

# LC.9 Organomagnésiens mixtes

Leo

Niveau :PCSI

## Table des matières

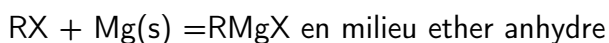
1	Préparation des organomagnésiens mixtes . . . . .	1
1.1	Réaction et équation bilan . . . . .	1
1.2	Montage expérimental et conditions opératoires . . . . .	2
1.3	Influence de différents facteurs . . . . .	2
2	Relation structure activité dans les organomagnésiens mixtes . . . . .	2
2.1	Structure . . . . .	2
2.2	Caractère polaire de la liaison carbone-métal . . . . .	2
2.3	Conséquence sur la réactivité . . . . .	2
3	Les réactions acido-basiques des organomagnésiens . . . . .	2
3.1	Réaction avec l'eau : . . . . .	2
3.2	Action des acides autres que H <sub>2</sub> O . . . . .	3
4	Propriétés nucléophiles pour des Substitutions Nucléophiles . . . . .	3
5	Propriétés nucléophiles pour des Additions Nucléophiles . . . . .	3
5.1	Réaction d'addition sur le groupe carbonyle C=O d'un aldéhyde ou d'une cétone : formation d'alcool . . . . .	3
5.2	Réaction avec CO <sub>2</sub> : formation d'acide carboxylique . . . . .	3
6	Approche élémentaire de la stratégie de synthèse . . . . .	3

## Organomagnésiens mixtes

Interêt : carbone nucléophile  $\delta^-$ . Grignard

### 1 Préparation des organomagnésiens mixtes

#### 1.1 Réaction et équation bilan



## 1.2 Montage expérimental et conditions opératoires

Solvant et verrerie anhydre, garde  $\text{CaCl}_2$ , goutte-à-goutte, bain de glace (très exothermique). Possibilité de rajouter du diode pour casser la couche d'oxyde du magnésium. On obtient une solution marron à cause des impuretés du magnésium

## 1.3 Influence de différents facteurs

- Solvant (pas de site électrophile, aprotique, base de Lewis) pour solvater l'organomagnésien. Le THF a un meilleur pouvoir solvatant que l'éther (moins
- Halogène (Cl, Br, I de plus en plus facile mais aussi de plus en plus cher)
- Groupe alkyl (plus facile : alkyl tertiaire, puis secondaire, primaire, phényle)

## 2 Relation structure activité dans les organomagnésiens mixtes

### 2.1 Structure

2 lacunes sur le Mg. La solvation engendre des adduits de Lewis (avec 2 molécules de THF) prouvé par DRX (géométrie tétraédrique). En solution plus concentrée, une dimérisation est envisagée. Remarque : la notation  $\text{RMgX}$  suffit à rendre compte des propriétés de ce produit

### 2.2 Caractère polaire de la liaison carbone-métal

Electronégativité de Pauling (Mg 1.31, C 2.55), donc la liaison est polarisée. La liaison  $\text{Mg-X}$  est aussi polarisée, mais n'est pas responsable de la réactivité du composé

### 2.3 Conséquence sur la réactivité

Peut réagir comme :

- nucléophiles sur halogénoalcanes :  $\text{S}_\text{N}$
- nucléophiles sur des aldéhydes, cétones ou  $\text{CO}_2$  :  $\text{A}_\text{N}$
- Base de Bronsted

## 3 Les réactions acido-basiques des organomagnésiens

### 3.1 Réaction avec l'eau :

C'est l'hydrolyse du magnésien, qui forme en plus " $\text{HOMgBr}$ " dans le schéma réactionnel, qui est en fait  $1/2 \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 1/2 \text{Mg}^{2+} + \text{Br}^-$

Remarques : réaction vive, souvent réaction parasite

### 3.2 Action des acides autres que H<sub>2</sub>O

C'est une base forte (pKa 50-60). Ca peut donc réagir en réaction A/B avec un alcool, un acide carboxylique, une amine, un alcyne terminal (utilisé parfois pour le dosage des RMgX)

## 4 Propriétés nucléophiles pour des Substitutions Nucléophiles

Caractéristiques :

- La fixation du groupe alkyl est l'alkylation de l'organomagnésien. Il s'agit bien d'une SN
- Cette réaction permet d'allonger les chaînes carbonées
- Cependant, c'est surtout une réaction parasite, appelée couplage (ou duplication) de WURTZ
- Pour minimiser cette réaction, on utilise le THF comme solvant pour favoriser la stabilisation par solvation, et on ajoute goutte-à goutte le dérivé halogéné pour éviter de trouver localement des excès de magnésien

## 5 Propriétés nucléophiles pour des Additions Nucléophiles

### 5.1 Réaction d'addition sur le groupe carbonyle C=O d'un aldéhyde ou d'une cétone : formation d'alcool

Polarité de la liaison C=O, on observe donc une attaque sur le carbone lors de l'AN. Il y a perte d'insaturation, formation d'alcool, et création de liaison C-C

Remarques :

- Schéma réactionnel à 6 centres (loi du type  $v = k[RMgX]^2[C = O]$ )
- Réaction non stéréosélective (attaque des 2 cotés)
- Intérêt : création de C-C et synthèse de différentes classes d'alcool suivant le réactif

### 5.2 Réaction avec CO<sub>2</sub> : formation d'acide carboxylique

Conditions expérimentales : basse température (-40°C) avec CO<sub>2</sub>(s) (carboglace) en excès.

C'est une méthode de synthèse d'acide carboxylique, avec gain d'un carbone

## 6 Approche élémentaire de la stratégie de synthèse

Bilan des familles possibles, et application à la rétrosynthèse de l'éthanol et de l'hexan-3-ol