

Chapitre XIII : *Organomagnésiens* *ou réactifs de Grignard*

Plan :

I-	PREPARATION DES ORGANOMAGNESIENS.....	4
1-	Réactifs	4
	<i>a- Halogénoalcanes et magnésium</i>	<i>4</i>
	<i>b Différence de réactivité entre les halogénoalcanes.....</i>	<i>4</i>
2-	Précautions expérimentales	4
	<i>a- Milieu anhydre.....</i>	<i>4</i>
	<i>b- Atmosphère contrôlée.....</i>	<i>5</i>
	<i>c- Addition de RX sur excès de Mg.....</i>	<i>5</i>
3-	Le solvant : polaire et aprotique, basique au sens de Lewis.....	6
	<i>a- Exemples : éther-oxydes.....</i>	<i>6</i>
	<i>b- Solvants anhydres.....</i>	<i>6</i>
4-	Montage expérimental pour la préparation de l'organomagnésien	7
	<i>a- Balayage de diazote ou d'argon.....</i>	<i>7</i>
	<i>b- Réfrigérant à eau.....</i>	<i>7</i>
	<i>c- Ampoule de coulée isobare.....</i>	<i>7</i>
	<i>d- Agitation mécanique.....</i>	<i>8</i>
	<i>e- Montage expérimental.....</i>	<i>8</i>
5-	Démarrage de la réaction de formation de l'organomagnésien	9
	<i>a- Ajout de diiode, de dibrométhane ou chauffage.....</i>	<i>9</i>
	<i>b- Interprétation du rôle du diiode et de dibrométhane</i>	<i>9</i>

Chapitre XIII : Organomagnésiens ou réactifs de Grignard

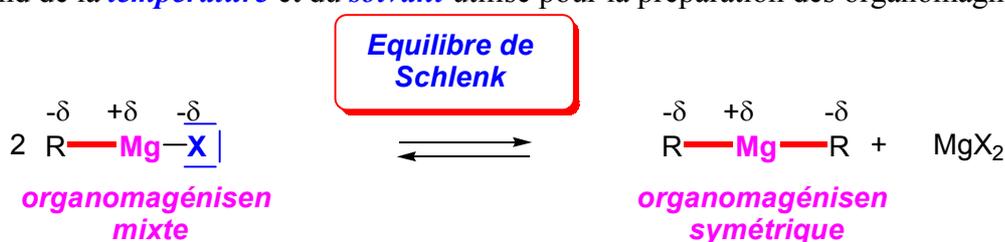
Introduction :

Les **organomagnésiens ou réactifs de Grignard** ont été découverts par **Victor Grignard (Prix Nobel 1912 avec Paul Sabatier)** au début du XX^{ième} siècle à Lyon.

Les **organomagnésiens** sont des composés organiques présentant une liaison carbone-magnésium :

- lorsque le magnésium est également lié à un atome d'halogène X (chlore, brome ou iode), il s'agit d'**organomagnésiens mixtes**, notés R-MgX ;
- lorsque le magnésium est lié à deux mêmes groupes alkyles identiques, il s'agit d'**organomagnésiens symétriques**, notés R-Mg-R.

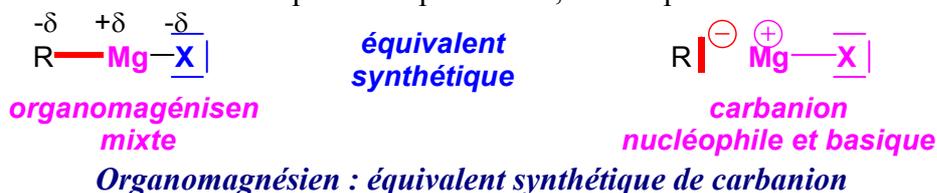
Il existe un équilibre entre les **organomagnésiens mixtes** et **symétriques**, dit **équilibre de Schlenk**. Cet équilibre dépend de la **température** et du **solvant** utilisé pour la préparation des organomagnésiens :



La réactivité des **organomagnésiens mixtes** et **symétriques** étant la même, on écrira donc, afin de simplifier, l'organomagnésien sous sa forme **mixte**, R-MgX.

