

Organomagnésiens

Les composés organométalliques sont des composés organiques comportant au moins une liaison métal-carbone.

M: Li, Na, Ag, Ca, Al, Sn, Zn, Co, Hg, Cu

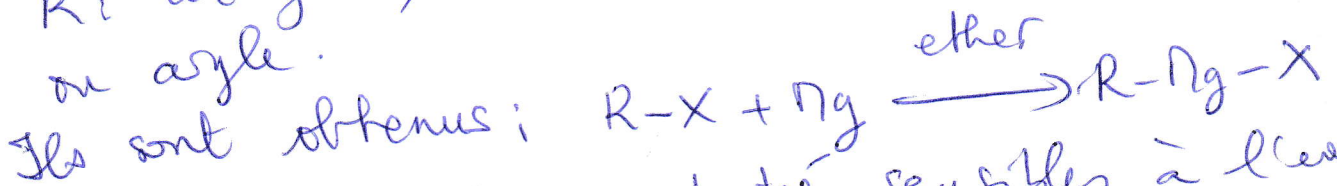
La polarisation de la liaison se fait dans le sens δ^- C - δ^+ Mg, cette liaison aura un caractère d'autant plus polaire que le métal sera plus électropositif. Les organométalliques les plus classifiés sont: les organomagnésiens ($R-MgX$) et les organolithiens ($R-Li$).

Les organomagnésiens (réactifs de Grignard):

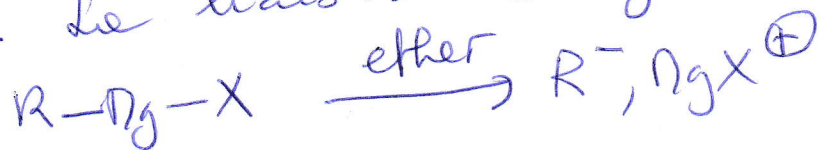


X: Cl, Br, I

R: alkyle, une chaîne carbonée saturée ou aryle.

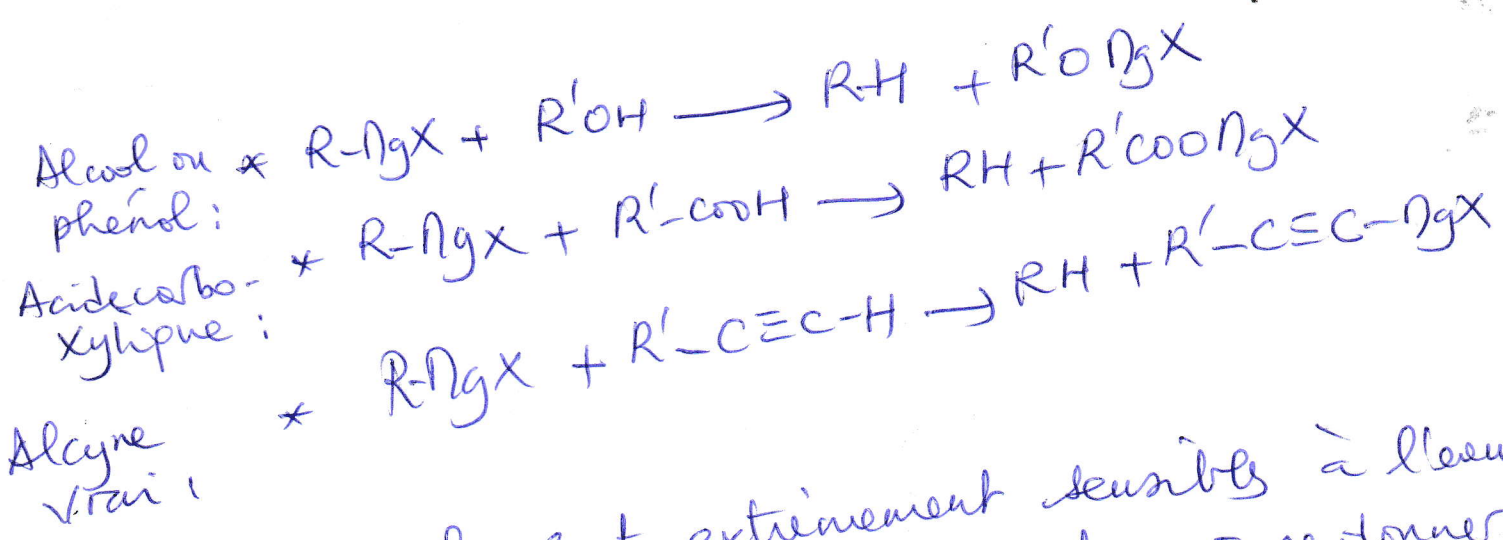
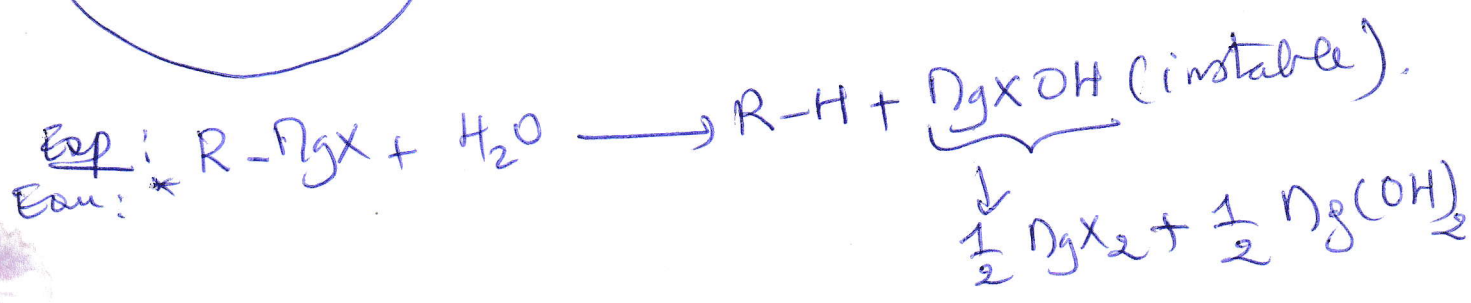


