

Chapitre ORG 01

Réactivité de double liaison polarisée Organomagnésiens mixtes RMgX

Sommaire

I. Une nouvelle famille : les organomagnésiens mixtes

- I.1. Structure
- I.2. Réactivité
- I.3. Synthèse

II. Création de liaison C-C par addition nucléophile

- II.1. Réactivité des composés carbonylés
- II.2. Addition nucléophile de RMgX sur un composé carbonyle
- II.3. Addition nucléophile de RMgX sur CO₂
- II.4. Sélectivité

III. Rétrosynthèse

- III.1. Principes d'analyse de situation en chimie organique
 - III.2. Formation d'alcool
 - III.3. Formation d'acide carboxylique
-

Capacités exigibles

- ORG01.01 Déterminer le produit formé lors de la réaction d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone.
- ORG01.02 Inversement, prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool ou d'un acide carboxylique.
- ORG01.03 Représenter le mécanisme réactionnel d'addition nucléophile entre un organomagnésien mixte et un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone).
- ORG01.04 Représenter le mécanisme réactionnel d'addition nucléophile entre un organomagnésien mixte et le dioxyde de carbone.
- ORG01.05 Décrire et mettre en œuvre un protocole de préparation d'un organomagnésien mixte et de son utilisation pour créer une liaison carbone-carbone.
- ORG01.06 Justifier les étapes et conditions expérimentales du protocole précédent, y compris l'hydrolyse terminale.

Notions et contenus

Construction du squelette carboné : synthèse et utilisation d'organomagnésiens mixtes

Organomagnésiens mixtes : propriétés nucléophiles ; préparation à partir des espèces halogénées ; inversion de polarité (Umpolung) lors de l'insertion du magnésium ; intérêt des organométalliques dans la construction d'une chaîne carbonée.

Addition nucléophile, sur l'exemple des réactions entre un organomagnésien mixte et un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone : mécanisme.

I. Une nouvelle famille : les organomagnésiens mixtes

I.1. Structure

Dans ce chapitre on s'intéressera à une nouvelle famille, appelée "organomagnésien mixte", noté de manière générique RMgX. Dans ces composés, un atome de carbone est lié à un atome de magnésium Mg ($Z = 12$), lui-même lié à un halogène (brome ou chlore, le plus souvent).

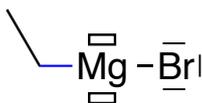
Complément

Les organomagnésiens mixtes sont aussi parfois appelés réactifs de Grignard, en hommage à Victor Grignard, chimiste français Prix Nobel 1912.

Attention !

On appelle parfois par commodité à l'oral les organomagnésiens "magnésiens". Il ne faut pas confondre néanmoins les organomagnésiens et le magnésium !

Considérons par exemple le bromure d'éthylmagnésium $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$. L'atome de magnésium possède deux électrons de valence. Dans la molécule il ne respecte pas la règle de l'octet par déficit d'électrons, et porte deux lacunes.



Remarque

Notons la manière de nommer l'organomagnésien mixte.

L'élément magnésium possède une électronégativité inférieure à celle du carbone (1,33 vs 2,55 en échelle de Pauling). La liaison carbone-magnésium est donc polarisée, avec l'atome de carbone en δ^- . Ce point est atypique, l'atome de carbone étant souvent δ^+ car lié à des atomes plus électronégatifs.

A retenir

Les organomagnésiens mixtes possèdent une liaison carbone-magnésium dont le pôle δ^- est l'atome de carbone, ce qui est inhabituel.

I.2. Réactivité

Ce caractère δ^- de l'atome de carbone le rend très réactif, de deux manières possibles :

- Il peut jouer le rôle de nucléophile. A ce titre il peut réagir avec les composés carbonyles (aldéhydes et cétones), ce sera une réaction souhaitée (cf II.). Il peut aussi réagir avec les halogénoalcanes, ce sera généralement une réaction parasite.
- Il peut jouer le rôle de base. L'organomagnésien RMgX est la base du couple RH/RMgX, de pK_a de l'ordre de 50, c'est une base forte. En particulier il peut réagir avec l'eau, acide du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.

