare permet de verser goutte à goutte le réactif ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) de sorte qu'il soit toujours en défaut dans le ballon contenant l'excès de magnésium et donc d'éviter ce couplage.

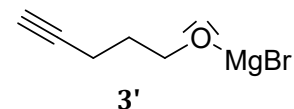
Extrait du rapport de jury : « L'équation bilan associée au couplage de WURTZ (impliquant le bromoéthane) a souvent été écrite correctement. Concernant une précaution opératoire à appliquer pour le limiter, beaucoup de candidats ne précisent pas quel réactif doit être introduit au goutte à goutte dans le ballon. Attention à bien lire les questions, mentionner la nécessité d'un milieu anhydre ici ne rapportait pas de points. »

4. Bien qu'étant fréquemment utilisés pour leurs rôles de nucléophiles, les organomagnésiens sont également d'excellentes bases (leurs $\text{p}K_a$ se situent autour de 50). La première étape est la déprotonation de l'alcyne qui joue ensuite le rôle de nucléophile.



Extrait du rapport de jury : « Beaucoup de candidats ne connaissent pas la réactivité des organomagnésiens sur les alcynes vrais. Les mécanismes sont trop souvent écrits avec un manque de rigueur. »

5. Si l'on ne protège pas l'alcool avec la transformation $1 \rightarrow 2$, c'est le proton de l'alcool et non celui de l'alcyne qui sera capté car plus acide et l'alcoolate $3'$ sera formé.

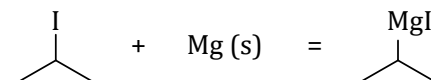


La protection a donc pour rôle de faire en sorte que l'alcyne soit déprotoné (et non l'alcool), qui se trouve alors nucléophile à son tour et peut agir sur le méthanal H_2CO .

Approfondir

Exercice 5.5 : aspects stéréochimiques

1. (a) L'iodure de propylmagnésium est obtenu à partir de 2-iodopropane et de magnésium solide :

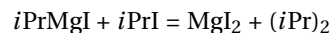


Les précautions à prendre pour réaliser cette synthèse sont les suivantes :

- Éviter toute trace d'eau, en utilisant une verrerie sèche (mise à l'étuve avant la réaction) et en surmontant le montage d'une garde à CaCl_2 qui capte l'humidité de l'air. La présence d'eau dans le milieu réactionnel détruit l'organomagnésien, produit de la réaction :

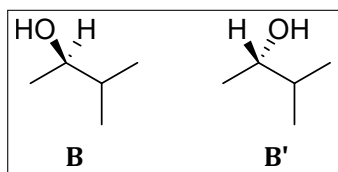
$$i\text{PrMgI} + \text{HOH} = i\text{PrH} + \text{Mg}^{2+} + \text{I}^- + \text{HO}^-$$
- Il faut utiliser un solvant **polaire** (pour stabiliser le produit polaire lui aussi), **aprotique** (pour éviter une réaction acidobasique analogue à celle du produit avec l'eau) et **base de LEWIS** (pour stabiliser l'organomagnésien qui est, lui, acide de LEWIS sur le magnésium).
- Travailler sous **atmosphère inerte** pour éviter toute trace de dioxygène ou de dioxyde de carbone présents dans l'air. On travaille alors sous flux de diazote.

- Utiliser en permanence un **défaut** d'halogénoalcane *i*PrI pour éviter un couplage de WURTZ parasite selon l'équation suivante :

