

Chapitre XIII : Organomagnésiens mixtes ou réactifs de Grignard

Plan :

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| II- REACTIVITE DES ORGANOMAGNESIENS EN TANT QUE BASE DE BRÖNSTED : ACTION SUR LES COMPOSES A H MOBILE | 3 |
| 1- Ordre de grandeur de pKa et rappels..... | 3 |
| <i>a- Définition</i> | <i>3</i> |
| <i>b- Forces des acides et bases faibles</i> | <i>3</i> |
| 2- Réactions avec les composés à H-mobile..... | 4 |
| <i>a- Composés à H-mobiles</i> | <i>4</i> |
| <i>b- Equations-bilan</i> | <i>4</i> |
| 3- Réaction particulière avec l'eau : hydrolyse | 5 |
| 4- Réaction particulière avec un acide carboxylique | 6 |
| 5- Réaction particulière avec un alcool | 6 |
| 6- Réaction particulière avec un alcyne terminal..... | 7 |
| 7- Equation-bilan erronée..... | 8 |

Chapitre XIII : Organomagnésiens mixtes ou réactifs de Grignard

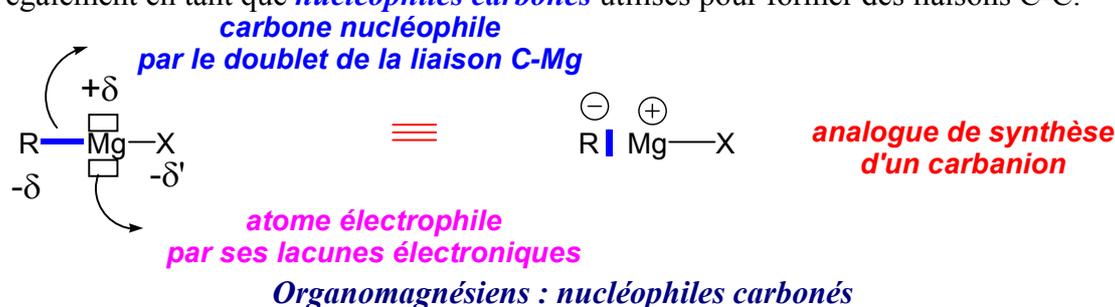
Les organomagnésiens R-MgX sont :

- de très bons **nucléophiles carbonés**
- ainsi que de très bonnes **bases carbonées** au sens de Brønsted.

Leur réactivité est due au doublet de la liaison C-Mg qui se trouve partiellement localisé sur le carbone en raison de la plus forte électronégativité de cet atome par rapport à celle du magnésium (métal de la famille des alcalino-terreux, seconde colonne de la classification périodique).

Les organomagnésiens sont donc utilisés en tant que :

- **bases carbonées** : ils font partie des composés les plus basiques que l'on puisse trouver
- mais également en tant que **nucléophiles carbonés** utilisés pour former des liaisons C-C.



On rencontre donc deux grands types de réactivité :

- des **réactions acido-basiques** où l'organomagnésien, R-MgX réagit en tant que base pour devenir un alcane, R-H, avec des composés présentant des protons acides : **composé à H mobiles** tels que :
 - les acides carboxyliques ;
 - l'eau ;
 - les alcools ;
 - les amines primaire et secondaires ;
 - et les alcynes terminaux...
- des réactions d'**addition nucléophile** sur des composés tels que :
 - les cétones/aldéhydes ;
 - les dérivés d'acides carboxyliques tels que les acides carboxyliques (rarement observée) ou les nitriles, R-C≡N ;
- des réactions de **substitution nucléophile** sur des composés tels que :
 - les époxydes, composé cyclique à 3 atomes dont 2 de carbone et 1 oxygène...
- ou d'**addition-élimination** (mécanisme par stades en 2 étapes cinétiquement déterminantes, **addition nucléophile** suivie d'une **élimination**) sur différents électrophiles tels que :
 - anhydrides d'acide ;
 - chlorures d'acyle,
 - les esters, voire amides.

II- Réactivité des organomagnésiens en tant que base de Brønsted : Action sur les composés à H mobile

Les organomagnésiens R-MgX sont des *bases* de *Brønsted* très fortes. Elles sont beaucoup plus fortes que l'eau, elles ne peuvent donc pas exister dans l'eau, d'où la nécessité d'un milieu *anhydre* lors de leur formation. La base la plus forte existant dans l'eau étant l'ion hydroxyde HO⁻.

L'acide conjugué des organomagnésiens R-MgX est l'alcane R-H.

On estime le pK_a du couple entre **40 à 44** largement supérieur à pK_e = 14 de l'eau.

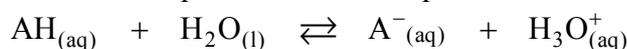
1- Ordre de grandeur de pKa et rappels

a- Définition

On rappelle que le pKa est égale :

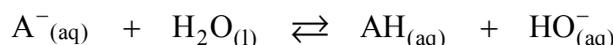
$$\text{pKa} = - \log K_a$$

avec K_a constante thermodynamique d'acidité liée à l'équilibre acido-basique suivant :



$$K_a = \frac{[\text{A}^{-}_{(\text{aq})}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}]}{[\text{AH}_{(\text{aq})}]}$$

On pourrait également donner la constante de basicité liée à l'équilibre acido-basique suivant :



$$K_b = \frac{[\text{AH}_{(\text{aq})}] \cdot [\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}]}{[\text{A}^{-}_{(\text{aq})}]}$$

Ces deux constantes d'équilibre thermodynamique sont liées à la constante d'autoprotolyse de l'eau :



$$K_e = [\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}]$$

selon la relation suivante :

$$K_a \cdot K_b = K_e \text{ ou } \text{pKa} + \text{pKb} = \text{pK}_e$$

b- Forces des acides et bases faibles

L'échelle des pKa des acides et bases faibles pouvant exister dans l'eau est comprise entre 0 et 14.

Des acides ayant des pKa *négatifs* sont des *acides forts*, plus forts que l'eau. Il se produit une réaction acido-basique, rapide et totale, entre ces acides et l'eau en tant que base conduisant à l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau, l'ion oxonium H₃O⁺.

Il s'agit par exemple d'acide hydrohalogéné H-X avec l'halogène pouvant être le chlore, le brome ou l'iode ou de l'acide sulfurique, H₂SO₄ ou de l'acide nitrique, HNO₃.

Des bases ayant des pKa *supérieurs à 14* sont des bases plus fortes que l'eau et ne peuvent donc pas exister dans l'eau. Il se produit une réaction acido-basique, totale et rapide, entre cette base et l'eau en tant qu'acide, conduisant à la formation d'ions hydroxyde HO⁻, base la plus forte pouvant exister dans l'eau.