

Chapitre O4 :

Les organomagnésiens : une nouvelle fonction chimique

Table des matières

I	Généralités et nomenclature	2
II	Réactions des organomagnésiens	2
	II.1 Réactivité	2
	II.2 Réaction acido-basique	3
	II.3 Substitutions	3
	a) Avec un dérivé halogéné	3
	b) Avec un dihalogène	4
	c) Avec un époxyde	4
	II.4 Additions nucléophiles	5
	a) Addition sur un carbonyle	5
	b) Addition sur un ester	6
	c) Addition sur un nitrile	7
	d) Addition sur le dioxyde de carbone	8
III	Synthèse des organomagnésiens	8
	III.1 Bilan de la synthèse	8
	III.2 Aspects expérimentaux	9
	III.3 Chimiosélectivité	10
	III.4 Synthèse d'un organomagnésien acétylénique	10

Savoirs-faire

- Déterminer le produit d'addition ou de substitution d'un organomagnésien sur un électrophile
- Savoir proposer et justifier des conditions et des réactifs pour synthétiser un organomagnésien

Introduction

En chimie organique, un des enjeux majeurs est de réussir à former des liaisons C-C. En effet, ces liaisons sont à la base toutes les molécules organiques : elles sont solides et permettent une grande variété de structure tridimensionnelles du fait de la tétravalence du carbone. Jusqu'à maintenant, on a vu uniquement des mécanismes ioniques, c'est-à-dire qui reposent la réaction entre un électrophile et un nucléophile pour former des liaisons. Les intermédiaires formés sont ioniques, un cation et un anion issus d'un nucléophile et d'un électrophile. Ainsi, pour former une liaison C-C, il faut donc un carbone nucléophile et un carbone électrophile. On sait faire un carbone électrophile grâce à des dérivés carbonylés par exemple. Ce chapitre montre comment on peut créer des carbones nucléophiles grâce à une nouvelle fonction chimique.

I Généralités et nomenclature

Définition: Organométallique

Un composé organométallique est une molécule organique comprenant une liaison carbone-métal.

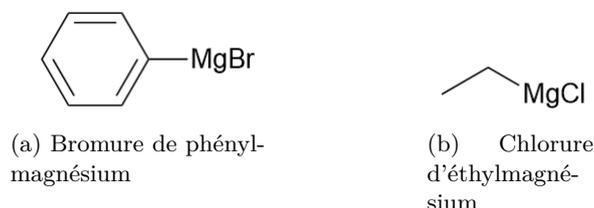
On utilise de nombreux métaux en chimie organique pour des objectifs différents : cuivre, aluminium, bore, palladium ...

Définition: Organomagnésien

Un composé organomagnésien mixte est une molécule possédant un atome de magnésium lié d'un côté à un carbone et de l'autre côté à un halogène. On les nomme réactifs de Grignard. Ils ont pour formule $R-CH_2-\overset{\ominus}{Mg}-\overset{\oplus}{X}$.

Les organomagnésiens mixtes sont nommés halogénure d'alkylmagnésium ou d'arylmagnésium.

Exemple



II Réactions des organomagnésiens

II.1 Réactivité

On donne les électronégativités suivantes : $\chi(C) = 2.83$ et $\chi(Mg) = 1.23$. La liaison C-Mg est fortement polarisée. Le carbone est très fortement nucléophile. Un organomagnésien peut être considéré comme un carbanion, c'est-à-dire un atome de carbone avec un doublet non liant. Dans cette représentation, l'atome de magnésium est oublié. C'est donc bien une représentation simplifiée mais elle permet de mieux appréhender la réactivité d'un organomagnésien.



Propriété: Réactivité

Un organomagnésien est donc une espèce :

- Basique
- Nucléophile

Remarque

Former un organomagnésien est une interconversion de fonction qui transforme un électrophile, le dérivé halogéné, en nucléophile, l'organomagnésien. Une telle inversion de réactivité est nommée *umpolung*.

II.2 Réaction acido-basique

La couple associé est : RH/R^- . Les pKa des organomagnésiens sont compris entre 40 et 60. Il s'agit donc d'une base très forte.

