



Partie 4. Création de liaisons CC

4.3. Synthèse d'alcools par action d'organométalliques ou d'hydrures

Problématique

- Comment préparer des alcools ?

Objectifs du chapitre

→ Notions à connaître :

- Synthèse des alcools par action des organomagnésiens sur :
 - Les époxydes
 - Les estersBilans, mécanismes schématisés.
- De l'ester à l'aldéhyde ou à l'alcool primaire ; mécanisme schématisé de la réduction des esters.

→ Capacités exigibles :

- Proposer une synthèse magnésienne d'un alcool.
- Interpréter la réduction d'un ester en alcool primaire par l'action d'un ion hydrure nucléophile.
- Identifier le produit de réduction d'un ester à l'aide de données fournies.
- Reconnaître ou proposer dans une stratégie de synthèse la conversion d'un ester en aldéhyde ou alcool primaire.

1. Préparation d'alcools dans le programme de PCSI

- Proposer 3 manières de synthétiser le butan-2-ol dans le programme de PCSI.

2. Ouverture des époxydes par les organométalliques

1.1. Rappel : composés organométalliques

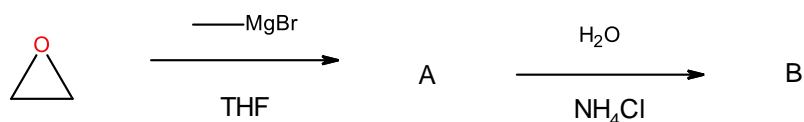
- Qu'appelle-t-on un composé organométallique ?
- Quelle est la réactivité recherchée de ces réactifs ?
- Quelle est la réactivité généralement non désirée de ces réactifs ?
- Quelles conditions opératoires nécessitent leur préparation ?

1.2. Epoxydes

- Qu'est-ce qu'un époxyde ?
- Proposer deux manières de les préparer.
- Quel est leur rôle chimique (réactivité) ?

1.3. Ouverture des époxydes par les organométalliques

- Décrire le site électrophile des époxydes.
- En déduire le type de mécanisme mis en jeu lors de l'action d'un organométallique.
- Ecrire les mécanismes des étapes de la séquence suivante :



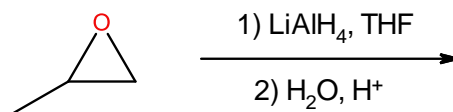
- Pourquoi l'hydrolyse finale est-elle réalisée en présence d'un acide ? Pourquoi préférer les acides faibles ?
- A quoi peut servir une séquence « ouverture par un organométallique + hydrolyse » ?
- Dans quels cas peut-on observer une régiosélectivité de l'ouverture de l'époxyde ? Proposer un exemple. Quelle est l'origine de cette régiosélectivité ?

1.4. Applications en rétro-synthèse

- Proposer une quatrième voie de synthèse du butan-2-ol.
- Proposer une synthèse multi-étapes du propanoate d'éthyle à partir de tout réactif inorganique et de tout organique comportant au maximum deux atomes de carbone.

1.5. Extension : actions d'hydrures sur les époxydes

- Nommer et représenter deux réactifs classiques utilisés comme source d'ions hydrures nucléophiles.
- Prévoir le produit majoritaire obtenu :



- Proposer une cinquième voie de synthèse du butan-2-ol.

3. Action d'un organomagnésien sur un ester

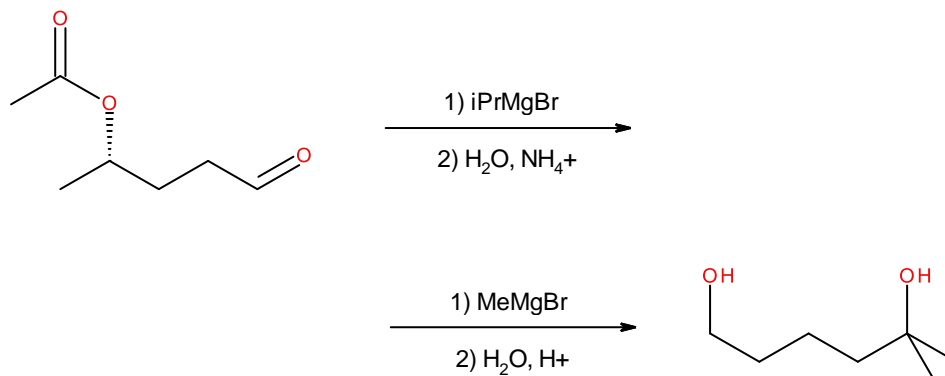
3.1. Rappel : Ordre de réactivité électrophile

- En utilisant le modèle classique, classer les groupes fonctionnels aldéhyde, cétone et esters par ordre d'électrophilie.
- Quel classement donnent les données orbitales suivantes ?

