

# Les organométalliques



## Introduction

Un organométallique est un composé avec des carbones directement liés au métal. L'alcoolate n'est pas un organométallique.

Il y a un équilibre entre la forme C-M liée par une liaison covalente et la forme C- M<sup>+</sup> du sel correspondant. On peut faire des organométalliques monovalents (Na, Li, K) ou bivalents (Mg, Zn, Cd, Cu) ou trivalents (Al) voire tétravalents (Pb). Il existe des organométalliques particuliers :

- **Organolithiens** = R-Li Butyllithium (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Li) saturé à chaîne linéaire. Phényllithium (Ph-Li)
- **Organomagnésiens mixtes** = symétriques R-Mg-R ou dissymétriques R-Mg-X.

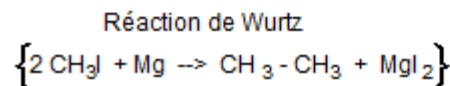
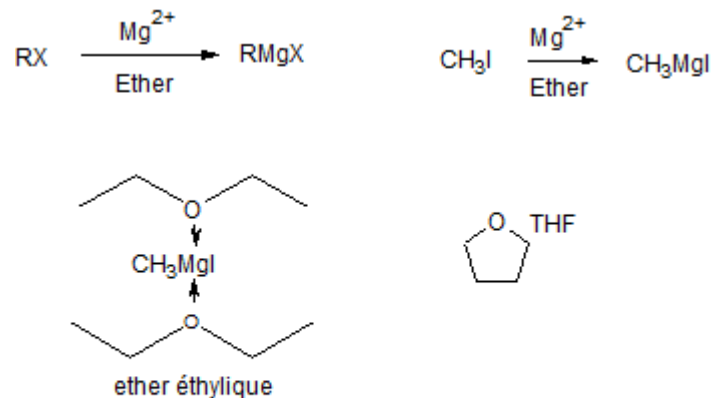
Iodure de méthylmagnésium CH<sub>3</sub>MgI ou Bromure de phénylmagnésium C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr.

## I- Organomagnésiens

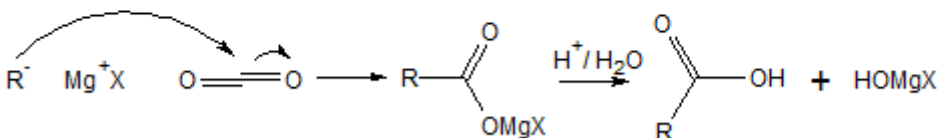
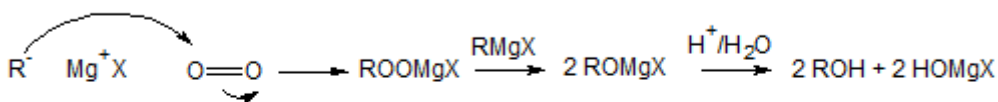
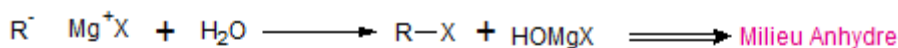
### A- Préparation

En mettant un halogéno-alcane dans du magnésium et de l'ether éthylique, on obtient un organomagnésien. On peut aussi utiliser le tétrahydrofurane qui possède un O avec doublets comme celui de l'ether.

La réaction de Wurtz fait qu'en défaut d'ether, on forme un hydrocarbure mais **PAS** un organoMg.



### Précautions :



$\implies$  Atmosphère inerte

- Il faut que le milieu de la réaction soit anhydre pour éviter l'hydrolyse.

- Il faut que l'on soit en condition atmosphérique inerte.
- Il faut éviter la présence de CO<sub>2</sub> qui conduit à l'acide.

## B- Réactivité

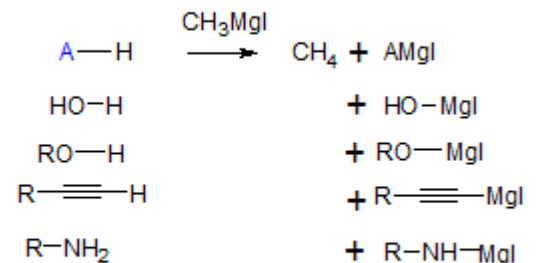
Les organomagnésiens et organométalliques sont des composés **TRES basiques** (R- peut réagir avec l'oxygène), **EXCELLENTS nucléophiles** (R- peut réagir avec des carbones δ+). On peut faire des réactions de substitution avec les composés saturés et des additions avec les composés insaturés.

- Réaction de substitution avec les H mobiles (propriétés basiques)

La méthode de ZEREVITINOFF permet de doser les composés pour voir s'ils ont des H mobiles.

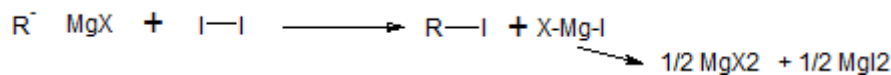
On peut dans l'ensemble des réactions suivantes doser le dégagement de méthane gazeux.

