



# Chapitre XIII : Organomagnésiens mixtes ou réactifs de Grignard

## Plan :

\*\*\*\*\*

<b>II- REACTIVITE DES ORGANOMAGNESIENS EN TANT QUE BASE DE BRÖNSTED : ACTION SUR LES COMPOSES A H MOBILE .....</b>	<b>3</b>
1- <b>Ordre de grandeur de pKa et rappels.....</b>	<b>3</b>
<i>a- Définition .....</i>	<i>3</i>
<i>b- Forces des acides et bases faibles .....</i>	<i>3</i>
2- <b>Réactions avec les composés à H-mobile.....</b>	<b>4</b>
<i>a- Composés à H-mobiles .....</i>	<i>4</i>
<i>b- Equations-bilan .....</i>	<i>4</i>
3- <b>Réaction particulière avec l'eau : hydrolyse .....</b>	<b>5</b>
4- <b>Réaction particulière avec un acide carboxylique .....</b>	<b>6</b>
5- <b>Réaction particulière avec un alcool .....</b>	<b>6</b>
6- <b>Réaction particulière avec un alcyne terminal.....</b>	<b>7</b>
7- <b>Equation-bilan erronée.....</b>	<b>8</b>

\*\*\*\*\*

# Chapitre XIII : Organomagnésiens mixtes ou réactifs de Grignard

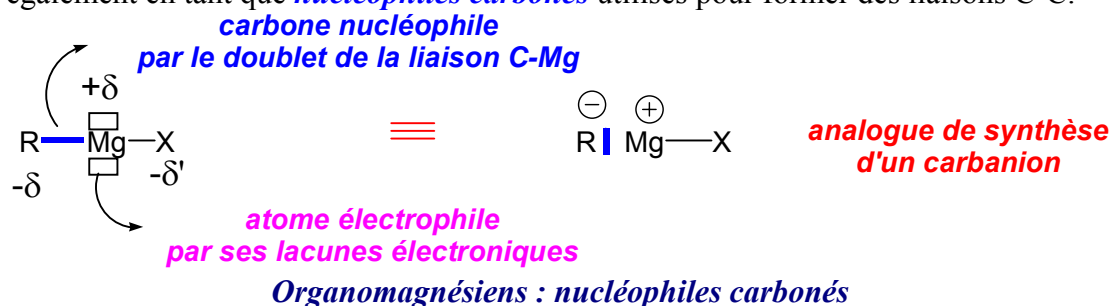
Les organomagnésiens R-MgX sont :

- de très bons **nucléophiles carbonés**
- ainsi que de très bonnes **bases carbonées** au sens de Brønsted.

Leur réactivité est due au doublet de la liaison C-Mg qui se trouve partiellement localisé sur le carbone en raison de la plus forte électronégativité de cet atome par rapport à celle du magnésium (métal de la famille des alcalino-terreux, seconde colonne de la classification périodique).

Les organomagnésiens sont donc utilisés en tant que :

- **bases carbonées** : ils font partie des composés les plus basiques que l'on puisse trouver
- mais également en tant que **nucléophiles carbonés** utilisés pour former des liaisons C-C.



On rencontre donc deux grands types de réactivité :

- des **réactions acido-basiques** où l'organomagnésien, R-MgX réagit en tant que base pour devenir un alcane, R-H, avec des composés présentant des protons acides : **composé à H mobiles** tels que :
  - les acides carboxyliques ;
  - l'eau ;
  - les alcools ;
  - les amines primaire et secondaires ;
  - et les alcynes terminaux...
- des réactions d'**addition nucléophile** sur des composés tels que :
  - les cétones/aldéhydes ;
  - les dérivés d'acides carboxyliques tels que les acides carboxyliques (rarement observée) ou les nitriles, R-C≡N ;
- des réactions de **substitution nucléophile** sur des composés tels que :
  - les époxydes, composé cyclique à 3 atomes dont 2 de carbone et 1 oxygène...
- ou d'**addition-élimination** (mécanisme par stades en 2 étapes cinétiquement déterminantes, **addition nucléophile** suivie d'une **élimination**) sur différents électrophiles tels que :
  - anhydrides d'acide ;
  - chlorures d'acyle,
  - les esters, voire amides.

## II- Réactivité des organomagnésiens en tant que base de Brönsted : Action sur les composés à H mobile

Les organomagnésiens R-MgX sont des *bases* de *Brönsted* très fortes. Elles sont beaucoup plus fortes que l'eau, elles ne peuvent donc pas exister dans l'eau, d'où la nécessité d'un milieu *anhydre* lors de leur formation. La base la plus forte existant dans l'eau étant l'ion hydroxyde HO<sup>-</sup>.

L'acide conjugué des organomagnésiens R-MgX est l'alcane R-H.

On estime le pK<sub>a</sub> du couple entre **40 à 44** largement supérieur à pK<sub>e</sub> = 14 de l'eau.

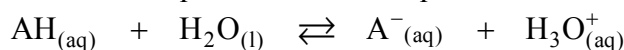
### 1- Ordre de grandeur de pKa et rappels

#### a- Définition

On rappelle que le pKa est égale :

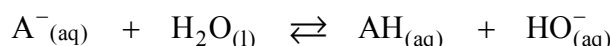
$$\text{pKa} = -\log K_a$$

avec K<sub>a</sub> constante thermodynamique d'acidité liée à l'équilibre acido-basique suivant :



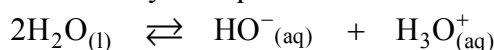
$$K_a = \frac{[\text{A}^{-}_{(\text{aq})}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}]}{[\text{AH}_{(\text{aq})}]}$$

On pourrait également donner la constante de basicité liée à l'équilibre acido-basique suivant :



$$K_b = \frac{[\text{AH}_{(\text{aq})}] \cdot [\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}]}{[\text{A}^{-}_{(\text{aq})}]}$$

Ces deux constantes d'équilibre thermodynamique sont liées à la constante d'autoprotolyse de l'eau :



$$K_e = [\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}]$$

selon la relation suivante :

$$K_a \cdot K_b = K_e \text{ ou } \text{pKa} + \text{pKb} = \text{pK}_e$$

#### b- Forces des acides et bases faibles

L'échelle des pKa des acides et bases faibles pouvant exister dans l'eau est comprise entre 0 et 14.

Des acides ayant des pKa *négatifs* sont des *acides forts*, plus forts que l'eau. Il se produit une réaction acido-basique, rapide et totale, entre ces acides et l'eau en tant que base conduisant à l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau, l'ion oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

Il s'agit par exemple d'acide hydrohalogéné H-X avec l'halogène pouvant être le chlore, le brome ou l'iode ou de l'acide sulfurique, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou de l'acide nitrique, HNO<sub>3</sub>.

Des bases ayant des pKa *supérieurs à 14* sont des bases plus fortes que l'eau et ne peuvent donc pas exister dans l'eau. Il se produit une réaction acido-basique, totale et rapide, entre cette base et l'eau en tant qu'acide, conduisant à la formation d'ions hydroxyde HO<sup>-</sup>, base la plus forte pouvant exister dans l'eau.