

23/09/2019

# VI - Chimie organique

## VI.2. : Création de liaison CC

### Chapitre IV.2.1 :

### Organomagnésiens mixtes

*Chaque le nous a son style  
Succès - la est un plaisir  
de la voir et de la voir  
plus loin*

*Prégnas*

- **Création de liaison** = acte central en chimie organique

- **Rôles chimiques :**

- Nucléophile : partage un doublet

- Electrophile : reçoit un doublet

- **Comment créer une liaison CC ?**

- C électrophile : à facile à trouver !

- **C nucléophile : à fabriquer !**

- *Cyanures*

- *Enolates*

- *Organométalliques*

- **Organométalliques :**

- Composés à liaison C-Métal
- Electronégativités :  $\chi_C > \chi_{\text{Métal}}$
- Réactivité modulable : changer métal



- **Victor Grignard**

- Organomagnésiens
- Prix Nobel 1912

Chacun de nous a son étoile  
Suivons-la en vous félicitant  
de la voir chaque jour un peu  
plus loins

V. Grignard

# Plan du cours

## 1. Réactivité des Organomagnésiens mixtes

## 2. Action sur un électrophile par $S_N$

→ Halogénoalcane et Epoxyde

## 3. Action sur un électrophile par $A_N$

→ Aldéhydes, Cétones et Dioxyde de carbone

## 4. Action sur un électrophile par $A_N+E$

→ Esters

## 5. Principe d'une synthèse magnésienne

# 1. Réactivité des organomagnésiens mixtes

## 1.1. Structure

- **Equation de réaction de préparation**

- **Liaison C-Mg :**

- Electronégativités comparées
- Inversion de polarité

- **Schéma de Lewis :**

- Sites lacunaires
- Nécessité d'un solvant base de Lewis

- **Nomenclature**

## 1.2. Réactivité nucléophile

- **Caractère ionique/covalent de la liaison**
- **Nucléophilie puissante**
- **Type de mécanisme dépend du site électrophile :**
  - **$S_N2$**  → Electrophile  $AX_4$
  - **$A_N$**  → Electrophile  $AX_2$  ou  $AX_3$  (**sans groupe partant**)
  - **$A_N+E$**  → Electrophile  $AX_3$  (**avec groupe partant**)
- Doublet nucléophile → Début des mécanismes

## 1.3. Réactivité basique

- **Couple AB**

- Similarité avec « carbanion »
- Ecriture du couple AB

- **Force de la base :**

- $pK_A$
- Gpes à H labile réagissant quantitativement avec  $RMgX$

- **Incompatibilités expérimentales**

## 2. Action sur un électrophile par $S_N2$

- **$S_N2$  si :**

- site électrophile  $AX_4$
- site électrophile facilement accessible

### 2.1. Action sur les halogénoalcane

- **Analyse de réactivité :**

- Halogénoalcane : C électrophile
- Organomagnésien mixte : C nucléophile

- **Bilan de la transformation**

- **Mécanisme**



## 2.2. Action sur les époxydes

- **Rappel : Formation des époxydes**

- **Réactivité**

- Électrophile
- Tension de cycle

- **Mécanisme**

- Cas de l'oxirane
- Cas d'un époxyde dissymétrique

- **Bilan et intérêt en rétrosynthèse :**

*Formation d'alcools par allongement de chaîne d'au moins de 2C*

### 3. Action sur un électrophile par $A_N$

→  $A_N$  si site électrophile  $AX_2$  ou  $AX_3$  sans groupe partant

#### 3.1. Cas des aldéhydes et cétones

- **Mécanisme**
- **Bilan et intérêt en synthèse**

Formation d'alcools

- **Réactions analogues :**
  - action des ions hydrure complexés ( $NaBH_4$ )
  - action de l'ion cyanure

