

Chapitre 5 (version complétée)

Réactivité des composés organométalliques

Pré-requis :

- ▷ Substitutions nucléophiles.
- ▷ Éliminations.

Plan du cours

Introduction	1
I. Présentation des organomagnésiens mixtes	2
I.1 Structure	2
I.2 Propriétés de la liaison magnésium-carbone	2
I.3 Réactivité d'un organomagnésien	2
II. Synthèse des organomagnésiens mixtes	3
II.1 Réaction d'insertion	3
II.2 Choix du solvant de synthèse	3
II.3 Montage expérimental et précautions	4
III. Réactions d'additions nucléophiles	5
III.1 Schéma général d'addition nucléophile sur un dérivé carbonyle	5
III.2 Addition nucléophile d'un organomagnésien sur un dérivé carbonyle	5
III.2.a Mécanisme	6
III.2.b Sélectivités	6
III.2.c Produit obtenu selon la nature du dérivé carbonyle	7
III.3 Addition nucléophile d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone	7
Synthèse	8

Introduction

L'un des objectifs en synthèse organique est de parvenir à des allongements de chaînes carbonées. Pour cela, il est nécessaire de créer des liaisons carbone-carbone et donc d'obtenir l'équivalent d'un carbone δ^- et d'un carbone δ^+ . Si le carbone δ^+ se trouve facilement dans la nature, ce n'est pas le cas du carbone δ^- ... C'est la raison pour laquelle l'utilisation des organométalliques est courante pour pallier cette difficulté.

I. Présentation des organomagnésiens mixtes

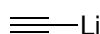
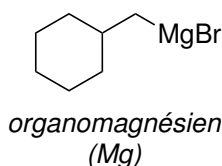
I.1 Structure

Les organomagnésiens mixtes, aussi appelés réactifs de GRIGNARD, sont notés RMgX . Ils appartiennent à la famille des composés organométalliques.

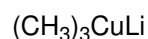
Définition : composé organométallique

Un **composé organométallique** est un composé chimique possédant au moins une liaison métal-carbone.

Exemples :



organolithien
(Li)



organocuprate
(Cu)

I.2 Propriétés de la liaison magnésium-carbone

La liaison C-Mg est **polarisée**. En effet, l'électronégativité du magnésium est bien plus faible que celle du carbone : sur l'échelle de PAULING, $\chi_{\text{Mg}} = 1,31$ et $\chi_{\text{C}} = 2,55$.

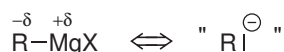
polarité d'un dérivé halogéné	polarité d'un organomagnésien mixte
$\chi_{\text{C}} < \chi_{\text{Br}} \quad \text{H}_3\text{C}-\overset{+\delta}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{-\delta}{\text{Br}}$ carbone électrophile	$\chi_{\text{C}} > \chi_{\text{Mg}} \quad \text{H}_3\text{C}-\overset{-\delta}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{+\delta}{\text{Mg}}-\text{Br}$ carbone nucléophile

Important

La synthèse d'un organomagnésien permet une **inversion de polarité (Umpolung)** au niveau de l'atome de carbone fonctionnel d'un dérivé halogéné.

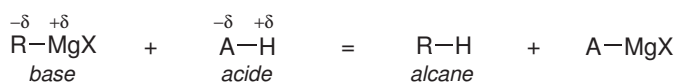
I.3 Réactivité d'un organomagnésien

Du fait de la polarité de sa liaison C-Mg , un organomagnésien est l'**équivalent synthétique** d'un **carbanion** (un C^- , donc). Il possède ainsi des propriétés **nucléophiles** et **basiques**.



propriétés	nucléophiles	basiques
réactions possibles	additions nucléophiles (A_{N}) substitutions nucléophiles (S_{N})	réactions acido-basiques (A/B)

Un organomagnésien mixte est une **base très forte** ($pK_a(RH/RMgX) \approx 40$). La réaction avec les acides de Brønsted est donc très favorable.



