

Cours 6 : ORGANOMAGNÉSIENS

Table des matières

1	Présentation Générale	2
1.1	Définition	2
1.2	Nomenclature	2
1.3	Structure	2
1.4	Réactivité	2
1.4.1	Liaison carbone-magnésium :	2
	Carbanion :	3
1.4.2	Liaison magnésium-halogenures :	3
1.4.3	Immense intérêt synthétique :	3
1.5	Synthèse	3
1.5.1	Conditions opératoires	3
1.5.2	Paramètres de contrôle	4
	Solvant :	4
	Halogène :	4
	Chaîne carbonée :	4
2	Réactions acido-basiques (RMgX = Base)	4
2.1	En présence d'eau	4
	Bilan :	4
	Mécanisme :	4
2.2	En présence d'un acide	4
	Réaction bilan :	5
	Cas des alcynes :	5
	Application au dosage des organomagnésiens :	5
3	Réactions nucléophiles (RMgX=Nucléophile)	5
3.1	Substitution nucléophile :	5
3.1.1	Halogénoalcane	5
	Bilan :	5
	Mécanisme :	5
3.1.2	Époxydes	5
	Bilan :	5
	Mécanisme :	5
	Régiosélectivité :	6
3.2	Addition nucléophile :	6

1 Présentation Générale

1.1 Définition

Un composé **organométallique** est un composé inorganique qui contient une **liaison carbone-métal**.

Exemples :

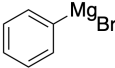
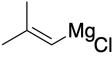

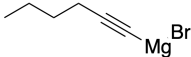
— organolithien : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Li$: butyllithium

— organomagnésien : $CH_3 - CH_2 - Mg - Br$: bromure d'éthylmagnésium.

Nous nous intéresserons ici aux organomagnésiens mixtes $R - Mg - X$, encore appelés réactifs de Grignard (Victor Grignard, professeur français à l'université de Lyon, prix Nobel en 1912). Ce sont exclusivement des intermédiaires de synthèse, très intéressants pour la création de liaison $C - C$. Ils sont essentiellement utilisés en laboratoire et peu en industrie.

1.2 Nomenclature

On les nomme **halogénures d'alkylmagnésium** (en numérotant la chaîne carbonée à partir du métal), par exemple ; $Et - Mg - Br$ = bromure d'éthylmagnésium.

			
bromure de phénylmagnésium	chlorure de 2-méthylprop-1- énylmagnésium	iodure d'isopropylmagnésium	bromure de hex-1-ynylmagnésium

1.3 Structure

L'étude aux rayons X de quelques organomagnésiens cristallisés tel que $Et - Mg - Br$ a montré que deux molécules de solvant, comme l'éther diéthylique, participent à la structure tétraédrique de l'organomagnésien :

En effet, Mg ne possède que deux électrons de valence ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$), il est donc déficient en électrons et possède deux lacunes électroniques. Pour vérifier l'octet, il se lie à deux molécules de solvant par leur doublet non liant, d'où une géométrie tétraédrique autour de Mg et une géométrie coudée pour l'organomagnésien.

On admet la même structure en solution diluée.

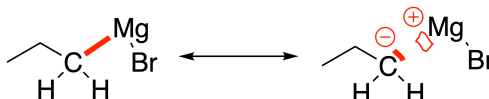
1.4 Réactivité

1.4.1 Liaison carbone-magnésium :

La liaison $C - Mg$ présente une **forte polarité** car le carbone est plus électronégatif que le magnésium ($\chi_C = 2,5$ et $\chi_{Mg} = 1,3$). La liaison $C - Mg$ a ainsi un pourcentage d'ionicté d'environ 35%, pour comparaison la molécule $H - Cl$ présente « seulement » 17% d'ionicté. Il y a donc inversion de polarité sur le carbone lors du passage de $R - X$ à $R - Mg - X$.

Le carbone avait jusqu'ici uniquement été décrit en tant qu'atome électrophile lorsqu'il était lié à un atome ou un groupe d'atomes électronégatifs (oxygène, halogènes, groupes partants, etc...).

