

# Chapitre 8 — Réactions d'additions nucléophiles

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Données structurales</b>	<b>1</b>
1.1	La double liaison C=O : le carbone électrophile . . . . .	2
1.2	Les liaisons carbone-métal : le carbone nucléophile . . . . .	2
1.3	Schéma d'une addition nucléophile sur une liaison C=O . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Les réactifs de Grignard</b>	<b>4</b>
2.1	Présentation et nomenclature . . . . .	4
2.2	Équation de réaction . . . . .	5
2.3	Mise en œuvre expérimentale . . . . .	7
2.4	Nucléophilie et basicité des organomagnésiens . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Addition nucléophile (AN) sur le groupe C=O</b>	<b>11</b>
3.1	Addition nucléophile sur un aldéhyde ou une cétone . . . . .	11
3.2	Réaction parasite d'énolisation . . . . .	14
3.3	Addition nucléophile sur le dioxyde de carbone . . . . .	15

# Chapitre 8 — Réactions d'additions nucléophiles

« [Un collègue] se demandait comment trouver des problèmes suffisamment complexes et intéressants pour attirer des financements, se souvient-elle. Je lui ai dit que ça ne manquait pas. Et là, je ne sais d'où c'est sorti, j'ai cité la réaction de Grignard : tout le monde croit la connaître, mais, en réalité, on ne comprend pas son mécanisme, et c'est particulièrement complexe. D'ailleurs, si ça intéresse quelqu'un ... »

Odile Eisenstein, 2024

## Comment former une liaison C-C? Comment conçoit-on aujourd'hui une molécule aux propriétés sur mesure?

De nombreuses molécules d'intérêt (médicaments, matériaux, arômes, pigments, etc.) ne se trouvent pas dans la nature : elles doivent être **synthétisées**, souvent à partir de réactifs simples et bon marché. L'enjeu est de proposer des procédés efficaces, respectueux des ressources et compatibles avec les contraintes industrielles.

**Question centrale** : comment passer d'une molécule cible à un enchaînement d'opérations chimiques réalistes? C'est l'objet de la *rétrosynthèse*, qui repose sur un socle indispensable : la formation contrôlée de **liaisons C-C**.

Ce chapitre s'inscrit dans cette problématique : nous étudierons la *réactivité des organomagnésiens*. Ces réactifs nucléophiles permettent, via une addition sur un électrophile important : le carbone des groupes carbonyles. Maîtriser l'addition nucléophile, c'est apprendre à bâtir une architecture moléculaire.

### Objectifs :

- Déterminer le produit formé lors de la réaction d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone et inversement
- Prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool ou d'un acide carboxylique.
- Décrire et mettre en oeuvre un protocole de préparation d'un organomagnésien mixte et de son utilisation pour créer une liaison carbone-carbone.
- Justifier les étapes et conditions expérimentales, y compris l'hydrolyse terminale.

## 1 Données structurales

Au chapitre précédent, nous avons vu comment la présence d'hétéroatomes électronégatifs (O, X) rendait certains carbones *électrophiles*. Nous abordons ici le cas complémentaire : des structures où le carbone, cette fois, agit en **nucléophile**.

## 1.1 La double liaison C=O : le carbone électrophile

### 📌 À retenir

La double liaison carbone/oxygène possède des propriétés importantes à connaître :

- elle est particulièrement **solide** : environ  $800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- elle est **très polaire** ;
- les électrons qui assurent la liaison double sont très polarisables ;
- l'atome de carbone est très électrophile ;
- elle définit localement un plan.

Mais la double liaison C=O ne réagit jamais seule : sa réactivité dépend étroitement des groupes liés au carbone carbonyle (hydrogène, groupe alkyle, etc.).

Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur les aldéhydes et cétones, où ce carbone est lié uniquement à des atomes de carbone ou d'hydrogène.

## 1.2 Les liaisons carbone-métal : le carbone nucléophile

C'est la nouveauté de ce chapitre. Et une révolution en chimie, lorsque les composés organo-métalliques ont été découverts, ouvrant à la chimie organique des possibilités innombrables !

Ici, nous envisagerons des composés où il existe au moins une liaison entre un atome de carbone et un **atome d'un élément connu pour son comportement métallique** dans le corps pur solide.

**Électronégativité** Le tableau 1 indique l'électronégativité des éléments chimiques souvent rencontrés en chimie organique.

TABLE 1 – Électronégativité de Allred-Rochow  $\chi_{\text{A.R.}}$

Élément	H	C	Li	Mg	Fe	Zn	Cu
$\chi_{\text{A.R.}}$	2,20	2,50	0,97	1,23	1,64	1,65	1,75

### 📌 À retenir

L'atome de carbone est donc plus électronégatif que les atomes d'éléments métalliques. Les liaisons carbone/métal sont ainsi polarisées et le carbone est porteur d'une charge partielle négative.



**Polarité des liaisons** Nous savons que la répartition des électrons d'une liaison est présentée en termes de charges formelles partielles  $\delta$  comprises entre 0 et 1. Pour les liaisons carbone/métal, des calculs numériques conduisent aux valeurs suivantes :

TABLE 2 – Charges partielles pour les liaisons carbone/métal C–M

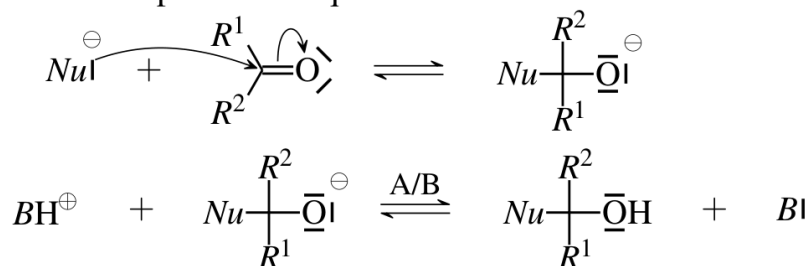
Métal	Li	Mg	Fe	Zn	Cu
$\delta$	0,25	0,21	0,14	0,14	0,12

Ces charges partielles sont comparables en valeur absolue à celles rencontrées lorsque l'atome de carbone est lié à des atomes plus électronégatifs.

