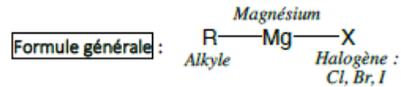


Document de cours chimie organique chap 4 : Les organomagnésiens

DOCUMENT 1 : PRESENTATION DES ORGANOMAGNÉSIEUX MIXTES

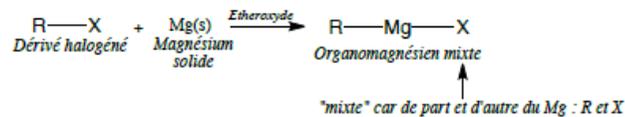


Aussi appelés « réactifs de Grignard » car découverts par Victor Grignard, prix Nobel 1912 « pour la découverte du réactif éponyme de Grignard, ce qui a permis récemment de faire abondamment progresser la chimie organique ».

Les organomagnésiens font partie de la famille des organométalliques (molécules possédant une liaison C-Métal).

Obtention : Les organomagnésiens mixtes sont obtenus en faisant réagir un dérivé halogéné RX sur le magnésium métallique Mg(s) dans un solvant approprié (un étheroxyde R-O-R') et des conditions particulières (voir TP + annexe).

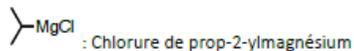
Équation bilan :



Remarque : l'insertion du magnésium d'autant plus facile que la liaison C-X est polarisable.

Nomenclature : « halogénure d'alkylmagnésium »

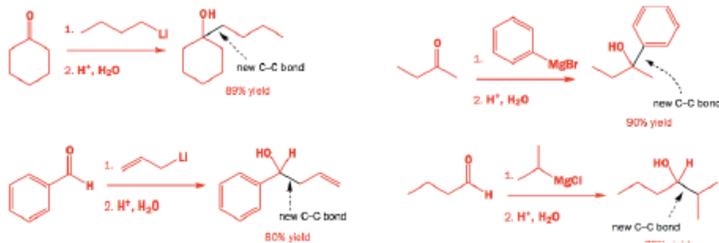
CH₃MgI : Iodure de méthylmagnésium



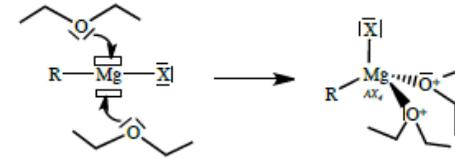
DOCUMENT 2 : ÉLECTRONEGATIVITE DE QUELQUES ELEMENTS

Élément (X)	H								He
	Li (0,98)	Be		B	C (2,6)	N	O	F (4,0)	Ne
	Na	Mg (1,3)		Al	Si	P	S	Cl (3,2)	Ar
	K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br (3,0)	Kr
	Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I (2,7)	Xe

DOCUMENT 3 : INTÉRÊT DES ORGANOMÉTALLIQUES EN SYNTHÈSE : CRÉATION DE LIAISON C-C



DOCUMENT 4 : STRUCTURE D'UN ORGANOMAGNÉSIEUX DANS LE SOLVANT BASE DE LEWIS

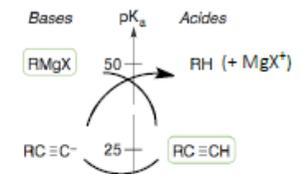


DOCUMENT 5 : ÉCHELLE DE pK_a : POSITION DES ORGANOMAGNÉSIEUX

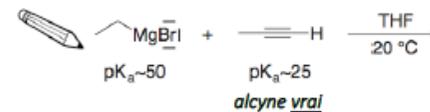
Bases	pK _a	Acides
RMgX	50	RH (+ MgX ⁺)
RNH ⁻	35	RNH ₂ Amine
RC≡C ⁻	25	RC≡CH Alcyne terminal
RO ⁻	16-18	ROH Alcool
HO ⁻	14	H ₂ O Eau
RCOO ⁻	4-5	RCOOH Acide carboxylique

DOCUMENT 6 : SYNTHÈSE D'ORGANOMAGNÉSIEUX ACÉTYLÉNIQUES

La synthèse usuelle des organomagnésiens ne marche pas avec les halogénoalcynes (R-C≡C-X).



