

LES ORGANOMETALLIQUES

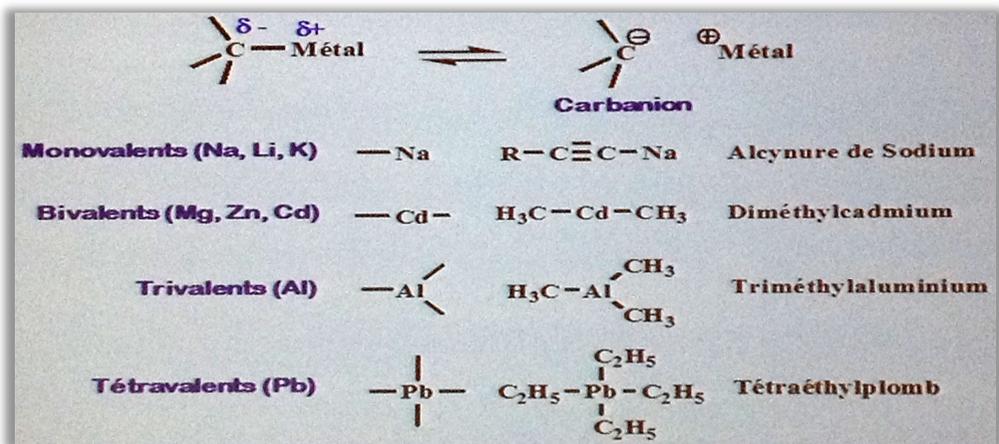
I. Introduction

Un organométallique est un **métal directement lié au carbone** → conférant une **charge partielle δ- au carbone**, car il est plus électronégatif.

On peut l'écrire sous **2 formes** (plus ou moins selon la différence d'électronégativité) :

- ↳ soit avec une **liaison covalente Métal-Carbone**
- ↳ soit avec une **liaison ionique**, avec les **2 e⁻ sur le Carbone** et **pas d'e⁻ sur le Métal**

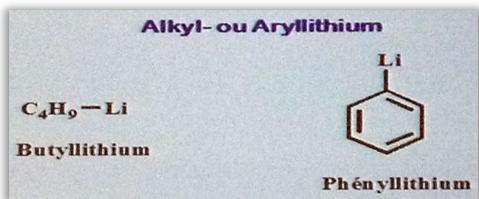
Selon la valence du métal, le composé formé sera différent, de même que sa nomenclature :



II. Nomenclature

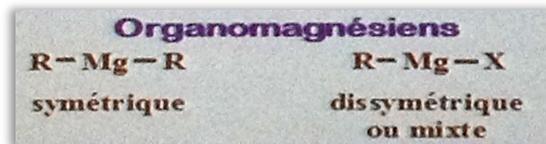
Il existe des **organométalliques particuliers** :

A. Organolithiens



B. Organomagnésiens

Iodure de éthylmagnésium (CH₃MgI) ou Bromure de phénylmagnésium (C₆H₅MgBr) sont **dissymétriques**

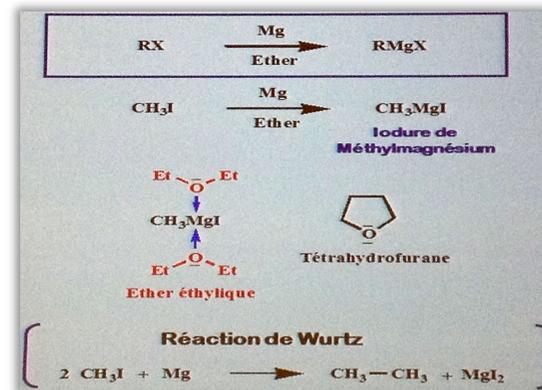


III. Préparations

Un **halogénoalcane** avec du **magnésium** et de l'**éther éthylique** → forment un **organomagnésien**.

On peut, à la place de l'éther, utiliser le **TétraHydroFurane (THF)** car il possède des **DNL sur un hétéroatome** (ici l'O) qui n'est pas lié à un H labile (qui part facilement, comme celui de l'alcool).