### 1.3 Schéma d'une addition nucléophile sur une liaison C=O

L'attaque d'un nucléophile sur un groupe carbonyle (C=O) se traduit par la formation d'une liaison entre l'atome de carbone et le nucléophile selon le schéma ci-dessous.

a) avec un nucléophile anionique



b) avec un nucléophile neutre

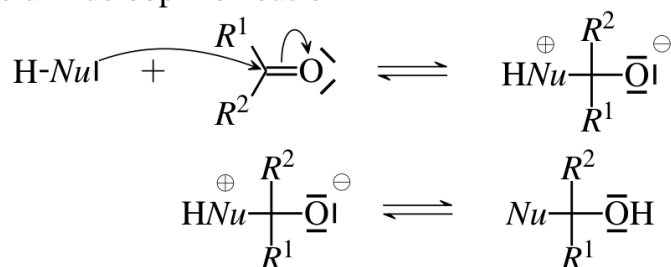


FIGURE 1 – Schéma général d'une addition nucléophile : a) dans le cas d'un nucléophile anionique et b) dans le cas d'un nucléophile neutre

- Si le nucléophile chargé négativement, il y a une réaction acide-base qui assure la protonation du produit final.
- Si le nucléophile est neutre, il y a déplacement interne de proton (réaction acide-base intramoléculaire ou *prototropie*).

## 2 Les réactifs de Grignard

### Repère historique

#### Une découverte fondatrice : les réactifs de Grignard

Parmi les grandes révolutions de la chimie organique, la découverte des réactifs de Grignard ( $\text{RMgX}$ ) occupe une place centrale. Avant cela, les organozinciques, bien que pionniers, posaient d'innombrables problèmes : instables, peu réactifs, imprévisibles. En 1898, Philippe Barbier tente une alternative avec le magnésium, sans succès reproductible. Il transmet alors ce défi à un jeune doctorant : Victor Grignard.

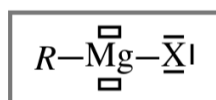
Ce dernier comprend l'essentiel : isoler l'intermédiaire organomagnésien avant son attaque sur le composé carbonyle. Il découvre qu'un halogénure d'alkyle réagit avec du magnésium en éther anhydre pour former un réactif stable, soluble, et hautement réactif.

Cette avancée offre aux chimistes un outil simple, sûr, et extraordinairement polyvalent. Elle a ouvert un accès direct à une vaste famille de produits organiques (alcools, acides, hydrocarbures), et reste aujourd'hui un pilier de la synthèse, preuve de sa puissance conceptuelle et de sa fécondité pratique.

Les organomagnésiens mixtes, aussi appelés « réactifs de Grignard », sont aujourd'hui incontournables en synthèse organique. Grignard est récompensé en 1912 par le prix Nobel, laissant quelque amertume à son professeur Barbier.

### 2.1 Présentation et nomenclature

Un organomagnésien mixte de Grignard possède la structure générale suivante où X représente un atome d'halogène (Cl, Br, I) et R est une structure hydrocarbonée :



Les organomagnésiens mixtes de Grignard appartiennent à la catégorie des organométalliques, c'est-à-dire des composés présentant une liaison carbone-métal. Quelques exemples :

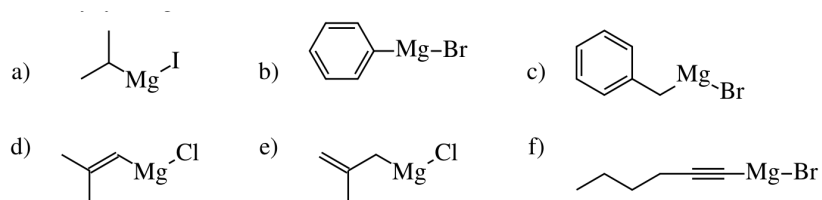


FIGURE 2 – Quelques exemples d'organomagnésiens utilisés en synthèse

La nomenclature de ces composés est de type halogénure d'alkylmagnésium ou d'arylmagnésium. Les composés de la figure 2 sont par conséquent nommés iodure d'isopropylmagnésium (a), bromure de phénylmagnésium (b), bromure de benzylmagnésium (c), bromure de 2-méthylprop-1-énymagnésium (d), chlorure de 2-méthylprop-2-énymagnésium (e), bromure d'hex-1-ynylmagnésium (f).

## 2.2 Équation de réaction

Les réactifs de Grignard sont préparés par réaction du magnésium métallique (nombre d'oxydation égal à 0) sur un halogénoalcane de formule générale R-X. L'équation de la réaction est donnée figure 3 :

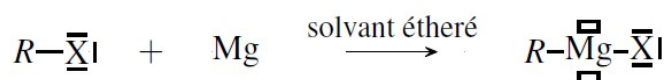


FIGURE 3 – Équation de la réaction de synthèse d'un organomagnésien

### Choix du solvant

#### ⚠ Attention

Le choix du solvant est important : Il faut un solvant qui solvate correctement l'organomagnésien, soit un solvant **polaire** et **aprotique**. On utilisera les étheroxydes car en plus d'être polaire et aprotique, ils peuvent stabiliser l'organomagnésien par interaction acide-base de Lewis.