## 3.2. Cas du dioxyde de carbone

- **Mécanisme**

- **Bilan et intérêt en synthèse**

Formation d'acide carboxylique avec gain de 1C / RMgX

- **Condition de travail** : carboglace

## 4. Action sur un électrophile par $A_N+E$

→  $A_N+E$  si site électrophile  $AX_3$  avec groupe partant

→ Se limite aux esters dans le cadre du programme

- Mécanisme

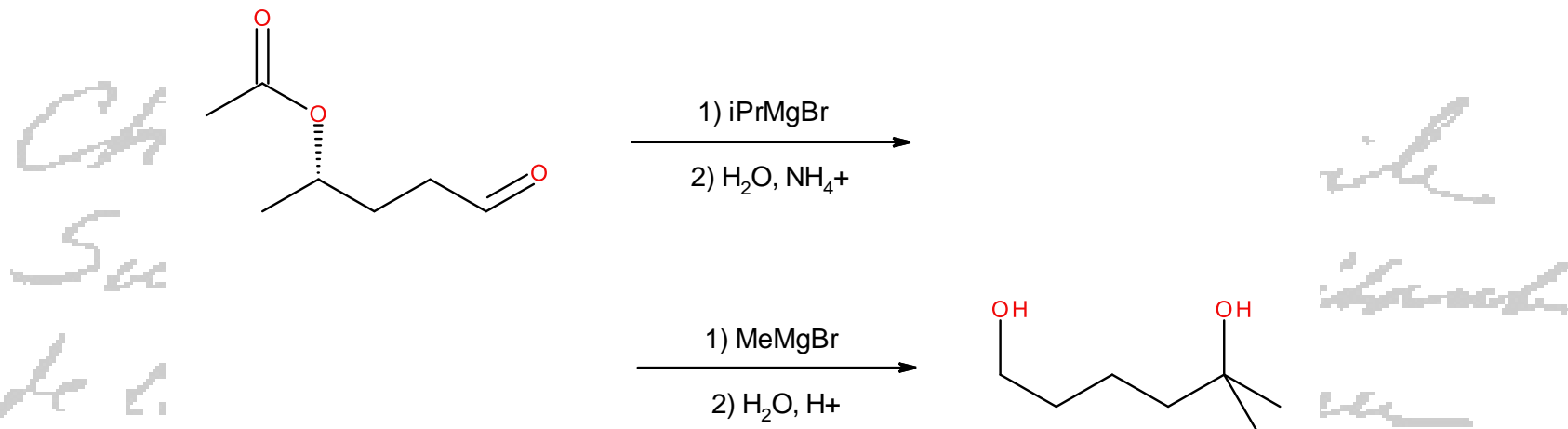
- Ordre de réactivité :

