

Préparation aux olympiades internationales de la chimie 2020 : ORGANOMAGNÉSIENS

Lucas HENRY
lucas.henry@normalesup.org

18 janvier 2020

PLAN DU COURS

INTRODUCTION	2
1 PRÉSENTATION DES ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES	2
1.1 Structure et nomenclature	2
1.2 Synthèse	2
1.3 Réactivité	3
1.3.1 Polarité d'une liaison - liaison carbone-métal	3
1.3.2 Application à la réactivité des organomagnésiens	4
2 RÉACTIVITÉ EN TANT QUE BASE DE BRÖNSTED	4
2.1 Réaction avec l'eau	4
2.2 Préparation des RMgX acétyléniques	4
2.3 Dosage	5
3 RÉACTIVITÉ EN TANT QUE NUCLÉOPHILE	5
3.1 Substitutions nucléophiles	5
3.1.1 Sur les dérivés halogénés	5
3.1.2 Sur le diiode	6
3.1.3 Sur les époxydes	6
3.2 Additions nucléophiles	6
3.2.1 Sur les composés carbonylés	6
3.2.2 Sur les dérivés d'acides	7
3.2.3 Sur les nitriles	9
3.2.4 Sur le CO ₂	9
4 RÉACTION D'UN ORGANOMAGNÉSIEN AVEC LE DIOXYGÈNE	10
CONCLUSION	10



INTRODUCTION

Quand on pense à l'année 1912, le premier événement marquant qui nous vient à l'esprit est le naufrage du Titanic. Pourtant, un autre événement a marqué l'année 1912 des chimistes et tout particulièrement celle des chimistes français : Victor GRIGNARD (1871-1935) a été récompensé du prix NOBEL pour ses travaux sur les organomagnésiens, appelés aussi réactifs de GRIGNARD. Ce sont des composés organométalliques dont la structure comporte une liaison carbone-métal, et ils sont notés "R-Mg-X", où X est un halogène. Ils permettent notamment de faire des liaisons carbone-carbone, mais pour comprendre leur réactivité, nous allons étudier leur structure et les propriétés qui en découlent...

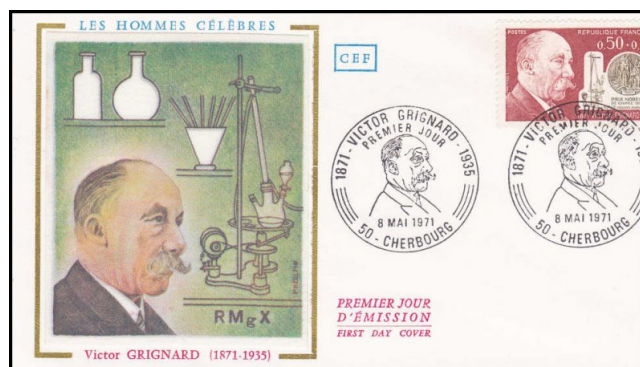
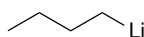


FIGURE 1 – Source : WikiTimbres

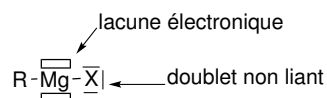
1 PRÉSENTATION DES ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES

1.1 Structure et nomenclature

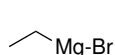
Les organomagnésiens sont des **composés organométalliques**, c'est-à-dire des composés organiques comportant au moins une liaison carbone-métal (C-M), comme les organolithiens (exemple du butyllithium) :



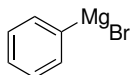
Les organomagnésiens mixtes sont des composés organométalliques comportant une liaison C-Mg et une liaison Mg-X, où X peut être un atome de brome (Br), de chlore (Cl) ou d'iode (I). On les appelle "mixtes" par opposition aux organomagnésiens symétriques dont la structure est de la forme R-Mg-R. Ils sont nommés **halogénures d'alkylmagnésium** et s'écrivent de la manière suivante :



En voici quelques exemples :