Propriété

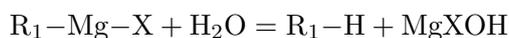
Un organomagnésien réagira de manière préférentielle avec tout acide présent dans le milieu dont le pKa est inférieur à 40.

Remarque

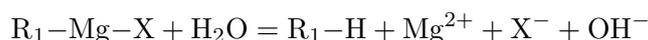
L'acidobasicité s'exprimera généralement toujours au dépend de la nucléophilie. Autrement dit, s'il est possible pour l'organomagnésien de faire une substitution nucléophile ou une réaction acido-basique, c'est toujours la réaction acido-basique qui aura lieu.

Exemple

La réaction acido-basique avec l'eau est :



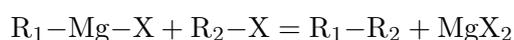
Remarquons que cette réaction est équilibrée en milieu non dispersif. En milieu dispersif, par exemple dans l'eau, on aurait :

**II.3 Substitutions**

Les organomagnésiens sont des nucléophiles donc ils peuvent réagir avec des molécules contenant un nucléofuge.

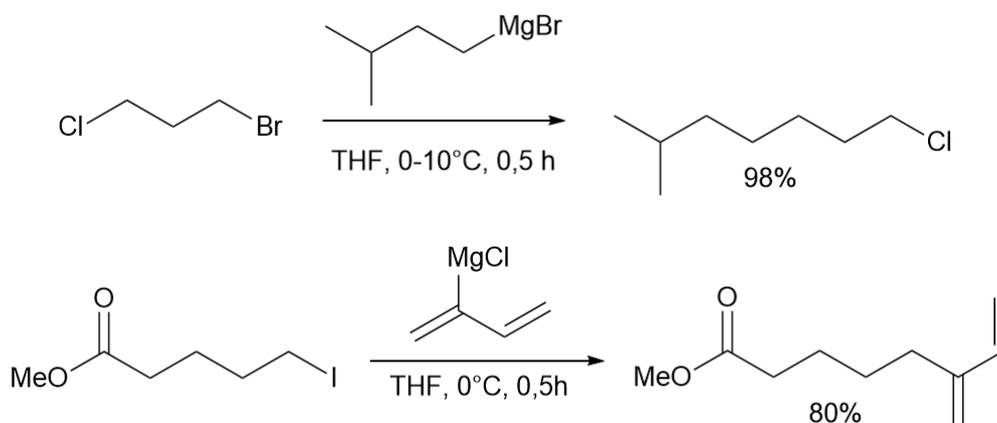
a) Avec un dérivé halogéné**Bilan: Couplage de Würtz**

Un organomagnésien peut réagir avec un dérivé halogéné selon le couplage de Würtz :

**Remarque**

Bien qu'il s'agisse d'une substitution nucléophile, le mécanisme n'est pas forcément bien connu et peut être ionique ou radicalaire.

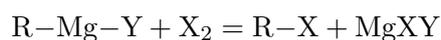
Exemple



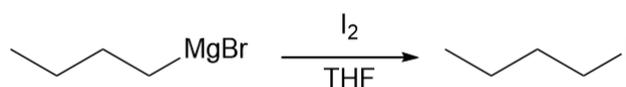
b) Avec un dihalogène

Les dihalogènes ne sont a priori pas électrophiles pourtant ils peuvent se polariser à l'approche de l'organomagnésien. On obtient alors une substitution nucléophile favorisée par l'excellent groupe partant.

Bilan: SN sur un dihalogène



Exemple



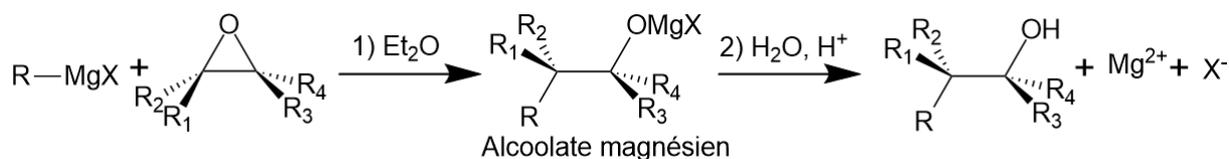
Remarques

— Le mécanisme est généralement un mécanisme de type $\text{S}_\text{N}2$ car l'organomagnésien est un excellent nucléophile et les halogènes sont de très bons groupes partants.

