



# Les Organométalliques

## I. Introduction

Un **organométalliques** est un métal directement lié à un carbone conférant une charge partielle  $\delta^-$  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

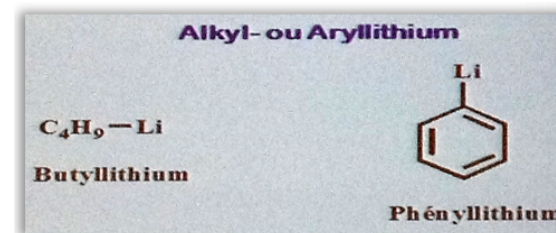
Monovalents (Na, Li, K)	—Na	$R \equiv Na$ Alcynure de sodium
Bivalents (Mg, Zn, Cd)	—Cd—	$H_3C - Cd - CH_3$ Diméthylcadmium
Trivalent (Al)	—Al	$H_3C - Al - CH_3$ Triméthylaluminium
Tétravalent (Pb)	—Pb—	$H_3C - Pb - CH_3$ Tétraéthylplomb

## II. Nomenclature

Il existe différents types d'organométalliques :

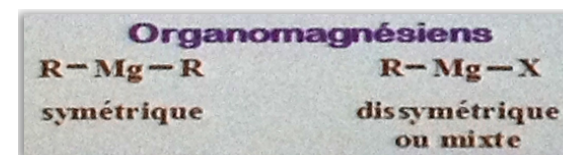
- Les symétriques avec le même groupement de chaque côté : **R-Mg-R**
- Dissymétriques ou Mixtes (appelé réactifs de Grignard) : **R-Mg-X**
- Les organolithiens sont de la forme : **R-Li**

### A. Organolithiens



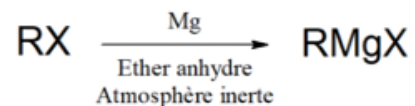
### B. Organomagnésiens

Ils sont **dissymétriques**.





### III. Préparation



→ Il est nécessaire de prendre quelques **précautions** lors de la préparation d'un organomagnésien :

❖ **Solvant : Ether**

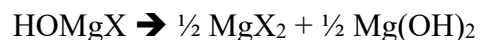
Il est nécessaire d'utiliser de l'éther comme solvant. Les DNL de l'oxygène vont chélater le magnésium et le stabiliser pour **éviter une réaction de Wurtz** qui serait parasite :



❖ **Milieu : Anhydre (aucune trace d'eau)**

Sinon, l'organomagnésien va **réagir avec l'eau et se dégrader en alcane**.

Avec dans un second temps le réarrangement du HOMgX :



❖ **Atmosphère : inerte**

On choisit également de travailler en atmosphère inerte (N<sub>2</sub> ou Ar) pour **éviter que l'organomagnésien ne réagisse**.

- Sans O<sub>2</sub> : sinon dégradation en alcool
- Sans CO<sub>2</sub> : sinon dégradation en acide carboxylique

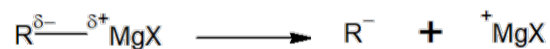
Un halogénoalcane avec du magnésium et de l'éter éthylique --> forment un **organomagnésien**.

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<sub>3</sub><sup>-</sup> (= carbanion non nucléophile).



## IV. Réactivité



Les organomagnésiens et organométalliques sont des composés :

- ♥ **Très basiques** : R<sup>-</sup> peut réagir avec les H mobiles
- ♥ **Excellents nucléophiles** : R<sup>-</sup> peut réagir avec des carbones δ<sup>+</sup>, pour faire :