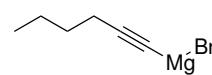
Bromure d'éthylmagnésium



Bromure de phénylmagnésium



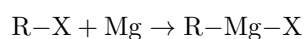
Iodure d'isopropylmagnésium

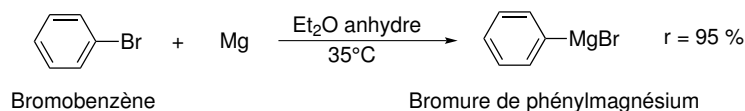


Bromure de hex-1-ynylmagnésium

1.2 Synthèse

Les organomagnésiens sont obtenus par réaction du métal, le magnésium, sur un halogénure d'alkyle dans un solvant inerte et anhydre. Le bilan général est le suivant :



Exemple :**Montage expérimental :**Précautions :

- Éviter toute trace d'eau, qui détruirait l'organomagnésien. Pour ce faire, il faut utiliser une garde au chlorure de calcium qui capte l'humidité de l'air (CaCl_2), des solvants anhydres et sécher toute la verrerie à l'étuve.
- Travailler sous atmosphère inerte pour éviter une réaction avec le dioxygène de l'air (diazote ou argon).
- Ajouter goutte à goutte l'halogénoalcane R-X préalablement dilué dans l'éther pour éviter la réaction de WÜRTZ. Ainsi, le magnésium reste en excès par rapport au R-X.
- La réaction peut être difficile à faire démarrer, il est possible de l'amorcer en ajoutant du diiode ou du dibromoéthane.
- La réaction est exothermique, on voit donc qu'elle commence lors de l'apparition de bulles (le solvant bout à 35°C). Par conséquent, il est inutile de chauffer.

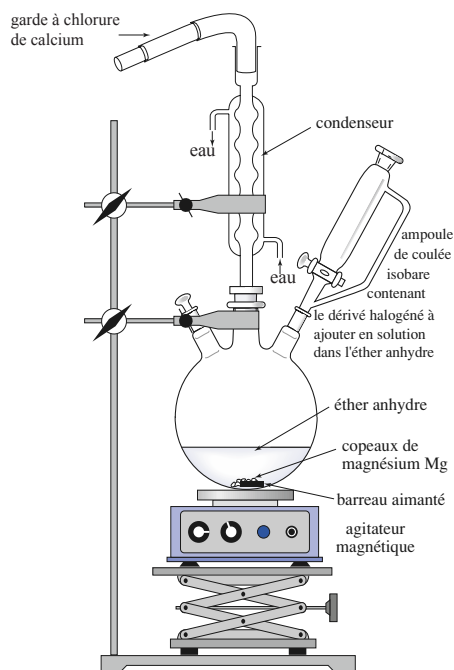
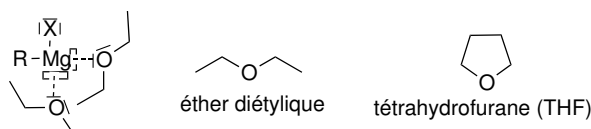


FIGURE 2 – Montage (Source : HPrépa)

Choix du solvant : il ne doit pas présenter de protons acides ni de sites électrophiles, mais doit posséder un caractère de base de Lewis (doublets non liants). On utilise des étheroxydes :



Le doublet non liant de l'éther est partagé avec le magnésien. Si le magnésien est difficile à préparer, il est possible d'utiliser du THF ($T_{\text{éb}} = 60^\circ\text{C}$) qui est une meilleure base de Lewis car les doublets de l'oxygène sont moins encombrés. En raison de sa température d'ébullition plus élevée, il est possible de chauffer le mélange pour améliorer la cinétique.

1.3 Réactivité**1.3.1 Polarité d'une liaison - liaison carbone-métal**

L'électronégativité χ est la capacité d'un atome à attirer le doublet d'une liaison. Considérons une molécule $A-B$ telle que $\chi(A) > \chi(B)$. Alors il y a apparition de charges partielles. On dit que la liaison est **polarisée**.

