

ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES

Table des matières

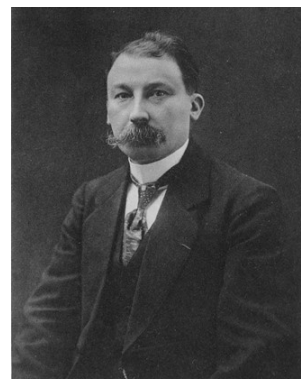
Introduction	1
1 Présentation générale des organomagnésiens mixtes	1
1.1 Structure et propriétés	1
1.2 Synthèse magnésienne	2
2 Création de liaisons C-C : les organomagnésiens comme nucléophiles	3
2.1 Substitutions nucléophiles	3
2.1.1 Sur des dérivés halogénés : formation d'un alcane	3
2.1.2 Sur un époxyde : formation d'un alcool	4
2.2 Additions nucléophiles	5
2.2.1 Sur une fonction carbonyle : formation d'un alcool	5
2.2.2 Sur un dérivé d'acide : formation d'un alcool	6
2.2.3 Sur le dioxyde de carbone : formation d'un acide carboxylique	7
2.2.4 Sur un nitrile : formation d'une cétone	8
Conclusion	9

Références :

Fosset, J'intègre Tout en un, Chimie PCSI
Durupthy, Hprépa, Chimie II PCSI
Rabasso, Chimie organique - Généralités
Grécias, Compétences prépa, Chimie PCSI

Introduction

Dans le travail du chimiste organicien, deux aspects sont à prendre en compte : la construction du squelette carboné et l'aménagement fonctionnel. Le premier aspect concerne la formation de liaison carbone-carbone et la formation de cycle. Formellement, comme ils ont la même électronégativité, il semble compliqué de coupler deux carbones entre eux. Pourtant, Victor Grignard réussit à détourner ce problème grâce à des composés appelés organomagnésiens ou réactifs de Grignard (notés RMgX). Il reçut le prix Nobel en 1912 pour ses composés qui ont révolutionné les méthodes de construction du squelette carboné en chimie organique.

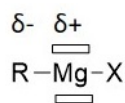


Victor Grignard (Prix Nobel 1912)

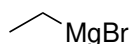
1 Présentation générale des organomagnésiens mixtes

1.1 Structure et propriétés

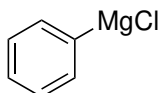
Les **organométalliques** sont composés d'une partie organique (R) liée de manière covalente avec un métal (Li, Cu, Zn, Mg...), lui même lié à un halogène (X, en général Cl, Br ou I). Les organomagnésiens sont le cas particulier où le métal est un magnésium (Mg) dont la structure est donnée ci-dessous :



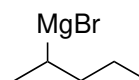
Exemples et nomenclature :



bromure d'éthylmagnésium



chlorure de phénylmagnésium



bromure de 2-(3-méthyl)butylmagnésium

L'électronégativité du magnésium et du carbone sont respectivement de 1,31 et 2,55. La **liaison R-Mg des organomagnésiens est donc polarisée** (à 35 % ionique). La polarité de la liaison C-Mg et le **caractère nucléophile (δ^-) du carbone** rendent les organomagnésiens particulièrement intéressants pour la formation de liaison C-C. En effet, en général, dans les fonctions chimiques usuelles (alcools, carbonyles, amines...), le carbone est lié à un atome plus électronégatif (O,N,X) : il est donc électrophile (δ^+). Ainsi, il y a une **inversion de polarité** lors du passage de R-X à R-Mg-X, ce qui rend possible les réactions entre les organomagnésiens (nucléophiles) et d'autres fonctions chimiques comme les carbonyles (carbone électrophile).