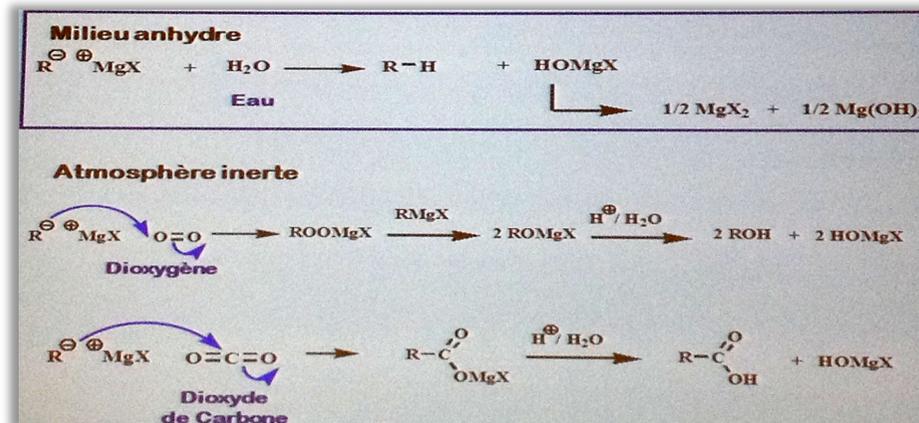
Le **Mg** sert surtout d'**acide de Lewis**. Le **DNL porté par l'atome d'O de l'éther** va venir **stabiliser le Mg**, on forme une **liaison dative**, c'est ce qui va donner par la suite un CH₃⁻ (= carbanion non nucléophile).



La réaction de Wurtz (qui est une réaction de couplage) permet, à partir de **2 équivalents de iodure de méthyl**, de former **2 éthanes** → **l'éther sert à éviter cette réaction !!**

Ici, la réaction de Wurtz sert à obtenir des molécules carbonées à nombre pair d'atomes de C.

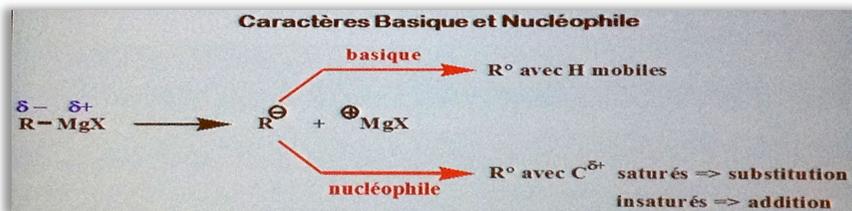
➤ Précautions à prendre



Les organométalliques ont 2 propriétés importantes : ils sont **nucléophiles** et **basiques**.

- ✓ Le **milieu** doit être **anhydre** (= sans eau) → sinon, obtention d'un simple alcane
- ✓ L'**atmosphère** doit être **inerte** (sans O₂/CO₂) → sinon :
 - ↳ Si O₂ en grande quantité : formation d'un peroxyde (explosif)
 - ↳ Si O₂ en petite quantité : formation d'un alcoolate → puis en milieu acide, d'un alcool
 - ↳ Si CO₂ : formation d'un carboxylate → puis en milieu acide, d'un acide carboxylique

IV. Réactivité



Les organomagnésiens et organométalliques sont des composés :

- ☞ **très basiques** : R⁻ peut réagir avec les H mobiles
- ☞ **excellents nucléophiles** : R⁻ peut réagir avec des carbones δ+, pour faire :
 - ↳ des réactions de substitution : si le composé est **saturé**
 - ↳ des réactions d'addition : si le composé est **insaturé**

V. Propriétés chimiques

A. Réactions de substitution

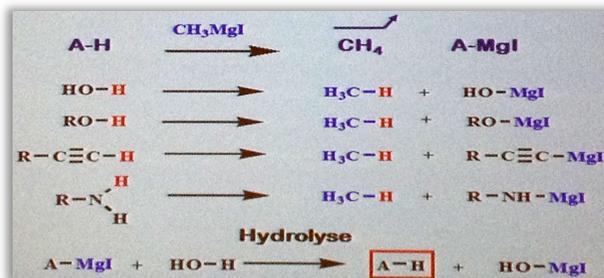
1. Avec les H mobiles (propriétés basiques)



➤ Méthode de ZEREVITINOFF

Elle permet de **mesurer la labilité des atomes d'H** par dosage de la concentration en méthane gazeux. L'H sera :

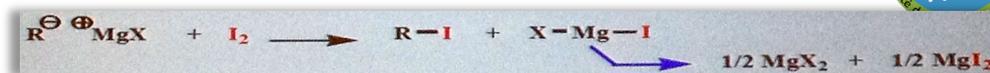
- ↳ **Fortement labile** : si [méthane] est importante
- ↳ **Faiblement labile** : si [méthane] est faible



Définition : H labile = H qui se détache facilement

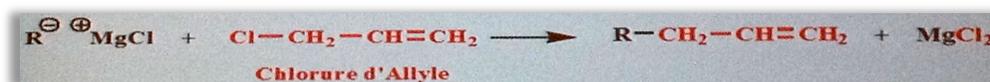
On peut, si on le souhaite, restituer nos réactifs initiaux par **hydrolyse des produits**.

