

LES ORGANOMETALLIQUES

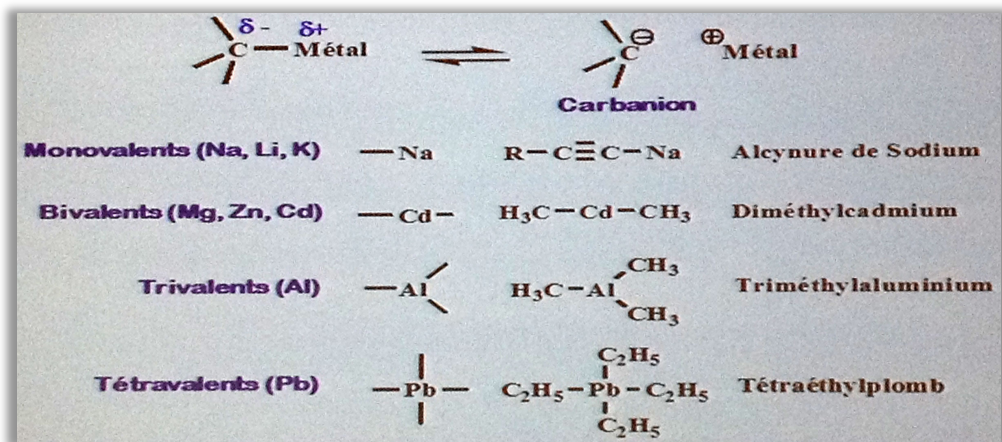
I. Introduction

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

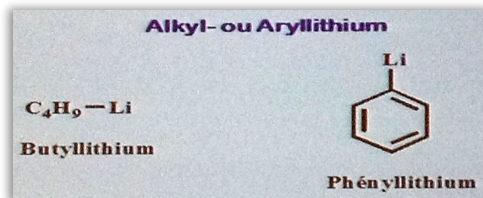
Selon la valence du métal, le composé formé sera différent, de même que sa nomenclature :



II. Nomenclature

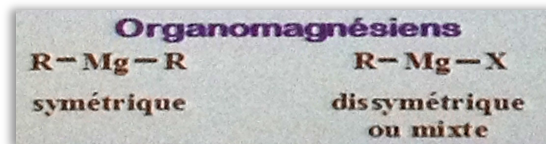
Il existe des organométalliques particuliers :

A. Organolithiens



B. Organomagnésiens

Iodure de éthylmagnésium (CH_3MgI) ou
Bromure de phénylmagnésium (C_6H_5MgBr)
 sont **dissymétriques**

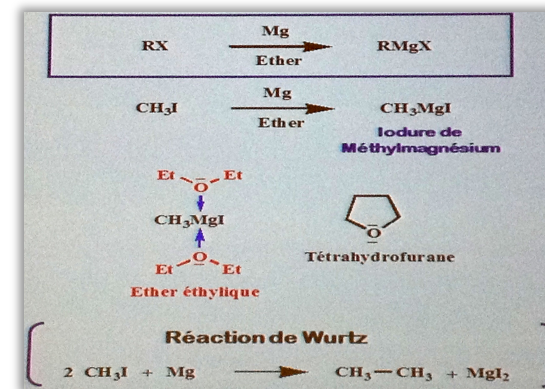


III. Préparations

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).

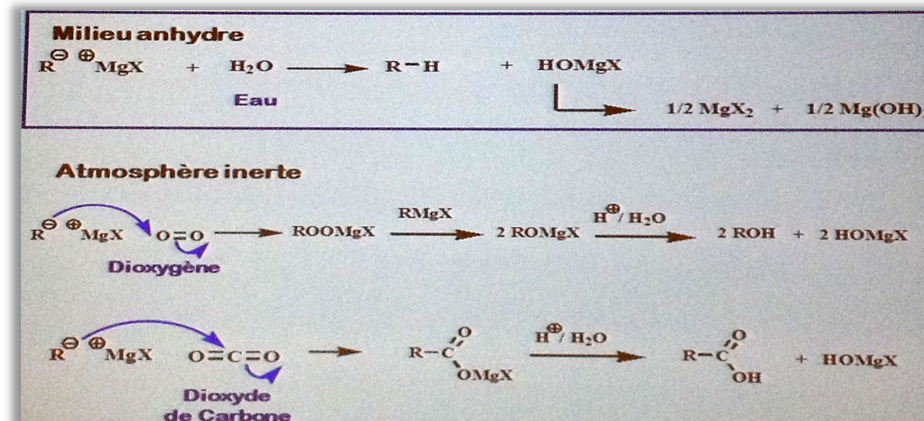
Le **Mg** sert surtout d'acide de Lewis. Le DNL porté par l'atome d'O de l'éther va venir stabiliser le Mg, on forme une **liaison dative**, c'est ce qui va donner par la suite un CH_3^- (= carbanion non nucléophile).