Les **organomagnésiens** sont des réactifs particulièrement importants en chimie organique. En effet, ce sont potentiellement :

- des **nucléophiles carbonés**, équivalents en synthèse de **carbanions**, intermédiaire de réaction où un carbone porte un doublet non-liant et une charge négative. Ils permettent de former essentiellement des liaisons C-C ;
- il s'agit également de composés pouvant être utilisés en chimie organique en tant que **bases fortes** : il s'agit de bases au sens de **Brönsted** parmi les plus fortes, soit de pKa très élevé :

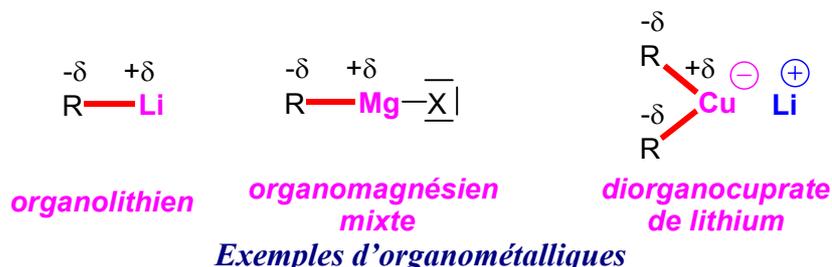


Les **organomagnésiens** ont été le point de départ de l'essor de la **chimie organométallique** (composés organiques à liaison C-métal). Le simple fait de changer de **métal**, confère à l'organométallique des propriétés chimiques complètement différentes en raison de la différence d'électronégativité du métal et du caractère plus ou moins marqué du caractère ionique de la liaison C-métal.

La **chimie organométallique** est donc riche d'un ensemble varié de réactions et une **chimiosélectivité** (transformation sélective de fonction organique) intéressante.

En classe de Spéciale PC, est étudiée la réactivité particulière des **organomagnésiens** vis-à-vis notamment des esters, des époxydes et des α,β -étones ainsi que la réactivité d'autres organométalliques tels que :

- des **organolithiens**, R-Li : beaucoup plus nucléophiles et basiques que les organomagnésiens,
- et des **di-organocuprates de lithium**, R_2CuLi : moins nucléophiles et moins basiques que les organomagnésiens :



Les **organomagnésiens** sont des **intermédiaires de synthèse**, en général, non isolés du milieu réactionnel où ils sont formés. On les fait donc réagir, une fois formés, **in situ** (c'est-à-dire dans le milieu réactionnel où ils ont été formés). Ils sont préparés essentiellement à partir d'**halogénoalcane** R-X, l'atome d'halogène pouvant être l'atome de chlore, de brome ou d'iode et de **magnésium métallique**. Ils réagissent ensuite **in situ** soit avec des **électrophiles**, soit avec des **composés à H acides**. En fin de réaction, il y a addition d'eau. C'est l'étape d'**hydrolyse**.

Cette **hydrolyse** s'effectue en **milieu acide** afin d'éliminer les sels de magnésium sous forme ionique, soit Mg^{2+} et X^- en solution aqueuse (l'eau solvatant très bien les ions). Les produits organiques se retrouvent en **phase organique**. Il y a ensuite nécessité les étapes suivantes :

- **extraction** de la phase aqueuse,
- **lavage** des phases organiques regroupées avec de l'eau et de la saumure (solution aqueuse saturée en chlorure de sodium),
- **séchage** des phases organiques regroupées sur sulfate de magnésium ou sodium anhydre,
- **évaporation** du solvant à l'**évaporateur rotatif**
- et enfin **purification** par :
 - **recristallisation** si obtention de cristaux,
 - **distillation fractionnée** en fonction des différences de température d'ébullition
 - ou **chromatographie sur colonne**..

Leur **réactivité** est due à la **différence d'électronégativité** entre le carbone et le magnésium. En effet, le carbone est **plus électronégatif** que le magnésium (métal de la famille des alcalino-terreux), il devient le site **nucléophile** ou **basique** de l'organomagnésien. On a donc une **inversion de polarité** ou **Umpolung**. En effet, l'halogénoalcane R-X ayant servi à la formation de l'organomagnésien est électrophile par le carbone, l'organomagnésien est au contraire un **nucléophile carboné** ou une **base** par ce même atome :



En résumé, l'importance des organomagnésiens réside :

- Dans la possibilité d'avoir différentes méthodes de **formation de liaisons carbone-carbone** en chimie organique ;
- D'être des équivalents en synthèse de **carbanions nucléophiles** ;
- D'être utilisés en tant que **bases très fortes**.