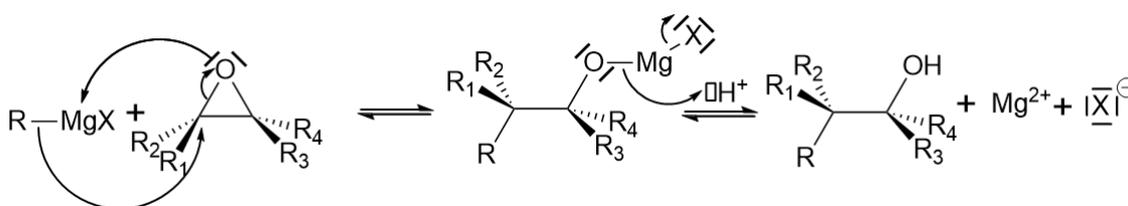
— Le THF est le tétrahydrofurane :

c) Avec un époxyde

Bilan: Substitution sur un époxyde



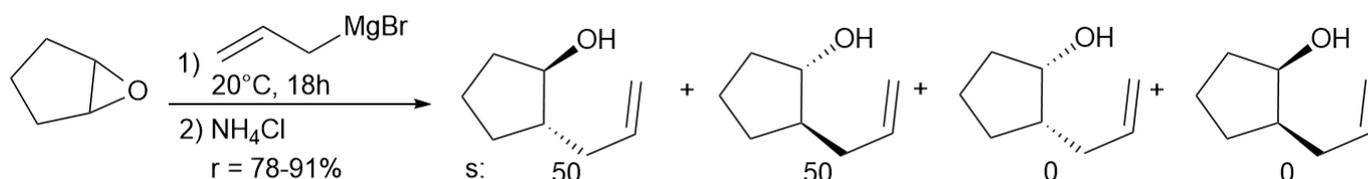
Mécanisme: Substitution sur un époxyde



Propriétés

- La réaction est régiosélective car l'addition se fait sur le carbone le moins encombré.
- La réaction est stéréosélective car on obtiendra uniquement le produit anti entre le groupement R et l'alcool.

Exemple



Un couple d'énantiomères est obtenu, dans les mêmes proportions alors qu'aucun des deux autres stéréoisomères possibles n'est obtenu. Dans ce cas, la réaction est plus précisément diastéréosélective mais non énantiosélective.

II.4 Additions nucléophiles

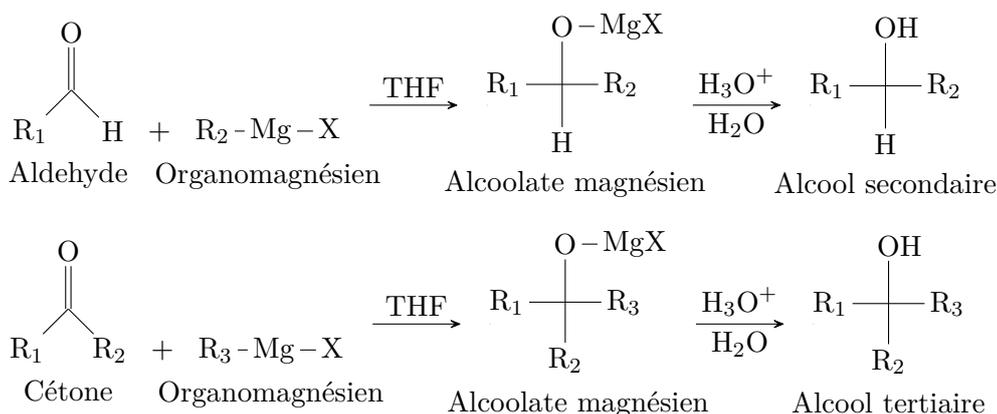
Les mécanismes d'additions nucléophiles nécessitent un électrophile insaturée comme une fonction époxyde, aldéhyde, cétone, ester, nitrile...

