

LES CAHIERS DE CHIMIE ORGANIQUE
POUR LES ÉTUDIANTS DE PRÉPA,
DES LICENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

Cahiers disponibles sur
www.orgapoly.com

CAHIER 5
FONCTIONS CHIMIQUES
ET MECANISMES RÉACTIONNELS
« LES ORGANOMAGNÉSIENS »

Hatem BEN ROMDHANE
Professeur
Université de Tunis El Manar
Faculté des Sciences de Tunis

Edition 2018 - 2019



I – Obtention des organomagnésiens à partir des dérivés halogénés

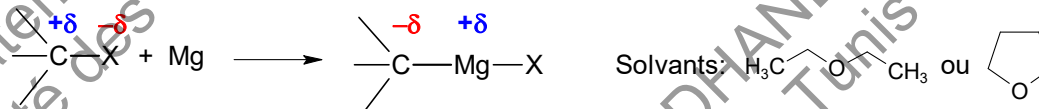
I.1. Introduction

Les liaisons carbone-métal sont polarisées. Avec le magnésium ou le lithium, ces liaisons peuvent se rompre hétérolytiquement et donner des carbanions pouvant s'additionner sur des sites électrophiles.



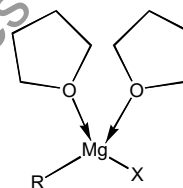
I.2. Préparation des organomagnésiens

Ils se préparent à partir de composés halogénés R-X (X = Cl, Br ou iode), et de magnésium dans des solvants éthers comme le diéthyléther ou le tétrahydrofurane (THF).

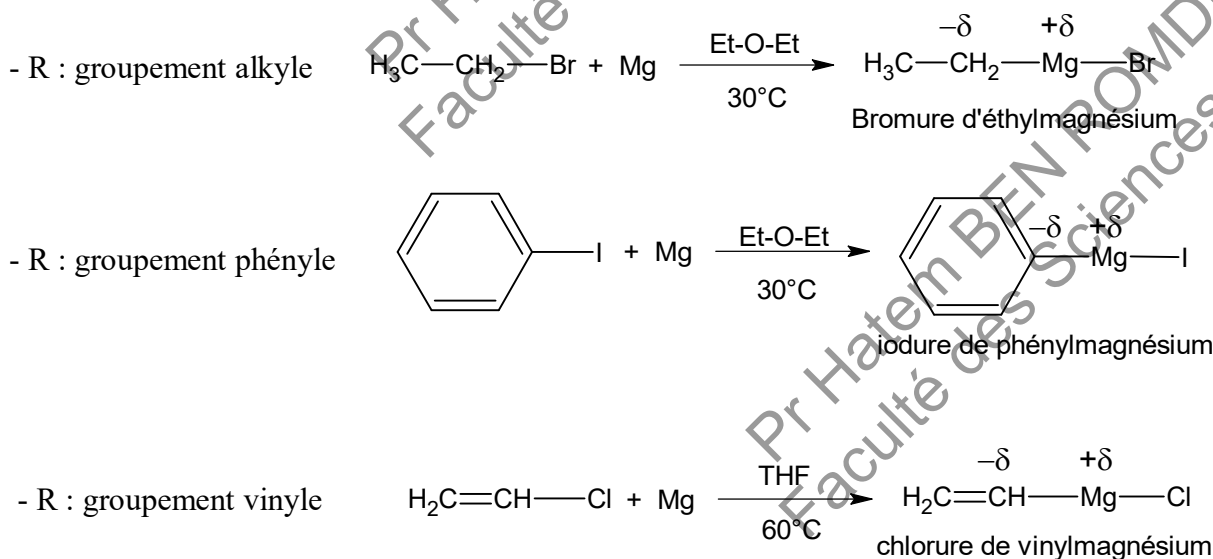


Pour cette réaction, on utilise les éthers comme solvants pour les raisons suivantes :

