Chimie organique

Chapitre 5 : Les organomagnésiens : Additions Nucléophiles

Savoir	Savoir faire
Organomagnésien : structure, réactivité	• Structure • Nomenclature • Réactivité basique et nucléophile
Protocole de synthèse d'un organomagnésien	• Représenter et justifier le montage de synthèse
Addition nucléophile sur des C=O	• Ecrire le mécanisme d'addition nucléophile suivie d'une hydrolyse acide

Les réactifs de Grignard, également appelés organomagnésiens mixtes, sont une classe de composés chimiques couramment utilisés en synthèse organique. Ils ont été découverts à la fin du 19ème siècle par le chimiste français Victor Grignard, qui reçut le prix Nobel de chimie 1912 pour cette découverte.

I) Etude et synthèse des organomagnésiens

1) Structure des organomagnésiens mixtes

Les organomagnésiens mixtes, aussi appelés « réactifs de Grignard », ont pour structure commune : R—Mg—X, avec R la chaîne carbonée, Mg l'atome de magnésium, et X un atome halogène.

En terme de nomenclature, il s'agit d'**halogénures d'alkylmagnésium**.

Exemples :

2) <u>Réactivité</u>

Les propriétés particulières des organomagnésiens résultent de la liaison carbone-métal. Les atomes mis en jeu ont les caractéristiques suivantes :

- Numéros atomiques : Z(C) = 6 et Z(Mg) = 12.
- Electronégativités : χ(C)= 2,5 et χ(Mg)= 1,31.

Les organomagnésiens mixtes sont des équivalents de **carbanions**.

Il s'agit donc de **bases fortes (pKa = 40-60)** et **nucléophiles puissants**.

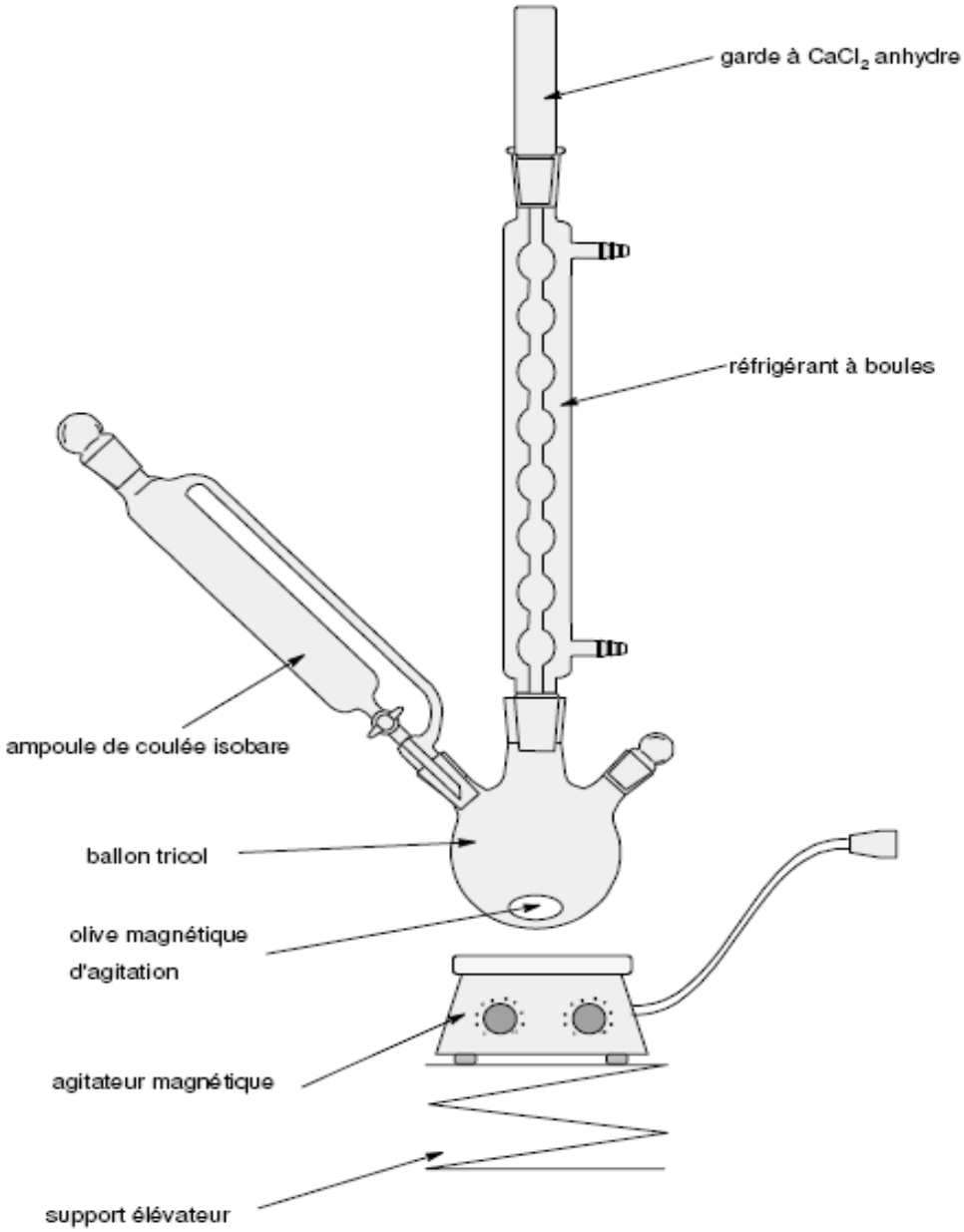
<u>Exemples</u> :