On appelle *adduit acide-base de Lewis* une molécule ou un ion issu de l'addition d'une espèce ayant cédé un doublet libre (la base de Lewis) et d'une espèce ayant accepté un doublet libre (l'acide de Lewis).

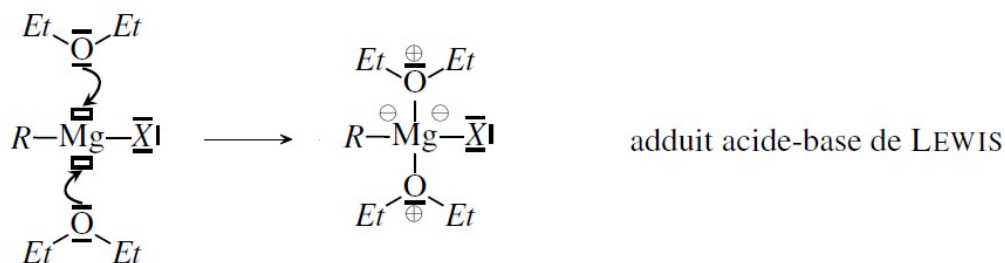


FIGURE 4 – Adduit acide-base de Lewis entre le solvant et un réactif de Grignard

Les solvants couramment utilisés, de type étheroxyde, sont l'éthoxyéthane (aussi appelé diéthyléther ou éther diéthylique) ou le tétrahydrofurane (en abrégé : THF), et des solvants tels que le 1,2-diméthoxyéthane (DME) sont parfois utilisés (figure 5). Le 1,4-dioxane est parfois ajouté au milieu réactionnel pour obtenir une réactivité particulière liée à la présence des dialkylmagnésium.

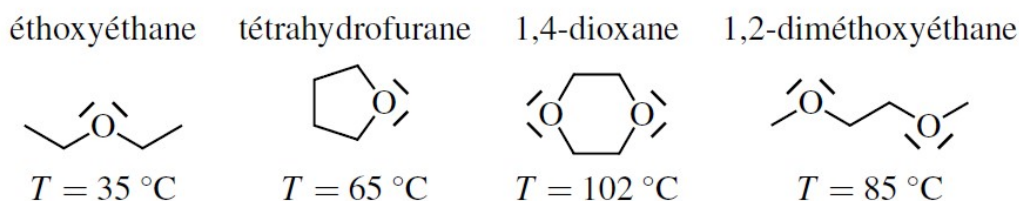


FIGURE 5 – Formule de Lewis des solvants utilisés avec leur température d'ébullition

Comme nous le verrons, les organomagnésiens mixtes réagissent avec l'eau. Les solvants choisis sont donc rendus anhydres.

### Température

La réaction est réalisée le plus souvent à une température voisine de 30 à 40 °C, ce qui correspond à la température d'ébullition de l'éther diéthylique.

### Exemples

La synthèse du magnésien vinylique, plus difficile, nécessite l'emploi du THF, solvant dont les propriétés complexantes sont plus fortes que celles de l'éther diéthylique (formation d'une cage autour du magnésien).

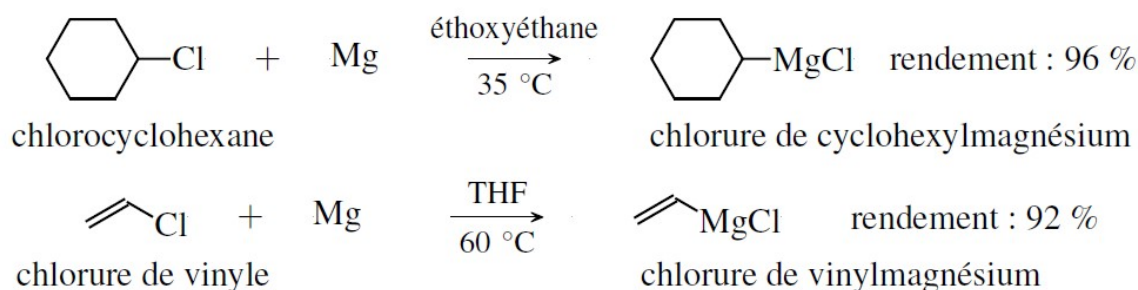


FIGURE 6 – Synthèses du chlorure de cyclohexylmagnésium et du chlorure de vinylmagnésium

### Nature de l'halogène

Les réactifs de Grignard iodés se forment le plus vite mais le couplage avec l'halogénoalcane (réaction parasite qui limite le rendement) est plus important. Les iodoalcane sont aussi les réactifs les plus coûteux parmi les halogénoalcane. Inversement, les réactifs de Grignard chlorés, préparés à partir des chloroalcane, moins onéreux, se forment difficilement avec de bons rendements. Un bon compromis, au laboratoire, consiste à synthétiser des réactifs de Grignard bromés.

**Remarque**

Les industriels, préoccupés par les coûts et la gestion des masses, utilisent plus souvent les chloroalcane comme réactifs (la masse molaire des bromoalcane est notablement plus élevée que celle des chloroalcane correspondants).