Il est maintenant fortement chargé négativement puisque la liaison est très ionique et que les électrons se retrouvent majoritairement sur le carbone. Il faut penser la liaison carbone-magnésium comme décrite ci dessous. On voit que le carbone possède potentiellement un doublet électronique qui peut jouer le rôle de nucléophile.



Le type de carbone correspondant à la forme de droite est appelé **carbanion**, on retiendra que les organomagnésiens se comporte comme des carbanions.

Carbanion : Terme générique donné pour nommer des anions ayant un nombre pair d'électrons de valence avec une charge négative sur un carbone trivalent.

Les carbanions ont un pK_a de l'ordre de 40 à 50 et sont généralement de bons nucléophiles. Un organomagnésien réagit donc comme une **base forte** ou comme un **nucléophile**, via son atome de carbone.

1.4.2 Liaison magnésium-halogenures :

La liaison $Mg - Br$ est également polarisée mais elle **n'intervient pas dans la réactivité du composé**.

1.4.3 Immense intérêt synthétique :

On avait déjà vu des carbones électrophiles. On a maintenant une source de **carbone nucléophile**. On peut donc créer des liaisons carbone-carbone (le graal en chimie organique)!

1.5 Synthèse

Les organomagnésiens sont obtenus par action directe du métal Mg sur un halogénoalcane en solvant inerte et anhydre (ex : diéther) : $RX + Mg_{(s)} \rightarrow RMgX$

1.5.1 Conditions opératoires

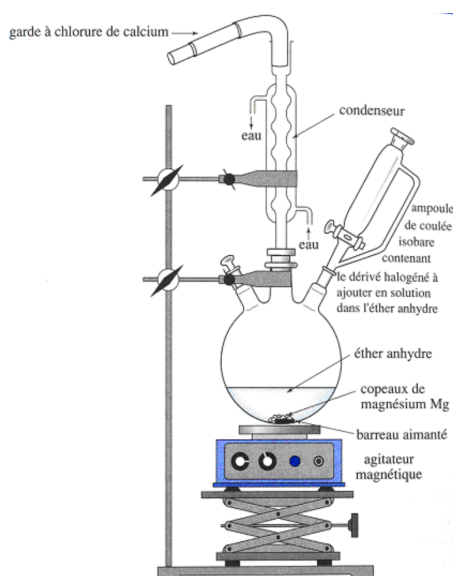
— Milieu **anhydre** (car l'eau détruit l'organomagnésien) :

On utilise de la verrerie et du magnésium secs (passage à l'étuve), des solvants anhydres (séchés sur tamis moléculaire), une garde à $CaCl_2$ anhydre (hygroscopique : capte l'humidité de l'air) ou un courant de diazote ou d'argon.

— Ajout goutte à goutte de $R - X$ (déjà dilué dans de l'éther diéthylique) afin de toujours avoir Mg en excès par rapport à $R - X$ pour éviter la réaction parasite de Wurtz.

— La réaction est difficile à faire démarrer : amorcer en chauffant légèrement (bain d'eau $60^\circ C$) ou en ajoutant quelques paillettes de diiode ou de dibromoéthane. Le démarrage de la réaction est visible grâce à l'apparition de bulles au niveau de Mg puis lors du reflux de l'éther diéthylique ($T_{eb} = 35^\circ C$). La réaction est très exothermique il n'y a pas besoin de chauffer une fois la réaction lancée.

Schéma du montage :



Remarque : la réaction risque de s'emballer ! Il est nécessaire de veiller à garder l'ajout goutte à goutte du $R - X$, de diluer $R - X$ et de prévoir un bain d'eau et de glace pour stopper la réaction.

— L'organomagnésien ainsi obtenu n'est pas isolé et sert directement à une réaction ultérieure, où il est transféré sous atmosphère inerte. Il existe de rares $R-Mg-X$ commerciaux : $Ph-Mg-Br$, $Et-Mg-Br$.

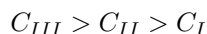
1.5.2 Paramètres de contrôle

Solvant : Il ne doit pas présenter de H acides ni de sites électrophiles mais un caractère de base de Lewis (doublets non liants) qui permet une solvataion sans réaction : on utilise des étheroxydes.