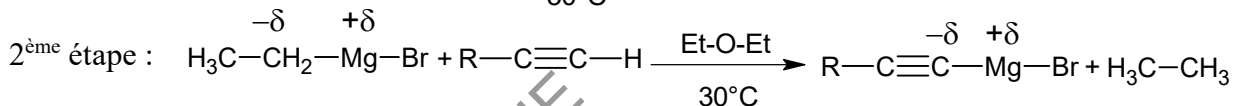
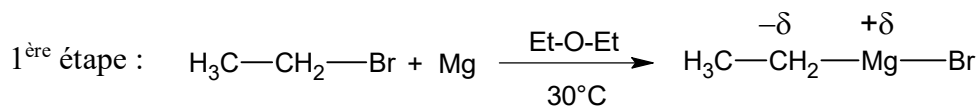
- ils stabilisent le magnésien formé par complexation
- ils rendent le magnésien plus soluble dans le milieu



Exemples de quelques réactions de préparation d'organomagnésiens :



- Quand R est un groupement éthyne, le magnésien est préparé indirectement à partir d'alcynes vrais de formule $R - C \equiv C - H$



Remarques :

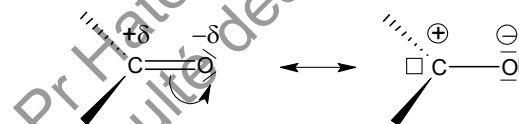
- ❖ Étant des carbanions, les organomagnésiens se comportent en tant que bases avec tous les groupements à protons mobiles comme : -OH, -SH, -NH ...
- ❖ Des solvants comme : l'eau (H₂O) et les alcools (R-OH) ne peuvent pas être utilisés pour ce type de réaction
- ❖ Les solvants étherés doivent être anhydres, des traces d'humidité risquent de détruire le magnésien selon la réaction:

$$R-MgX + H_2O \longrightarrow R-H + \frac{1}{2} MgX_2 + \frac{1}{2} Mg(OH)_2$$
- ❖ Pour des substrats difonctionnels à protons mobiles comme : HO-CH₂-CH₂-CH₂-Br , on ne peut pas préparer les magnésiens correspondants.

II – Les additions nucléophiles à l'aide d'organomagnésiens

II.1. Additions sur les dérivés carbonylés

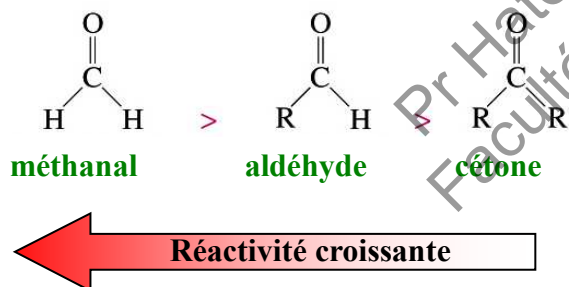
Grâce à sa structure bien polarisée, le groupement carbonyle peut subir des additions nucléophiles sur le carbone.



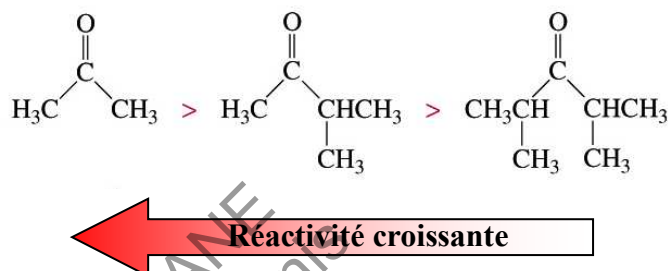
La réaction peut être complétée par une hydrolyse acide pour donner un alcool.

- Réactivité des carbonyles :

D'une manière générale les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones dans les additions nucléophiles:

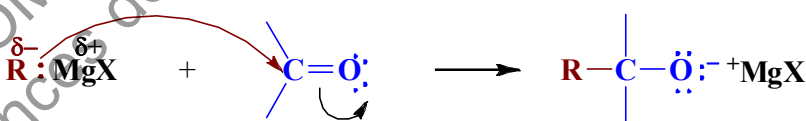


Maintenant si on compare les cétones, plus elles sont encombrées et plus l'accès au nucléophile est rendu difficile:

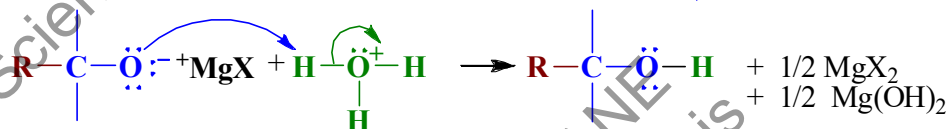


Mécanisme :