-Des réactions de substitution : si le composé est saturé

-Des réactions d'addition : si le composé est insaturé

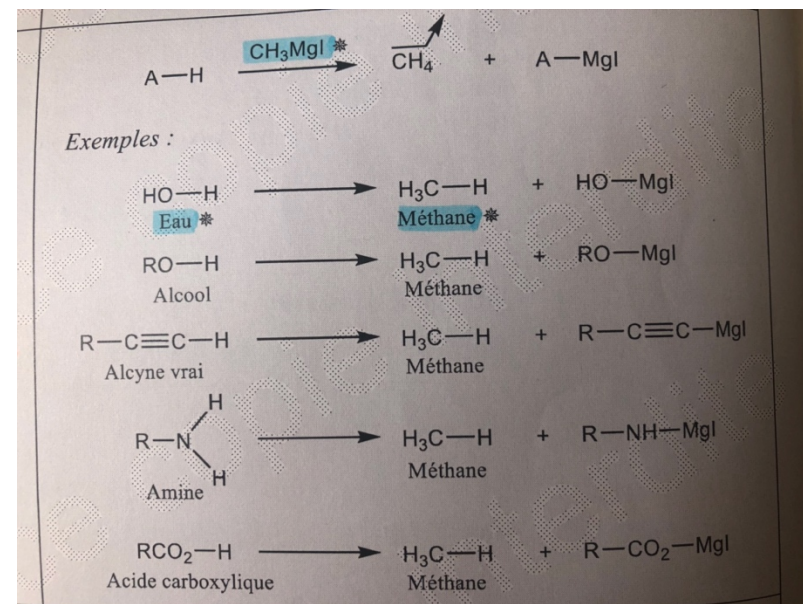
## V. Propriétés chimiques

### A. réactions de substitution

☼ Avec les H mobiles



## Méthode de Zerevitinoff



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

## Hydrolyse



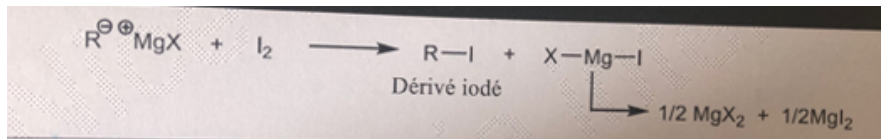
Hydrolyse de notre espèce électrophile.



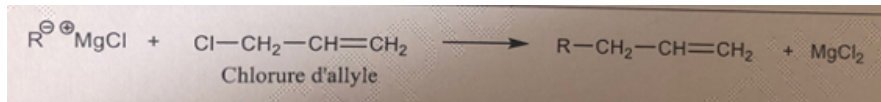
### B . Réaction d'addition

#### ☼ Avec les halogènes

Un organomagnésien mis en présence d'un dihalogène formera un halogénoalcane.

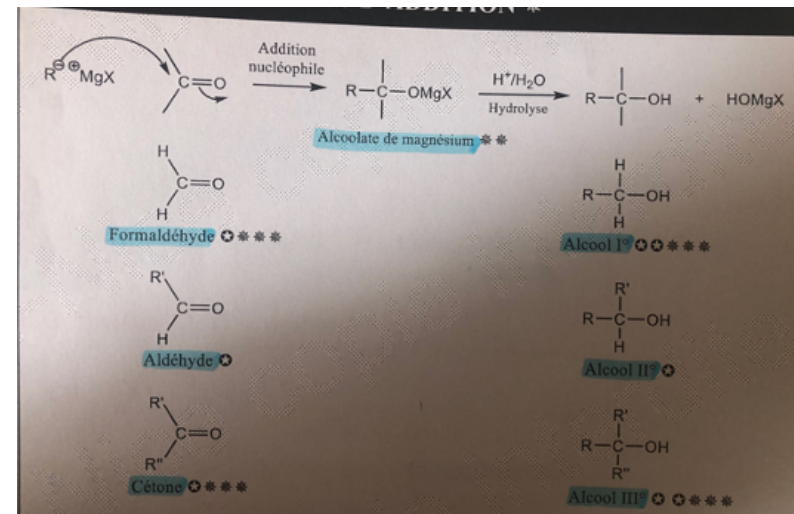


#### ☼ Avec les dérivés halogénés



On a une SN avec un chlorure d'allyle --> Formation d'un alcène.