🔍 Remarque

La notation du couple acide/base peut paraître étonnante. En fait le pourcentage d'ionicité de la liaison carbone-magnésium est élevé comme la différence d'électronégativité est élevée, et on pourrait écrire de manière extrême la liaison comme ionique. On écrirait alors l'organomagnésien sous la forme $R^- + MgX^+$, et on voit ainsi mieux le caractère basique.

♥ A retenir

Les organomagnésiens sont utilisés pour leur caractère nucléophile, qui permet l'obtention de liaison carbone-carbone.

Nous écrirons dans la suite du cours de chimie organique des mécanismes réactionnels, c'est-à-dire l'ensemble des étapes de déplacements d'électrons à l'aide de flèches courbes.

♥ A retenir

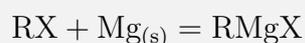
Quand un organomagnésien intervient dans un mécanisme réactionnel, une flèche courbe part toujours du doublet entre carbone et magnésium.

**I.3. Synthèse**

Du fait de la forte réactivité des organomagnésiens, ils ne peuvent pas être conservés facilement, et sont donc généralement synthétisés juste avant leur utilisation, dans le même montage réactionnel.

♥ A retenir

Les organomagnésiens mixtes sont formés à partir des halogénoalcanes correspondants, selon l'équation générique :

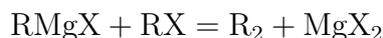
**⚠ Attention !**

Le magnésium est sous forme métallique solide, à ne pas confondre avec les ions magnésium Mg^{2+} !

🔍 Remarque

Aucun mécanisme réactionnel n'est à connaître pour cette réaction.

Dans l'halogénoalcane RX l'atome de carbone est δ^+ alors que dans l'organomagnésien formé RMgX il est δ^- . Cette inversion de polarité, donc de réactivité, est appelée *umpolung*. La coexistence des deux entités, RX et RMgX dans le milieu réactionnel conduirait à une réaction parasite qui détruirait l'organomagnésien :

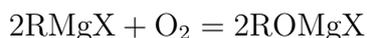


Cette réaction, dite de type Würtz, appartient à la famille des substitutions nucléophiles, qui sera étudiée dans ORG 02. Pour l'empêcher, la solution contenant l'halogénoalcane est introduite goutte-à-goutte dans la solution contenant le magnésium en suspension, et non l'inverse. Ainsi lorsque RMgX est formé il n'y a plus de RX avec lequel il pourrait réagir.

L'organomagnésien mixte étant également une base forte, le montage réactionnel ne doit donc pas contenir de traces d'eau : la verrerie est séchée à l'étuve au préalable, du chlorure de calcium CaCl_2 est utilisé pour assécher l'air. Il se produirait sinon la réaction d'équation



Les organomagnésiens mixtes peuvent également être détruits par le dioxygène de l'air selon l'équation :



Complément

ROMgX peut ensuite être hydrolysé en alcool ROH (alcool de même chaîne carbonée).

Cela conduit idéalement à réaliser les réactions mettant en jeu des organomagnésiens sous atmosphère inerte de diazote ou d'argon.

Remarque

Ce ne sera pas le cas en TP du fait de la législation pour manipuler des bonbonnes de gaz.

Remarque

L'atmosphère inerte présente aussi l'avantage de ne pas contenir de dioxyde de carbone, avec lequel les organomagnésiens peuvent réagir (cf II. 3.).

Le solvant choisi pour la synthèse organomagnésienne est généralement l'éther diéthylique (aussi appelé "éther" et de nom systématique éthoxyéthane) Et_2O , ou le tétrahydrofurane THF. Ce solvant doit respecter deux conditions :

- il est aprotique, c'est-à-dire qu'il ne possède pas d'atome d'hydrogène mobile (relié à un atome d'oxygène ou d'azote),
- c'est une base de Lewis, ce qui signifie qu'il possède un doublet non liant qui peut stabiliser une lacune électronique.

Cette deuxième condition est nécessaire car l'atome de magnésium dans RMgX possède deux lacunes électroniques, ce qui en fait un acide de Lewis.