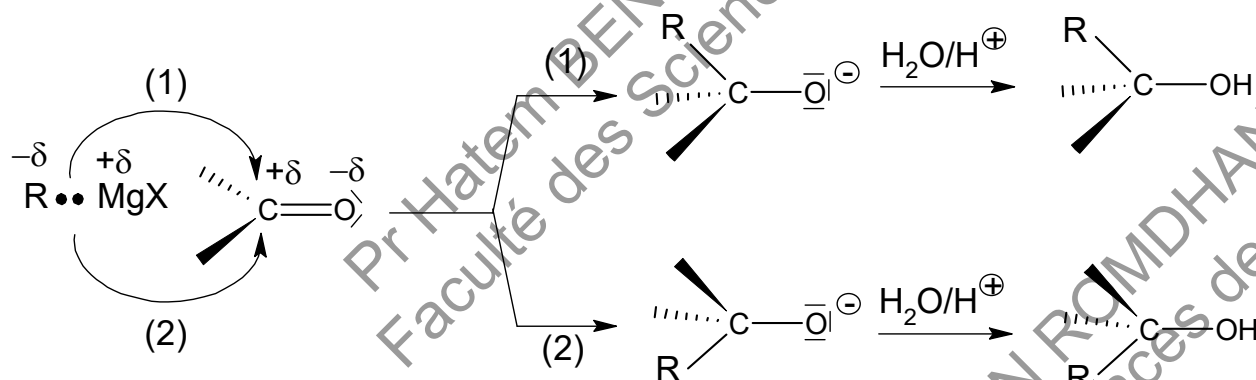
- 1^{ère} étape:



- 2^{ème} étape:



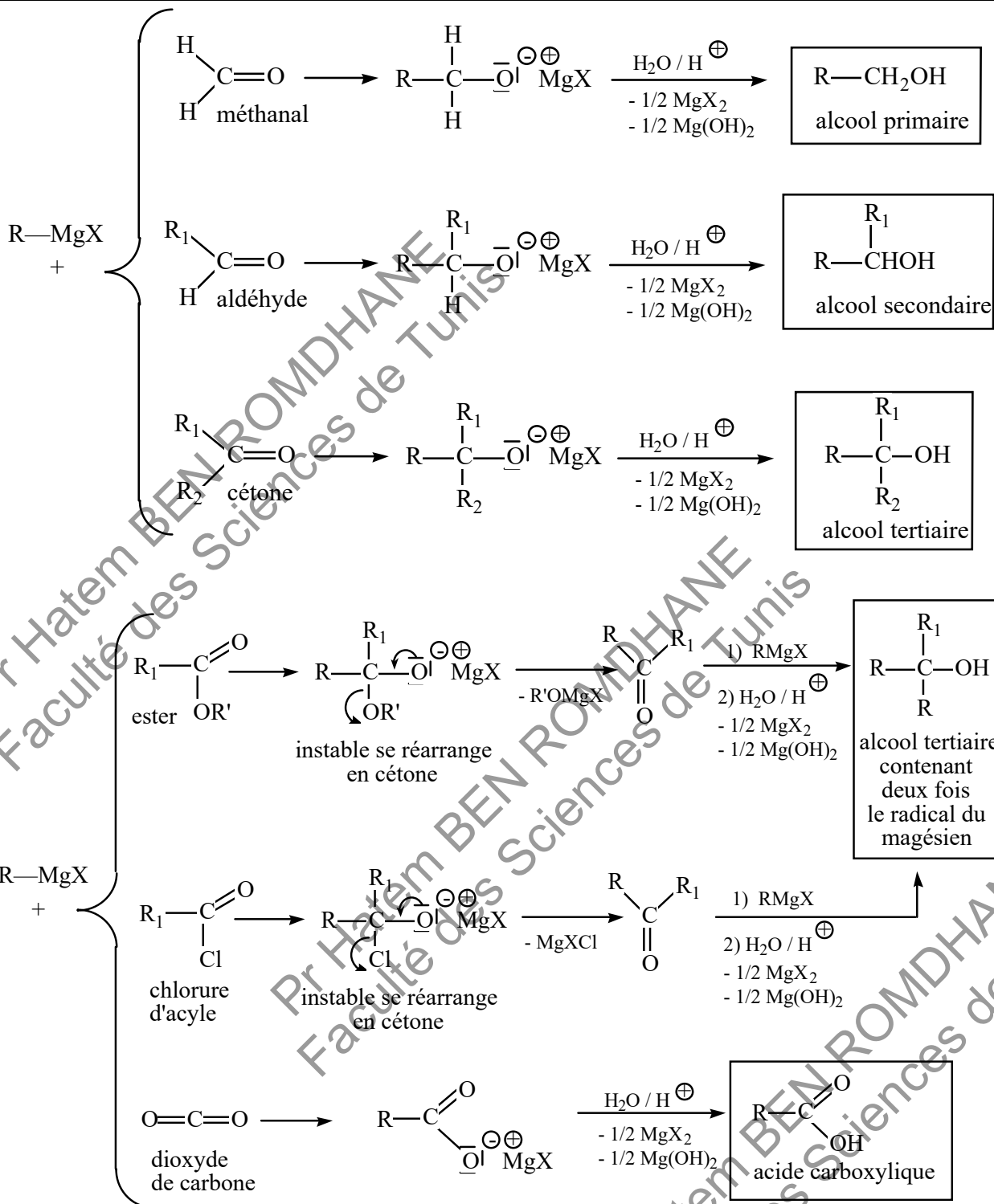
Stereochimie : Attaque des deux faces du carbone sp^2