Exemples :

acide AH	$pK_a(AH/A^-)$	équation de réaction
eau H_2O	14 H_2O / HO^-	$H_3C-MgBr + H-O-H = H_3C-H + H-O-MgBr$
alcool ROH	$\approx 15-19$ ROH / RO^-	$CH_3CH_2MgBr + CH_3CH_2-O-H = CH_3CH_2-H + CH_3CH_2-O-MgBr$

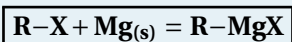
II. Synthèse des organomagnésiens mixtes

II.1 Réaction d'insertion

Afin de synthétiser un organomagnésien mixte, une réaction d'**insertion** du magnésium au sein de la liaison R-X de l'halogénoalcane est opérée.

Bilan de réaction : synthèse d'un organomagnésien mixte

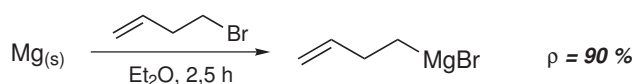
Les organomagnésiens mixtes sont en général préparés à partir des **dérivés halogénés correspondants** par insertion du magnésium **entre le carbone et l'halogène**.



- R correspond à la chaîne carbonée ;
- X correspond à un halogène parmi Cl, Br ou I.

Plus la liaison C-X est **polarisable**, plus la réaction est facile.

Exemple : synthèse d'un organomagnésien.

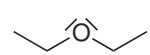


II.2 Choix du solvant de synthèse

Les organomagnésiens sont des bases fortes : il convient donc d'utiliser des solvants **aprotiques** pour éviter toute possibilité d'échange acido-basique.

Par ailleurs, les lacunes électroniques du magnésium font de l'organomagnésien une **base de LEWIS**. Ainsi, il convient d'utiliser un solvant **acide de LEWIS** afin de **combler les lacunes du magnésium** en formant un **complexe acide-base de LEWIS**.

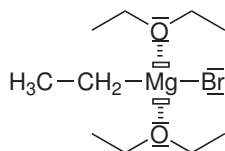
Les **solvants** les plus couramment employés sont l'**éthoxyéthane**, appelé aussi **éther diéthylique** ou **diéthyléther**, et le **tétrahydrofurane** (THF).



éthoxyéthane



tétrahydrofurane
(THF)



complexe acide-base
de Lewis

Propriété : choix du solvant

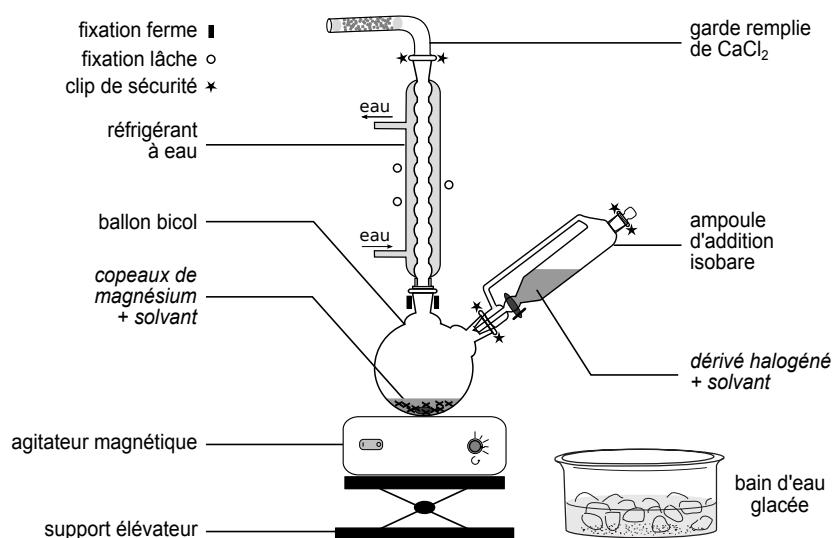
Pour la synthèse magnésienne, le **solvant** doit être :

- **aprotique** pour **éviter tout échange de proton** avec l'organomagnésien ;
- **base de Lewis** pour **stabiliser** l'organomagnésien par formation d'un complexe acide-base de LEWIS.