Les organomagnésiens, sont très sensibles à l'eau. Ils doivent être préparés sous des conditions anhydres. La liaison C-Mg est très polarisée.

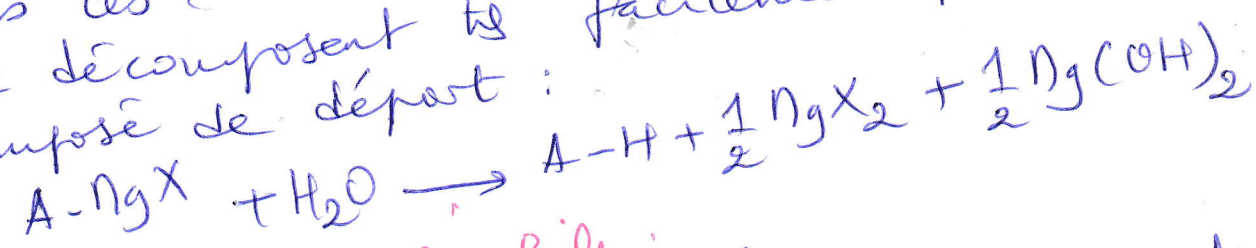


a) Réactions de substitution: le R₂ de $R-Mg-X$

avec composés à H mobile sont généralement rapides et exothermiques. Elle donne:

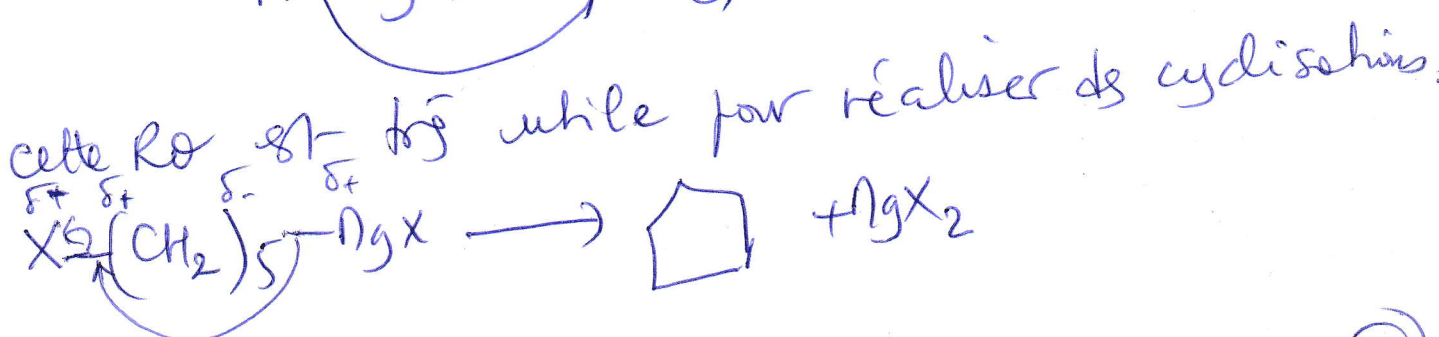
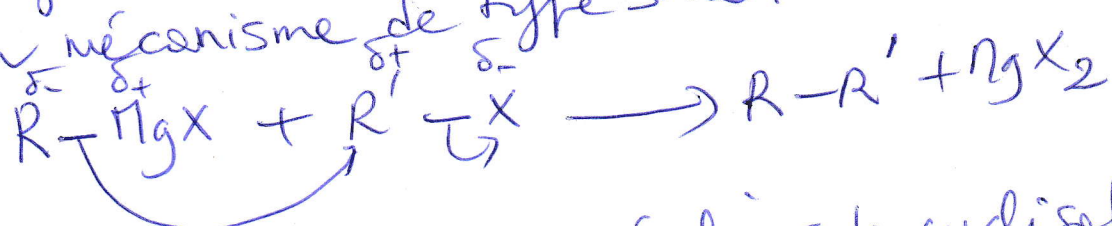