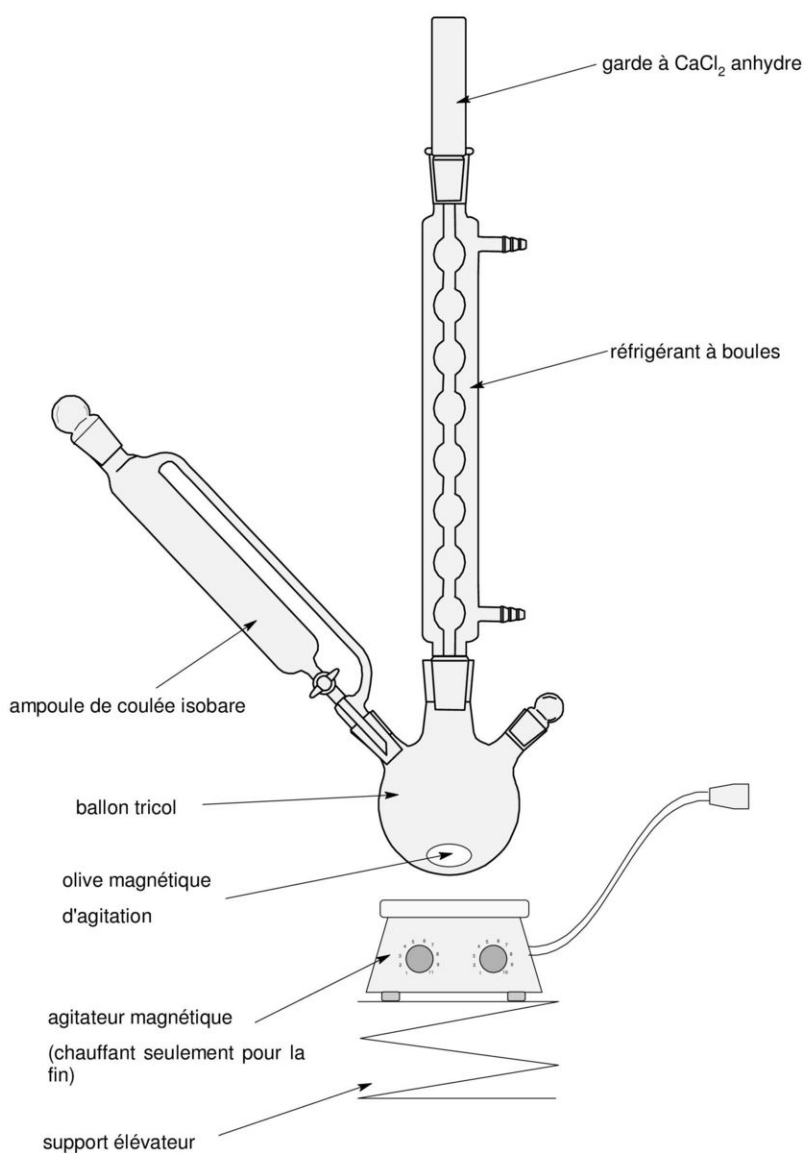
D'autre part, le magnésium d'un organomagnésien ne respecte pas la règle de l'octet et possède donc deux lacunes. Il est donc capable d'accepter des doublets électroniques libres : c'est un **acide de Lewis**. A l'opposé, une espèce capable de céder des doublets électroniques libres est appelée base de Lewis.

Pour finir, les organomagnésiens sont des **bases (de Brönsted) fortes** : le pKa du couple R-H/R⁻,⁺MgX est en général supérieur à 40, ce qui rend leur réactivité vis à vis d'espèces protiques très importante. Par exemple la réaction acido-basique entre un organomagnésien et l'eau (en milieu acide) est totale :

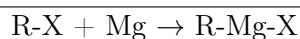


Ces trois propriétés (nucléophile, acide de Lewis et base de Brönsted) seront étudiées dans la suite de ce cours et sont très importantes notamment pour maîtriser la synthèse et la réactivité d'un organomagnésien.

1.2 Synthèse magnésienne

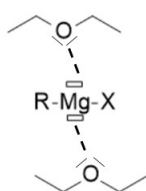


Les organomagnésiens sont préparés à partir de l'halogénoalcane et de magnésium selon l'équation bilan suivante :



Pour réaliser la synthèse d'un organomagnésien, le montage de chauffage à reflux ci-dessus doit être mis en place en apportant une attention toute particulière aux points suivants :

- Attention à la présence d'eau : la verrerie doit donc être **sèche**, le solvant doit être **anhydre** et il faut ajouter une **garde à CaCl_2** au dessus du réfrigérant pour protéger de l'humidité de l'air. En effet, la réaction acido-basique avec l'eau (détaillée dans le paragraphe précédent) détruirait l'organomagnésien formé.
- Le solvant : doit être **aprotique** pour éviter les réactions acido-basiques avec l'organomagnésien formé; et une **base de Lewis** pour stabiliser l'organomagnésien (acide de Lewis). En général, le solvant utilisé est de l'éther anhydre.



- l'halogénoalcane doit être ajouté goutte à goutte pour éviter la destruction de l'organomagnésien formé par **couplage de Würtz** (réaction détaillée dans le paragraphe suivant).
- la réaction est **exothermique** (et peut être violente) : aucun chauffage n'est nécessaire et il faut préparer un bain de glace.

Pour améliorer le début de la réaction, le magnésium introduit peut être broyé et/ou décaper par réaction du diiode (élimination de la couche d'oxyde à sa surface). La réaction peut également être légèrement chauffée (avec la paume de la main). Lorsque la réaction a démarré, la solution devient trouble : l'organomagnésien formé réagit avec les traces d'eau du milieu pour former un hydroxyde ou oxyde de magnésium (blanc).