L'hydrolyse des produits obtenus restitue le réactif initial. [erratum Mg+X sur les formules]



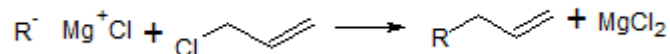
- Réaction Subst avec les halogènes

On forme un halogénoalcane. [erratum Mg+X]



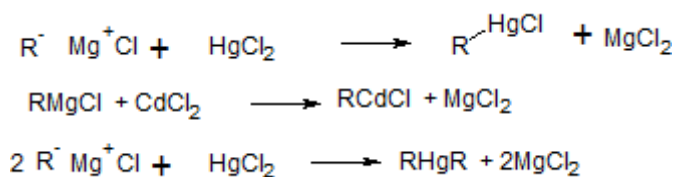
- Réaction substitution avec les dérivés halogénés

On a une SN avec un chlorure d'allyle.

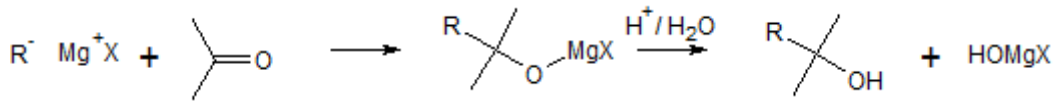


- Réaction substitution avec les halogénures métalliques

A partir d'organomagnésiens on peut former des organocalmiens qui sont de très bons organométalliques à nucléophilie moins forte.



- Réaction d'addition sur les carbonyles



Formaldéhyde → alcool Ire

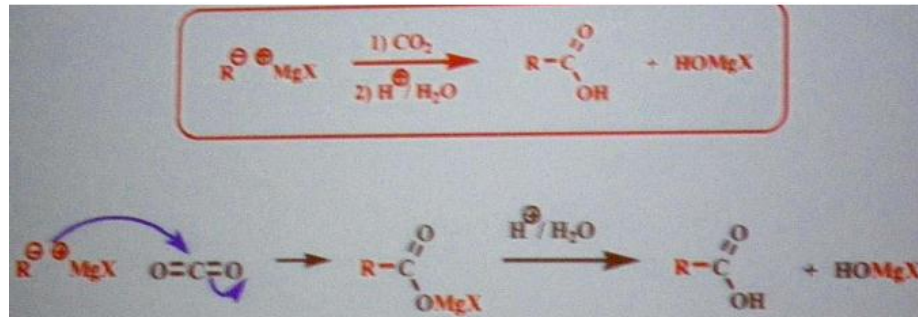
Aldéhyde → alcool IIre

Cétone → alcool IIIre

L'alcoolate formé par attaque de R- sur le carbonyle, nécessite une **hydrolyse acide** pour former l'alcool.

- Addition sur l'anhydride carbonique

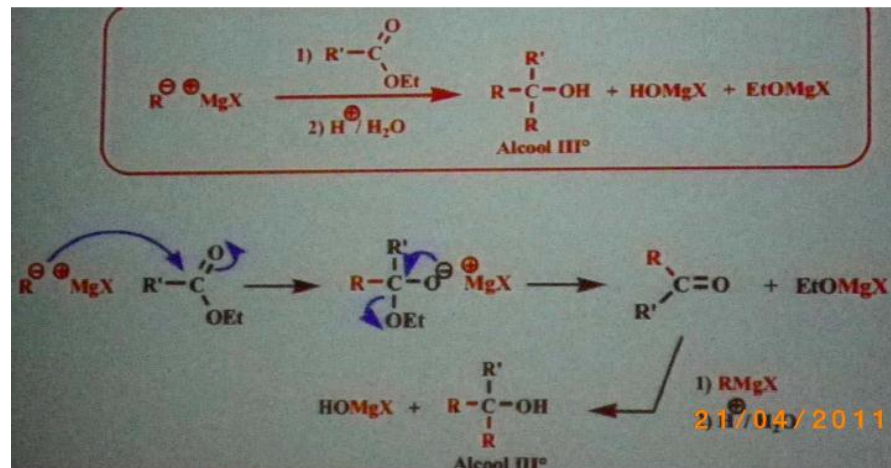
C'est une réaction en 2 étapes. On forme un carboxylate. Le doublet de l'oxygène va se fixer à MgX. Puis on hydrolyse pour former l'acide carboxylique et libérer OHMgX.



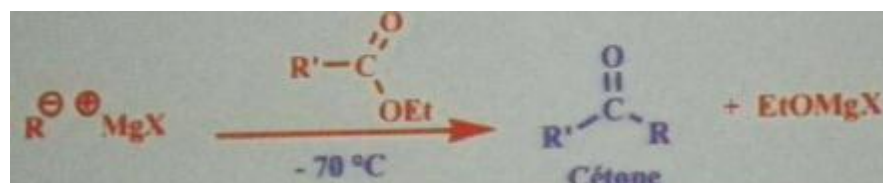
- Addition sur les esters

Le carbanion attaque le carbonyle de l'ester ce qui permet au doublet de l'oxygène de se rabattre formant le carboxylate.