II.3 Montage expérimental et précautions

Au vu de la grande réactivité de l'organomagnésien, il convient de prendre de nombreuses précautions lors de sa synthèse.

précautions	conditions opératoires
Éviter toute trace d'eau qui détruit l'organomagnésien mixte par une réaction A/B : $R-MgX + H_2O = RH + \frac{1}{2}MgX_2 + \frac{1}{2}Mg(OH)_2$	• verrerie séchée à l'étuve • solvant anhydre et aprotique • garde contenant un desséchant ($CaCl_2$)
Éviter le contact avec CO_2 et O_2 atmosphériques qui détruisent l'organomagnésien mixte par les réactions : $R-MgX + CO_{2(g)} = R-COO-MgX$ $R-MgX + O_{2(g)} = R-O-O-MgX$	• atmosphère inerte (balayage du montage par un courant de diazote ou d'argon)
Éviter le couplage de Wurtz qui détruit l'organomagnésien mixte par une réaction de S_N : $R-MgX + R-X = R-R + MgX_2$	• dérivé halogéné ajouté goutte à goutte pour être toujours en défaut par rapport à l'organomagnésien mixte • excès de magnésium solide
Contrôler la réaction qui est exothermique et provoque l'ébullition du solvant.	• léger chauffage initial avec les mains pour lancer la réaction si nécessaire • montage à reflux pour condenser les vapeurs de solvant • bain d'eau glacée à disposition en cas d'emballement de la réaction

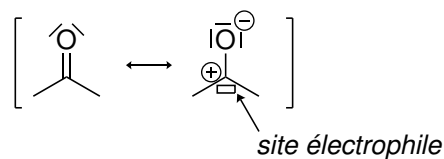


Dans le ballon se trouvent les copeaux de magnésium solide tandis que dans l'ampoule de coulée isobare se trouve l'halogénoalcane afin d'amorcer la réaction d'insertion.

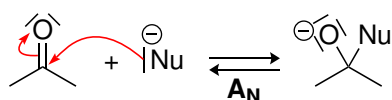
III. Réactions d'additions nucléophiles

III.1 Schéma général d'addition nucléophile sur un dérivé carbonylé

La fonction carbonyle possède un site électrophile :



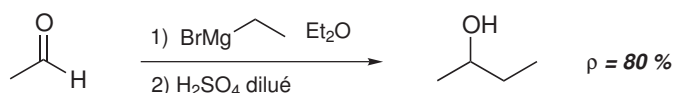
Ainsi, l'attaque d'un nucléophile peut se faire sur ce site :



III.2 Addition nucléophile d'un organomagnésien sur un dérivé carbonylé

Les organomagnésiens étant de bons nucléophiles, ils peuvent donc réagir avec les dérivés carbonylés.

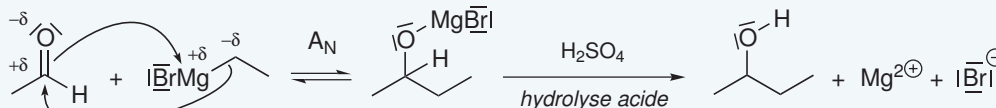
Exemple :



III.2.a Mécanisme

Mécanisme : addition d'un organomagnésien sur un dérivé carbonyle

Le mécanisme consiste en une **addition nucléophile** de l'organomagnésien mixte suivie d'une **hydrolyse acide**.



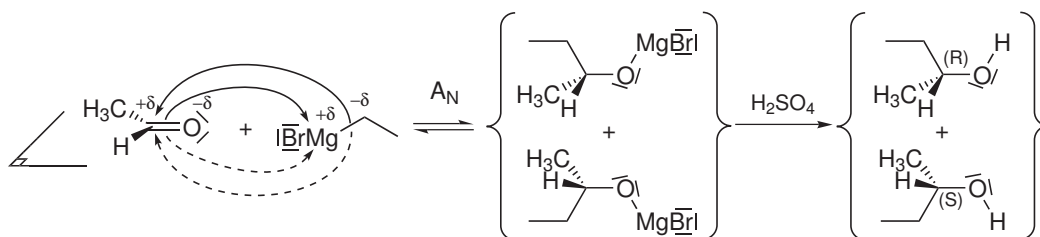
L'étape d'hydrolyse permet de transformer l'alcoolate formé lors de l'addition nucléophile en alcool. Elle doit être réalisée **à froid** et en **milieu acide** et non simplement avec de l'eau distillée pour éviter la formation d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_{2(s)}$ qui compliquerait le traitement du brut réactionnel.