## 2.3 Mise en œuvre expérimentale

### Montage et protocole

La réaction est réalisée dans un montage de chauffage à reflux :

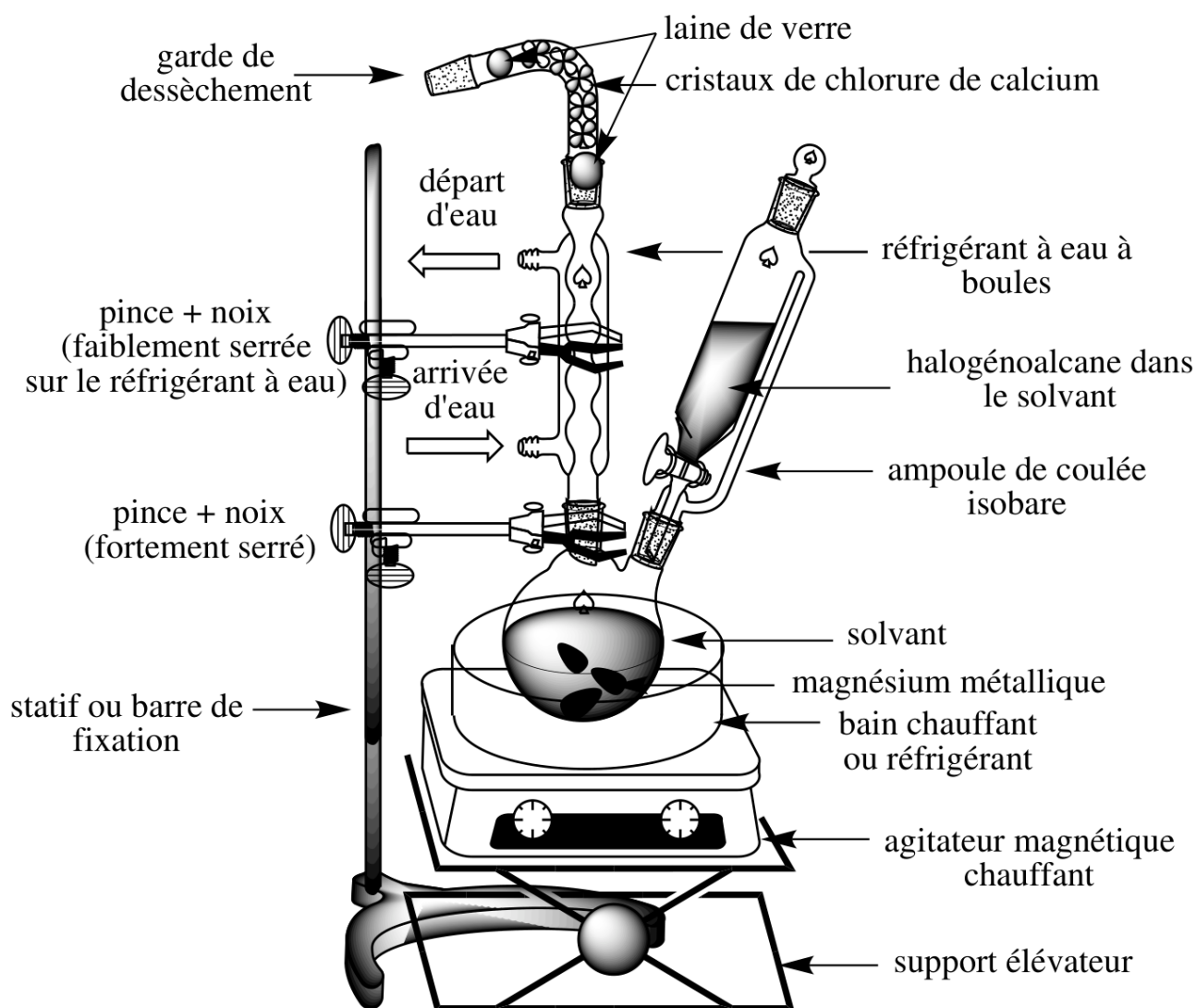


FIGURE 7 – Montage de synthèse d'un réactif de Grignard



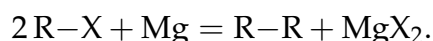
**À retenir**

**Il est très important de se placer en atmosphère sèche et éviter toute présence d'eau qui peut détruire l'organomagnésien.**

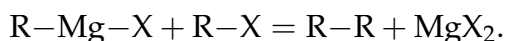
- On utilise un ballon bicol surmonté d'une ampoule de coulée isobare et d'un réfrigérant à eau dont l'extrémité supérieure supporte une garde de dessèchement.
- Toute la verrerie utilisée doit être parfaitement sèche, ce qui est réalisé par une mise à l'étuve pendant quelques heures.
- La garde de dessèchement est remplie de chlorure de calcium anhydre ( $\text{CaCl}_2$ ), composé solide réagissant avec les molécules d'eau présentes dans l'air.
- Le montage repose sur la pince tenant le col du ballon, la pince tenant le réfrigérant à eau (celle du haut) **n'est pas serrée**; elle assure uniquement la verticalité du montage.
- La réaction est réalisée sous agitation magnétique ou mécanique si la quantité de magnésium est très importante.
- Le magnésium métallique est placé dans le ballon ainsi qu'un peu de solvant de la réaction, tandis que l'halogénoalcane en solution dans le solvant est placé dans l'ampoule de coulée isobare.
- Quelques gouttes d'halogénoalcane sont additionnées. Lorsque la réaction (très exothermique) commence, des bulles de vapeur de solvant se forment sur la surface du métal, lieu de la réaction. Le milieu peut être refroidi à l'aide d'un bain de glace si la réaction s'emballe.
- L'addition d'halogénoalcane se poursuit alors et la solution fonce en raison de la présence de magnésium finement divisé et d'impuretés métalliques.
- L'organomagnésien n'est pas isolé; il est utilisé *in situ* pour l'étape suivante.