Le groupe O-Et est un très bon groupe partant. Il y a retour du doublet sur O, formant une cétone puis une deuxième réaction avec RMgX puis une hydrolyse acide pour former l'alcool IIIre.



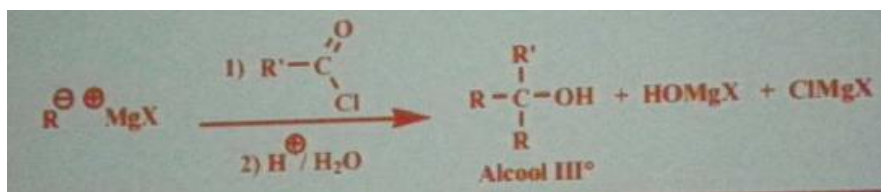
Si la température de la réaction est basse = -70°C on s'arrête à la CÉTONE.



- **Addition sur les chlorures d'acides**

Lorsque le doublet de O- suite à la fixation de R se rabat, il entraîne le détachement du Cl (très bon groupe partant)

formant la cétone et ClMgX puis par réaction avec RMgX et une hydrolyse acide on obtient l'alcool III<sup>e</sup> en libérant HOMgX.

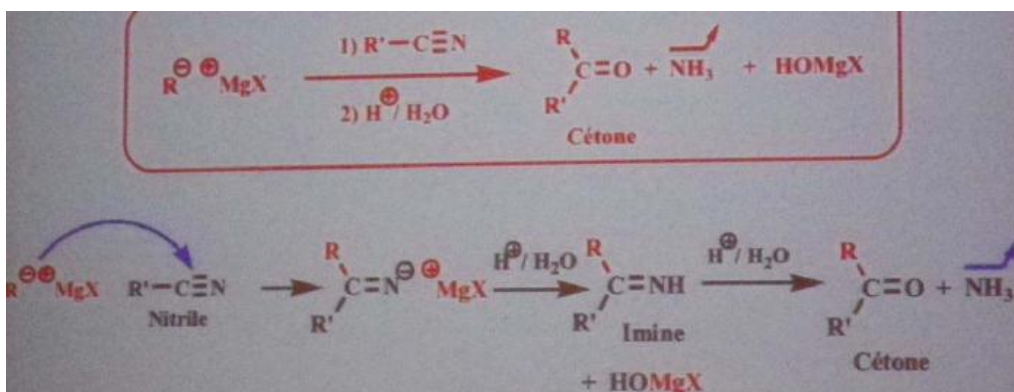


Là aussi, si la température de réaction est de -70°C on s'arrête à la cétone.

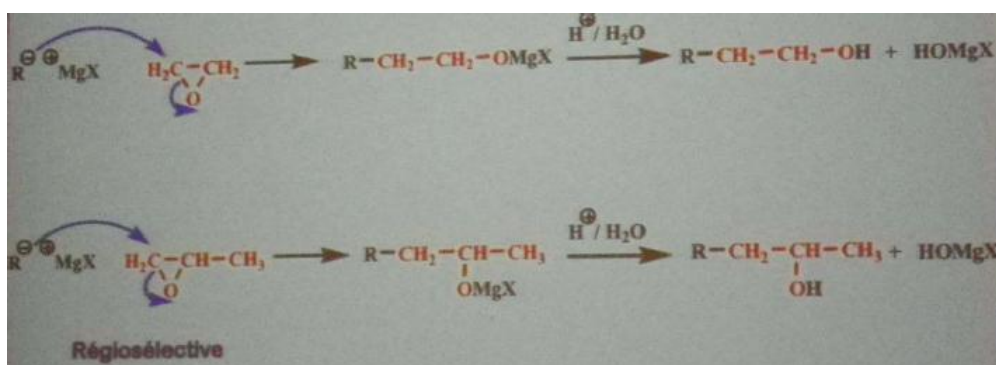


- **Addition sur les nitriles**

Le carbone du nitrile a une triple liaison avec l'azote. Il est **électrophile**. A la première hydrolyse on forme l'**imine** et après la deuxième hydrolyse on forme la **cétone** avec **dégagement d'ammoniac**.



- **Addition avec les epoxydes**



Lorsqu'on a un époxyde symétrique, les 2C sont  $\delta^+$ . Le carbanion attaque un des  $C\delta^+$ , entraînant un basculement de la liaison C-O, formant un alcoolate associé à MgX. Après l'hydrolyse acide on forme un alcool.

Dans le cas d'un époxyde dissymétrique, il y a **régio-sélectivité**. Le carbone recevant les effets inductifs les plus importants est MOINS ELECTROPHILE, de ce fait le carbanion attaque le C le moins électrophile, donc le plus hydrogéné en général. On forme l'alcoolate, puis hydrolyse acide formant l'alcool.

## II- Cas des organocadmiers

Les organocadmiers sont **moins réactifs et moins nucléophiles que les organomagnésiens**.

Pour les réactions d'addition sur ester, le reste d'organocadmiers en fin de première 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 défaul de nucléophilie. Il en est de même pour l'addition sur chlorure d'acide.