Tous ces sels sont extrêmement sensibles à l'eau et se décomposent très facilement pour redonner le composé de départ:



→ **Substitution nucléophile:**

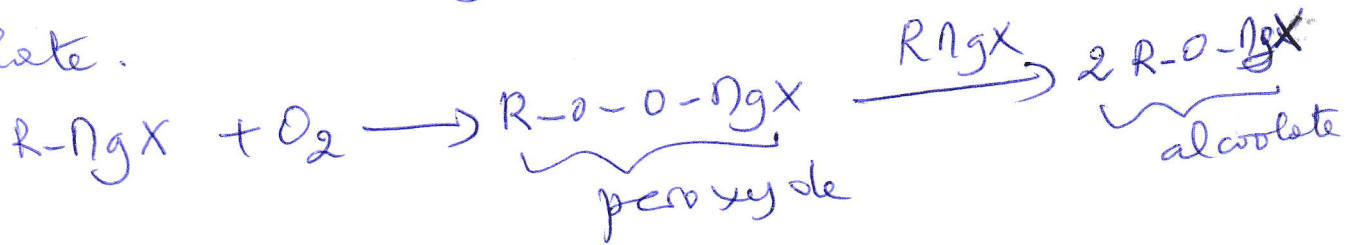
En fait du caractère nucléophile du groupement hydrocarboné du réactif de Grignard, ce dernier pourra réagir sur les dérivés halogénés, généralement selon un mécanisme de type S_N2 :



b). oxydation

L'oxydation des organomagnésiens est essentiellement une R_o parasite. Pour cela, il est préférable de manipuler un organomagnésien sous atmosphère inerte (N₂, Argon).

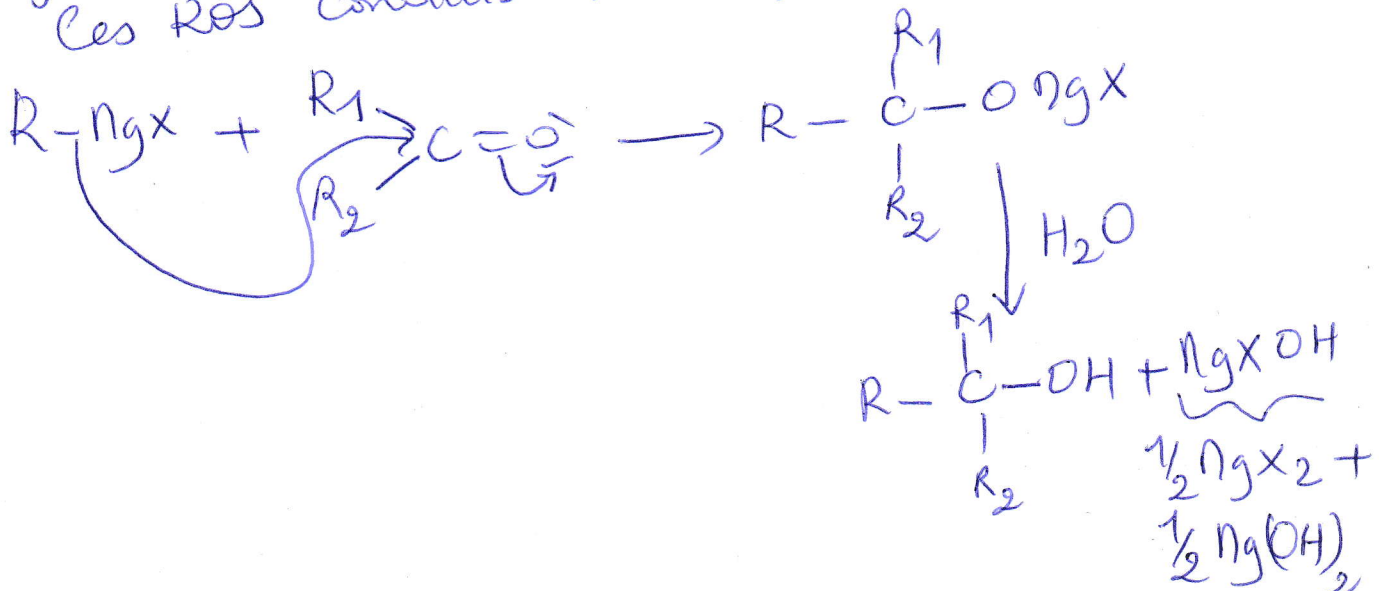
La première étape de cette R_o est la formation d'un peroxyde qui réagit par la suite avec une autre molécule d'organomagnésien pour former un alcoolate.