Les précautions à prendre lors d'une synthèse magnésienne illustre bien la grande réactivité de ces composés, que ce soit en tant que base, ou lors de substitutions ou additions nucléophiles.

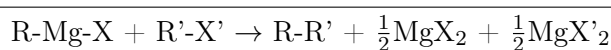
2 Création de liaisons C-C : les organomagnésiens comme nucléophiles

2.1 Substitutions nucléophiles

2.1.1 Sur des dérivés halogénés : formation d'un alcane

La réaction entre un organomagnésien RMgX et un halogénoalcane $\text{R}'\text{X}'$ conduit à la **formation d'une liaison carbone-carbone** entre R et R'.

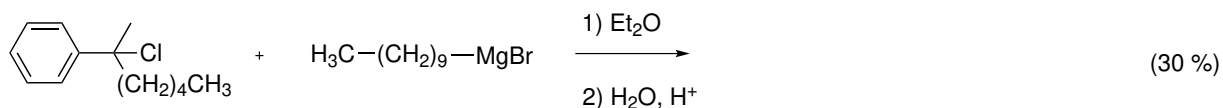
Bilan de la réaction :



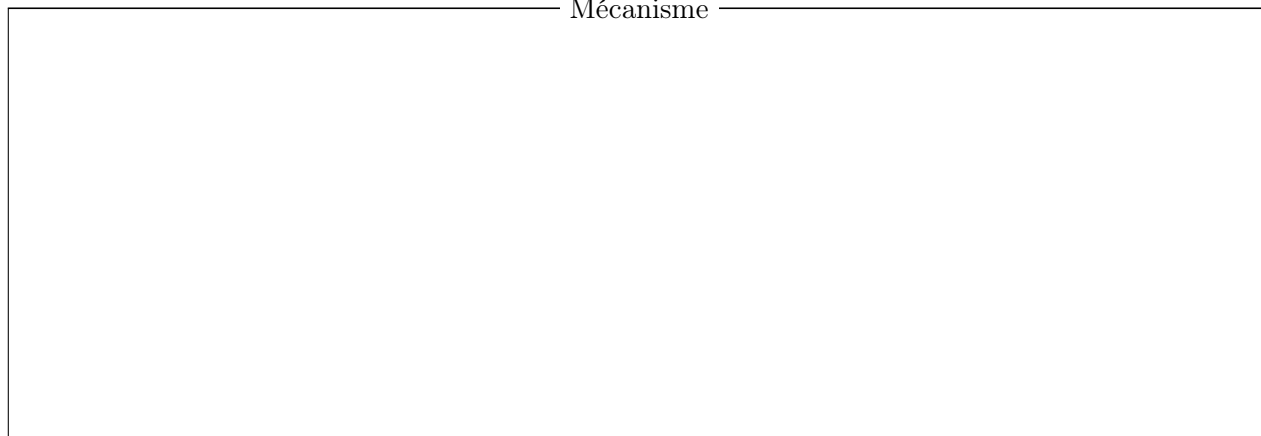
Cette réaction est appelée **couplage de Würtz** entre le carbone (de R) nucléophile et le carbone électrophile (de R'). Cette réaction est un avantage majeur pour l'allongement de la chaîne carbonée

mais peut être une réaction parasite si l'halogénoalcane n'est pas ajouté goutte à goutte lors de la synthèse magnésienne.

Exemple :



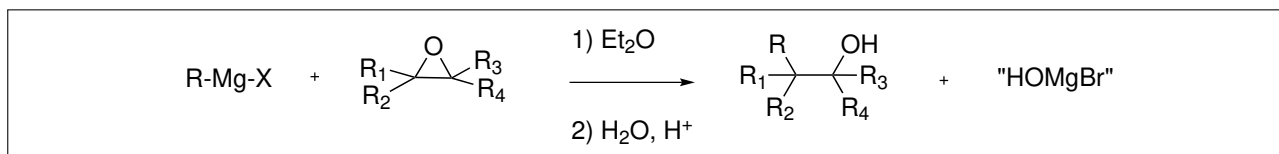
Mécanisme



2.1.2 Sur un époxyde : formation d'un alcool

Un époxyde est un cycle de trois atomes (deux carbones et un oxygène). Le carbone électrophile de l'époxyde peut réagir avec le carbone nucléophile de l'organomagnésien. Cette substitution nucléophile mène à un **alcool avec ajout de deux carbones sur la chaîne carbonée**.

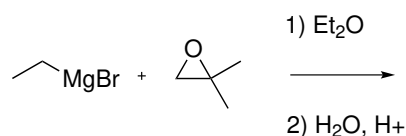
Bilan de la réaction :



L'espèce HOMgBr dépend du pH de la solution : en milieu acide, les ions Mg^{2+} et X^- ont été mis en évidence tandis qu'en milieu basique l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ peut précipiter.