On note δ le pourcentage ionique, tel que $0 \leq \delta \leq 1$. Si $\delta = 0$, alors la liaison est non polarisée, si $\delta = 1$, la liaison est ionique.

Liaison carbone-métal $C-M$:

Élément	K	Na	Li	Mg	Zn	Cd	Hg
Électronégativité $\chi(M)$	0,8	0,9	1,0	1,2	1,6	1,7	1,9
$\chi(C) - \chi(M)$	1,7	1,6	1,5	1,3	0,9	0,8	0,6
% ionique de la liaison $C-M$	51	47	43	35	18	15	9

L'électronégativité du carbone vaut $\chi(C) = 2,5 > \chi(M)$. La liaison sera donc polarisée, avec une charge partielle positive sur le métal et négative sur le carbone. En outre, pour K et Na, le pourcentage ionique est très élevé, ce sont des composés très réactifs et non utilisables. Pour Zn, Cd et Hg, il est très faible donc ces composés seront peu réactifs et donc peu utilisés. Enfin, pour Li et Mg, on observe un pourcentage ionique δ moyen : ce sont les composés organométalliques les plus utilisés.

1.3.2 Application à la réactivité des organomagnésiens

L'alkyle a un caractère de carbanion R^- . Il y a donc une inversion de polarité (Umpolung) lors du passage de $R-X$ à $R-Mg-X$. La liaison $Mg-X$, également polarisée, n'intervient pas dans la réactivité du composé.



Un organomagnésien aura donc une réactivité en tant que nucléophile et en tant que base de BRÖNSTED (peut capter un proton).

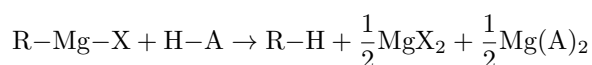
Réactivité comparée : $R-Mg-I > R-Mg-Br > R-Mg-Cl$

2 RÉACTIVITÉ EN TANT QUE BASE DE BRÖNSTED

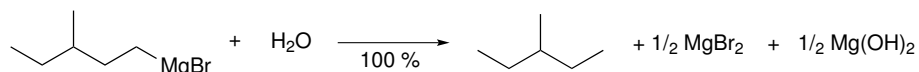
2.1 Réaction avec l'eau

Nous l'avons vu, lors de la synthèse magnésienne il est indispensable de travailler en milieu anhydre car l'eau détruit les organomagnésiens, en raison de leur caractère base de BRÖNSTED. Il se produit une réaction acido-basique entre le magnésien ($pK_a (RH/R^-) \approx 45-50$) et l'eau ($pK_a (H_2O/HO^-) = 14$).

Bilan :



Exemple :



Mécanisme :

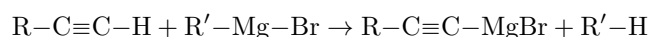
L'intérêt de cette réaction est limité, c'est une réaction parasite à éviter lors des synthèses.

Les organomagnésiens réagissent avec un très grand nombre de composés possédant un proton acide, comme les acides carboxyliques ($pK_a \approx 5$), les alcools ($pK_a \approx 16$) ou encore les alcynes terminaux ($pK_a \approx 25$).

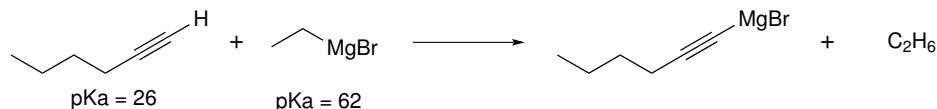
2.2 Préparation des $RMgX$ acétyléniques

On appelle alcyne vrai un alcyne possédant un H terminal. Le pK_a du couple $R-C\equiv C-H/R-C\equiv C^-$ est de 25.

Bilan :



Exemple :



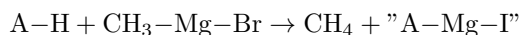
Mécanisme :

On forme un nouvel organomagnésien de façon indirecte, un organomagnésien acétylénique, qui n'aurait pas pu être préparé par voie directe.

Ces propriétés basiques ont également un grand intérêt pour le dosage des magnésiens.