- Cétone vs Ester
- Chimiosélectivité

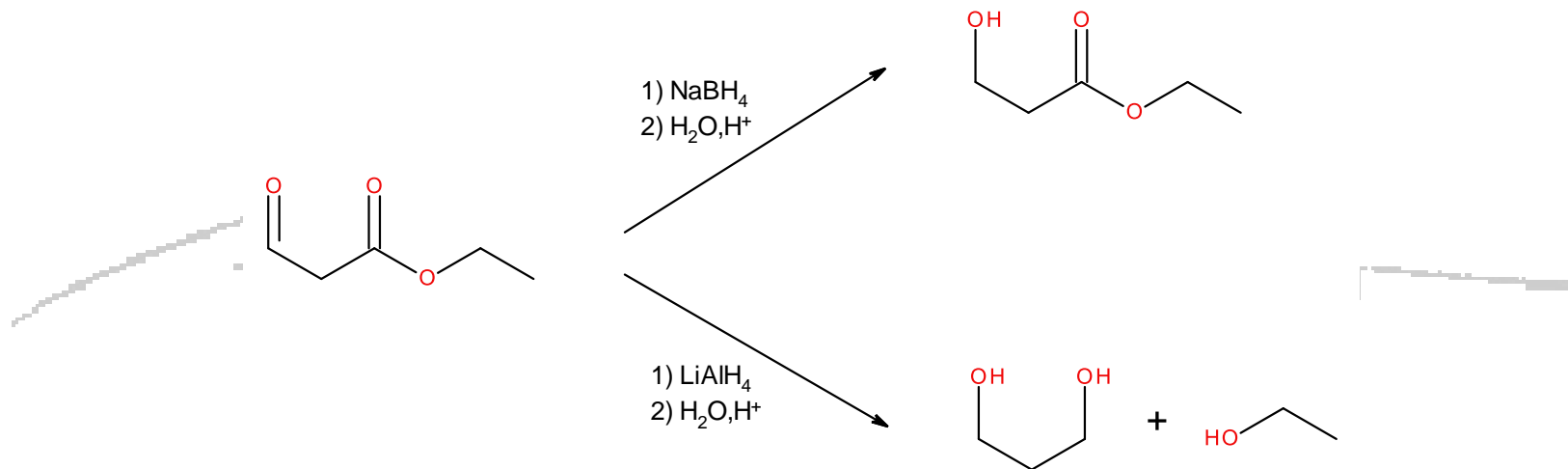
- Bilan et intérêt en synthèse

Formation d'alcools III portant 2 fois le même gpe alkyle

• **Exemples :**



• Réactions analogues : action d'ions hydrure complexés ( $\text{LiAlH}_4$ )



## Exercice d'application

---

Chacun de nous a travaillé  
Proposer 4 synthèses possibles du 2-méthylbutan-2-ol

— nous — la est avec flexibilité  
de la voir chaque jour un peu  
plus loin

J. Pignatelli

## 5. Principe d'une synthèse magnésienne

- **Organisée en 3 temps :**

- Préparation de RMgX
- Action sur l'électrophile
- Hydrolyse acide

- **Axes de réflexion :**

- Montage expérimental
  - Travailler avec un bon rendement
  - Travailler en sécurité

*(Cinétique ne pose pas de problème ici !!!)*

- Choix du solvant

## 5.1. Réaction de formation

- **Insertion du magnésium entre C et X**

- Réactif 1 : Halogénoalcane
- Réactif 2 : Magnésium en copeaux

- **Choix de l'halogène :**

- Ordre de réactivité
- Coût : dérivés bromés moins chers

- **Caractéristiques de la réaction :**

- Forte exothermicité



## 5.2. Montage

- Rendement :

**Minimiser les réactions non désirées**

- $RMgX = base$

**Supprimer les H labiles (alcools, traces d'eau, etc...)**

→ Choix du solvant :

- Aprotique
- Polaire : solubiliser l'halogénoalcane (polaire)
- Base de Lewis : stabiliser  $RMgX$  (lacunes)
- Non électrophile

→ *Ether diéthylique ou THF*

→ Préparation du milieu :

- Liquides (dont solvant) anhydres  
= conservés sur tamis moléculaire
- Verrerie et magnésium à l'étuve
- Vapeur d'eau captée par sel anhydre

○ ***RMgX* = nucléophile**

**Eviter contact de *RMgX* avec d'autres électrophiles**

→ Halogénoalcane introduit goutte à goutte

- Eviter couplage de Würtz

→ Atmosphère de gaz inerte (parfois)

- Eviter action sur  $\text{CO}_2$  de l'air

- Sécurité :