éther diéthylique (Et_2O)		Tétrahydrofurane (THF)
Structure		
Solvatation $R - Mg - X$		Meilleur solvant car les doublets non liants de O sont plus accessibles
Température d'ébullition	34°C	65°C : permet de chauffer le milieu pour améliorer la cinétique, plus couteux

Halogène : La réaction se fait en général avec des composés bromés, les iodures étant souvent trop réactifs et les chlorures pas assez (mais utilisés en industrie car moins couteux) : $R - I > R - Br > R - Cl$.

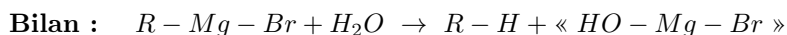
Chaîne carbonée : Plus le carbone lié à l'halogène est substitué, plus la synthèse de l'organomagnésien est facilitée :



2 Réactions acido-basiques (RMgX = Base)

2.1 En présence d'eau

L'eau détruit les organomagnésiens. En effet, un carbanion R^- est une base très forte ($pK_a(RH/R^-) \approx 50$) et réagit donc avec l'eau ($pK_a(H_2O/HO^-) = 14$). C'est une réaction totale et vive d'où les précautions prises lors de la synthèse.



Mécanisme :

L'espèce « $HO - Mg - X$ » se transforme spontanément :

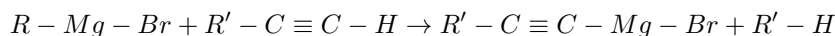
- $\frac{1}{2}Mg(OH)_2(s) + \frac{1}{2}Mg^{2+} + Br^-$ en milieu basique
- $Mg^{2+} + Br^- + H_2O$ en milieu acide

2.2 En présence d'un acide

Les organomagnésiens réagissent avec un très grand nombre de composés possédant un hydrogène acide comme les acides carboxyliques ($pK_a = 5$), les alcools ($pK_a = 16$), les alcynes terminaux ($pK_a = 25$), les amines ($pK_a = 33$).

Réaction bilan :

Cas des alcynes :



Cette réaction permet de préparer des organomagnésiens acétyléniques de façon indirecte, puis par réaction ultérieure de préparer des dérivés acétyléniques.

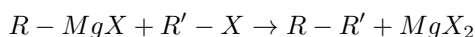
Application au dosage des organomagnésiens : Faire réagir un volume V d'organomagnésien avec un volume V' d'acide chlorhydrique de concentration c , puis doser l'acide en excès. En connaissant la concentration de la solution d'organomagnésien, on peut adapter la quantité de réactif à introduire pour la réaction suivante *in situ*.

3 Réactions nucléophiles (RMgX=Nucléophile)

3.1 Substitution nucléophile :

3.1.1 Halogénoalcanes

Bilan :

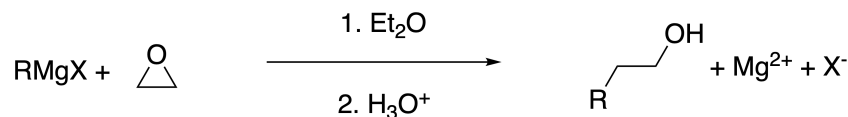


On réalise l'alkylation de l'organomagnésien avec création d'une nouvelle liaison $C - C$. Fort intérêt en synthèse du fait de l'allongement de la chaîne carbonée, mais parasite dans le cas de la synthèse de l'organomagnésien (Würitz). C'est pourquoi, lors de la synthèse, on dilue l'halogénoalcane et on le verse goutte à goutte de telle sorte que Mg soit toujours en excès localement par rapport à l'organomagnésien formé. Ainsi $R - X$ réagit avec Mg et le couplage de Würitz est évité.

Mécanisme :

3.1.2 Époxydes

Bilan :



- Ouverture de l'époxyde avec création d'une nouvelle liaison C-C
- Intérêt en synthèse : allongement de la chaîne carbonée et création d'une fonction alcool.

Mécanisme :