Doc 1 : Orbitales frontalières BV de divers dérivés			
	Ethanal	Propanone	Ethanoate de méthyle
Formule topologique			
Energie BV	0,82 eV	0,84 eV	1,1 eV
Surfaces d'isodensité			

3.2. Addition d'organométalliques sur les esters

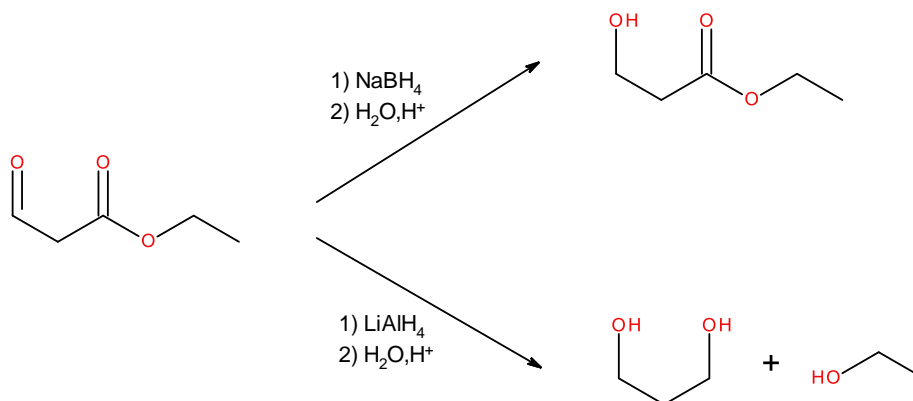
- Quel type de mécanisme subissent les esters quand on les oppose à un nucléophile ?
- En tenant compte des différences d'électrophilie entre les esters et les dérivés carbonylés, écrire le mécanisme d'action d'un organomagnésien sur un ester.
- La transformation peut-elle s'arrêter au stade de la cétone ?
- Quelle est l'utilité de la séquence « addition d'un organomagnésien sur un ester puis hydrolyse acide » ?
- Prévoir le produit ou les réactifs des séquences suivantes :



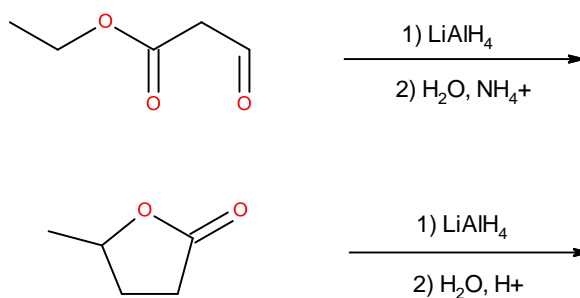
- Proposer une synthèse magnésienne du 2-méthylhexan-2-ol.

3.3. Extension : addition d'hydrures sur les esters

- Comparer la nucléophilie de l'ion hydrure dans $NaBH_4$ et $LiAlH_4$. Pourquoi manipule-t-on $LiAlH_4$ dans un solvant anhydre ?
- Comment expliquer la différence des produits obtenus dans les deux synthèses :



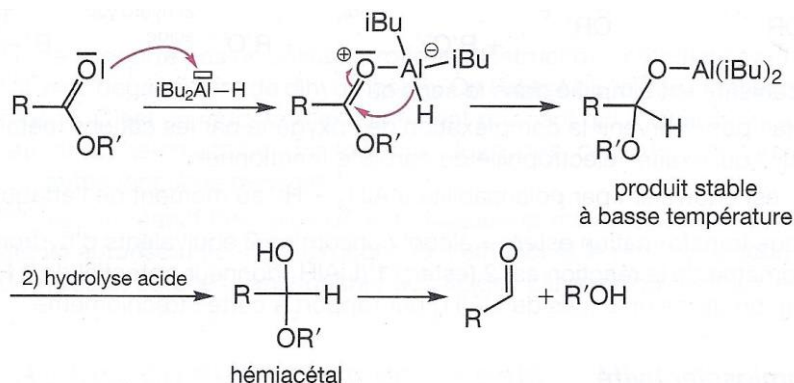
- Ecrire le mécanisme d'action de $LiAlH_4$ sur les esters.
- A quoi peut servir la séquence « action de $LiAlH_4$ sur un ester, puis hydrolyse acide » ?
- Prévoir les produits obtenus lors des séquences suivantes :



- Pourquoi le DIBAL-H permet-il, dans certaines conditions expérimentales, de s'arrêter au stade intermédiaire de l'aldéhyde ?

Doc 2 : Mécanisme d'action du DIBAL-H sur les esters

Dans DIBAL-H, l'aluminium possède une lacune électronique contrairement au tétrahydroaluminate de lithium.



Le mécanisme débute par une réaction acide-base au sens de Lewis.

Il s'en suit un transfert d'hydrure intramoléculaire, conduisant à la formation d'un intermédiaire stable à basse température. L'étape d'élimination qui suit habituellement l'addition nucléophile sur ester est tellement ralentie à basse température qu'elle n'est pas observée.

Une hydrolyse acide finale conduit à un hémiacétal, lui-même hydrolysé en aldéhyde.