2. Avec les halogènes



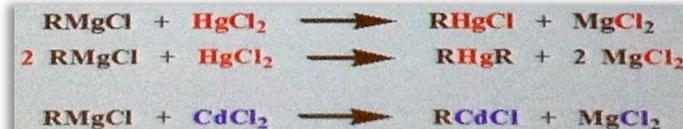
Un organomagnésien mis en présence d'un dihalogène formera un **halogénoalcane**
→ « Bref, c'est nul !! »

3. Avec les dérivés halogénés



On a une S_N avec un chlorure d'allyle → formation d'un **alcène**

4. Avec les halogénures métalliques



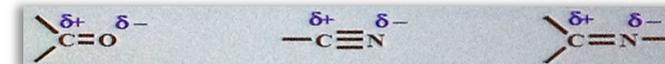
A partir d'organomagnésiens, on peut **former différents organométalliques** :

- ↳ Des organomercuriens
- ↳ Des organocadmiens

Ces organométalliques sont un peu moins nucléophiles que les organomagnésiens.

B. Réactions d'addition

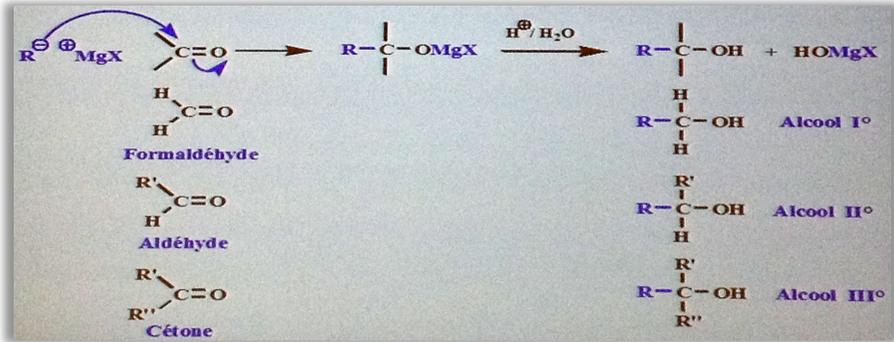
Elles se font sur les carbones insaturés avec une charge partielle δ+



1. Sur les dérivés carbonylés

➤ Mécanisme

- ☞ Casse la liaison π de $C=O$, permet l'addition du R^- → forme un **alcoolate** (très bonne base)
- ☞ L'alcoolate est piégé par le magnésium → **hydrolyse** en milieu acide pour **libérer l'alcool**

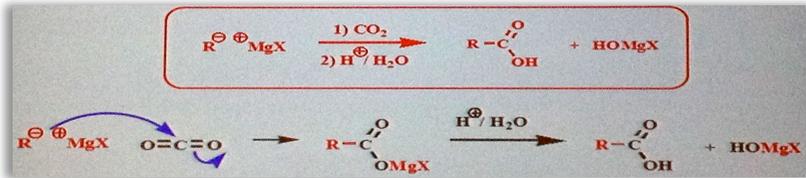


- ↳ Pour former un **alcool primaire** → on part d'un formaldéhyde
- ↳ Pour former un **alcool secondaire** → on part d'un aldéhyde
- ↳ Pour former un **alcool tertiaire** → on part d'une cétone

C'est une **méthode de choix** pour ce genre de synthèses (alcools primaires, secondaires, tertiaires)

2. Sur l'anhydride carbonique

Mise en présence d'un organomagnésien et d'un CO_2 → formation d'un **acide carboxylique**



➤ Mécanisme en 2 étapes

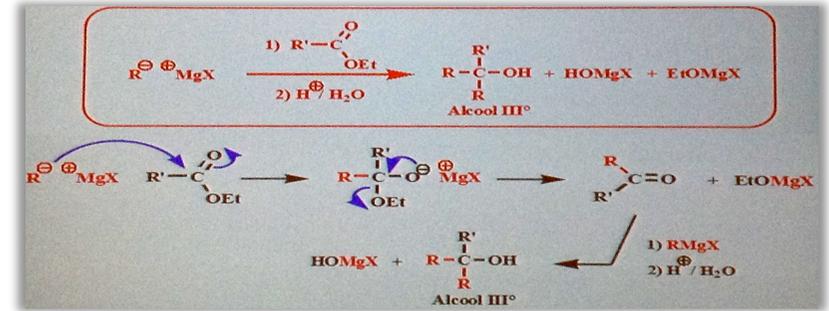
- ☞ Formation d'un **carbonylate** (par attaque du C électrophile). Retour du DNL sur l'O (forme un **anion**), qui va se fixer à MgX .
- ☞ Puis on hydrolyse pour former l'**acide carboxylique** et **libérer HOMgX**.