Si le carbonyle porte deux groupements différents et qui diffèrent également de la structure du nucléophile, on aboutit à un mélange racémique de deux énantiomères.

Les organomagnésiens R-MgX peuvent s'additionner sur le groupe carbonyle appartenant à plusieurs types de fonctions.

Ils peuvent s'additionner sur le méthanal (premier terme de la famille des aldéhydes), sur les aldéhydes substitués, les cétones, les esters, les chlorures d'acides et sur le dioxyde de carbone.

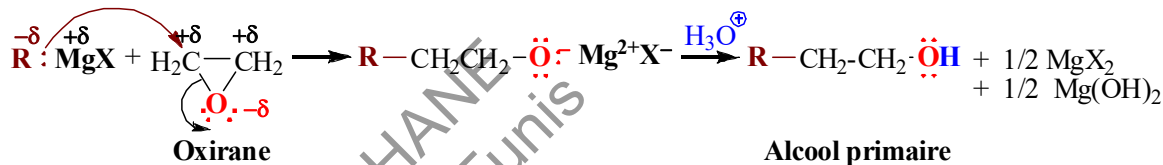


Remarque:

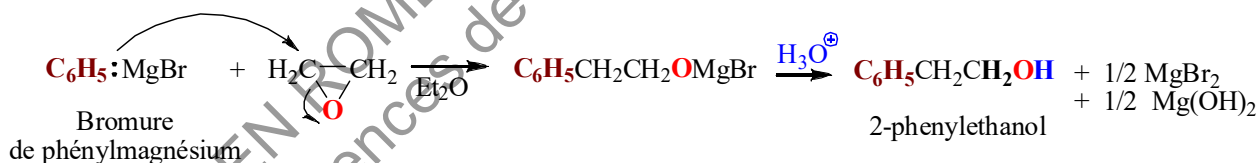
Concernant les esters et les chlorures d'acide, pour s'arrêter au stade de la cétone il faudra opérer à basse température : $-80^\circ C$.

II.2. Additions sur les époxydes

Les organomagnésiens réagissent en tant que nucléophiles sur les époxydes selon un mécanisme S_N2 pour conduire à des alcools primaires.

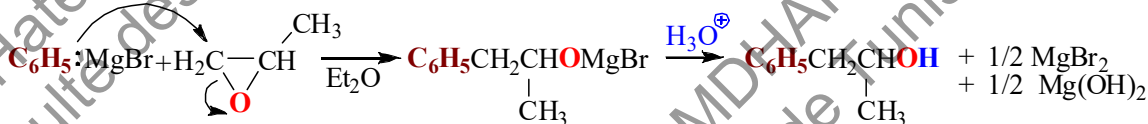


Exemple:



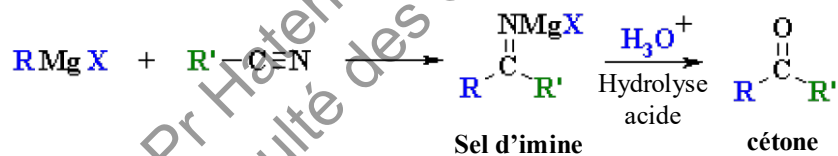
Comme c'est une S_N2 , l'organomagnésien attaque le carbone le moins encombré de l'époxyde.