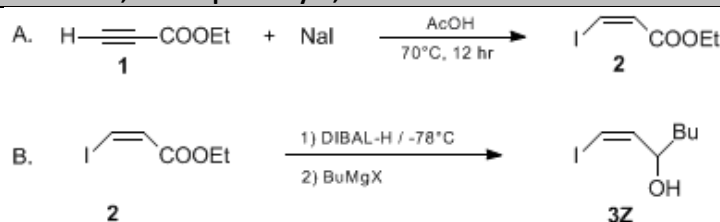
Le produit de réduction des esters par le DIBAL-H dépend du solvant et de la température :

- A - 60 °C, dans un solvant apolaire comme le toluène, l'intermédiaire organoaluminique est stable. Une hydrolyse acide permet d'obtenir l'aldéhyde ;
- A température ambiante, dans un solvant polaire comme le THF, l'intermédiaire subit une élimination qui conduit à l'aldéhyde. Celui-ci réagit avec le DIBAL-H plus rapidement que l'ester et la réaction conduit finalement à l'alcool.

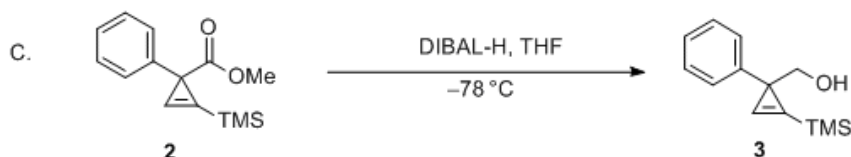
3.4. Applications en synthèse

- Reconnaître (et commenter) les réductions d'esters dans les synthèses suivantes.

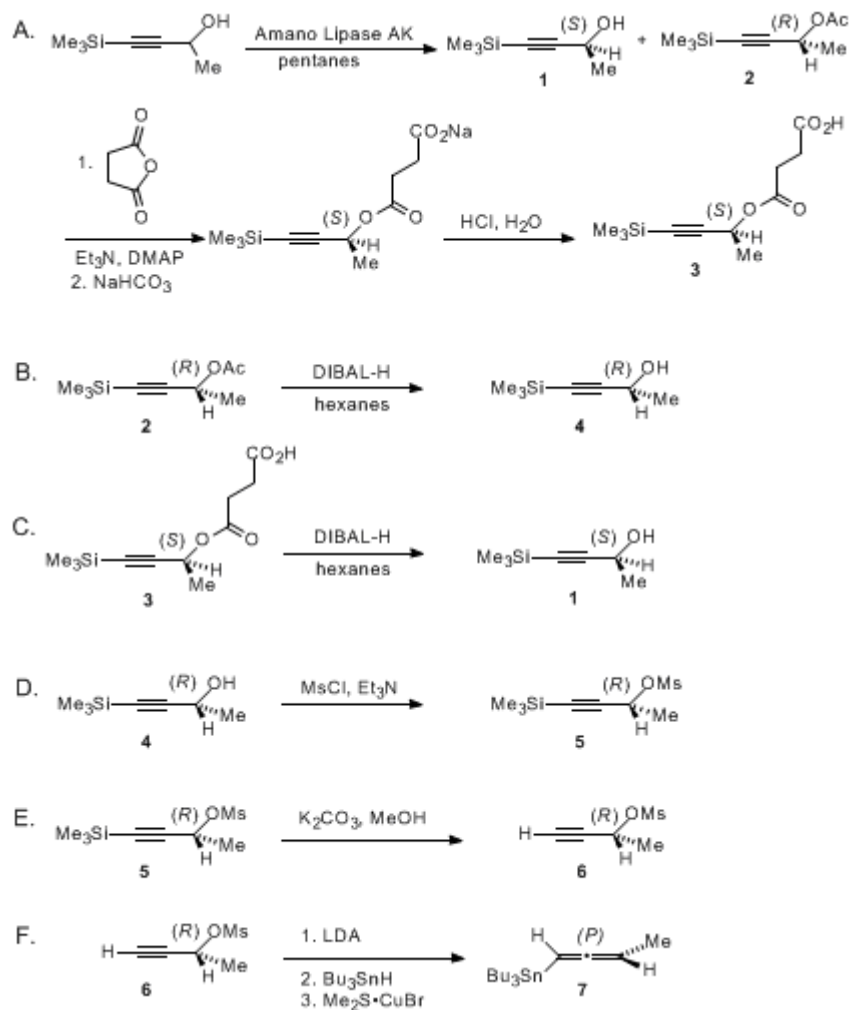
Doc 3 : Synthèse par Ilane Marek, Christophe Meyer, and Jean-F. Normant



Doc 4 : Synthèse par Ramajeyam Selvaraj, Srinivasa R. Chintala, Michael T. Taylor and Joseph M. Fox



Doc 5 : Synthèse par James A. Marshall and Harry Chobanian



Doc 6 : Synthèse par Alessandro Dondoni and Daniela Perrone

