Chapitre XIII : *Organomagnésiens ou réactifs de Grignard*

Plan :

****

I- PREPARATION DES ORGANOMAGNESIENS 4

1- Réactifs 4

a- Halogénoalcanes et magnésium 4

b Différence de réactivité entre les halogénoalcanes 4

2- Précautions expérimentales 4

a- Milieu anhydre 4

b- Atmosphère contrôlée 5

c- Addition de RX sur excès de Mg 5

3- Le solvant : polaire et aprotique, basique au sens de Lewis 6

a- Exemples : éther-oxydes 6

b- Solvants anhydres 6

4- Montage expérimental pour la préparation de l'organomagnésien 7

a- Balayage de diazote ou d'argon 7

b- Réfrigérant à eau 7

c- Ampoule de coulée isobare 7

d- Agitation mécanique 8

e- Montage expérimental 8

5- Démarrage de la réaction de formation de l'organomagnésien 9

a- Ajout de diiode, de dibrométhane ou chauffage 9

b- Interprétation du rôle du diiode et de dibrométhane 9

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

Chapitre XIII : *Organomagnésiens ou réactifs de Grignard*

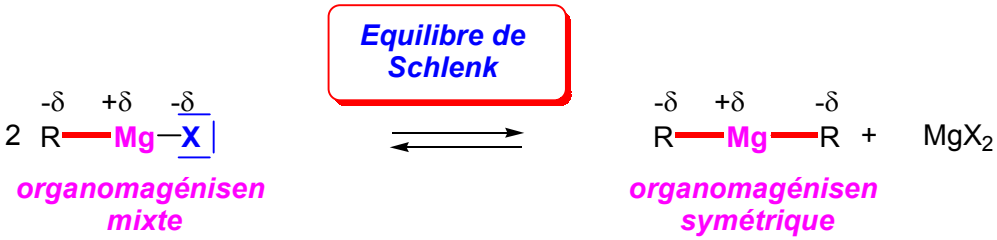
Introduction :

Les ***organomagnésiens ou réactifs de Grignard*** ont été découverts par ***Victor Grignard*** (***Prix Nobel 1912 avec Paul Sabatier***) au début du XX^{ième} siècle à Lyon.

Les ***organomagnésiens*** sont des composés organiques présentant une liaison carbone-magnésium :

- lorsque le magnésium est également lié à un atome d'halogène X (chlore, brome ou iode), il s'agit d'***organomagnésiens mixtes***, notés R-MgX ;
- lorsque le magnésium est lié à deux mêmes groupes alkyles identiques, il s'agit d'***organomagnésiens symétriques***, notés R-Mg-R.

Il existe un équilibre entre les ***organomagnésiens mixtes*** et ***symétriques***, dit ***équilibre de Schlenk***. Cet équilibre dépend de la ***température*** et du ***solvant*** utilisé pour la préparation des organomagnésiens :



La réactivité des ***organomagnésiens mixtes*** et ***symétriques*** étant la même, on écrira donc, afin de simplifier, l'organomagnésien sous sa forme ***mixte***, R-MgX.

Les ***organomagnésiens*** sont des réactifs particulièrement importants en chimie organique. En effet, ce sont potentiellement :

- des ***nucléophiles carbonés***, équivalents en synthèse de ***carbanions***, intermédiaire de réaction où un carbone porte un doublet non-liant et une charge négative. Ils permettent de former essentiellement des liaisons C-C ;
- il s'agit également de composés pouvant être utilisés en chimie organique en tant que ***bases fortes*** : il s'agit de bases au sens de ***Brönsted*** parmi les plus fortes, soit de pKa très élevé :



Organomagnésien : équivalent synthétique de carbanion

Les ***organomagnésiens*** ont été le point de départ de l'essor de la ***chimie organométallique*** (composés organiques à liaison C-métal). Le simple fait de changer de ***métal***, confère à l'organométallique des propriétés chimiques complètement différentes en raison de la différence d'électronégativité du métal et du caractère plus ou moins marqué du caractère ionique de la liaison C-métal.