Le mécanisme est donc encore le même, ce sont les propriétés nucléophiles qui sont utilisées avec les organomagnésiens pour agir sur le C du CO_2

C'est une **méthode de choix** pour la formation des acides carboxyliques.

3. Sur les esters

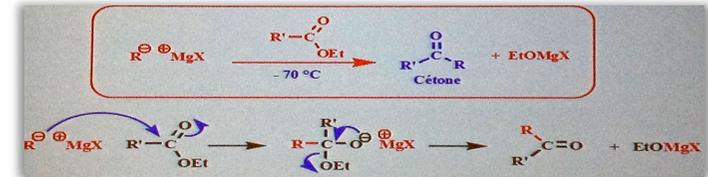
Mise en présence d'un organomagnésien et d'un ester → formation d'un **alcool III^o**



➤ Mécanisme

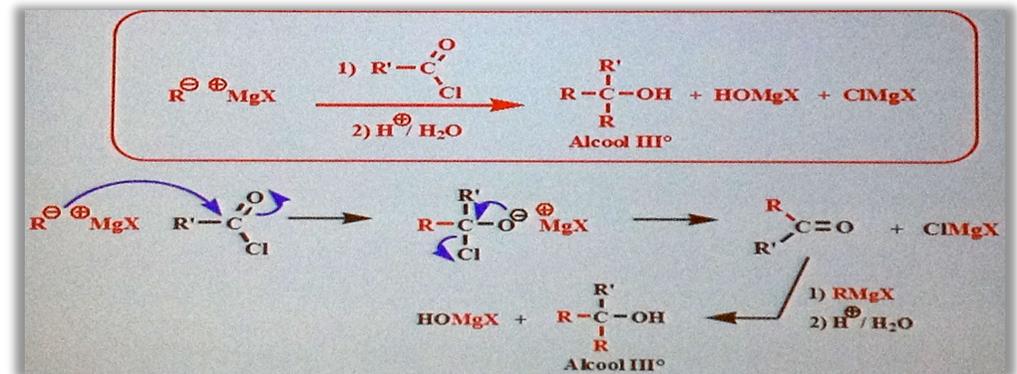
- ☞ Le carbanion attaque le carbone du carbonyl de l'ester, ce qui entraîne le retour du doublet sur l'O → on obtient l'**alcoolate**
- ☞ Il y a un retour du doublet de l'O qui entraîne le départ de la partie alcool de l'ester (O-Et), formant un **éthanolate** (très bon nucléofuge, d'où son départ) et une cétone
- ☞ La cétone réagit avec l'organomagnésien, puis hydrolyse acide → forme un **alcool tertiaire**

➤ A basse température : $-70^\circ C$



Si la température de la réaction est basse ($-70^\circ C$), on **s'arrête à la cétone**

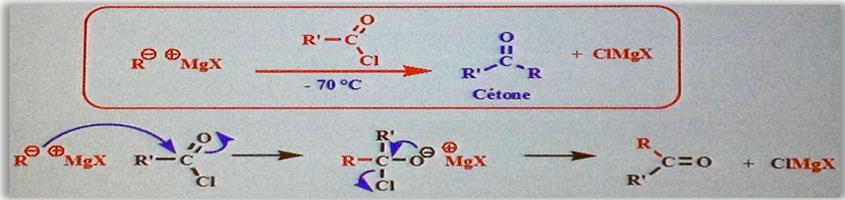
4. Sur les chlorures d'acides



➤ Mécanisme

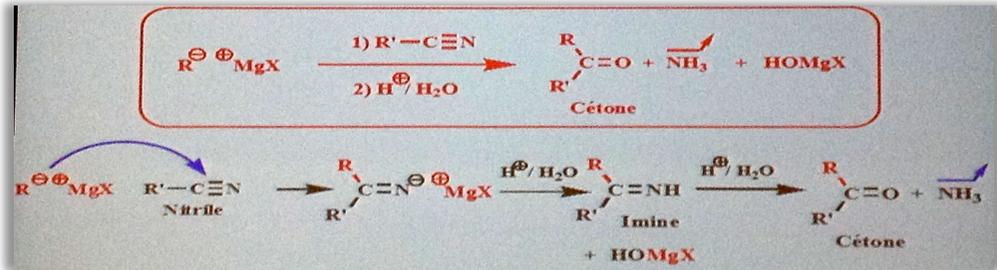
Même mécanisme que sur les esters, on aboutie à un **alcool tertiaire**