2.3 Dosage

En principe, les organomagnésiens ne sont pas isolables pour un calcul de rendement. Une méthode de choix pour faire un tel calcul est le dosage du magnésien par un acide, par exemple *via* un dosage de ZÉRÉVITINOV :



En mesurant le volume de méthane dégagé, on peut remonter à la quantité initiale de $\text{CH}_3\text{-Mg-Br}$. Une autre méthode consiste à faire réagir le magnésien avec de l'acide chlorhydrique et de doser l'acide en excès.

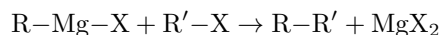
Les propriétés basiques des organomagnésiens peuvent avoir un intérêt, mais bien souvent ce sont des réactions parasites à éviter ; les propriétés les plus intéressantes sont les propriétés nucléophiles.

3 RÉACTIVITÉ EN TANT QUE NUCLÉOPHILE

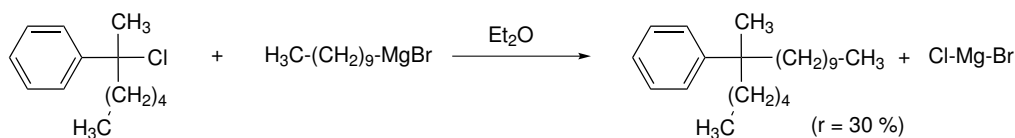
3.1 Substitutions nucléophiles

3.1.1 Sur les dérivés halogénés

Bilan :



Exemple :

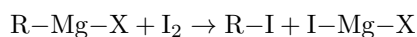


Mécanisme :

Cette réaction est appelée réaction de WÜRTZ ; c'est une réaction parasite lors de la synthèse magnésienne car l'organomagnésien en cours de formation est détruit au fur et à mesure par le réactif. C'est pour cela qu'il est nécessaire de diluer et d'ajouter goutte à goutte le dérivé halogéné.

3.1.2 Sur le diiode

Bilan :



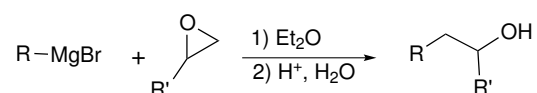
Mécanisme :



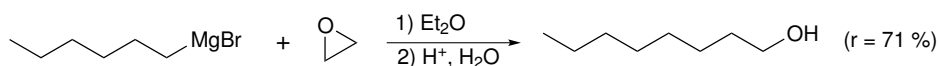
Cette réaction peut être intéressante pour doser les organomagnésiens, que l'on fait réagir avec un excès de diiode. Il suffit de doser le diiode en excès pour en déduire la quantité de magnésien initialement présente.

3.1.3 Sur les époxydes

Bilan :



Exemple :



Mécanisme :



On ouvre l'époxyde en créant une nouvelle liaison C-C. Cette réaction est très intéressante pour former des alcools primaires possédant deux carbones supplémentaires.

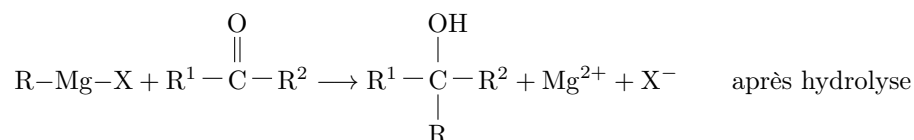
Dans le cas d'un époxyde non symétrique, l'addition se fait sur le carbone le moins encombré afin de minimiser la gêne lors de l'approche du nucléophile.

3.2 Additions nucléophiles

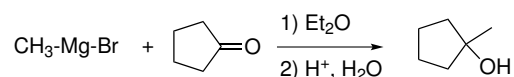
3.2.1 Sur les composés carbonylés

En raison de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène, le carbone du groupement carbonyle est électrophile, ce qui favorise l'addition d'un organomagnésien, nucléophile.