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

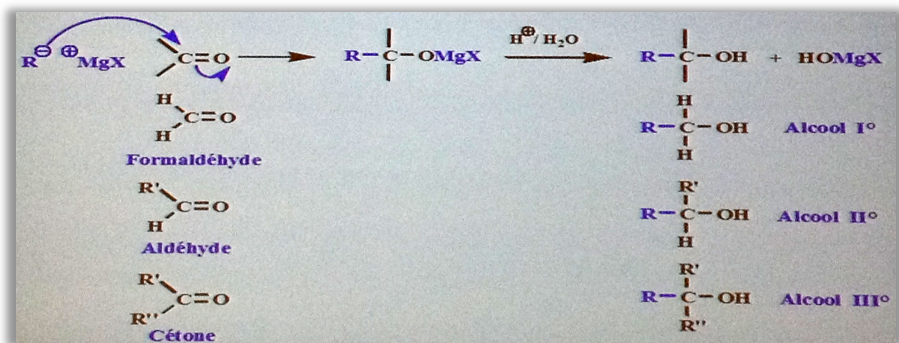


Les organométalliques ont 2 propriétés importantes : ils sont **nucléophiles** et **basiques**.

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**

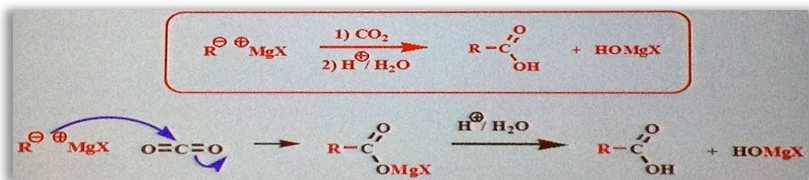


- ↳ Pour former un **alcool primaire** → on part d'un formaldéhyde
- ↳ Pour former un **alcool secondaire** → on part d'un aldéhyde
- ↳ Pour former un **alcool tertiaire** → on part d'une cétone

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

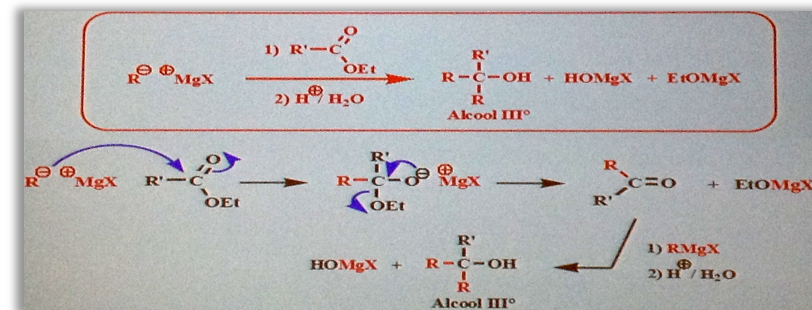
- ☞ Formation d'un **carbonylate** (par attaque du C électrophile). Retour du DNL sur l'O (forme un **anion**), qui va se fixer à ^+MgX .
- ☞ Puis on hydrolyse pour former l'**acide carboxylique** et **libérer $HOMgX$** .

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

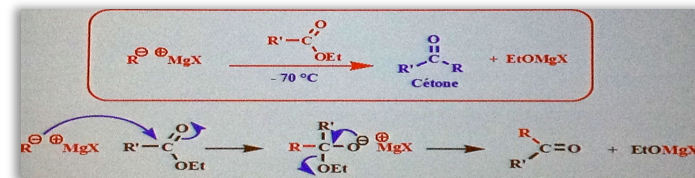
Mise en présence d'un organomagnésien et d'un ester → formation d'un **alcool III°**



➤ Mécanisme

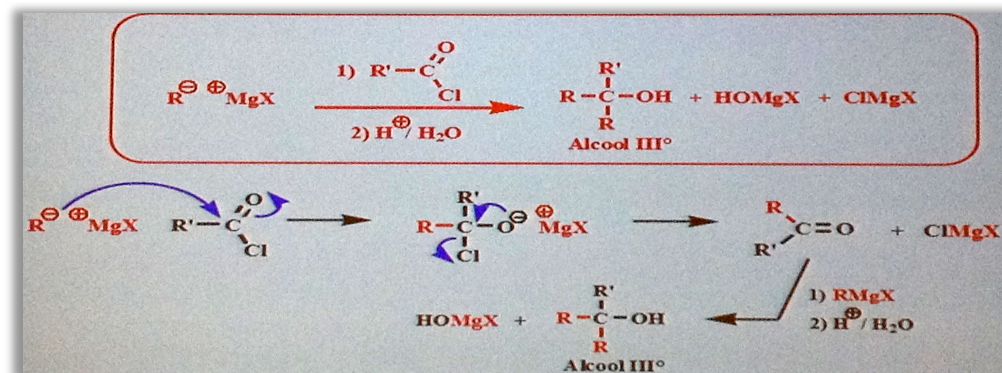
- ☞ Le carbanion attaque le carbone du carbonyle de l'ester, ce qui entraîne le retour du doublet sur l'O → on obtient l'**alcoolate**
- ☞ Il y a un retour du doublet de l'O qui entraîne le départ de la partie alcool de l'ester ($O-Et$), formant un **éthanolate** (très bon nucléofuge, d'où son départ) 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**