💡 Complément

Cette stabilisation s'effectue par l'établissement de liaisons covalentes pour lesquelles les deux électrons sont fournis par la base de Lewis, appelé *liaison dative*. La structure résultante est appelée *adduit de Lewis*. Néanmoins il est d'usage de conserver la notation simplifiée RMgX et de ne pas prendre en compte la formation de l'adduit.

🔍 Remarque

Les énoncés précisent usuellement "éther anhydre" pour insister sur le fait que lui-même ne comporte pas de traces d'eau.

♥ A retenir

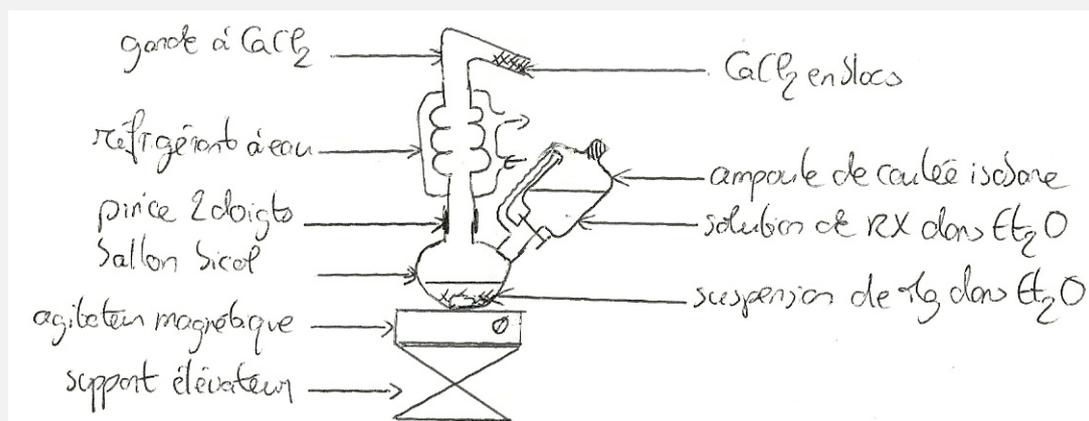
Résumé : conditions opératoires de synthèse organomagnésienne

- ajout goutte-à-goutte de la solution d'halogénoalcane dans le milieu réactionnel,
- absence d'eau : verrerie sèche, CaCl₂ comme desséchant, solvant anhydre,
- atmosphère inerte (idéalement),
- solvant aprotique, polaire et anhydre.

La synthèse et l'utilisation des organomagnésiens nécessitent donc un montage spécifique pour respecter les conditions opératoires précédentes, dérivé du classique montage à reflux.

♥ A retenir

Le schéma du montage de synthèse organomagnésienne est le suivant :



⚠ Attention !

- ! La tubulure latérale de l'ampoule de coulée isobare arrive en-dessous du robinet !

🔍 Remarque

Rappel : Un montage à reflux remplit deux objectifs :

- Accélérer la réaction en augmentant la température du milieu réactionnel (utilisation d'un chauffe-ballon),
- Éviter la perte de matière en liquéfiant les vapeurs (utilisation d'un réfrigérant).

La réaction de synthèse organomagnésienne est exothermique, ce qui rend l'utilisation d'un chauffe-ballon superflue : l'ébullition de l'éther est auto-entretenu ($T_{\text{éb}} = 35^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique). Il est parfois nécessaire d'initier la réaction par utilisation de cristaux de diiode, ce qui justifie alors l'utilisation d'un ballon tricol. Par précaution, un bain de glace est préparé à proximité dans le cas où la réaction s'emballerait.

II. Création de liaison C-C par addition nucléophile

II.1. Réactivité des composés carbonylés

Les composés carbonylés regroupent les aldéhydes $\text{RC}(=\text{O})\text{H}$ et les cétones $\text{R}^1\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$. Ces deux familles présentent des réactivités analogues du fait de la double liaison carbone-oxygène commune. L'atome d'oxygène étant plus électronégatif, il porte une charge partielle δ^- , et l'atome de carbone une charge partielle δ^+ .