Bilan :



Exemple :



Mécanisme :

En réalité, une étude cinétique de cette réaction d'addition montre que la vitesse s'écrit sous la forme :

$$v = k[\text{RMgX}]^2[\text{R}_2\text{C}=\text{O}]$$

Par conséquent, il est plus juste d'envisager un mécanisme à 6 centres plutôt qu'à 4.

Mécanisme à 6 centres :

Cette réaction n'est pas stéréosélective, l'addition du magnésien peut se faire de manière équiprobable de chaque côté du plan de la liaison C=O.

L'intérêt de cette réaction est de former des liaisons C-C ainsi qu'un alcool, dont la classe est déterminée par le composé carbonyle :

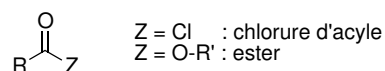
- Alcool primaire avec du méthanal.
- Alcool secondaire avec un aldéhyde.
- Alcool tertiaire avec une cétone.

Pour l'hydrolyse, il est préférable d'utiliser du chlorure d'ammonium NH_4Cl plutôt que de l'acide chlorhydrique ou sulfurique afin d'éviter la déshydratation de l'alcool formé.

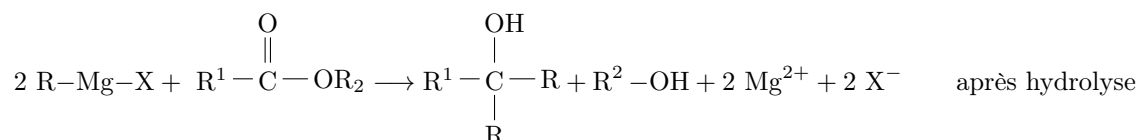
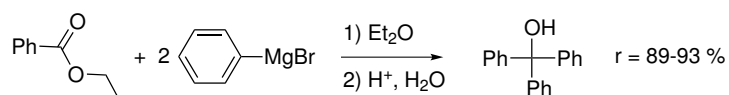
Enfin, les carbonyles possèdent des H en position α qui sont acides ($\text{pK}_a \approx 20$) et qui peuvent donc être captés par l'organomagnésien. Cette réaction parasite est cependant plus lente que l'addition sur le carbonyle.

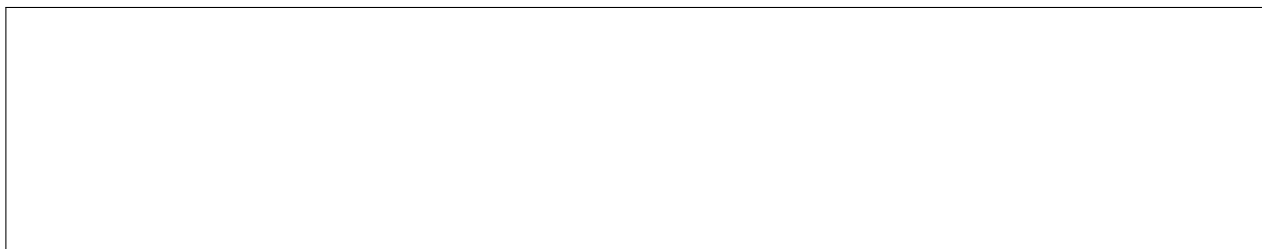
3.2.2 Sur les dérivés d'acides

Cette réaction concerne les chlorures d'acyle et les esters :



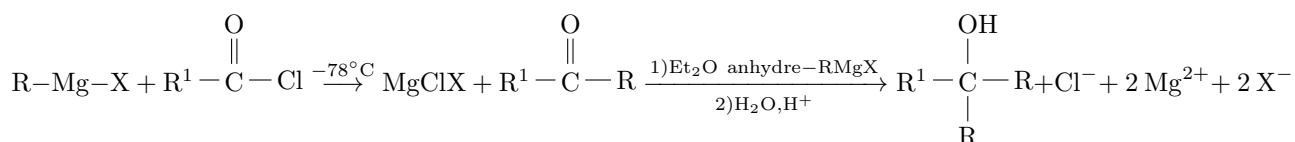
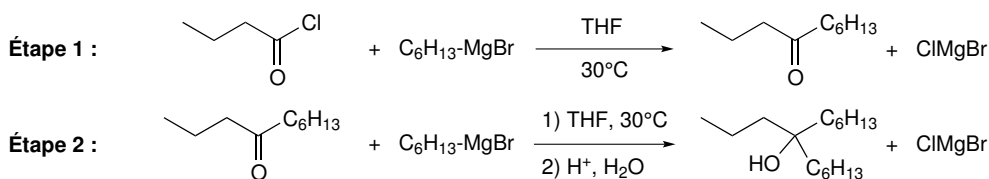
On s'intéresse tout d'abord aux additions sur les **esters** :