Cette réaction est **régiosélective** : la substitution nucléophile s'opère sur le carbone électrophile de l'époxyde le moins encombré.

Exemple :



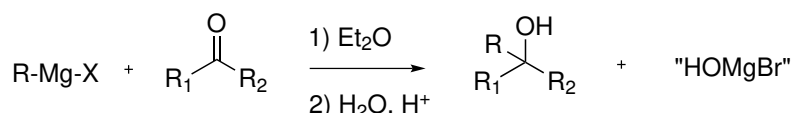
2.2 Additions nucléophiles

2.2.1 Sur une fonction carbonyle : formation d'un alcool



La liaison double entre un carbone et un oxygène est polarisée, comme l'illustre la forme mésomère ci-dessus. Le carbone du groupement carbonyle est donc électrophile et susceptible de réagir avec un organomagnésien.

Bilan de la réaction :

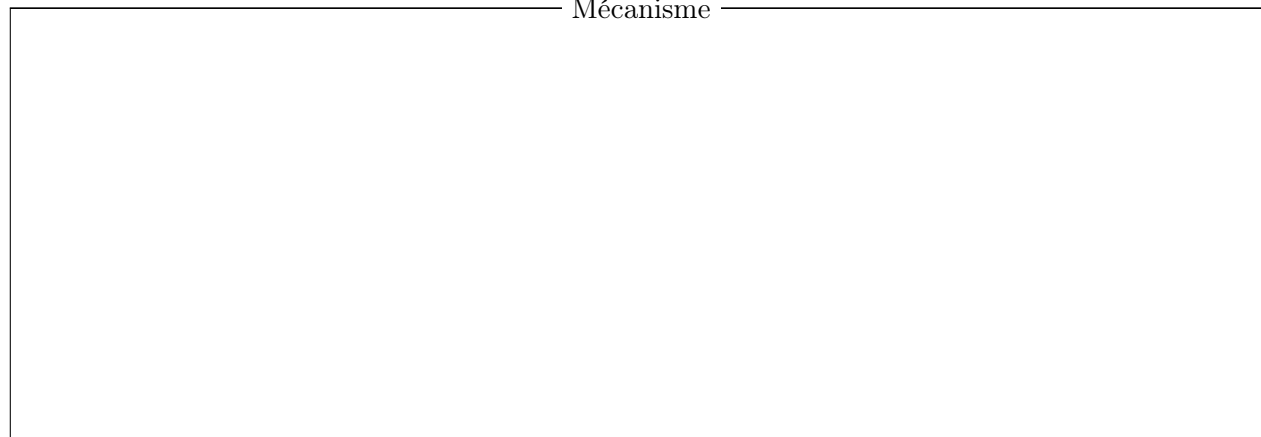


La fonction carbonyle est plane, l'attaque de l'organomagnésien est donc équiprobable sur une face ou l'autre du carbonyle : cette réaction n'est donc **pas stéréosélective**.

L'analyse du **spectre infrarouge** du réactif (bande de vibration d'élongation de la liaison C=O à 1715 cm^{-1}) et du produit (bande de vibration d'élongation de la liaison O-H à 3600 cm^{-1}) permet de témoigner de la réaction ci-dessus.

Exemple :



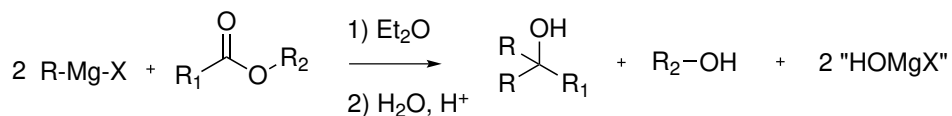


En réalité, de nombreux faits expérimentaux témoignent d'un mécanisme moins simple, à 6 centres, faisant intervenir dans un premier temps une activation de la fonction carbonyle (base de Lewis) par l'organomagnésien (acide de Lewis).

2.2.2 Sur un dérivé d'acide : formation d'un alcool

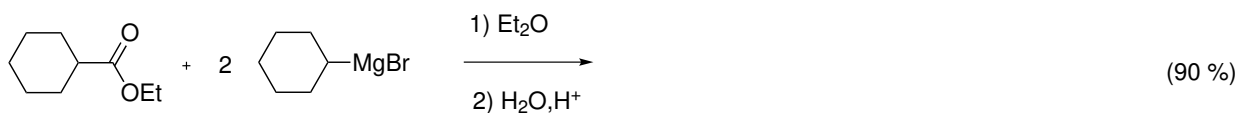
L'analyse électronique d'un dérivé d'acide (chlorure d'acyle, ester etc...) est la même que pour un carbonyle : le carbone est électrophile. L'action d'un organomagnésien sur un dérivé d'acide mène également à un **alcool**.