a) Addition sur un carbonyle

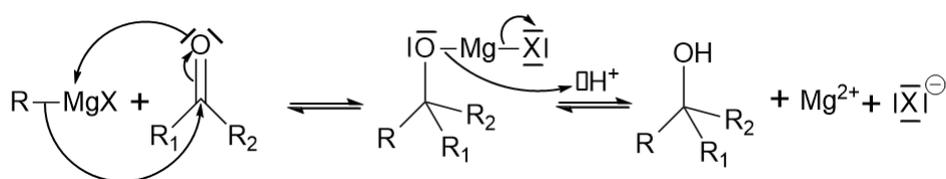
Définition: Carbonyle

Un carbonyle ou composé carbonylé est un aldéhyde ou une cétone.

Bilan: Addition sur un carbonyle

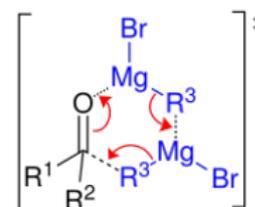


Mécanisme: Addition sur un carbonyle

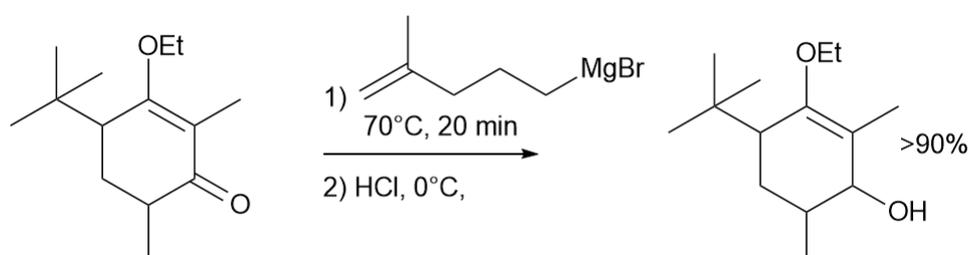
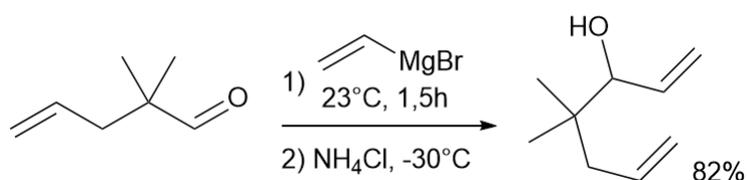


Remarque

Le mécanisme présenté est un mécanisme simplifié. En réalité, on observe le passage par un intermédiaire à six centres permettant les transferts électroniques plus facilement :

