



## Partie 4. Création de liaisons CC

### 4.3. Utilisation d'organométalliques pour la synthèse d'alcools

#### *Objectifs du chapitre*

→ **Notions à connaître :**

- Synthèse des alcools par action des organomagnésiens sur les époxydes et les esters : bilan, mécanisme schématique.

→ **Capacités exigibles :**

- Proposer une synthèse magnésienne d'un alcool.

Les composés organométalliques, parmi lesquels on peut citer les organomagnésiens mixtes, sont d'excellents nucléophiles. A ce titre, ils réagissent avec tout type d'électrophile carboné pour créer des liaisons C-C, selon des mécanismes qui diffèrent en fonction de la nature de l'électrophile :

		Nature de l'électrophile
Substitution nucléophile	S <sub>N</sub>	
Addition nucléophile	A <sub>N</sub>	
Addition nucléophile suivie d'élimination	A <sub>N</sub> +E	



Problématique :

Comment exploiter la nucléophilie des composés organométalliques pour synthétiser des alcools ?

# 1. Substitution nucléophile sur atome de carbone électrophile tétraédrique

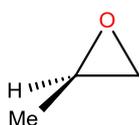
## 1.1. Electrophiles carbonés à atome de carbone tétraédrique

Proposer des composés à atome de carbone électrophile et tétraédrique :

Pourquoi est-il impossible de réaliser une  $S_N$  d'un organomagnésien sur un alcool ? Comment contourner cette difficulté ?

## 1.2. Cas de l'ouverture des époxydes par les organomagnésiens

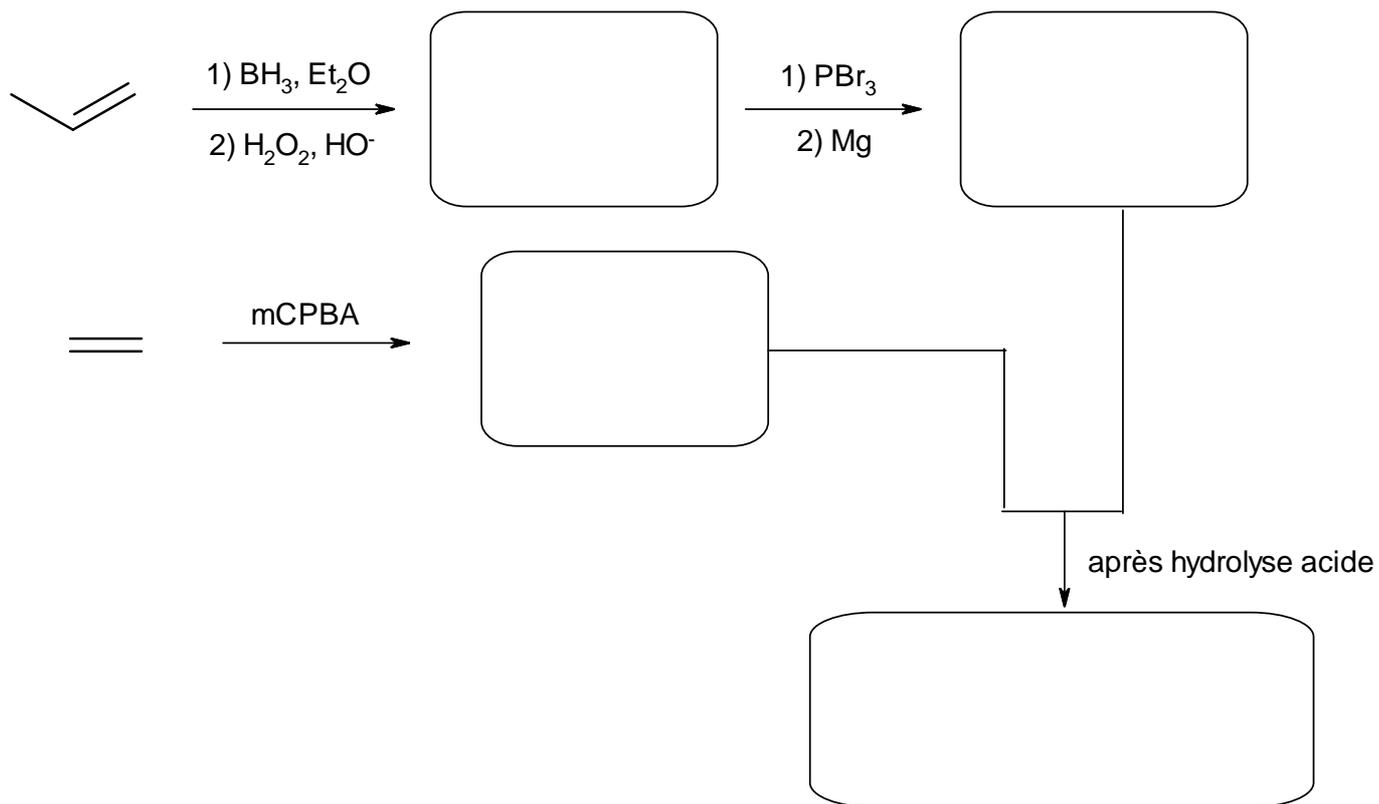
Par analogie avec l'ouverture des époxydes par l'eau en milieu basique (Voir hydrolyse basique des époxydes, dans la partie 3 du programme de chimie organique), proposer un mécanisme d'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'époxyde ci-dessous. Quel produit obtient-on après hydrolyse acide ?