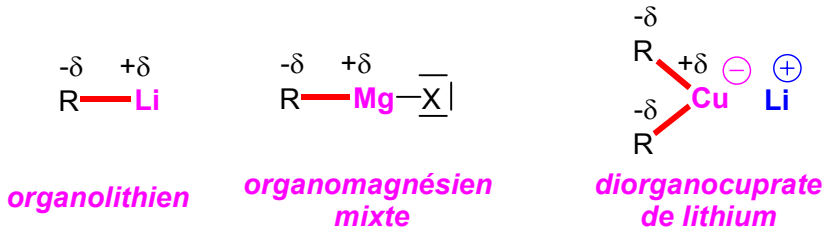
La ***chimie organométallique*** est donc riche d'un ensemble varié de réactions et une ***chimiosélectivité*** (transformation sélective de fonction organique) intéressante.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

En classe de Spéciale PC, est étudiée la réactivité particulière des ***organomagnésiens*** vis-à-vis notamment des esters, des époxydes et des α,β-énones ainsi que la réactivité d'autres organométalliques tels que :

- des ***organolithiens***, R-Li : beaucoup plus nucléophiles et basiques que les organomagnésiens,
- et des ***di-organocuprates de lithium***, R_2CuLi : moins nucléophiles et moins basiques que les organomagnésiens :



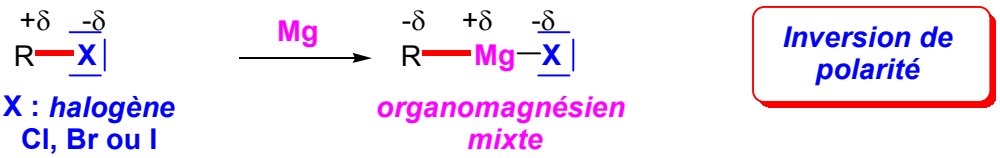
Exemples d'organométalliques

Les ***organomagnésiens*** sont des ***intermédiaires de synthèse***, en général, non isolés du milieu réactionnel où ils sont formés. On les fait donc réagir, une fois formés, ***in situ*** (c'est-à-dire dans le milieu réactionnel où ils ont été formés). Ils sont préparés essentiellement à partir d'***halogénoalcanes*** R-X, l'atome d'halogène pouvant être l'atome de chlore, de brome ou d'iode et de ***magnésium métallique***. Ils réagissent ensuite ***in situ*** soit avec des ***électrophiles***, soit avec des ***composés à H acides***. En fin de réaction, il y a addition d'eau. C'est l'étape d'***hydrolyse***.

Cette ***hydrolyse*** s'effectue en ***milieu acide*** afin d'éliminer les sels de magnésium sous forme ionique, soit Mg^{2+} et X^- en solution aqueuse (l'eau solvatant très bien les ions). Les produits organiques se retrouvent en ***phase organique***. Il y a ensuite nécessité les étapes suivantes :

- ***extraction*** de la phase aqueuse,
- ***lavage*** des phases organiques regroupées avec de l'eau et de la saumure (solution aqueuse saturée en chlorure de sodium),
- ***séchage*** des phases organiques regroupées sur sulfate de magnésium ou sodium anhydre,
- ***évaporation*** du solvant à l'***évaporateur rotatif***
- et enfin ***purification*** par :
  - ***recristallisation*** si obtention de cristaux,
  - ***distillation fractionnée*** en fonction des différences de température d'ébullition
  - ou ***chromatographie sur colonne***..

Leur ***réactivité*** est due à la ***différence d'électronégativité*** entre le carbone et le magnésium. En effet, le carbone est ***plus électronégatif*** que le magnésium (métal de la famille des alcalino-terreux), il devient le site ***nucléophile*** ou ***basique*** de l'organomagnésien. On a donc une ***inversion de polarité*** ou ***Umpolung***. En effet, l'halogénoalcane R-X ayant servi à la formation de l'organomagnésien est électrophile par le carbone, l'organomagnésien est au contraire un ***nucléophile carboné*** ou une ***base*** par ce même atome :



Inversion de polarité ou Umpolung

En résumé, l'importance des organomagnésiens réside :

- Dans la possibilité d'avoir différentes méthodes de ***formation de liaisons carbone-carbone*** en chimie organique ;
- D'être des équivalents en synthèse de ***carbanions nucléophiles ;***
- D'être utilisés en tant que ***bases très fortes***.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.