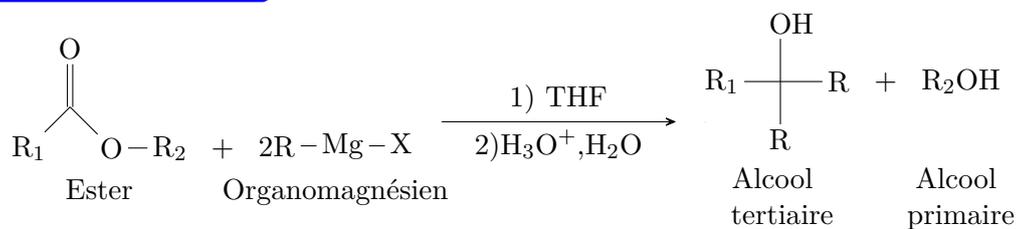


Exemple

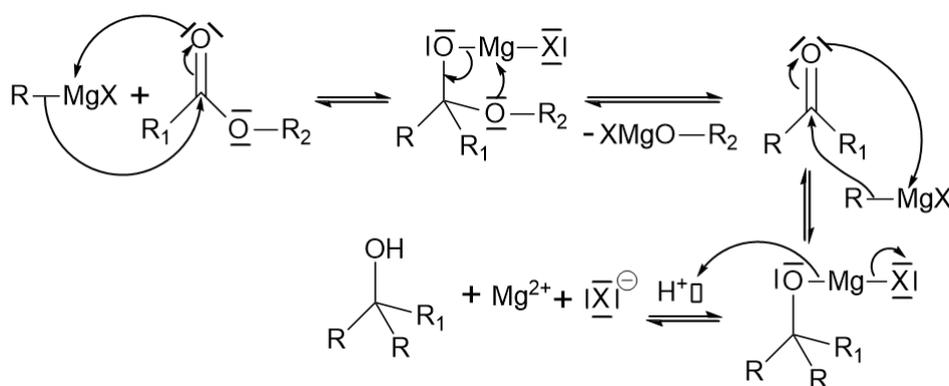


b) Addition sur un ester

Bilan: Addition sur un ester

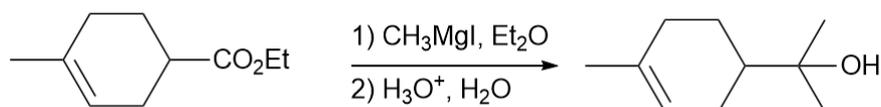


Mécanisme: Addition sur un ester



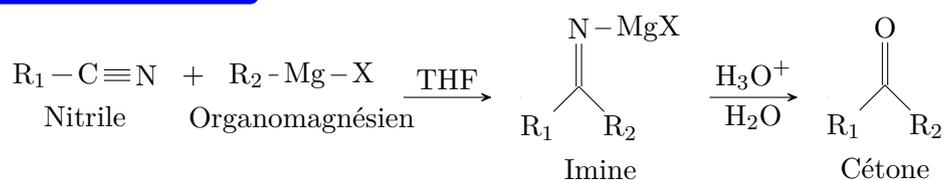
Dans ce mécanisme, il y a addition de l'organomagnésien sur l'ester et coordination du magnésium sur l'oxygène chargé négativement. Il y a ensuite élimination du groupe hydroxyalkyle afin de faire une cétone. L'addition d'un organomagnésien sur une cétone étant plus rapide que celle sur un ester, la cétone obtenue réagira à nouveau pour une seconde addition.