Exemple:

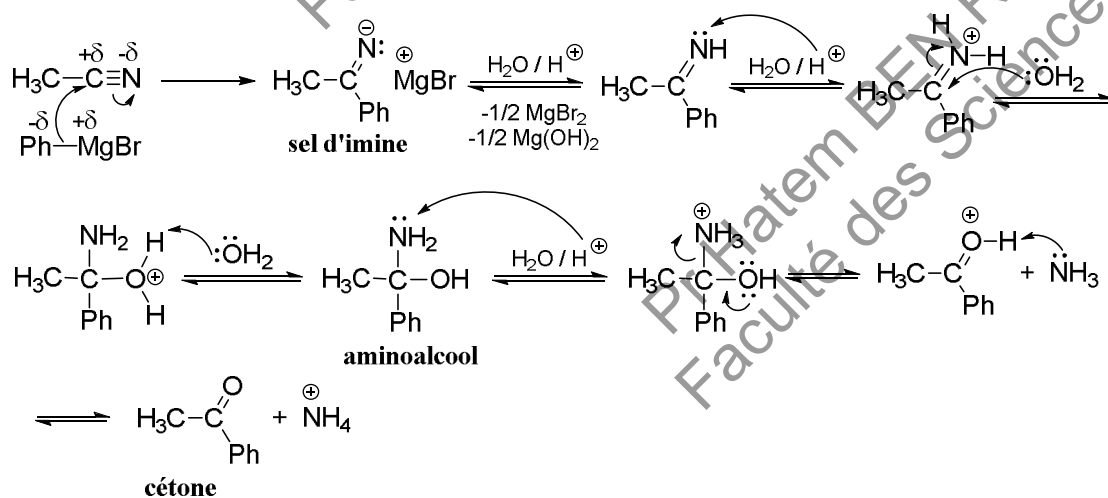


II.3. Additions sur les nitriles

L'addition d'un organomagnésien sur un nitrile conduit à un sel d'imine qui peut être hydrolysé à son tour en milieu acide pour donner une cétone.

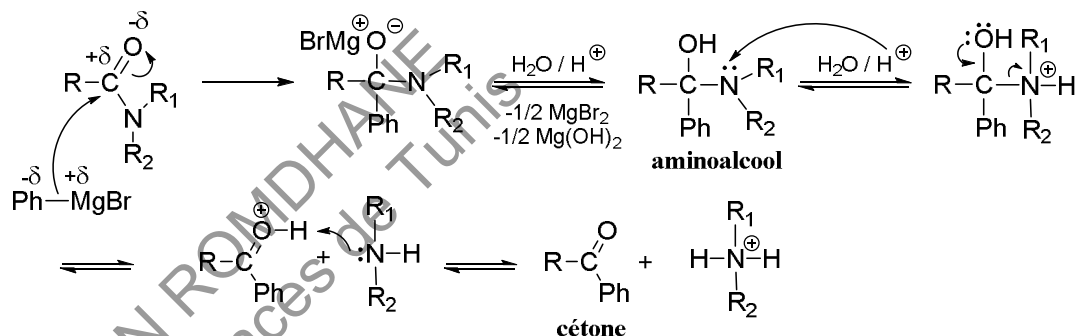


Mécanisme :



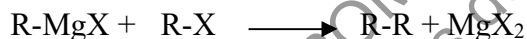
II.4. Additions sur les amides

C'est une réaction apparentée à la précédente. L'amide tertiaire peut subir l'attaque nucléophile d'un organomagnésien. L'intermédiaire obtenu est hydrolysé successivement en amino-alcool puis en cétone.



II.5. Additions sur les dérivés halogénés (couplage de Wurtz)

Le couplage de Wurtz est une réaction secondaire dans la préparation de l'organomagnésien. Ce dernier se formant dans le milieu peut attaquer le substrat halogéné qui lui a donné naissance.



Cette réaction peut être aussi accompagnée par une élimination E2.

Pour éviter cette réaction parasite le dérivé halogéné R-X doit être toujours versé goutte à goutte dans l'éther anhydre contenant le magnésium en excès lors de la préparation de l'organomagnésien.