**Attention à la forte exothermicité**

- **Production de chaleur**

- Ebullition du solvant

- Montage à reflux

- **Température augmente (jusqu'à  $T_{eb}$  solvant)**

- Vitesse augmente : risque d'emballement

- Support élévateur + Bain de glace à proximité

- Quel solvant ? Ether ou THF

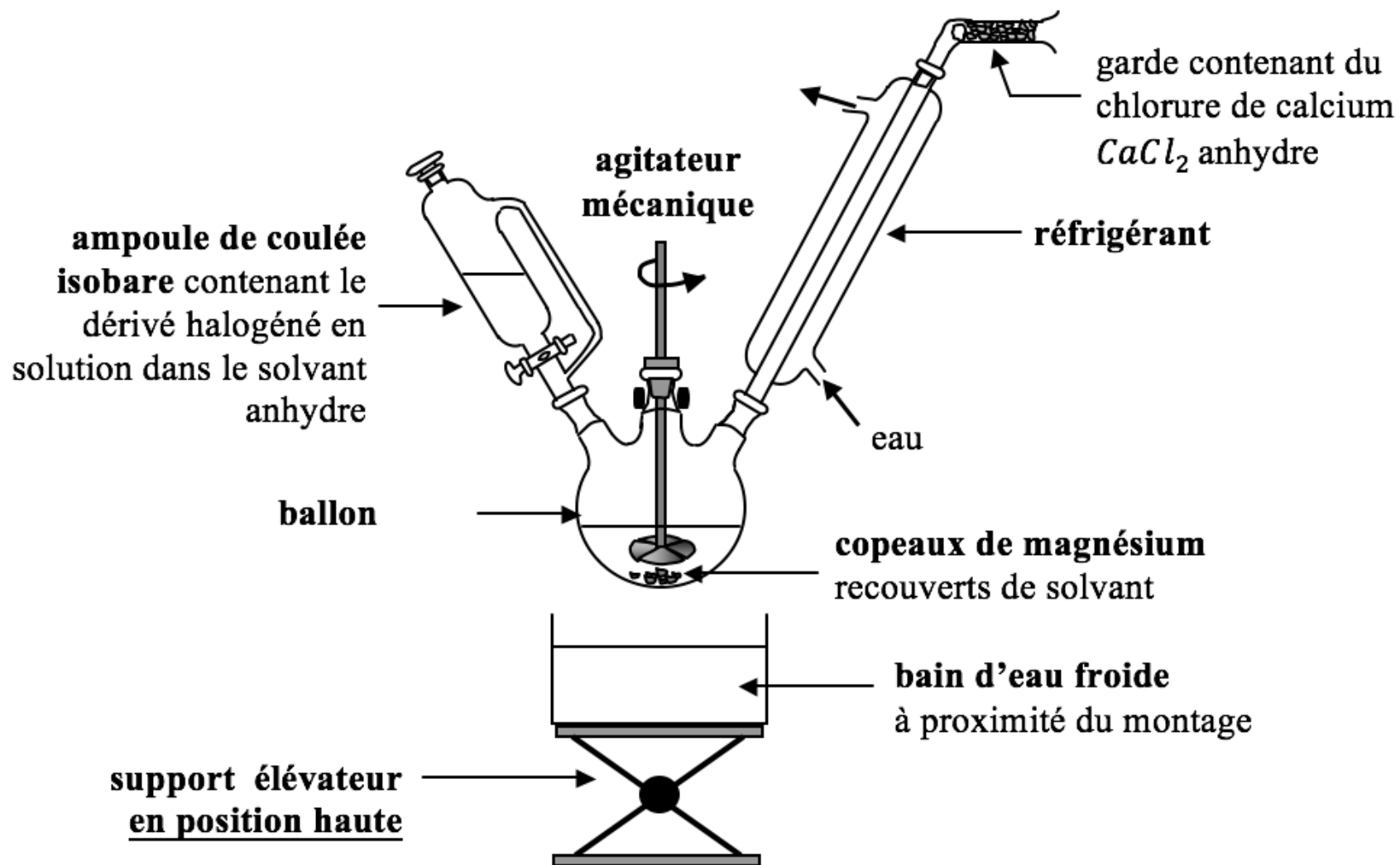
- **Halogénoalcane introduit goutte à goutte**

- Peu de réactif à la fois

- Contrôle de la vitesse

- Contrôle de la chaleur produite

**Schéma du montage :**



## 5.3. Etapes ultérieures

- **Réaction avec l'électrophile :**

- Dosage de RMgX
- Introduction de l'électrophile

- **Hydrolyse finale :**

- Pourquoi faire une hydrolyse ?
- Pourquoi acide ?
- Quel acide choisir :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ?  $\text{NH}_4^+$  ?
- Comment faire ?