Il est cependant possible d'utiliser les propriétés basiques des organomagnésiens afin de synthétiser des organomagnésiens acétyléniques :

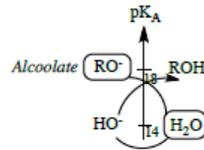


K⁺ =

L'éthane formé est un gaz qui s'échappe de la solution, et l'organomagnésien acétylénique ainsi préparé peut alors être directement utilisé en synthèse.

DOCUMENT 7 : POURQUOI FAIRE L'HYDROLYSE EN MILIEU ACIDE ?

A l'issue de l' A_N , on obtient un alcoolate, base forte dans l'eau : l'eau est un acide suffisamment fort pour obtenir l'alcool correspondant.



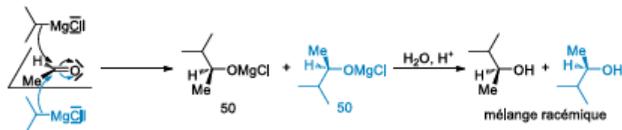
Alors pourquoi se placer en milieu acide pour l'hydrolyse (par exemple en utilisant une solution de NH_4^+ , $Cl^-(aq)$) ?

En milieu basique ou neutre, $Mg(OH)_2(s)$ précipite, ce qui complique les phases ultérieures de traitement du brut réactionnel pour obtenir le produit → on se place en milieu acide pour éviter la précipitation (voir ch.16 : Précipitation).

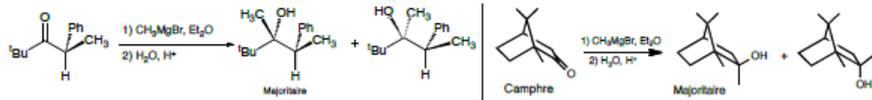
DOCUMENT 8 : POUR ALLER PLUS LOIN : STEREOSÉLECTIVITE DE L' A_N D'UN ORGANOMAGNÉSIEU SUR UN CARBONYLE.

L'addition d'un organomagnésien sur un dérivé carbonylé, de géométrie localement plane, est non stéréosélective si les deux faces du carbonyle sont équivalentes.

Exemple :



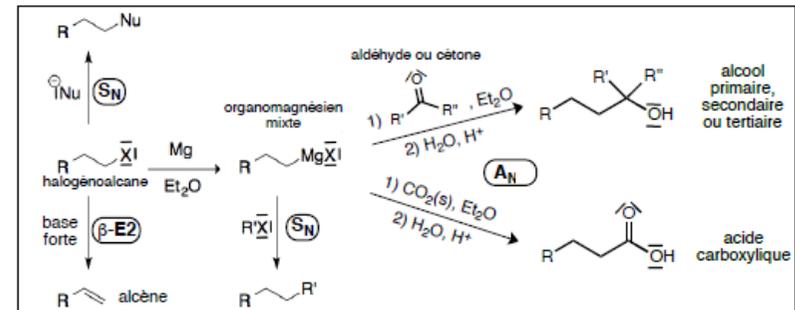
Mais si les deux faces ne sont plus équivalentes, c'est à dire si l'une est plus encombrée que l'autre, on observera une stéréosélectivité de l'addition. L'attaque de l'organomagnésien se fera préférentiellement sur la face la moins encombrée pour limiter la gêne stérique. C'est le cas par exemple si un des atomes de carbone en α est asymétrique (cf exemple gauche ci-dessous), ou bien si le groupe carbonyle est inclus dans un cycle dont les deux faces sont différemment encombrées (cf exemple droite).



DOCUMENT 9 : CARBOGLACE



DOCUMENT 10 : BILAN DES REACTIONS AU PROGRAMME DE PCSI A PARTIR D'HALOGENOALCANES ET D'ORGANOMAGNÉSIEU MIXTES



DOCUMENT 11 : RETROSYNTHÈSE

Faire la « rétrosynthèse » d'une molécule E consiste à imaginer à partir de quelles molécules plus simples on peut obtenir la molécule E.

