

---

## ESSENTIEL OR #3

---

Les composés qui possèdent une liaison double carbone-oxygène peuvent réagir avec un nucléophile selon un mécanisme appelé addition nucléophile. Le nucléophile se lie à l'atome de carbone fonctionnel, ce qui entraîne la transformation de la double liaison carbone-oxygène en une liaison simple afin que l'atome de carbone respecte la règle de l'octet.

Cette réactivité électrophile nécessite parfois d'être activée, le plus souvent par l'emploi d'une catalyse acide. Il est alors possible de réagir avec des nucléophiles faibles comme les alcools / diols (acétalisation ou estérification). L'addition nucléophile peut aussi s'effectuer sans activation lorsque le nucléophile est assez fort : organomagnésien, énolate, ion hydroxyde.

Dans le cas des composés carboxylés  $\text{RCOZ}$  l'espèce obtenue après addition nucléophile réagit spontanément en reformant la liaison double carbone-oxygène et en éliminant le groupe  $\text{Z}^-$ . Le mécanisme complet est alors : addition nucléophile suivie d'élimination. Le produit obtenu peut éventuellement réagir à nouveau avec le nucléophile présent dans le milieu, c'est le cas avec la réaction des organomagnésiens sur les esters ou de la réduction des esters par  $\text{LiAlH}_4$ .

Les transformations mettant en jeu une addition nucléophile sont régulièrement des réactions équilibrées : acétalisation, aldolisation, estérification. Dans ce cas afin d'optimiser le rendement on déplace l'équilibre, par exemple en éliminant du milieu réactionnel l'eau formée avec un appareil de Dean-Stark, ou en utilisant un montage de Soxhlet.

Une variante notable de l'addition nucléophile est l'addition de Michael, pour laquelle l'électrophilie du carbone est déportée deux atomes de carbone plus loin grâce à un système conjugué, ce qui permet d'effectuer des additions dites (1,4) ou conjuguées.