Peut-on prévoir une régiosélectivité ?

### 1.3. Entraînement à la synthèse et à la rétro-synthèse

**Expl 1 :** Compléter le schéma de synthèse suivant avec les formules topologies des composés formés.



**Expl 2 :** Proposer une synthèse multi-étapes du 3-méthylbutan-1-ol à partir du propène et de l'éthène.

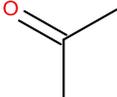
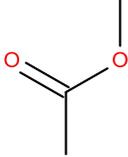
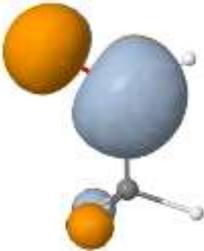
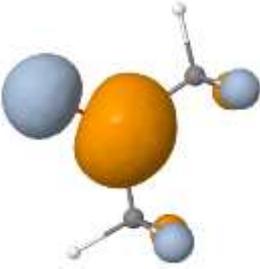
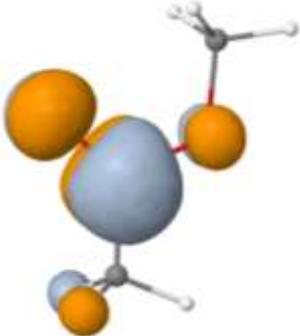
***Expl 3 :*** Proposer une synthèse multi-étapes du propanoate d'éthyle à partir de l'éthène et de tout réactif comportant au maximum un atome de carbone.

## *2. Action d'un organomagnésien sur un ester*

### *2.1. Rappel : Ordre de réactivité électrophile*

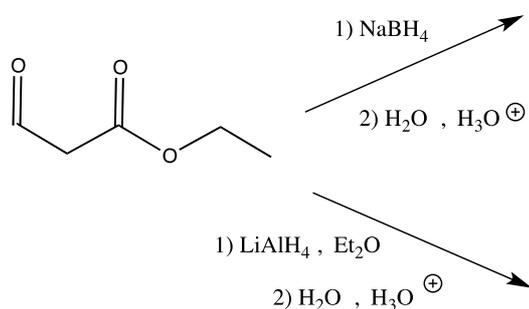
*En étudiant les effets électroniques des groupes portés par l'atome de carbone fonctionnel, classer les groupes fonctionnels aldéhyde, cétone et esters par ordre d'électrophilie croissante :*

Ce classement est-il compatible avec les énergies des orbitales BV données ci-dessous ?