En général, une **solution diluée d'acide fort** (acide chlorhydrique HCl , acide sulfurique H_2SO_4 , ...) est utilisée. En cas de risque de dégradation du produit dans ces conditions, il est possible de réaliser l'hydrolyse acide avec une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl .

III.2.b Sélectivités

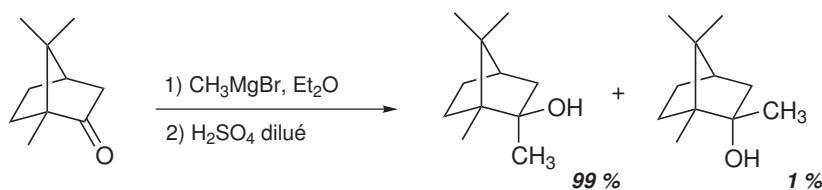
Le dérivé carbonyle étant **localement plan** au niveau du carbone électrophile, deux **approches équiprobables** sont possibles pour l'organomagnésien mixte. L'addition n'est donc **pas stéréosélective a priori**.

Exemple :



La réaction peut être **stéréosélective** si une des faces du dérivé carbonyle est **plus encombrée stériquement** que l'autre.

Exemple :



Conclusion : sélectivités de l'addition

L'**addition nucléophile** d'un organomagnésien sur un dérivé carbonyle n'est ***a priori* pas stéréosélective**, du fait de la planéité locale du carbone engagé.

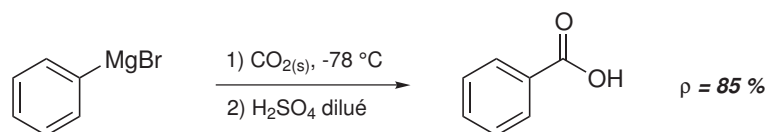
III.2.c Produit obtenu selon la nature du dérivé carbonyle

dérivé carbonyle	exemple	produit
méthanal	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ dilué}]{1) \text{R-MgBr, Et}_2\text{O}}$	alcool primaire
aldéhyde (hors méthanal)	$\text{R}^1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ dilué}]{1) \text{R-MgBr, Et}_2\text{O}}$	alcool secondaire
cétone	$\text{R}^1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^2$ $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ dilué}]{1) \text{R-MgBr, Et}_2\text{O}}$	alcool tertiaire

III.3 Addition nucléophile d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone

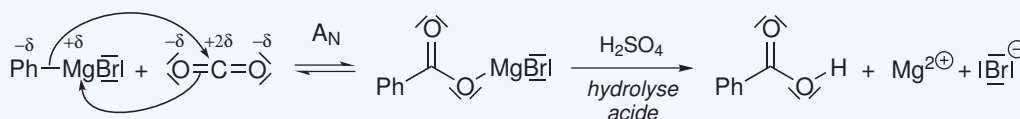
La présence d'un carbone électrophile sur le dioxyde de carbone le rend également sujet aux additions des organomagnésiens.

Exemple :



Mécanisme : addition d'un organomagnésien sur le CO₂

Le mécanisme procède par **addition nucléophile** de l'organomagnésien mixte suivie d'une **hydrolyse acide**.



SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ✎ Définir un composé organométallique.
- ✎ Expliquer l'intérêt de la synthèse d'un organomagnésien par le concept d'*Umpollung*.
- ✎ Écrire le bilan de la réaction de synthèse d'un organomagnésien mixte à partir d'un dérivé halogéné.
- ✎ Expliquer comment choisir le solvant de synthèse d'un organomagnésien mixte.
- ✎ Écrire le mécanisme de l'addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur un dérivé carbonylé.
- ✎ Discuter de la stéréosélectivité de l'addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur un dérivé carbonylé.
- ✎ Écrire le mécanisme de l'addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur le dioxyde de carbone.

Les « savoir-faire »

- ✎ Description d'un organomagnésien mixte : structure, réactivités, intérêt synthétique.
- ✎ Synthèse d'un organomagnésien mixte : schéma de la synthèse, précautions.
- ✎ Addition d'un organomagnésien mixte sur une cétone ou un aldéhyde : bilan, mécanisme, conditions opératoires, stéréosélectivité.
- ✎ Addition d'un organomagnésien mixte sur le dioxyde de carbone : bilan, mécanisme, conditions opératoires.