#### ☼ Avec les dérivés carbonylés



- Casse la liaison  $\pi$  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



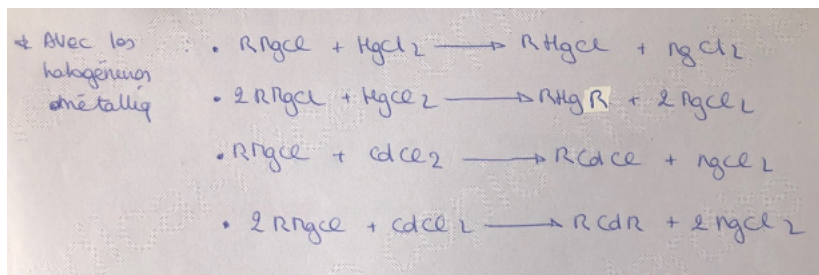
LouAnastomose

UE15 : Base chimique du médicament

- ♥ 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).

### ☼ Avec les halogénures métalliques

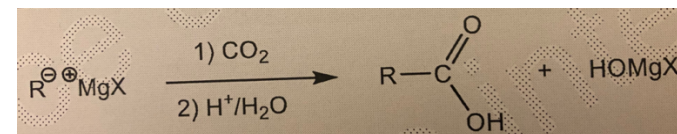


A partir d'organomagnésiens, on peut former différents organométalliques : -Des **organomercuriens**  
-Des **organocadmiens**

Ces organométalliques sont un peu moins nucléophiles que les organomagnésiens.

### ☼ Sur l'anhydride carbonique

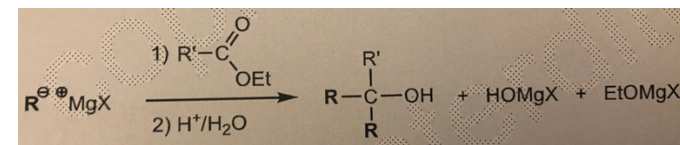
Mise en présence d'un organomagnésien et d'un  $\text{CO}_2$  --> formation d'un **acide carboxylique**.



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

### ☼ Sur les esters

❖ Sans condition de température



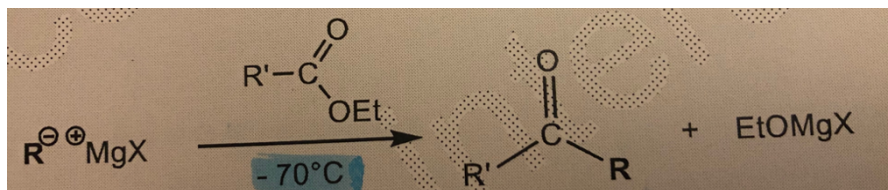
**Double addition** d'organomagnésiens :

- 1<sup>ère</sup> : addition d'organomagnésien : formation d'une cétone
- 2<sup>ème</sup> : addition d'organomagnésien : formation d'un alcool III à partir de la cétone.



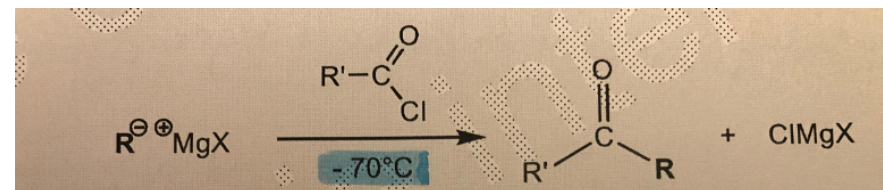
❖ *A basse température (-70°C)*

A basse température : arrêt au stade de la cétone.



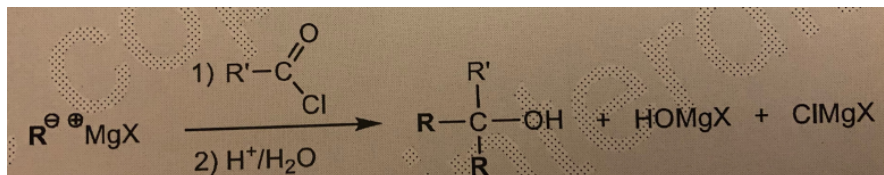
❖ *A basse température (-70°C)*

A basse température : arrêt au stade de la cétone.