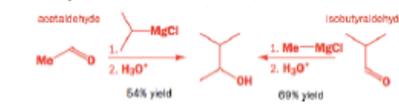
On écrit un schéma de rétrosynthèse à l'aide de flèches rétrosynthétiques (\Rightarrow), représentant l'inverse de flèches de réaction de synthèse. Ce symbole se lit « est obtenu à partir de ».



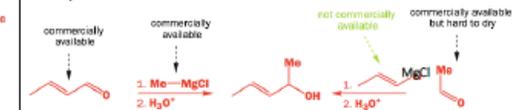
Application : Proposer une synthèse du butan-2-ol à partir de réactifs ne possédant que 2 atomes de carbone au maximum.

Il existe souvent plusieurs voies de synthèses pour une molécule donnée. En pratique, on choisira celle qui possède le meilleur rendement, ou la plus aisée à mettre en œuvre.

Exemple 1 :



Exemple 2 :



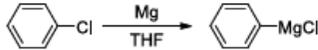
ANNEXE : Synthèse de RMgX

➤ **Bilan de la réaction de synthèse :** $R-X + Mg(s) \rightarrow R-Mg-X$ *Insertion du Mg dans la liaison R-X*

Exemple : $CH_3-Br + Mg(s) \rightarrow CH_3-Mg-Br$

Remarques :

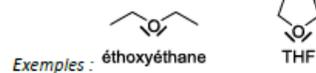
- Réaction très **exothermique** (qui produit beaucoup de chaleur)
- **Choix du R-X** : Plus la liaison R-X est **polarisable**, plus l'insertion du magnésium dans cette liaison est facile. L'ordre de réactivité vis-à-vis du magnésium est donc le suivant : $R-F < R-Cl < R-Br < R-I$
- Réaction possible également avec un dérivé halogéné benzénique :



➤ Choix du solvant

- ✓ Le solvant doit stabiliser l'organomagnésien formé, donc être une **base de Lewis** (posséder des doublets non-liants)
- ✓ L'organomagnésien est une excellente base de Bronsted, le solvant doit donc être **aprotique** (ne pas posséder de H labile)

Solvants choisis : On utilise des **étheroxydes** R-O-R'.



Attention : Au contact de l'air, des molécules d'eau peuvent passer dans le solvant, or il faut faire en sorte que le solvant soit parfaitement **anhydre** avant utilisation. Pour cela, on le conserve sur **tamis moléculaire** (= billes d'argile, capables de capter les molécules d'eau éventuellement présentes) ou bien on le distille juste avant utilisation.

➤ Réactions parasites et précautions expérimentales

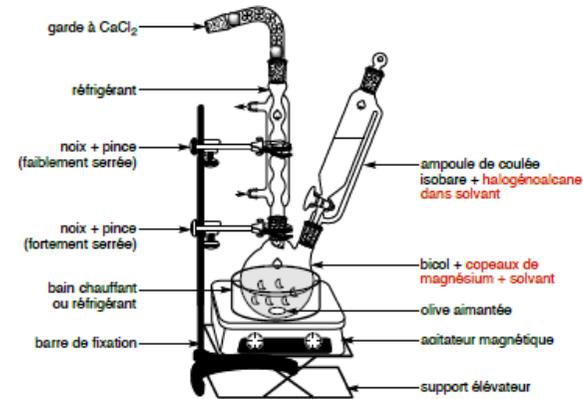
Lors de la synthèse d'un organomagnésien, il faut éviter au maximum les réactions parasites qui diminuent le rendement de synthèse.