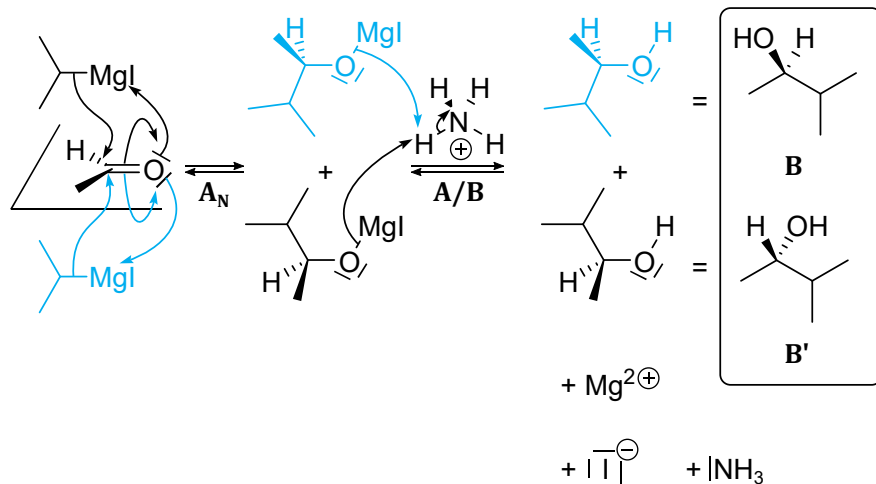


Pour cela, on peut disposer l'halogénoalcane dans une **ampoule de coulée isobare** afin de le verser goutte à goutte sur l'excès de magnésium solide.

- Disposer d'un bain de glace à proximité, au cas où la réaction s'emballe, car elle est très exothermique.
- (b) Les produits **B** et **B'** sont des énantiomères (ils sont images l'un de l'autre par un miroir plan et non superposables). Ils sont issus des deux différentes attaques de l'organomagnésien sur l'une ou l'autre face de l'éthanal.



- (c) Le mécanisme réactionnel consiste en l'addition nucléophile de l'organomagnésien sur l'aldéhyde puis en l'hydrolyse acide de l'alcoolate alors obtenu.



- (d) Les composés **B** et **B'** sont obtenus en proportions égales. En effet, les deux faces de l'aldéhyde étant équivalentes, l'attaque de l'organomagnésien est équivalente par une face ou par une autre de l'aldéhyde. On obtient alors un **racémique**, c'est-à-dire un mélange contenant autant d'un énantiomère que de

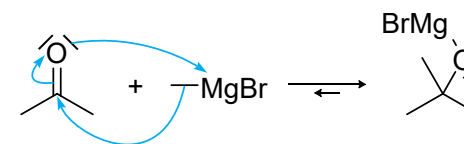
l'autre.

- (e) Lorsqu'une transformation peut conduire à la formation de plusieurs stéréoisomères de configuration et qu'elle en produit **majoritairement un**, celle-ci est dite **stéréosélective**.

Ici, la réaction n'est pas stéréosélective car les deux stéréoisomères sont formés en même proportion.

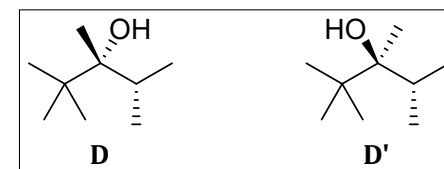
2. (a) Ce solvant est **polaire, aprotique et base de LEWIS** : il est donc bien adapté pour solubiliser et stabiliser l'organomagnésien.

La propanone est un solvant **polaire, aprotique et base de LEWIS** : elle pourrait *a priori* être utilisable. En revanche, l'organomagnésien pourrait réagir de manière quantitative avec le solvant par addition nucléophile, ce qui le détruirait.



Le tétrahydrofurane, lui, serait en revanche utilisable sans problème car en plus de posséder les trois caractéristiques indispensables citées précédemment, il ne risquerait pas de réagir avec l'organomagnésien.

- (b) Dans ce cas, les deux faces du groupement carbonyle ne sont pas équivalentes. Ainsi, l'approche de l'organomagnésien se fait préférentiellement du côté de la face la plus accessible (la face opposée au groupement méthyl sur la représentation de l'énoncé). Le composé **D** est issu de cette approche, il est donc **majoritaire**. Le composé **D'** est issu de l'approche opposée, celle du côté du groupement méthyl, il est **minoritaire**.



Les deux composés sont deux stéréoisomères de configuration non-énantiomères : ce sont donc des **diastéréoisomères**.

- (c) La réaction est **stéréosélective** : en effet, l'un des deux stéréoisomères possibles est formé majoritairement par rapport à l'autre au cours de la réaction.