☀ *Sur les chlorures d'acide*

❖ *Sans condition de température*

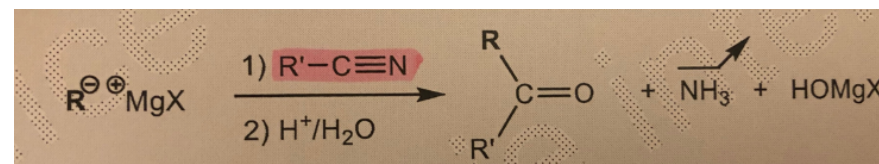


**Double addition** d'organomagnésien :

-1<sup>ère</sup> addition d'organomagnésien : Formation d'une cétone

-2<sup>ème</sup> addition d'organomagnésien : Formation d'un alcool III à partir de la cétone

☀ *Sur les nitriles*



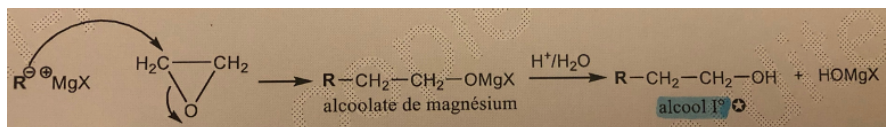
Addition nucléophile de l'organomagnésien sur le nitrile puis hydrolyse--> Formation d'une imine. **Hydrolyse de l'imine en cétone.**

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

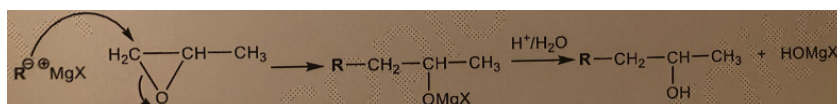


## ☼ *Sur les époxydes*

### ❖ *Cas des époxydes symétriques*



### ❖ *Cas des époxydes dissymétriques*



Le C lié au méthyl reçoit un effet +I, ce qui rend sa charge  $\delta+$  plus faible que l'autre C et donc moins électrophile.

La réaction est régiosélective : elle se fait préférentiellement sur le **carbone le moins encombré**.

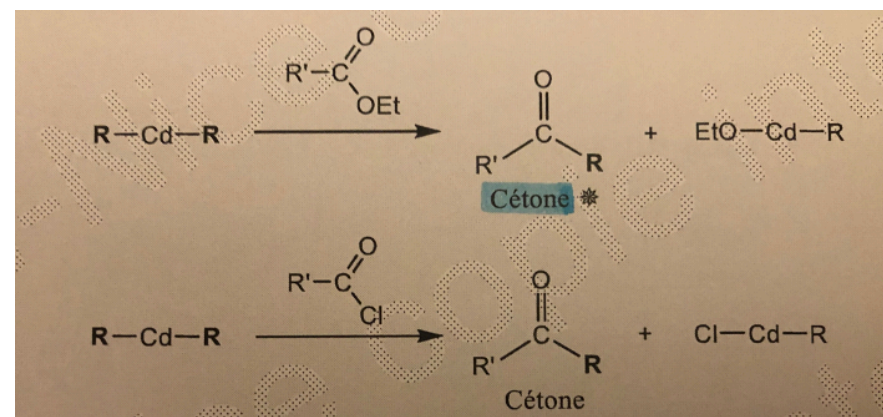
## C. Cas des organocadmiums

Les organolithiens ont une réactivité similaire à celle des organomagnésiens.

Les organocadmiums R-Cd-R sont moins réactifs que les organomagnésiens : ils ne réagissent pas avec les cétones

- ➔ On s'arrête à la cétone avec les esters et les chlorures d'acide.
- ➔ Pour les réactions d'addition sur ester (ou chlorure d'acyle), le reste d'organocadmiums en fin de 1ère réaction est insuffisant pour permettre la suite de la réaction conduisant à l'alcool.

Cela est dû à leur défaut de nucléophilie.



*Voilà c'est fini pour les organométalliques. J'espère que la fiche vous plaira. Bonne chance pour le S2. Bisous de la pharma <3*