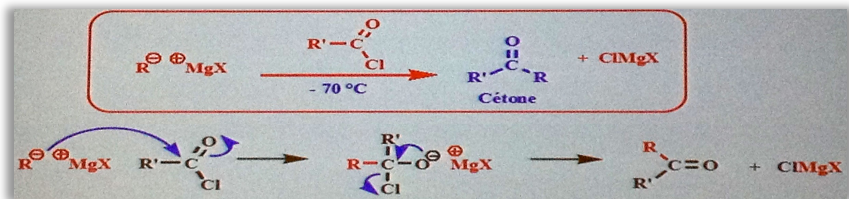
4. Sur les chlorures d'acides



➤ Mécanisme

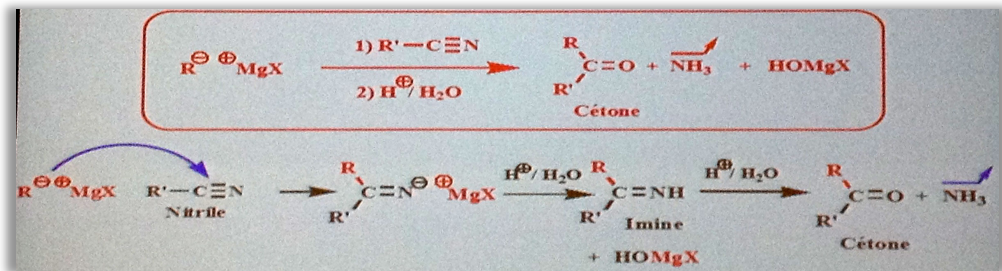
Même mécanisme que sur les esters, on aboutie à un **alcool tertiaire**

➤ **A basse température : -70°C**



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

5. Sur les nitriles

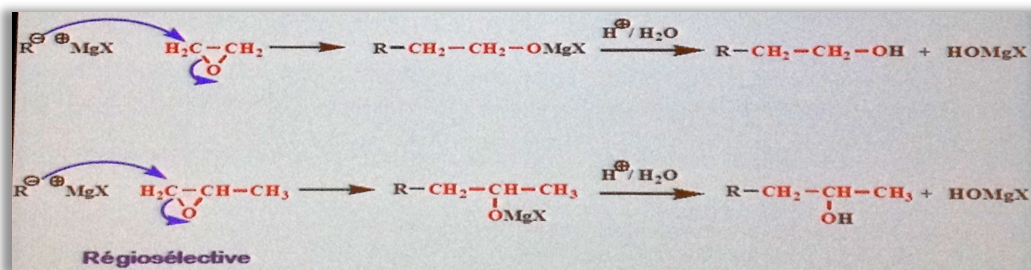


➤ **Même mécanisme**

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** (NH_3)

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**

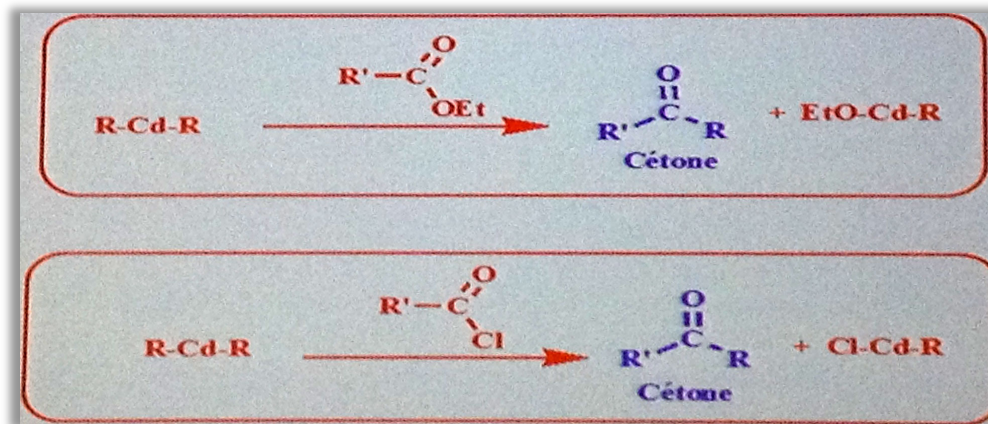
➤ **Epoxydes symétriques et dissymétriques**

↳ **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 organocadmiens sont **nettement moins réactifs** que les organomagnésien.



Pour les **réactions d'addition sur ester** (ou chlorure d'acyle), le reste d'organocadmiens 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**.