**Nécessité d'une addition lente de l'halogénoalcane**

L'addition de l'halogénoalcane doit être lente en raison d'une réaction possible de couplage de l'halogénoalcane en présence du magnésium :



Cette réaction peut également s'écrire :

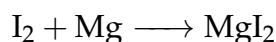


Cette réaction de couplage, appelée *couplage de Wurtz*, est plus lente que la réaction de formation de l'organomagnésien. Elle met en jeu différents mécanismes, notamment la substitution nucléophile aliphatique.

Une faible vitesse d'addition de l'halogénoalcane permet d'éviter cette réaction parasite.

## Une réaction délicate

Le magnésium étant un métal très réducteur, il se recouvre au contact de l'atmosphère d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde de magnésium. Cette couche empêche la réaction de l'halogénoalcane avec le métal. Dans le cas de réactions difficiles à démarrer, l'addition de diiode solide permet de déclencher la réaction. En effet, ce composé réagit très rapidement avec le magnésium solide, permettant ainsi un décapage de la surface du métal, ce qui la rend disponible pour la réaction avec l'halogénoalcane :



## 2.4 Nucléophilie et basicité des organomagnésiens

### Analyse de la liaison carbone–magnésium

Nous avons montré que la liaison C–Mg est polarisée, l'atome de carbone attirant à lui les électrons de la liaison (figure 8). Inversement, dans le cas des halogénoalcane, la liaison carbone–halogène est polarisée dans le sens où les électrons sont attirés par l'atome d'halogène.

Lors du processus de synthèse d'un organomagnésien, le carbone fonctionnel subit une *inversion de polarité* : alors que dans les halogénoalcane, le carbone porteur de l'atome d'halogène est électrophile, le carbone lié à l'atome de magnésium des organomagnésiens est nucléophile.

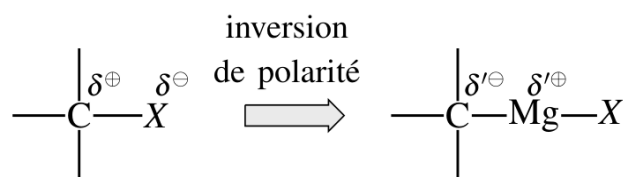


FIGURE 8 – Inversion de polarité du carbone fonctionnel lors de la synthèse d'un organomagnésien mixte

En raison de la grande différence d'électronégativité entre le carbone et le magnésium, une modélisation purement covalente décrit imparfaitement la nature de la liaison carbone–métal. Une description purement ionique pourrait aussi être envisagée :

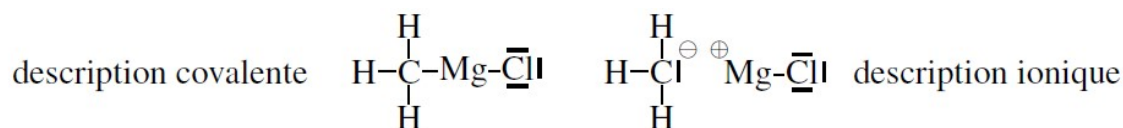


FIGURE 9 – Deux modes limites de description de la liaison carbone–magnésium

**i Remarque**

La représentation des organomagnésiens mixtes est la représentation covalente. Mais pour interpréter correctement la réactivité de ces composés, il faut garder en mémoire la différence d'électronégativité importante entre le carbone et le magnésium et que l'atome de carbone a un comportement nucléophile et basique.

**Réactions acido-basiques**

Les organomagnésiens mixtes  $R-MgX$  sont les bases fortes du couple  $R-H / R^-$ . Quelques exemples de  $pK_a$  des couples  $R-H / R^-$  :

TABLE 3 –  $pK_a$  de quelques couples acido-basiques  $R-H / R^-$ 

Acide	$HC\equiv CH$	$Ph-CH_3$	$Ph-H$	$H_2C=CH_2$	$CH_4$
Base	$HC\equiv C^-$	$Ph-CH_2^-$	$Ph^-$	$H_2C=CH^-$	$CH_3^-$
$pK_a$	25	40	43	44	48

**i Remarque**

Les valeurs supérieures à 14 ne sont pas mesurées dans le solvant eau, mais dans des solvants organiques adaptés. Ces valeurs de  $pK_a$  données doivent être considérées comme des grandeurs approximatives et non pas comme des valeurs précises. L'essentiel est l'ordre de basicité des couples  $R-H / R^-$ .

Ces résultats montrent que les organomagnésiens réagissent de manière quantitative avec les acides forts ou faibles ( $H_3O^+$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3COOH$ ...), voire très faibles dans l'eau (alcools  $R-OH$ , amines non tertiaires  $R_2NH$ , aldéhydes et cétones...). L'équation de la réaction avec l'eau est présentée figure 10 sur l'exemple du bromure de phénylmagnésium.

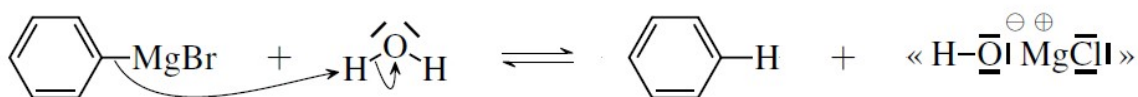


FIGURE 10 – Réaction acido-basique entre le chlorure de phénylmagnésium et l'eau

Cette réaction conduit à la formation d'un alcane, ce qui est une transformation rarement intéressante en synthèse organique. Il s'agit donc généralement d'une réaction parasite ; elle explique la nécessité de se prémunir de toute présence d'eau dans la verrerie d'un montage de synthèse magnésienne.