Bilan :**Exemple :**

Mécanisme :

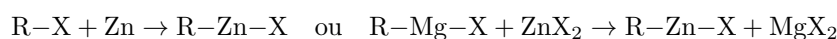
L'addition conduit à un intermédiaire instable, qui conduit spontanément à une cétone. Cette dernière étant plus réactive que l'ester, une autre molécule d'organomagnésien pourra s'additionner pour donner un alcool tertiaire possédant deux substituants identiques.

Avec les **chlorures d'acyle** : contrairement à l'ester, il est possible de s'arrêter à la cétone avec le chlorure d'acyle en travaillant à basse température (-78°C).

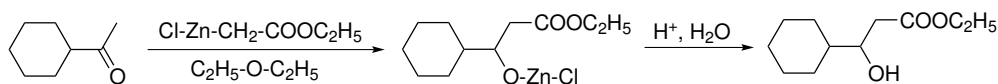
Bilan :**Exemple :**

Mécanisme : identique à celui décrit pour les esters.

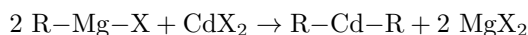
Réactivité des organozinciques et organocadmiens : Moins réactifs que les organomagnésiens, les organozinciques ne réagissent pas avec les esters. Ils sont synthétisés suivant la réaction :



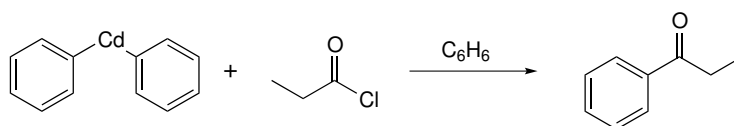
Exemple : réaction de Réformatsky



Moins réactifs que les organomagnésiens, les organocadmiens ne réagissent pas avec les cétones. Ils sont synthétisés selon la réaction :

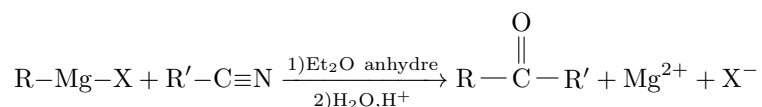


Par conséquent, l'addition d'un organocadmién sur un chlorure d'acyle permet de s'arrêter à la cétone facilement. Exemple :