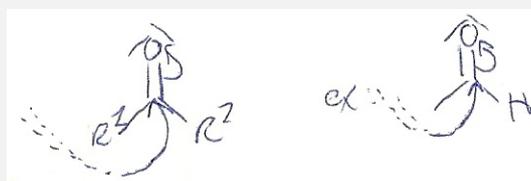
♥ A retenir

Les aldéhydes et cétones réagissent comme électrophiles, par l'atome de carbone lié à un atome d'oxygène par une liaison double. Dans un mécanisme réactionnel, cet atome de carbone est le lieu d'arrivée d'une flèche courbe.

Néanmoins l'atome de carbone fonctionnel des aldéhydes et cétones respecte la règle de l'octet. Si une flèche courbe arrive dessus, cela implique l'arrivée d'électrons supplémentaires, donc un dépassement de la règle de l'octet, impossible. Cette flèche courbe est donc nécessairement accompagnée d'une deuxième flèche, qui décrit la rupture de la liaison la plus facile à rompre autour de l'atome de carbone. Il s'agit du deuxième doublet, appelé doublet π , de la double liaison carbone-oxygène (le premier doublet est appelé σ , pour des raisons expliquées en deuxième année PC).

♥ A retenir

Les flèches courbes mises en jeu lors de la réaction d'un aldéhyde ou d'un cétone sont les suivantes :



II.2. Addition nucléophile de RMgX sur un composé carbonyle

Nous avons indiqué que :

- Les organomagnésiens sont nucléophiles, et réagissent par le doublet liant carbone-magnésium ;
- Les aldéhydes et cétones sont électrophiles, du fait du déficit électronique (charge partielle δ^+) sur l'atome de carbone fonctionnel.

Il est donc possible d'envisager un mécanisme réactionnel, c'est-à-dire un ensemble de déplacements d'électrons, pour la réaction entre un organomagnésien mixte et un aldéhyde ou une cétone.

♥ A retenir

Un mécanisme réactionnel, c'est la représentation de tous les déplacements d'électrons successifs qui se déroulent au cours d'une réaction, à l'aide des flèches courbes.

⚠ Attention !

Une flèche courbe part toujours d'un doublet, pas de la lettre représentative d'un atome.

Considérons la réaction entre le bromure d'éthylmagnésium et l'éthanal, qui étaient les exemples des paragraphes précédents.



🔍 Remarque

La représentation précédente de la réaction est une simplification. Certains auteurs préfèrent rabattre le doublet π entre l'atome d'oxygène et l'atome de magnésium, c'est équivalent. La question sous-jacente est : comment représenter une liaison si son pourcentage d'ionicité est élevé, de manière covalente ou ionique ?

Cette réaction, dans laquelle une liaison double (carbone-oxygène) devient simple, est appelée addition nucléophile. Le produit obtenu est un ion alcoolate, c'est-à-dire la base conjuguée d'un alcool. Dans une autre étape expérimentale, cet alcool réagit avec un acide, typiquement l'ion ammonium NH_4^+ présent dans NH_4Cl , pour conduire à l'alcool.



Cette réaction acido-basique finale est appelée hydrolyse acide.

🔍 Remarque

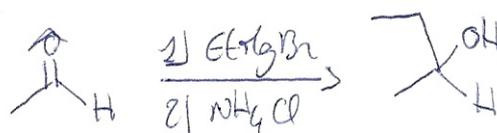
Un milieu acide sera représenté de manière générale en chimie organique par H^+ , sans préciser la nature réelle de l'acide présent (ici l'ion ammonium).

🔍 Remarque

Littéralement, "hydrolyser" signifie "couper (une liaison) avec de l'eau".

⚠ Attention !