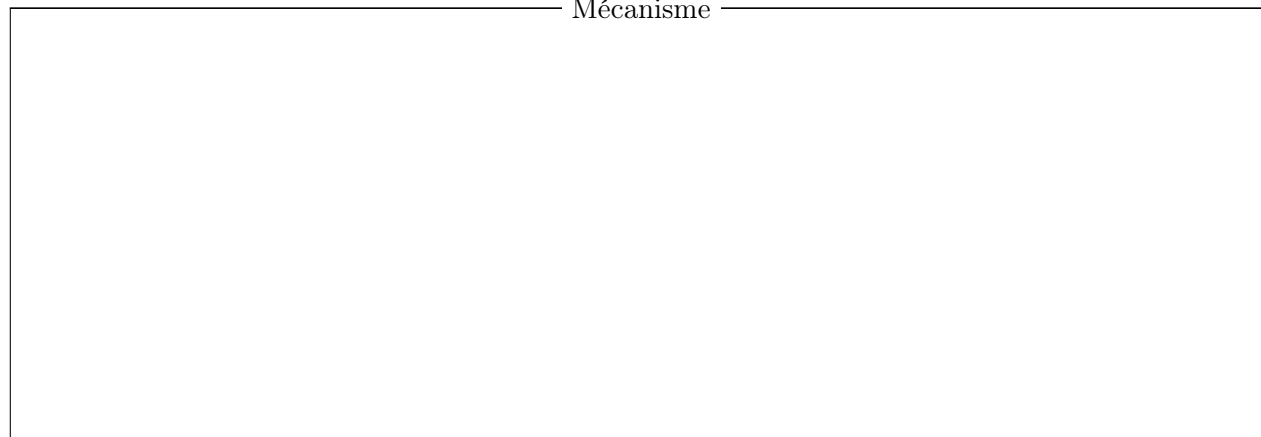
Bilan de la réaction :



Deux équivalents d'organomagnésien sont nécessaires car lors d'une première étape, le dérivé d'acide réagit avec l'organomagnésien pour former une cétone qui elle-même peut réagir dans une seconde étape avec un autre organomagnésien pour former l'alcool.

Exemple :

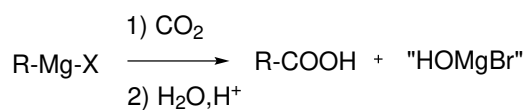




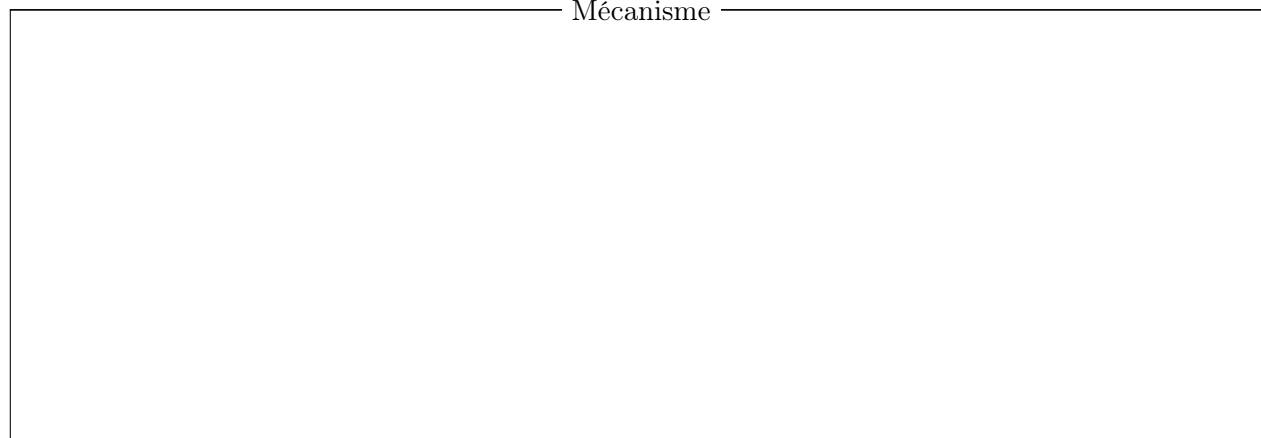
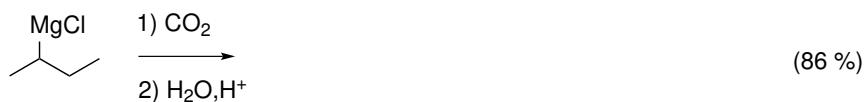
2.2.3 Sur le dioxyde de carbone : formation d'un acide carboxylique

La réaction entre un organomagnésien et un excès de dioxyde de carbone est une carboxylation c'est à dire qu'il y a **formation d'un acide carboxylique**. En pratique, le CO_2 est utilisé sous forme de carboglace (solide à -78°C). Si l'organomagnésien est en excès, la réaction peut mener à un alcool tertiaire.