Réaction parasite	Choix expérimentaux
<p>RMgX réagit violemment avec l'eau selon une réaction acido-basique :</p> $RMgX + H_2O \rightarrow RH + "HO^-, MgX^+"$ <p>Remarques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - RH est souvent gazeux : attention au dégagement. - En milieu basique ou neutre : " $HOMgX \equiv Mg(OH)_2(s) + X^-$ ". On observe donc un précipité d'hydroxyde de magnésium. - En milieu acide : " $HOMgX \equiv Mg^{2+} + X^-$ ". 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Verrerie passée à l'étuve ✓ Réactifs et solvant parfaitement secs ✓ Présence d'une garde à chlorure de calcium $CaCl_2$ en haut du réfrigérant pour capter l'humidité de l'air.
<p>RMgX réagit avec le dioxygène et le dioxyde carbone de l'air pour former respectivement un alcool et un acide carboxylique :</p> $2RMgX + O_2 \xrightarrow{H_2O, H^+} 2ROH$ $RMgX + CO_2 \xrightarrow{H_2O, H^+} RCO_2H$	<p>Synthèse réalisée sous atmosphère inerte, par exemple sous courant de diazote.</p>
<p>En présence d'un excès de l'halogénoalcane, une réaction parasite de S_N, appelée couplage de Wurtz, peut avoir lieu :</p> $R-MgX + R-X \longrightarrow R-R + MgX_2$	<p>Addition goutte-à-goutte du dérivé halogéné à l'aide d'une ampoule de coulée, pour être en excès de magnésium.</p>

➤ Montage et protocole expérimental

Montage expérimental

Cette synthèse nécessite l'utilisation d'un montage expérimental particulier, afin de tenir compte de toutes les précautions expérimentales évoquées ci-dessus :



Exemple de protocole

Des **copeaux**¹ de magnésium sont placés dans un ballon et recouverts d' Et_2O anhydre. Du 1-bromobutane en solution dans Et_2O anhydre est additionné au **goutte-à-goutte**². Après quelques instants, une **légère ébullition**³ est observée au voisinage du métal, signe que la réaction a démarré. L'ajout de l'halogénoalcane est alors réglé afin de maintenir un léger reflux du solvant. Le **magnésium solide** disparaît progressivement mais pas totalement car on l'introduit **en excès**². On obtient une solution grisâtre contenant l'organomagnésien prêt à l'emploi⁴.

- 1 – Magnésium en copeaux pour augmenter la surface de contact entre le magnésium et le dérivé halogéné.
- 2 – Pour éviter la réaction de couplage de Wurtz.
- 3 – Réaction exothermique : on observe une ébullition du solvant (la présence du réfrigérant permet de récupérer les vapeurs).
- 4 – On ne cherche pas en général à isoler l'organomagnésien : après la synthèse, on introduit directement le substrat sur lequel l'organomagnésien doit s'ajouter.

ANNEXE : Vérification apprentissage du cours

Comment préparer le bromure de méthylmagnésium ci-dessous ?



Les organomagnésiens possèdent des propriétés

et des propriétés

Quel chimiste français lauréat du Prix Nobel en 1912 a découvert les organomagnésiens ?

Quel est l'ordre de grandeur du $\text{p}K_a$ d'un organomagnésien ?

Quel est le groupe caractéristique des aldéhydes ?

Quel est le groupe caractéristique des cétones ?

Effectuer les bonnes associations :

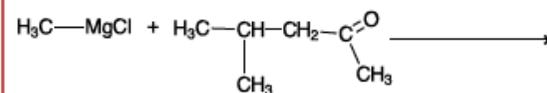
L'addition d'un organomagnésien sur ...

- Un aldéhyde
- Une cétone
- La carboglace
- Le méthanal H_2CO

permet d'obtenir, après hydrolyse, ...

- Un alcool tertiaire
- Un acide carboxylique
- Un alcool secondaire
- Un alcool primaire

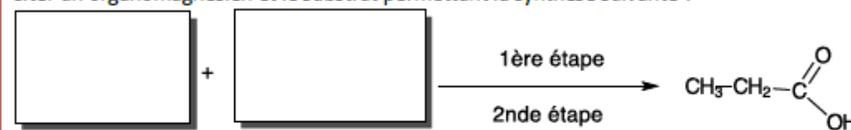
Ajouter les charges partielles manquantes et les flèches convenables pour décrire la réaction suivante et indiquer ce que l'on obtient à l'issue de cette étape.



Cette première étape est une :

- Addition
- Substitution
- Elimination
- Electrophile
- Radicalaire
- Nucléophile

Citer un organomagnésien et le substrat permettant la synthèse suivante ?



Citer la séquence réactionnelle qui permet de préparer l'organomagnésien alcyne suivant