Il s'agit bien d'une étape expérimentale distincte, car les ions ammonium, sources de H^+ , détruiraient l'organomagnésien $EtMgBr$ sinon, par réaction acido-basique totale (cf les précautions opératoires lors de la synthèse organomagnésienne). Ce point est par exemple marqué à l'aide d'une numérotation :



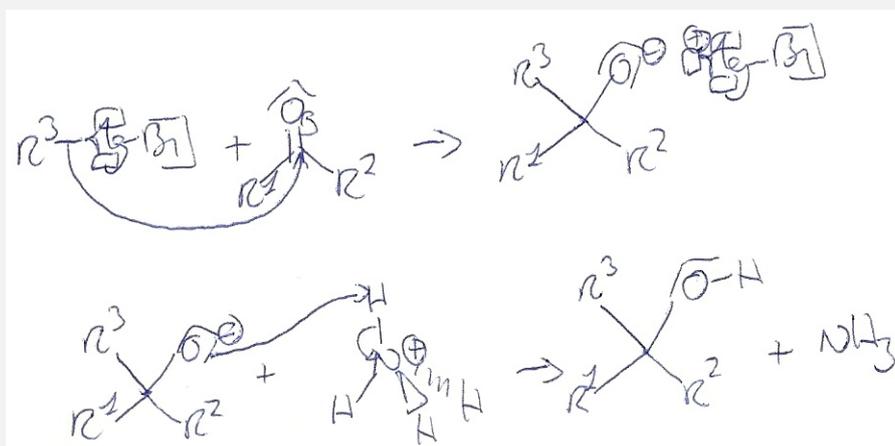
Le milieu utilisé pour l'hydrolyse est acide car en milieu neutre ou basique les ions Mg^{2+} conduisent au solide $Mg(OH)_2$ qui peut gêner les traitements avec l'ampoule à décanter.

🔍 Remarque

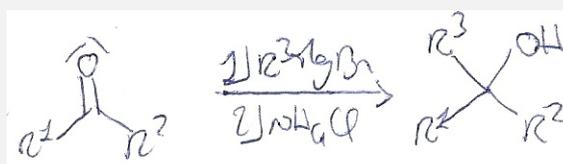
En milieu très acide une réaction parasite appelée élimination peut se produire sur l'alcool formé. L'acide utilisé en pratique est faible, d'où le chlorure d'ammonium NH_4Cl ($pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$).

♥ A retenir

Les organomagnésiens mixtes réagissent avec les composés carbonyles selon un mécanisme d'addition nucléophile, suivi d'une réaction acido-basique appelée hydrolyse acide douce, pour conduire à un alcool :



Ceci est souvent noté sous la forme de la "pseudo"-équation de réaction suivante (on ne fait apparaître que les composés organiques) :



Les sous-produits de l'hydrolyse acide sont Mg²⁺ et X⁻.

🔍 Remarque

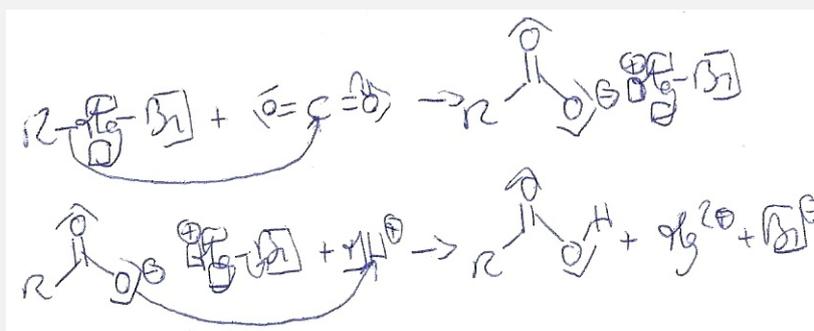
Afin d'être efficace aux épreuves de concours, il est nécessaire de pouvoir représenter le produit d'une réaction sans avoir à détailler les déplacements électroniques.

II.3. Addition nucléophile de RMgX sur CO₂

Le dioxyde de carbone CO₂ possède également un atome de carbone relié par une double liaison à un atome d'oxygène, ce qui laisse supposer une réactivité analogue à celle des composés carbonylés. L'autre double liaison carbone-oxygène double l'est pas modifiée. Cela conduit à la formation d'un acide carboxylique.

♥ A retenir

L'addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur le dioxyde de carbone conduit à la formation d'un acide carboxylique après hydrolyse acide.



Le dioxyde de carbone est utilisé sous forme solide, appelée carboglace.

