

# CQFR : Réaction d'Addition Nucléophile

## Réaction d'addition nucléophile :

- $A_N$  = réaction d'un nucléophile sur un électrophile dans laquelle le produit contient tout les atomes du substrat ajoutés de ceux du réactif.
- Les substrats subissant des réactions d' $A_N$  sont les **cétones** et les **aldéhydes** : ce sont des électrophiles insaturés.
- Les molécules pouvant réaliser une  $A_N$  sont des nucléophiles (alcools, organomagnésiens en général).
- Lors d'une  $A_N$ , c'est une liaison  $\pi$  qui est rompue pour former une liaison  $\sigma$ . Contrairement à la  $S_N$  où l'on rompt une liaison  $\sigma$  pour en former une autre.
- VSEPR : on passe d'une géométrie  $AX_3$  (substrat) à une géométrie  $AX_4$  (produit).

## Réactivité des carbonyles :

- Savoir expliquer l'électrophilie du carbone d'une carbonyle grâce aux effets inductifs et mésomères :
  - Effet inductif attracteur de l'oxygène : diminue la charge sur le carbone
  - Effet mésomère attracteur de l'oxygène dans la liaison  $C=O$  : diminue la charge sur le carbone
- Conclusion : les effets inductifs et mésomère (effet mésomère prépondérant) agissent en synergie pour faire du carbone de la carbonyle un électrophile.
- Connaître l'allure de la BV de la carbonyle :  
Une orbitale  $\pi_{CO}^*$  anti-liante majoritairement développée sur le carbone.
- Faire le lien avec la réactivité observée.  
La réaction d'un nucléophile avec la carbonyle (électrophile, orbitale BV décrite ci dessus) se fait donc sur le carbone et entraîne la rupture de la liaison  $\pi_{CO}$ .

## Réactions classiques à connaître sur le bout des doigts (mécanisme + bilan) : (faire le test avec $R = CH_2CH_3$ )

- $A_N$  de  $R - MgX$  sur l'acétone.
- $A_N$  de  $R - MgX$  sur un époxyde.
- $A_N$  de 1,2-éthane-diol sur l'acétone en présence d'APTS.

## Principe de l'activation électrophile :

- Expliquer pourquoi la présence d'un catalyseur acide est nécessaire pour la réaction d'acétalisation.  
Lorsque le nucléophile est trop faible pour réagir avec une liaison  $C=O$  on a deux options :
  - **Activer la nucléophilie** du nucléophile.
  - **Activer l'électrophilie** de la carbonyle. La carbonyle peut être rendue plus électrophile lorsqu'elle réagit avec un proton  $H^+$ , en effet dans  $R_2C = O^+ - H$ , l'oxygène « tire » beaucoup plus vers lui la densité électronique du carbone que dans  $R_2C = O$ , l'électrophile fort  $R_2C = O^+ - H$  peut donc réagir avec un nucléophile faible (par ex. un alcool  $R' - OH$ ).
- Dans le cas de l'acétalisation on réalise toujours une **activation électrophile**.

## Acétalisation :

- L'acétalisation est une **réaction équilibrée** sous **contrôle thermodynamique**.
- Le montage de **Dean-Stark** permet de déplacer l'équilibre en retirant un produit ( $H_2O$ ) du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation, ce qui permet d'obtenir un rendement supérieur à celui prévu par la thermodynamique (styley!).
- L'acétalisation se fait en présence d'un **catalyseur acide**.
- Toutes les étapes du mécanisme sont équilibrées la réaction peut donc se faire dans le sens
  - de la **protection** : Dean Stark pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'acétal.
  - de la **déprotection** : Hydrolyse acide pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de la carbonyle.