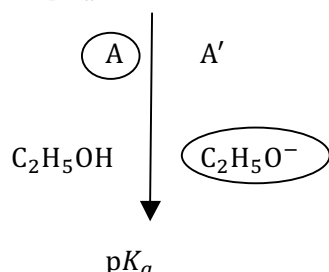


Corrigé exercice 27

NUCLÉOPHILIE DE L'ANION DU MALONATE DE DIÉTHYLE

1) L'équation proposée symbolise une réaction acido-basique au sens de Brønsted (échange d'un proton H^+) entre les couples A/A' et BH/B⁻ (= C₂H₅OH/C₂H₅O⁻).

Comme $K^{\circ} > 1$, on en déduit que A est un acide plus fort que l'éthanol BH, ce qu'on visualise sur une échelle de pK_a :



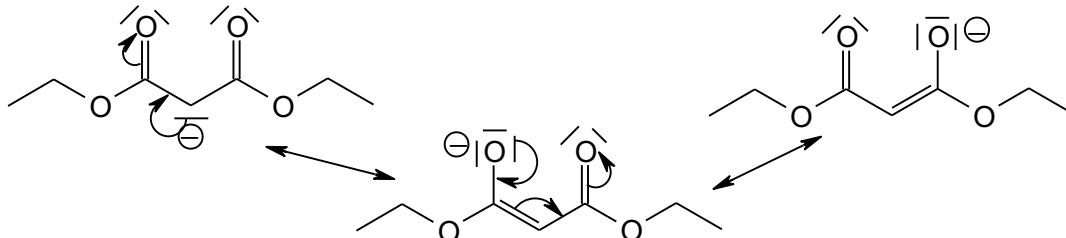
Comme $K^{\circ} \approx 10^3$, on en déduit que l'écart de pK_a entre les deux couples est d'environ 3 unités.

Le pK_a du couple C₂H₅OH/C₂H₅O⁻ étant voisin de 16, celui du couple A/A' devrait donc être voisin de 13.

Remarque : ces valeurs de pK_a sont en principe des valeurs dans le solvant eau (c'est-à-dire concernent les espèces solvatées par l'eau). Ici, le solvant est l'éthanol, les valeurs de pK_a pourraient donc être notablement différentes.

2) Le pK_a d'un couple alcane/carbanion est usuellement de l'ordre de 50. Un carbanion est une base extrêmement forte !

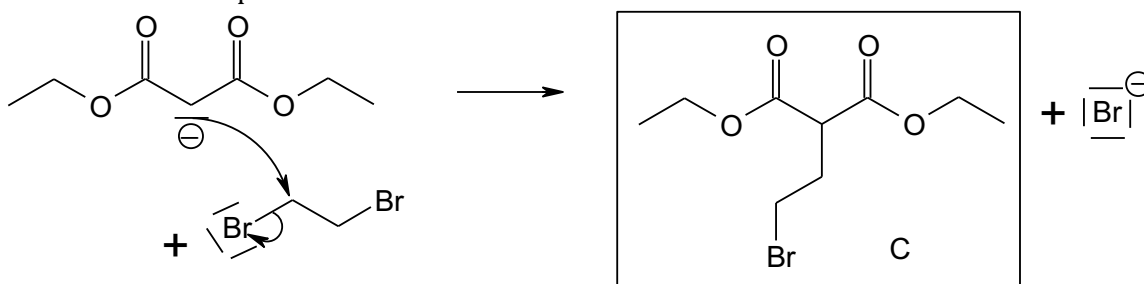
Ici, l'ion malonate est une base considérablement moins forte qu'un carbanion, car la charge négative n'est pas uniquement portée par l'atome de carbone, mais elle est délocalisée sur les deux atomes d'oxygène voisins, comme le montrent les formules mésomères suivantes :



3) La formule brute de C permet de calculer son degré d'insaturation. Une molécule saturée avec 9 atomes C comporterait $2 \times 9 + 2 = 20$ atomes d'hydrogènes et halogènes. Comme il y a ici 16, on en déduit $DI(C) = 2$.

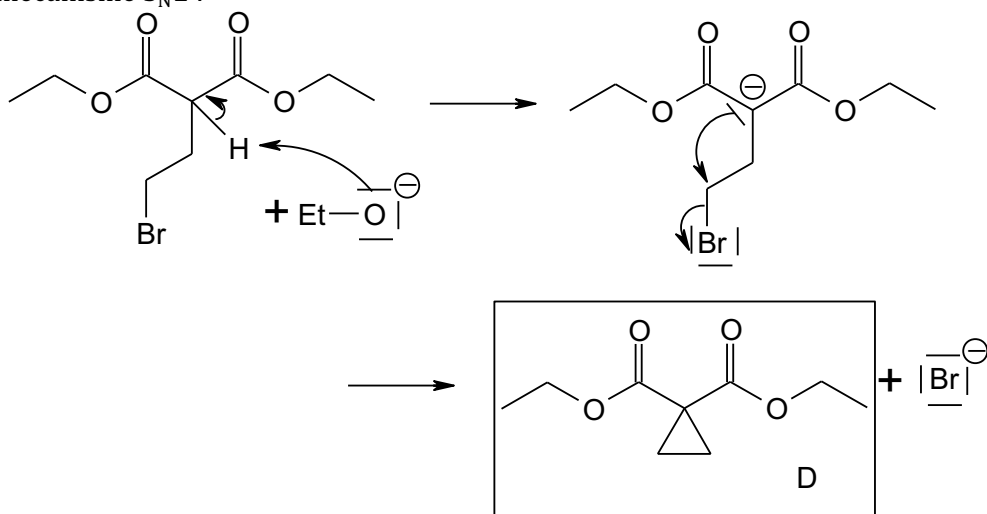
La simple analyse des formules brutes montre donc que A', qui avait 7 atomes C, a incorporé les 2 atomes de carbone du 1,2 dibromoéthane, avec expulsion d'un atome Br. Les fonctions ester semblent conservées (4 atomes O, deux insaturations).

Comme l'ion malonate est un bon nucléophile, on en déduit qu'il s'est produit une substitution nucléophile, d'un ion bromure par l'ion malonate, par mécanisme nécessairement S_N2 car le 1,2-dibromoéthane est primaire :



4) Entre C et D, il y a perte d'un atome H et de l'atome Br. Le degré d'insaturation est donc

maintenant de $DI(D) = 3$. Comme il n'y a pas de fonction alcène, c'est qu'il s'est formé un cycle. En effet, comme il y a un autre atome H entre les deux fonctions ester, la déprotonation peut se reproduire comme précédemment, suivie d'une substitution nucléophile intramoléculaire par mécanisme S_N2 :



Le cycle obtenu est très tendu, mais la réaction est très favorable car elle est **intramoléculaire**. Malgré tout, elle est en concurrence avec la réaction intermoléculaire (ci-dessous), celle-ci étant minimisée en travaillant en milieu dilué (diminue la fréquence des chocs bimoléculaires).

Réaction concurrente :

