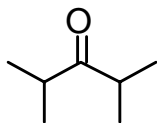


**Exercice XIII-6 : Réactivité d'un organomagnésien vis-à-vis d'une cétone**

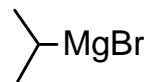
**Énoncé**

- 1- Quel est le produit de la réaction de l'iodométhane sur le magnésium ? Cette réaction peut être réalisée dans l'éther éthylique mais pas dans l'éthanol. Pourquoi ?
- 2- En fait le réactif de Grignard est obtenu sous forme de complexe avec plusieurs molécules d'éther. En examinant la structure de Lewis du réactif de Grignard et celle de l'éther, prévoir le nombre de molécules d'éther impliquées dans le complexe. De quel type de liaison s'agit-il ?
  - a- Le dessiner.
  - b- Dessiner le montage permettant la synthèse du réactif désiré. Le commenter et indiquer les précautions d'usage.
  - c- Ces réactifs sont à la fois nucléophiles et basiques. Expliquer le sens de ces deux termes et illustrer sur des exemples de réactions.
- 3- Lorsqu'elle est attaquée par un réactif de Grignard, une cétone se comporte encombrée peut *a priori* subir trois réactions :
  - une réaction d'addition ;
  - une réaction acide-base qui engendre un énolate ;
  - une réaction de réduction où le réactif de Grignard se comporte comme un donneur d'hydrure.
 On étudie ici la réaction entre la diisopropylcétone et le bromure de diisopropylmagnésium ou le bromure d'éthylmagnésium :

|                 | Acide-base | réduction | addition |
|-----------------|------------|-----------|----------|
| EtMgBr          | 1%         | 21%       | 78%      |
| <i>i</i> PrMgBr | 31%        | 69%       | 0%       |



Diisopropylcétone



Bromure d'isopropylmagnésium

- a-** Comparer et commenter les taux d'addition. Quels sont les produits d'addition attendus ?
- b-** Il semble *a priori* difficile de savoir après hydrolyse si une réaction acide-base a eu lieu ou non puisque cette hydrolyse redonne la cétone de départ. Proposer un traitement permettant de s'assurer que le réactif de Grignard a manifesté son caractère basique.
- c-** Le tableau précédent prouve que l'on obtient aussi après hydrolyse l'alcool résultant de la réduction de la cétone. Dessiner les deux alcools obtenus. La formation de ces alcools peut s'expliquer par un transfert d'hydrure à partir du réactif de Grignard, celui-ci se transformant alors en alcène.

Proposer un mécanisme dans le cas du bromure de diisopropylmagnésium. Quelles peuvent être les forces motrices de la réaction ? Pour quelle raison a-t-on moins de produit de réduction avec le bromure d'éthylmagnésium ?