II.4. Sélectivité

Lors de la réaction entre le bromure d'éthylmagnésium EtMgBr et l'éthanal suivie d'une hydrolyse acide, deux alcools peuvent en fait être obtenus.



L'obtention de ces deux alcools est équiprobable. En effet, c'est au cours de l'étape d'addition nucléophile que la position relative des groupements (lequel est vers l'avant, lequel est vers l'arrière) est définie. Il y a autant de chances que l'organomagnésien mixte approche par la face avant et par la face arrière de l'aldéhyde.

Ces deux alcools sont des stéréoisomères, comme cela sera détaillé dans le chapitre STR 03. Comme ils sont formés avec la même probabilité, donc en même quantité, on dit que l'addition nucléophile des organomagnésiens sur les aldéhydes et cétones n'est pas stéréosélective.

Remarque

La question ne se pose pas pour la réaction avec le dioxyde de carbone, puisqu'il y a un seul acide carboxylique envisageable.

A retenir

L'addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur un composé carbonyle n'est pas stéréosélective : les deux alcools qui diffèrent par la position dans l'espace, à enchaînement d'atomes identiques, sont formés en même quantité.

III. Rétrosynthèse

III.1. Principes d'analyse de situation en chimie organique

Dans son travail le chimiste organicien dispose de la structure de la molécule cible, et il doit trouver une séquence de réactions qui permet de l'obtenir avec un rendement suffisant à partir de composés disponibles. Cela suppose deux types de modifications :

- des conversions entre fonctions,
- des modifications de chaîne carbonée.

La rétrosynthèse, consiste à se doter d'outils d'analyse de la structure du composé cible afin de trouver une voie de synthèse. En pratique il s'agit par exemple de la nature des liaisons dont on connaît des voies de synthèse. Les organomagnésiens mixtes permettent la création de liaisons carbone-carbone, ce pour quoi le chimiste organicien dispose de peu de méthodes.

A retenir

A chaque fois qu'une liaison carbone-carbone est à créer, l'utilisation des organomagnésiens mixtes devra être une piste envisagée.

III.2. Formation d'alcool

Lorsque la molécule cible est un alcool, la chaîne carbonée des réactifs peut être obtenue en coupant une des liaisons carbone-carbone dont un des atomes de carbone est relié à -OH.

Application 1 Proposer diverses voies de synthèse du 3-méthylheptan-3-ol, mettant en jeu un organomagnésien mixte et un composé carbonyle.

Application 2 Proposer diverses voies de synthèse de l'heptan-3-ol, mettant en jeu un organomagnésien mixte et un composé carbonylé.

Application 3 Proposer une voie de synthèse de l'heptan-1-ol, mettant en jeu un organomagnésien mixte et un composé carbonylé.

 **A retenir**

La classe d'un alcool est définie par le nombre d'atomes de carbone reliés à l'atome de carbone fonctionnel (celui lié à OH) :

- trois atomes de carbone pour un alcool tertiaire (ex : 3-méthylheptan-3-ol) ;
- deux atomes de carbone pour un alcool secondaire (ex : heptan-3-ol) ;
- un atome de carbone pour un alcool primaire (ex : heptan-1-ol).

 **A retenir**

La réaction entre un organomagnésien mixte et un composé carbonylé doit être envisagée pour l'obtention d'un alcool :

- le composé carbonylé est une cétone pour obtenir un alcool tertiaire ;
- le composé carbonylé est un aldéhyde hors méthanal pour obtenir un alcool secondaire ;
- le composé carbonylé est le méthanal pour obtenir un alcool primaire.

III.3. Formation d'acide carboxylique

Lorsque la molécule cible est un acide carboxylique, la chaîne carbonée des réactifs peut être obtenue en coupant la liaison carbone-carbone avec un des atomes de carbone appartenant à COOH.

Application 4 Proposer une voie de synthèse de l'acide hexanoïque, mettant en jeu un organomagnésien mixte et le dioxyde de carbone.

 **A retenir**

La réaction entre un organomagnésien mixte et le dioxyde de carbone doit être envisagée pour l'obtention d'un acide carboxylique. L'organomagnésien mixte possède un atome de carbone de moins que l'acide carboxylique.