Bilan de la réaction :



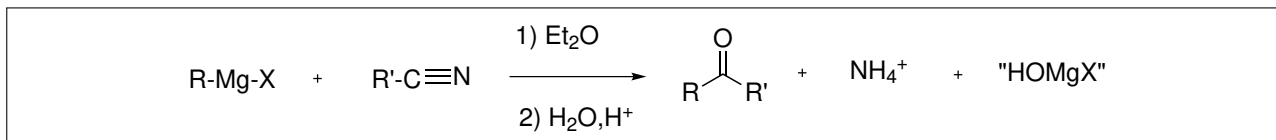
Exemple :



2.2.4 Sur un nitrile : formation d'une cétone

La liaison $C\equiv N$ est polarisée; comme le groupement carbonyle, le carbone du groupement nitrile est donc électrophile et susceptible d'être attaqué par un nucléophile tel qu'un organomagnésien.

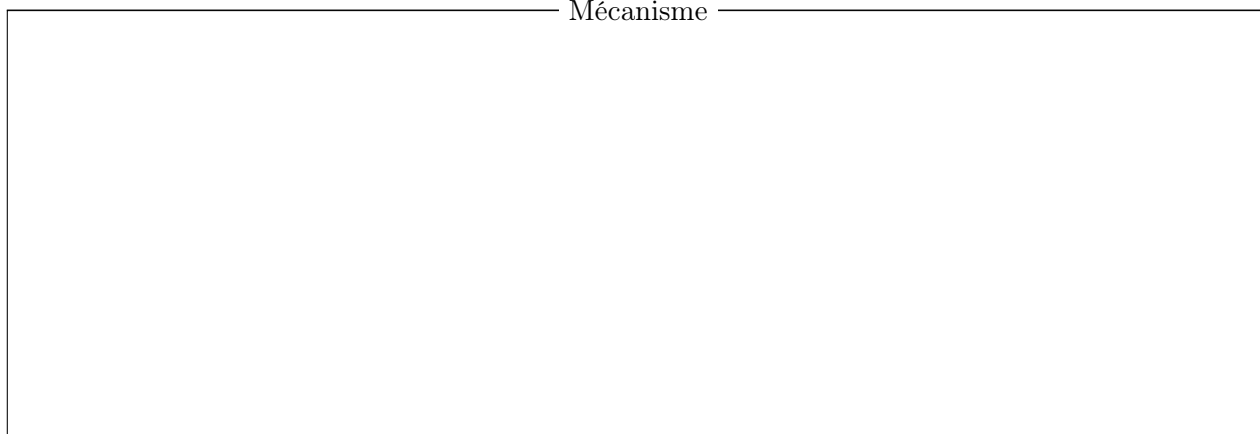
Bilan de la réaction :



Exemple :