### 3 Addition nucléophile (AN) sur le groupe C=O

#### 3.1 Addition nucléophile sur un aldéhyde ou une cétone

##### Aldéhydes et cétones comme réactifs électrophiles

Les aldéhydes et les cétones présentent le groupe fonctionnel carbonyle C=O. Quelques exemples :

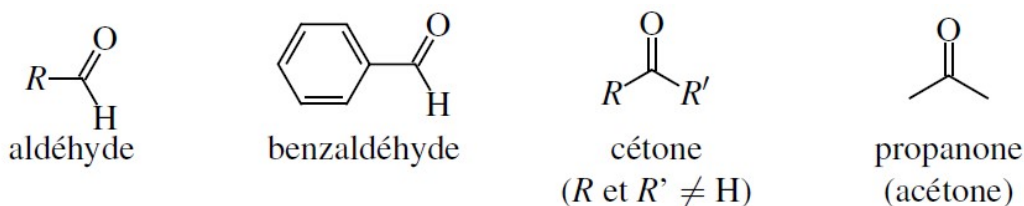


FIGURE 11 – Formule topologique d'un aldéhyde et d'une cétone ; exemples

L'atome de carbone du groupe carbonyle est électrophile comme le montre la forme mésomère à séparation de charge en accord avec l'électronégativité des éléments (figure 12).

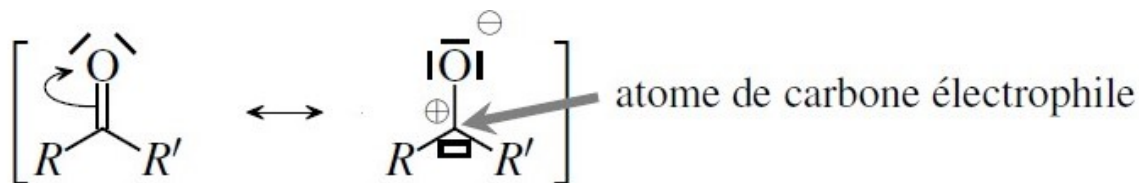


FIGURE 12 – Forme mésomère d'un aldéhyde ou d'une cétone mettant en évidence le caractère électrophile de l'atome de carbone du groupe carbonyle

##### Équation de réaction et conditions opératoires

L'addition nucléophile d'un organomagnésien mixte de Grignard sur un aldéhyde ou une cétone, suivie d'une hydrolyse en milieu acide, conduit à la formation d'un alcool. Comme cela a été établi précédemment, un réactif de Grignard est un nucléophile, qui peut donc réagir avec un électrophile tel qu'un aldéhyde ou une cétone. Le schéma général de la réaction est présenté figure 13.

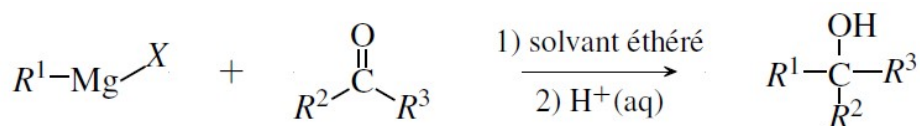


FIGURE 13 – Réaction entre un réactif de Grignard et un aldéhyde ou une cétone

### Observation

Pour une cétone, la réaction a lieu en général au reflux du solvant. Pour un aldéhyde, elle a lieu à 0 °C (plus réactif).

Elle est suivie d'une hydrolyse le plus souvent en milieu acide afin d'éviter la précipitation d'hydroxyde de magnésium, qui complique les procédures d'extraction du produit.

Les rendements sont bons. L'acide chlorhydrique dilué est préféré à l'acide sulfurique.

Des exemples de synthèse d'alcools à partir de différents organomagnésiens sont proposés figure 14.

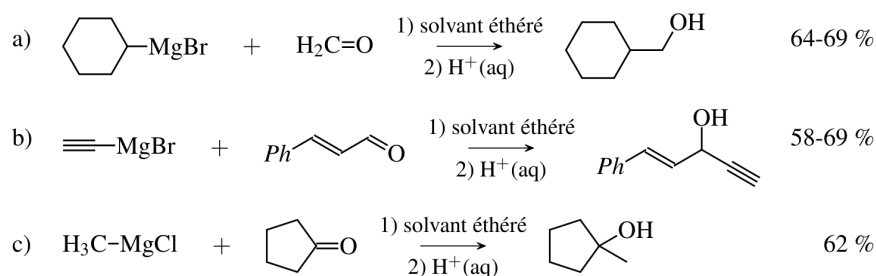


FIGURE 14 – Réaction d'un organomagnésien mixte sur a) du méthanal b) un aldéhyde c) une cétone

Les alcools obtenus diffèrent par le nombre de groupes alkyles liés à l'atome de carbone porteur du groupe hydroxyle –OH. Les alcools sont nommés en classe (primaire, secondaire et tertiaire) suivant le degré de substitution de l'atome de carbone fonctionnel (figure 15).

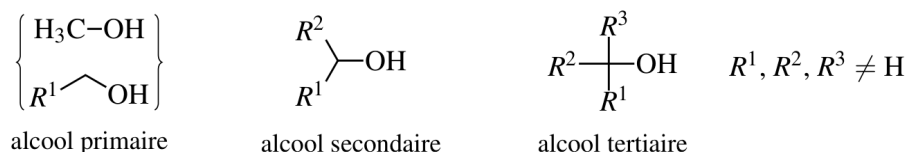


FIGURE 15 – Définition de la classe d'un alcool

L'analyse des exemples de la figure 15 montre le résultat suivant :

- l'addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur du méthanal conduit à la formation d'un alcool primaire ;
- l'addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur un autre aldéhyde conduit à la formation d'un alcool secondaire ;
- l'addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur une cétone conduit à la formation d'un alcool tertiaire.