➤ **A basse température : -70°C**



Là aussi, si la température est de -70°C, on s'arrête à la cétone

5. Sur les nitriles

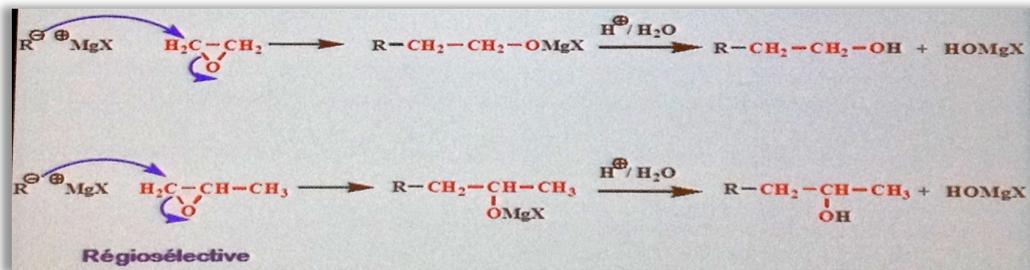


➤ **Même mécanisme**

R⁻ attaque le carbone δ+ → doublet se rabat sur l'azote → forme, après hydrolyse, une imine
En milieu acide avec de l'eau : cette imine donnera une cétone, libérant un ammoniac (NH₃)

C'est une méthode de choix pour former des cétones.

6. Sur les époxydes (= éthers cycliques)



➤ **Mécanisme**

- ☞ Attaque du carbanion (R⁻) sur le carbone δ+ de l'époxyde
- ☞ Entraîne le basculement de la liaison C-O vers l'O (= ouverture du cycle) → alcoolate
- ☞ Hydrolyse acide de l'alcoolate → obtention d'un alcool

➤ **Epoxydes symétriques et dissymétriques**

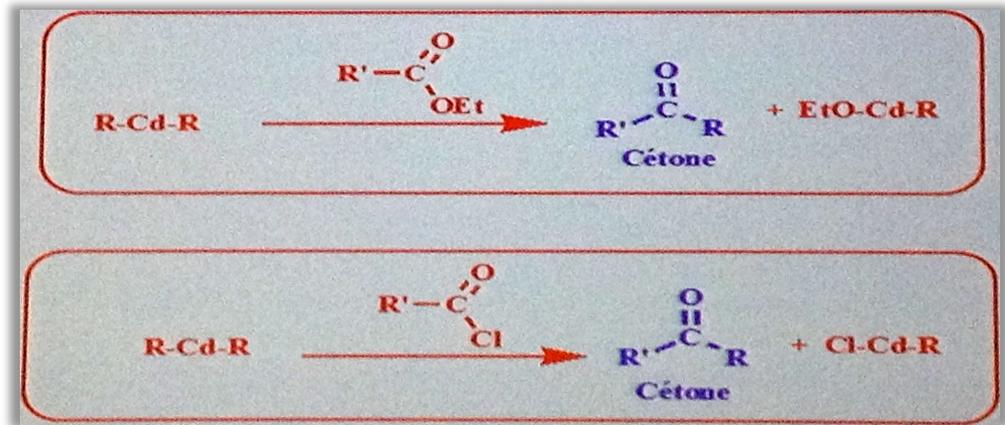
↳ **Epoxyde symétrique** : les 2C liés à l'O sont chargés δ+ → **attaque sans préférence** d'un des 2 C

↳ **Epoxyde dissymétrique** : le C lié au méthyl reçoit un effet +I, ce qui rend sa charge δ+ plus faible que l'autre C et donc **moins électrophile**.

Il y a donc une **régiosélectivité** → **attaque du C le moins substitué** (ou avec la chaîne carbonée la moins longue)

C. Cas particulier des organocadmien

Les organocadmien sont **nettement moins réactifs** que les organomagnésien.



Pour les réactions d'addition sur ester (ou chlorure d'acyle), le reste d'organocadmien en fin de 1^{ère} réaction est **insuffisant** pour permettre la suite de la réaction conduisant à l'alcool.

On s'arrête donc à la cétone à température ambiante.

Cela est dû à leur défaut de nucléophilie.