	Ethanal	Propanone	Ethanoate de méthyle
Formule topologique			
Energie BV	0,82 eV	0,84 eV	1,1 eV
Surface d'isodensité			

## 2.2. Synthèse d'alcool à partir d'esters

a) Rappel : action des donneurs d'hydrure classiques  $\text{NaBH}_4$  et  $\text{LiAlH}_4$  :



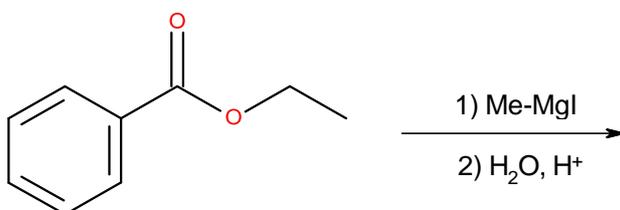
**Pourquoi  $\text{NaBH}_4$  ne parvient-il pas à réduire les esters ?**

Rappeler le mécanisme d'action de  $\text{LiAlH}_4$  sur les esters ?

Pourquoi n'est-il pas possible avec  $\text{LiAlH}_4$  de s'arrêter au stade de l'aldéhyde ?

b) Généralisation : Action des organométalliques sur les esters

Par analogie avec l'action d'hydrures nucléophiles comme  $\text{LiAlH}_4$ , prévoir le résultat de l'action d'un organométallique sur un ester. Justifier.



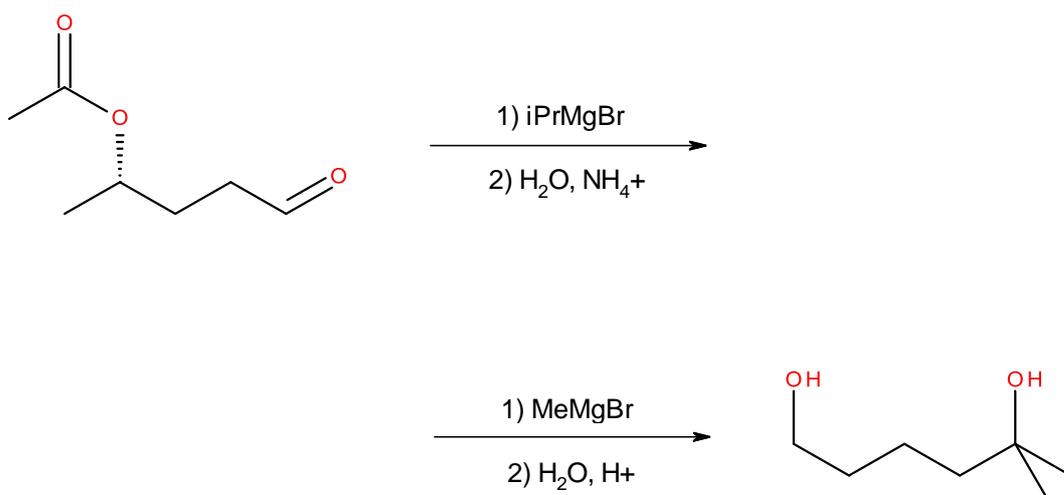
	L'action des organomagnésiens sur les esters permet d'obtenir des <b>alcools tertiaires</b> avec <b>fixation de deux chaînes carbonées identiques</b> sur l'atome de carbone fonctionnel de l'ester.
	Même en n'introduisant qu'un seul équivalent d'organomagnésien pour agir sur l'ester, il est <b>impossible d'obtenir une cétone</b> car celle-ci réagit plus vite avec l'organomagnésien que l'ester.

Par analogie avec l'action de  $\text{LiAlH}_4$ , écrire le mécanisme de l'action d'un organomagnésien sur un ester.

Pourquoi peut-on parler de chimiosélectivité pour l'action des organomagnésiens mixtes ?

### 2.3. Application en synthèse et rétro-synthèse

Prévoir le produit ou le réactif dans les deux cas suivants :



*Proposer quatre synthèses magnésiennes différentes du 2-méthylhexan-2-ol :*

**Remarque :** *Quel groupe fonctionnel dérivé des acides carboxyliques permettrait, sous conditions, d'obtenir une cétone par réaction avec un organomagnésien ? Proposer des conditions expérimentales compatibles.*