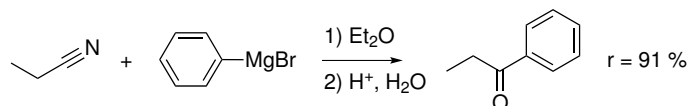


3.2.3 Sur les nitriles

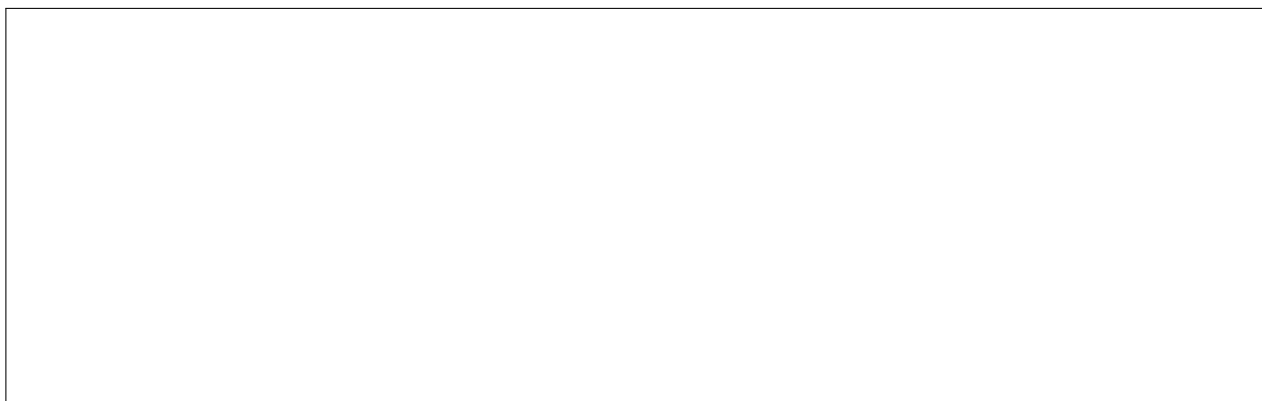
Bilan :



Exemple :



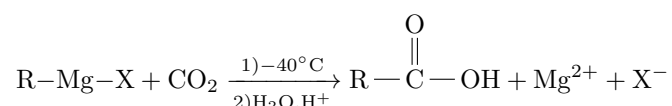
Mécanisme :



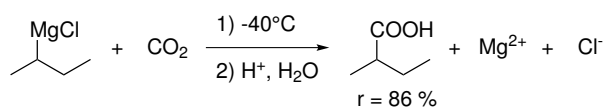
Lors de l'addition de l'organomagnésien sur le nitrile, on forme une imine qui est transformée en cétone lors de l'hydrolyse. Cette dernière ne pourra pas réagir, car tout l'organomagnésien a été hydrolysé. L'intérêt majeur d'une telle réaction est donc l'obtention de cétones.

3.2.4 Sur le CO₂

Bilan :



Exemple :



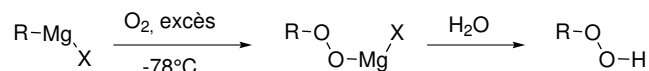
Mécanisme :



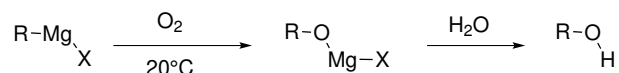
L'intérêt de cette réaction est la formation d'un acide carboxylique avec gain d'un atome de carbone. En pratique, elle est réalisée à basse température avec de la carboglace (dioxyde de carbone sous forme solide). En revanche, c'est une réaction à éviter lors de la synthèse magnésienne ; c'est pour cela que l'on peut travailler avec un flux d'argon ou de diazote. Ce flux de gaz inerte, outre une réaction avec le CO₂, permet d'éviter aussi une réaction avec le dioxygène de l'air...

4 RÉACTION D'UN ORGANOMAGNÉSIEU AVEC LE DIOXYGÈNE

À basse température et en présence de dioxygène en excès, un organomagnésien donne, après hydrolyse, un hydroperoxyde d'alkyle $R-O-O-H$, comportant une liaison simple $O-O$ caractéristique des composés peroxy. Il en est ainsi lorsque l'organomagnésien est versé progressivement dans une solution dans laquelle bulle du dioxygène.



À température ambiante et en présence d'organomagnésien en excès, le dioxygène donne un alcoolate d'halogénuremagnésium dont l'hydrolyse conduit à un alcool.



Ces réactions n'ont pas d'intérêt synthétique. Elles soulignent qu'il faut éviter la présence de dioxygène lors d'une synthèse magnésienne.

CONCLUSION

Ce cours a permis d'avoir un premier aperçu de la réactivité des organométalliques et de leur utilisation en synthèse, en mettant en évidence la création de fonctions alcool, de dérivés carbonylés... Nous avons vu que les organomagnésiens ne sont pas les seuls organométalliques intéressants en synthèse, nous avons vu les exemples des organozinciques et organocadmiques, mais d'autres organométalliques sont utilisés et tout particulièrement les lithiens et les cuprates.