L'exemple (b) présenté figure 14 montre qu'il est possible d'obtenir un composé possédant plusieurs fonctions chimiques (molécule polyfonctionnelle) au moyen de la réaction d'addi-

tion nucléophile d'un organomagnésien sur un aldéhyde, ce qui en fait un outil essentiel en synthèse.

## Mécanisme

Le mécanisme simplifié de la réaction est constitué d'une addition nucléophile (AN), suivie d'une hydrolyse de l'ion alcoolate obtenu :

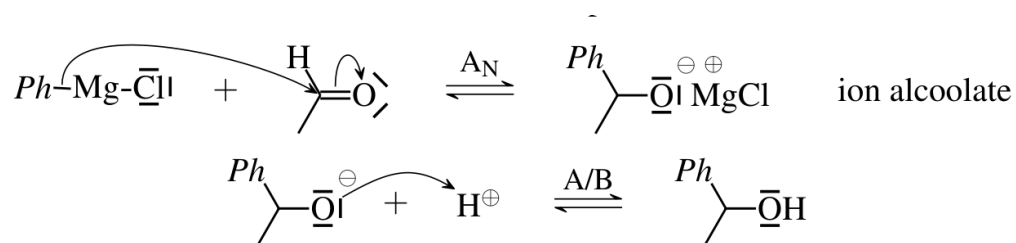


FIGURE 16 – Mécanisme simplifié de l'addition d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde ou une cétone

À l'issue de la première étape, l'anion obtenu est un ion alcoolate, base conjuguée d'un alcool. Le couple  $ROH / RO^-$  a un  $pK_a$  de l'ordre de 16 : la réaction sur l'eau, en milieu acide ou non, est quantitative. La première étape est présentée avec le symbolisme de la double flèche, néanmoins l'acte élémentaire en sens inverse n'est pas observé dans les conditions usuelles.

## Aspect stéréochimique

Les résultats expérimentaux et l'analyse de la réaction par les orbitales moléculaires montrent que le chemin réactionnel conduisant à l'état de transition de plus faible énergie nécessite que le réactif de Grignard s'approche de manière presque orthogonale au plan de la double liaison  $C=O$ . En utilisant un organomagnésien achiral et un aldéhyde ou une cétone achiraux, il y a équiprobabilité d'addition nucléophile sur les deux côtés du plan :

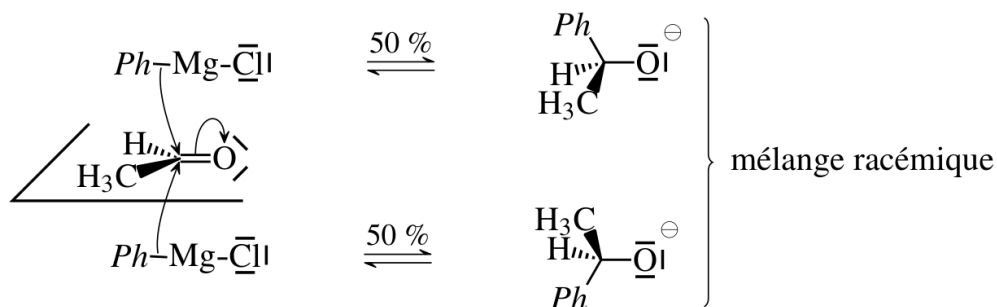


FIGURE 17 – Aspect stéréochimique de l'étape d'addition nucléophile sur un aldéhyde

**La réaction présentée n'est donc pas stéréosélective.**

Lorsque les deux faces du groupe carbonyle ne sont pas équivalentes, le réactif nucléophile s'ajoute préférentiellement sur la face la plus accessible. L'effet est particulièrement visible sur les cétones engagées dans des squelettes carbonés rigides, comme le système bicyclique de la figure 18.

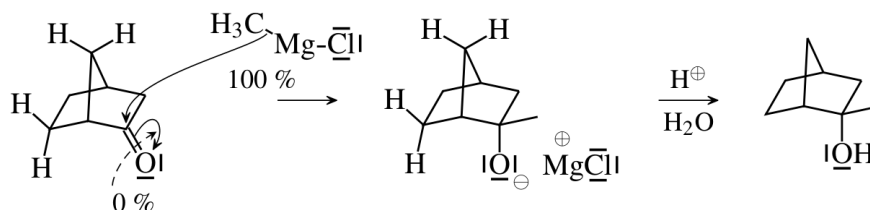


FIGURE 18 – Addition d'un organomagnésien mixte sur une cétone dont les deux faces ne sont pas équivalentes

Les deux demi-espaces de part et d'autre du plan défini par la double liaison C=O sont différemment encombrés. La réaction présentée est diastéréosélective ; si elle est menée sur l'énantiomère de cette cétone, elle conduit à la formation de l'alcool énantiomère : elle est aussi stéréospécifique.

## 3.2 Réaction parasite d'énolisation

### Énolisation

Une première réaction parasite peut se produire pour les aldéhydes et les cétones possédant un atome d'hydrogène sur un atome de carbone lié au groupe carbonyle C=O (nommé carbone  $\alpha$ ). En effet, un proton  $H^+$  peut être arraché sur cette position, le couple acide-base correspondant ayant un  $pK_a$  de l'ordre de 25 (figure 19).