Exemple

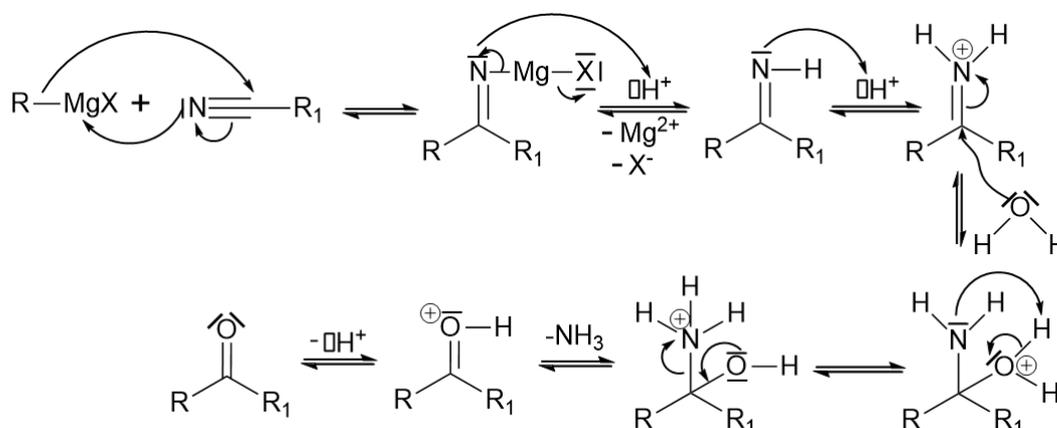


c) Addition sur un nitrile

Bilan: Addition sur un nitrile

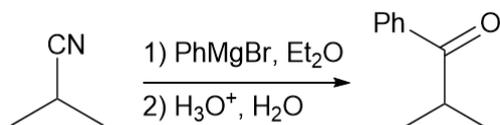


Mécanisme: Addition sur un nitrile

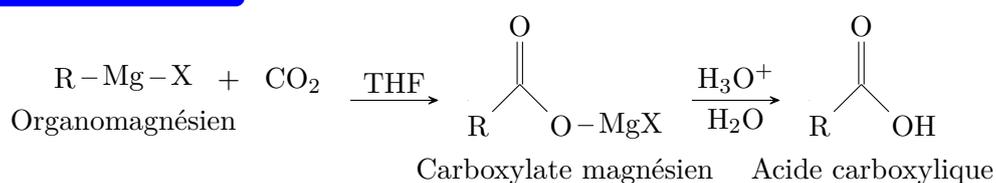
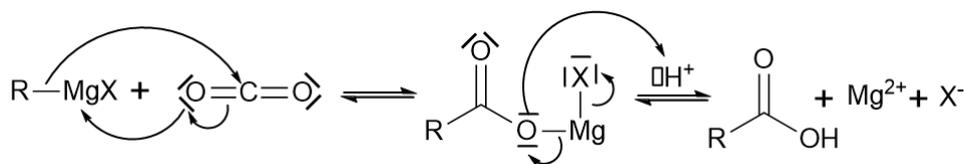


Dans ce mécanisme, il y a une première addition qui permet de former une imine, qui est stable en présence d'organomagnésien. Lorsqu'il y a ajout de la solution aqueuse acide, l'organomagnésien restant est hydrolysé. De plus, l'imine est également hydrolysée en cétone. Celle-ci est stable car il n'y a plus d'organomagnésien.

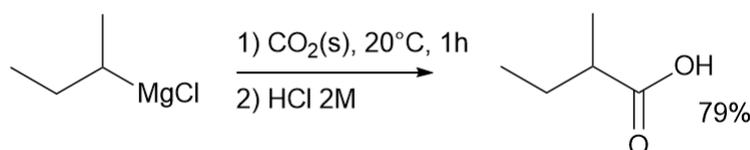
Exemple



d) Addition sur le dioxyde de carbone

Bilan: Addition sur le CO₂Mécanisme: Addition sur le CO₂

Exemple

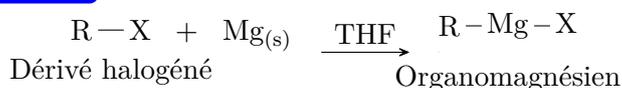


III Synthèse des organomagnésiens

Comme on l'a vu précédemment, les organomagnésiens sont des composés très réactifs donc leur synthèse nécessite de nombreuses précautions.

III.1 Bilan de la synthèse

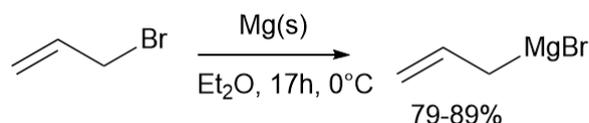
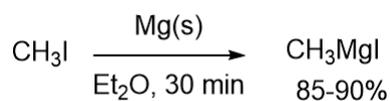
Bilan: Synthèse magnésienne



Le magnésium s'insère dans la liaison C-X. Il s'oxyde. Cette réaction est exothermique. Souvent, le magnésium est recouvert par une couche d'oxyde ce qui rend la réaction difficile à démarrer. Une fois

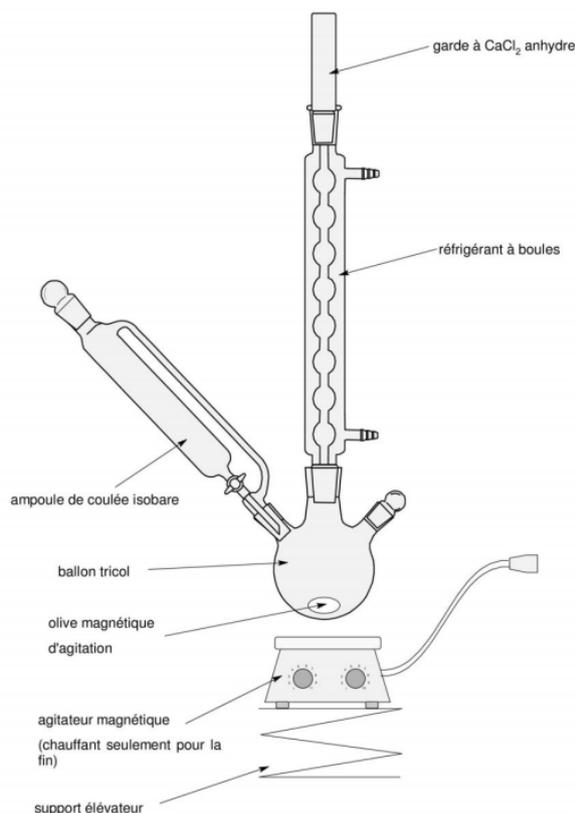
démarrée, la température du milieu augmente et donc la réaction s'accélère. Il faut donc toujours avoir à disposition un bain de glace pour freiner la réaction au besoin.