- Réaction avec l'eau

- Réaction avec un alcyne terminal (pKa = 25)

3) Synthèse

Montage :



Réaction en vidéo :

https://youtu.be/7k2fo59bSEs

https://youtu.be/9roMDJzz5bQ

Equation-bilan :

Les réactifs utilisés sont les suivants :

- Magnésium métallique ($Mg_{(s)}$) dans le ballon.
- Dérivé halogéné (RX) dans l'ampoule de coulée isobare.

L'équation-bilan de la réaction est :

Précautions :

On se place sous **conditions anhydres** pendant toute la synthèse : verrerie sèche, garde au chlorure de calcium, solvant organique sec (éther).

Remarque : L'éther diéthylique est utilisé car il permet une stabilisation particulière de l'organomagnésien

On veille un garder un **bain de glace à proximité** en cas d'emballement de la réaction.

Réactions parasites :

Plusieurs réactions peuvent perturber la synthèse de l'organomagnésien. On peut notamment citer :

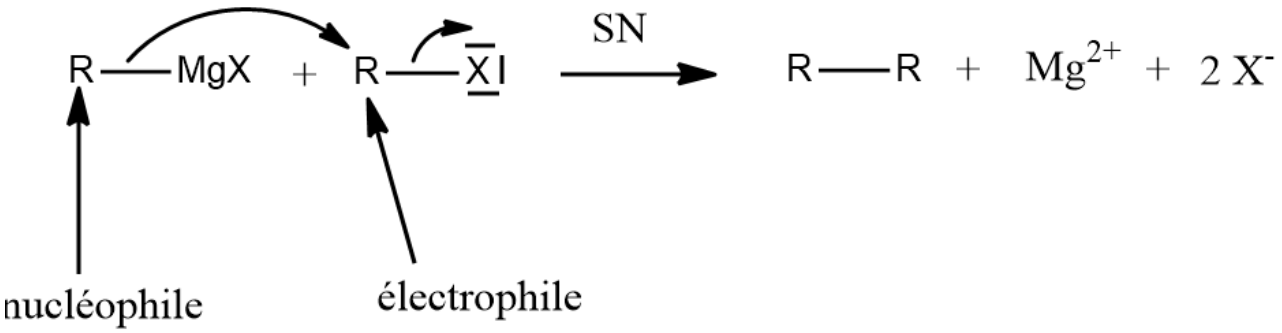
- La **réaction de duplication de Würtz** se déroulant si on ajoute trop rapidement le dérivé halogéné de l'ampoule de coulée dans le ballon :

- Les réactions avec des traces d'**eau** :

II) Nucléophilie des organomagnésiens

1) Synthèse d'alcanes

On utilise la réaction de duplication de Würtz.

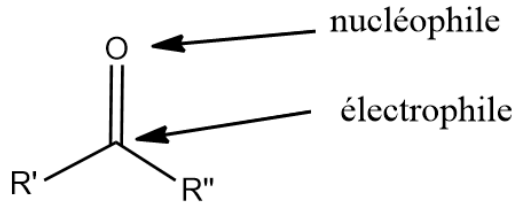


On obtient donc l'alcane R-R.

2) Synthèse d'alcools

Par réaction avec des dérivés carbonylés, on peut obtenir des alcools de différentes classes.

La réactivité d'un dérivé carbonylé est :



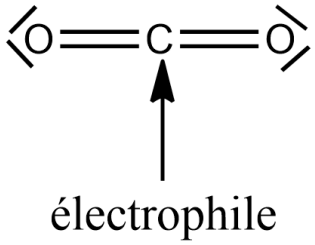
La réaction est donc :

On a a**ddition nucléophile** du carbone électrophile de l'organomagnésien vers le carbone électrophile de la C=O. Il y a ensuite **réaction acido-basique** en ajoutant un acide H^+ (on parle d'hydrolyse acide).

3) <u>Synthèse d'acides carboxyliques</u>

On utilise du $CO_{2(s)}$ à basse température (-78°C) : il s'agit de la carboglace.

La réactivité du CO_2 est :



La réaction est donc :

<u>Remarque</u> : l'éther sert de solvant, il ne réagit pas.

On a **addition nucléophile** du carbone nucléophile de l'organomagnésien vers le carbone électrophile du CO_2. Il y a ensuite **réaction acido-basique** en ajoutant un acide H^+ (on parle d'hydrolyse acide).