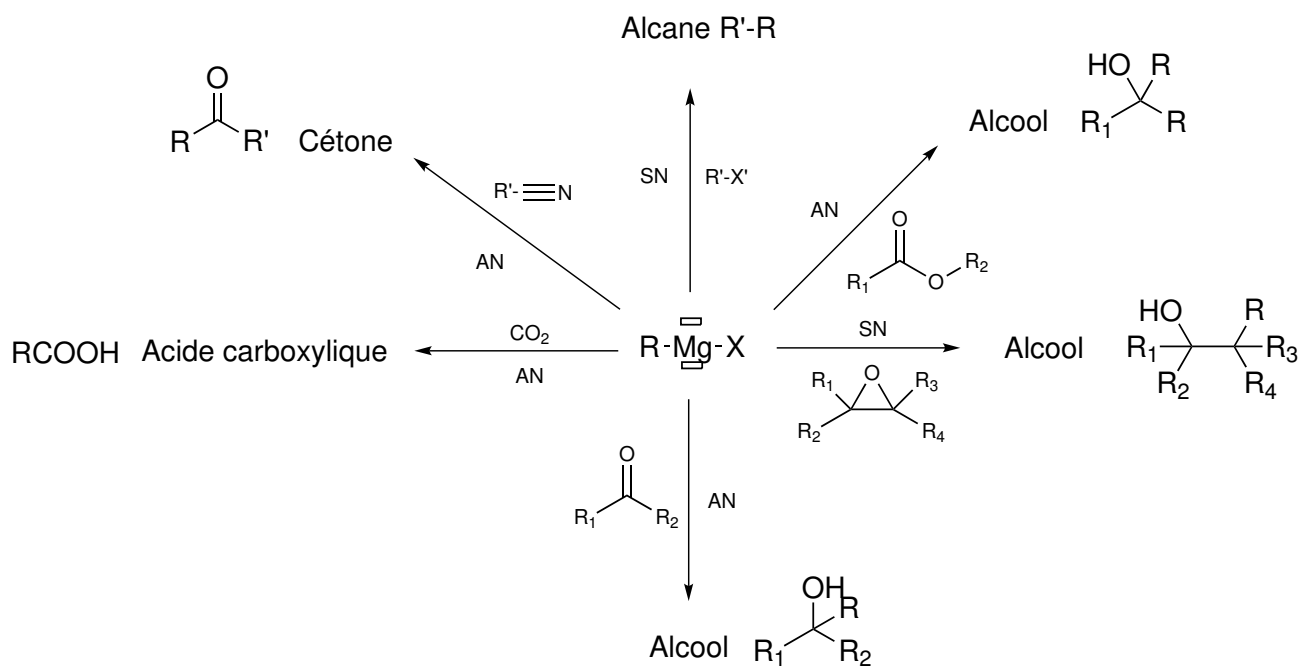


Mécanisme



Conclusion

Les organomagnésiens sont des espèces **très réactives** : ce sont des **bases de Brønsted et de bons nucléophiles** qui peuvent réagir avec de nombreuses fonctions chimiques lors d'additions ou substitutions nucléophiles. L'avantage majeur des organomagnésiens est la formation d'une liaison C-C pour la **construction du squelette carboné**. Les différentes réactions possibles avec ces composés permettent également d'**aménager** le squelette carboné en formant des alcools, acides carboxyliques ou cétones.

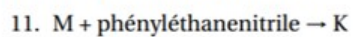
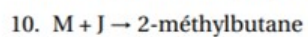
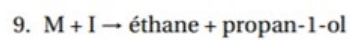
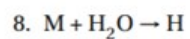
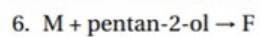
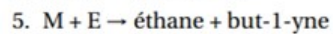
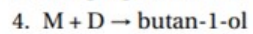
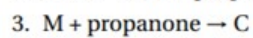
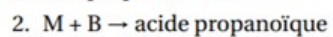
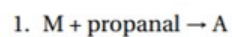


TD - ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES

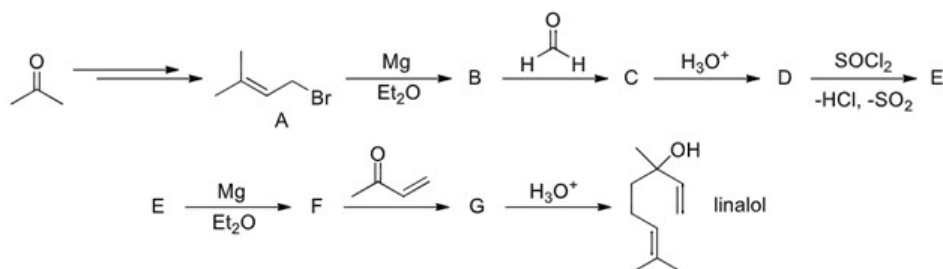
QCM - Connaissance du cours

1. Le carbone lié au magnésien dans un organomagnésien est :
nucléophile électrophile
2. Le carbone d'un carbonyle est :
nucléophile électrophile
3. Un bon solvant pour la synthèse magnésienne peut être :
THF anhydre H₂O EtOH anhydre éther anhydre
4. Un organomagnésien est un ... de Brönsted :
acide base
5. Un organomagnésien est un ... de Lewis :
acide base
6. La réaction d'un organomagnésien sur l'eau forme un :
alcool acide carboxylique cétone alcane
7. La réaction d'un organomagnésien sur un époxyde forme, après hydrolyse, un :
alcool acide carboxylique cétone alcane
8. La réaction d'un organomagnésien sur le CO₂ forme, après hydrolyse, un :
alcool acide carboxylique cétone alcane
9. La réaction d'un organomagnésien sur un nitrile forme, après hydrolyse, un :
alcool acide carboxylique cétone alcane
10. La réaction d'un organomagnésien sur un carbonyle forme, après hydrolyse, un :
alcool acide carboxylique cétone alcane
11. La réaction d'un organomagnésien sur un halogénoalcane forme un :
alcool acide carboxylique cétone alcane