Exemple



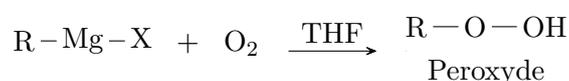
III.2 Aspects expérimentaux

On utilise alors le montage suivant :



Il y peut se dérouler de nombreuses réactions parasites qui justifient des précautions particulières :

- Il faut se placer à l'abri du CO_2 pour éviter de faire réagir le dioxyde de carbone. On place alors quand c'est possible le montage sous atmosphère inerte (N_2).
- Idem pour le dioxygène. On obtiendrait un peroxyde ou un alcool selon la température. On aurait la réaction :



- Verrerie sèche et anhydre pour éviter la réaction acido-basique avec de l'eau.
- Ajout goutte à goutte lent de l'halogénoalcane pour éviter le couplage de Würtz. En effet, cela permet à l'halogénoalcane d'être toujours en forte dilution. C'est également pour cela qu'on ne le verse jamais pur lors de l'addition.
- Lorsque la réaction a du mal à démarrer, on peut la chauffer légèrement ou bien utiliser du diiode afin de réduire la couche d'oxyde sur le magnésium qui empêcherait la réaction.

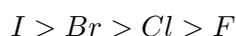
Remarque

En parallèle de ces précautions, on choisit généralement l'éther diéthylique ou le THF comme solvant. En effet, les oxygènes de ces solvants peuvent interagir avec la magnésium et le stabiliser grâce à des liaisons de coordination.

III.3 Chimiosélectivité

Propriété

Dans le cas où il y a plusieurs halogènes différents, c'est le plus nucléophile qui réagit en 1er. On a donc :



Exemple



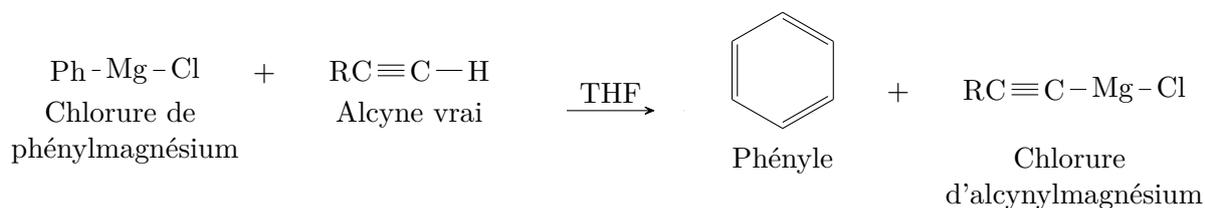
Remarque

La présence d'un halogène supplémentaire entraîne nécessairement le couplage de Wurtz et donc diminue le rendement. C'est donc une situation à éviter si possible.

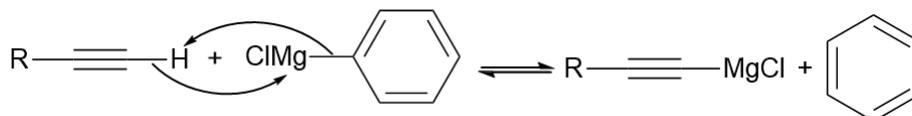
III.4 Synthèse d'un organomagnésien acétylénique

Les organomagnésiens acétyléniques sont plus difficiles à préparer que les autres. On utilise donc une transmétallation :

Bilan: Transmétallation



Mécanisme: Transmétallation



Exemple

