Chapitre XIII :
Organomagnésiens mixtes ou réactifs de Grignard

Plan :

****

II- REACTIVITE DES ORGANOMAGNESIENS EN TANT QUE BASE DE BRÖNSTED : *ACTION SUR LES COMPOSES A H MOBILE* 3

1- Ordre de grandeur de pKa et rappels 3

a- Définition 3

b- Forces des acides et bases faibles 3

2- Réactions avec les composés à H-mobile 4

a- Composés à H-mobiles 4

b- Equations-bilan 4

3- Réaction particulière avec l'eau : *hydrolyse* 5

4- Réaction particulière avec un acide carboxylique 6

5- Réaction particulière avec un alcool 6

6- Réaction particulière avec un alcyne terminal 7

7- Equation-bilan erronée 8

****

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 8 pages.

Chapitre XIII :
Organomagnésiens mixtes ou réactifs de Grignard

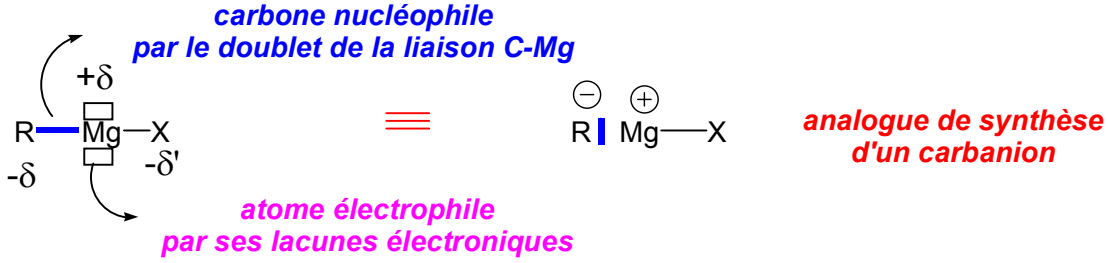
Les organomagnésiens R-MgX sont :

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

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.



Organomagnésiens : nucléophiles carbonés

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.

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 8 pages.

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^-.

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

On estime le pK_a du couple entre ***40 à 44*** largement supérieur à $pK_e = 14$ de l'eau.

1- Ordre de grandeur de pKa et rappels

a- Définition

On rappelle que le pKa est égale :

$$pKa = - \log K_a$$

avec Ka constante thermodynamique d'acidité liée à l'équilibre acido-basique suivant :

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

$$K_a = \frac{\left[A^-_{(aq)}\right] \cdot \left[H_3O^+_{(aq)}\right]}{\left[AH_{(aq)}\right]}$$

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

$$A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$

$$K_b = \frac{\left[AH_{(aq)}\right] \cdot \left[HO^-_{(aq)}\right]}{\left[A^-_{(aq)}\right]}$$

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

$$2H_2O_{(l)} \rightleftarrows HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

$$K_e = \left[HO^-_{(aq)}\right] \cdot \left[H_3O^+_{(aq)}\right]$$

selon la relation suivante :

$$K_a \cdot K_b = K_e \text{ ou } pK_a + pK_b = pK_e$$

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_3O^+.
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_2SO_4 ou de l'acide nitrique, HNO_3.

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^-, base la plus forte pouvant exister dans l'eau.

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 8 pages.