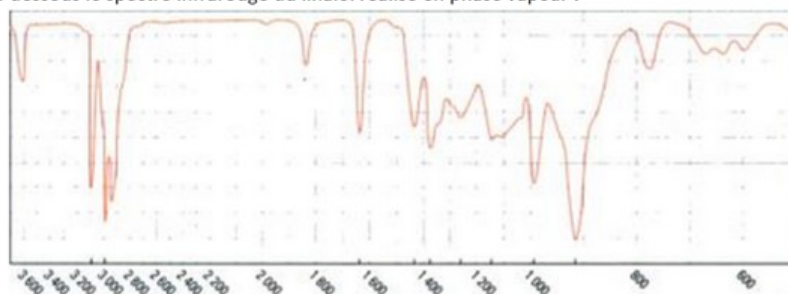
Compléter les réactions suivantes à partir de l'action du bromure d'éthylmagnésium, noté M, le second correspondant dans tous les cas au résultat après hydrolyse (seuls les produits organiques sont indiqués).



Le linalol est un composé utilisé en parfumerie en remplacement de l'huile essentielle de lavande en raison de son odeur voisine. On propose d'étudier ici une synthèse possible de cette molécule, selon la séquence réactionnelle suivante :



1. Donner la formule topologique des produits B à G. Dans l'étape D → E, on a utilisé comme réactif l'agent chlorurant chlorure de thionyle SOCl₂, permettant de transformer un alcool en dérivé chloré.
2. Quel est le rôle joué par l'éther diéthylique lors des étapes A → B et E → F ?
3. La verrerie employée doit être sèche ainsi que les réactifs et les solvants. Pour quelle raison ?
4. Quel(s) sous-produit(s) est-il possible d'observer lors de la formation d'un organomagnésien mixte ? Est-il possible de limiter la formation de ces sous-produits ?
5. Ecrire le mécanisme de l'étape F → G. Cette étape est-elle stéréosélective ? stéréospécifique ? Le produit obtenu est-il optiquement actif ? Préciser.
6. On donne ci-dessous le spectre infrarouge du linalol réalisé en phase vapeur :



Interpréter ce spectre, et indiquer les changements qui seraient observés en phase liquide (table au dos).

7. Les organomagnésiens mixtes peuvent s'additionner sur la buténone en position 4. Au moyen de formules mésomères, justifier le caractère électrophile de l'atome de carbone 4 de la buténone.

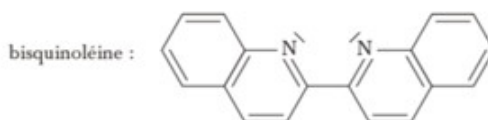


8. Écrire le produit qui serait obtenu à la place du linalol si l'addition avait eu lieu sur le carbone 4, et donner le mécanisme de sa formation.

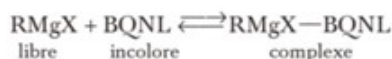
On réalise, au moyen d'un montage approprié avec un protocole adéquat, la synthèse d'un organomagnésien en mettant en présence 4 g de magnésium en tournures avec 17,0 cm³ de 1-bromobutane dans 100 cm³ de tétrahydrofurane (THF).

Dosage de l'organomagnésien et calcul du rendement :

La bisquinoléine, notée BQNL, forme un complexe rouge foncé avec les molécules d'organomagnésien.



Formation du complexe :



D'autre part, les alcools réagissent sur les organomagnésiens suivant la réaction :



On introduit dans un erlenmeyer $V_1 = 10,00 \text{ cm}^3$ de solution magnésienne extraite du ballon réactionnel et quelques cm³ de BQNL en solution dans le THF. Le titrant dans la burette est du butan-2-ol en solution dans un solvant organique inerte (toluène), à la concentration $c_2 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La disparition de la couleur rouge dans l'erlenmeyer intervient pour un volume de titrant versé égal à $V_2 = 9,5 \text{ cm}^3$.

1. Dire pourquoi la bisquinoléine peut former un complexe avec l'organomagnésien.
2. Écrire la réaction de l'organomagnésien libre sur le butan-2-ol en précisant les mouvements de doublets électroniques. En déduire la concentration en organomagnésien dans le mélange réactionnel.
3. Calculer la quantité de magnésium et de 1-bromobutane introduits initialement dans le milieu réactionnel et en déduire le réactif limitant la réaction de synthèse magnésienne. Définir et calculer alors le rendement de cette réaction.

Exploitation de la synthèse :

On introduit lentement dans la solution magnésienne une solution d'anhydride acétique dans le THF, cela en proportion équimolaire, puis on réalise une hydrolyse acide du milieu. On obtient deux composés A et B.

4. Qualifier la réaction de l'organomagnésien sur l'anhydride acétique. Écrire le mécanisme réactionnel conduisant à A et B.

Données :

Dans les conditions de l'expérience, le 1-bromobutane est un liquide de densité 1,27.

Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H = 1,0 ; C = 12,0 ; Br = 80,0 ; Mg = 24,3.