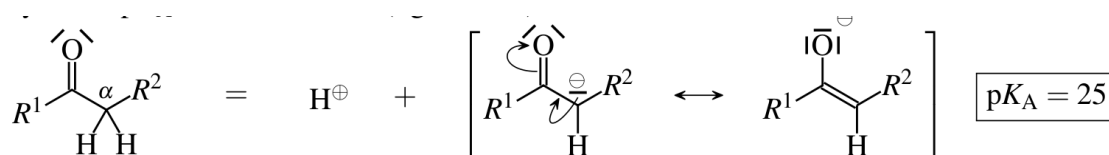


FIGURE 19 – Couple acide-base cétone/énolate

Un organomagnésien étant une base forte, il peut réagir avec l'aldéhyde ou la cétone pour conduire à la formation de l'ion énolate, composé qui n'est pas susceptible de subir rapidement une addition nucléophile. L'hydrolyse acide de fin de synthèse redonne l'aldéhyde ou la cétone de départ (figure 19).

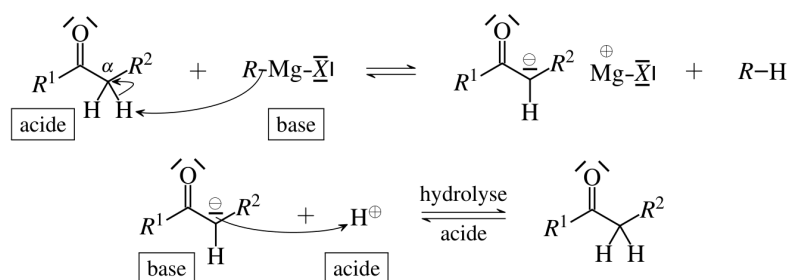


FIGURE 20 – Réaction parasite d'énolisation d'un aldéhyde ou d'une cétone

La réaction acido-basique est en général lente devant la réaction d'addition nucléophile. Cette réaction d'énolisation est exceptionnelle avec les aldéhydes et observée dans le cas des cétones, surtout encombrées.

### 3.3 Addition nucléophile sur le dioxyde de carbone

#### Équation de réaction et conditions opératoires

L'addition nucléophile de l'organomagnésien mixte de Grignard  $R-MgX$  sur le dioxyde de carbone suivie d'une hydrolyse en milieu acide conduit à la formation de l'acide carboxylique  $R-COOH$ .

L'atome de carbone du dioxyde de carbone est électrophile et subit la réaction d'addition nucléophile avec un organomagnésien mixte. L'équation de la réaction est présentée figure 21.

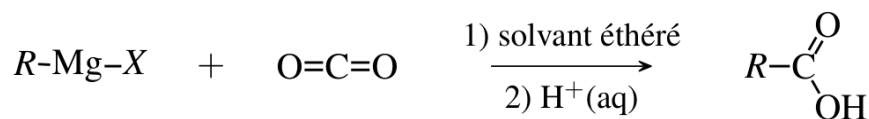


FIGURE 21 – Réaction d'addition d'un organomagnésien mixte sur le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est introduit dans le milieu soit sous forme solide (appelée carboglace dont la température de sublimation est de  $-78^\circ C$ ), soit sous forme gazeuse à température ambiante, afin d'éviter l'introduction d'eau atmosphérique qui se condense sur la carboglace. Le bon rendement de la réaction fait que les applications en synthèse organique sont nombreuses.

#### Mécanisme

Le mécanisme simplifié de la réaction est une addition nucléophile de l'organomagnésien mixte sur l'une des deux liaisons  $C=O$  du dioxyde de carbone, suivie d'un échange acido-basique (noté A/B) lors de l'hydrolyse en milieu acide (figure 22).



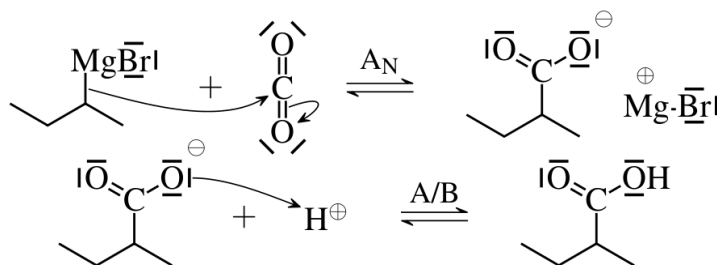


FIGURE 22 – Mécanisme de réaction d'un organomagnésien mixte sur le dioxyde de carbone

Un mécanisme plus proche de la réalité fait de nouveau intervenir le rôle d'acide de Lewis du magnésium et de base de Lewis du dioxyde de carbone pour exalter le caractère électrophile de l'atome de carbone, comme cela a été présenté dans le cas de l'addition sur les aldéhydes et les cétones.

## Synthèse

### Savoirs

- Polarité des liaisons carbone/métal
- Préparation d'un réactif de Grignard
- Réactions indésirables
- Additions nucléophiles sur  $\text{C=O}$ ,  $\text{CO}_2$

### Savoir-faire

- Identifier sites électrophiles et nucléophiles
- Justifier l'électrophilie d'un carbonyle
- Prédire les conséquences stéréochimiques
- Proposer un mécanisme réactionnel

### Mots-clés

- Liaison carbone/métal
- Inversion de polarité
- Réactifs de Grignard
- Addition nucléophile
- Couplage de Wurtz
- Synthèse des alcools
- Synthèse des acides carboxyliques