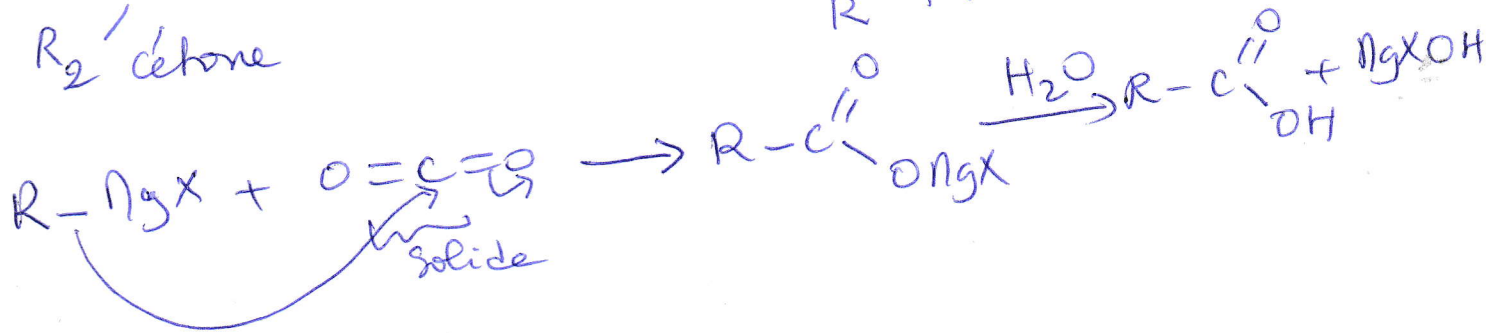
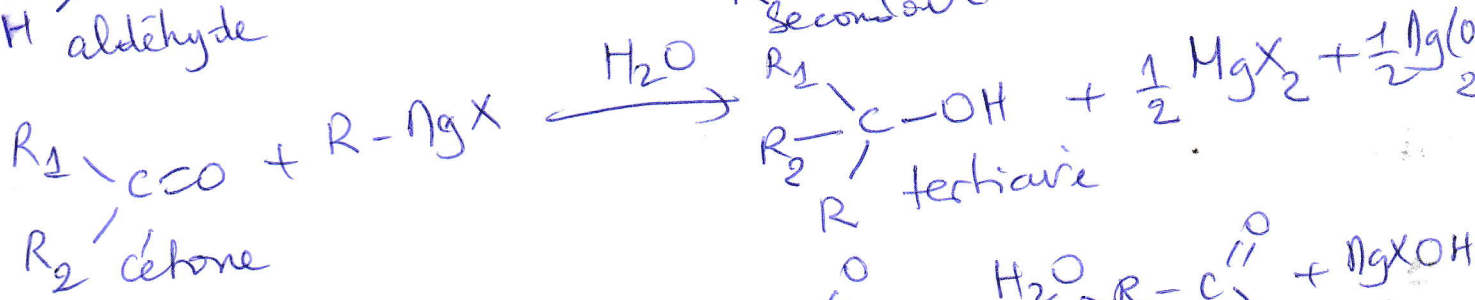
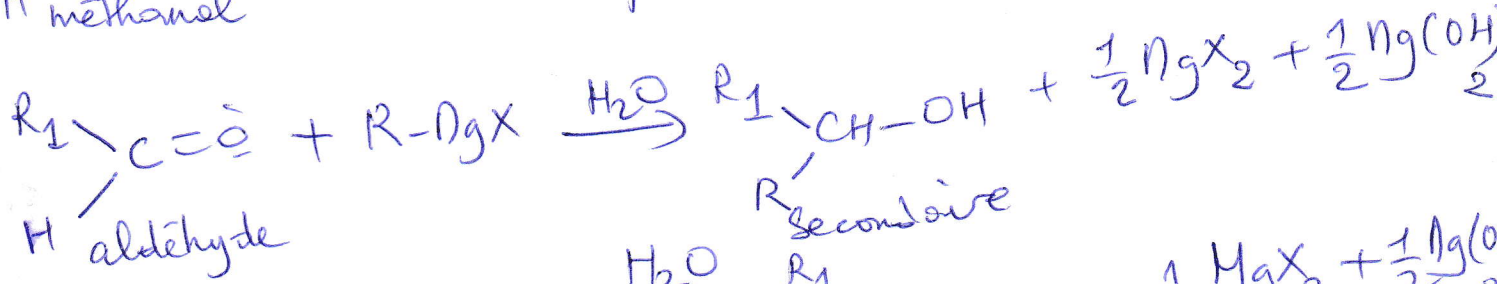
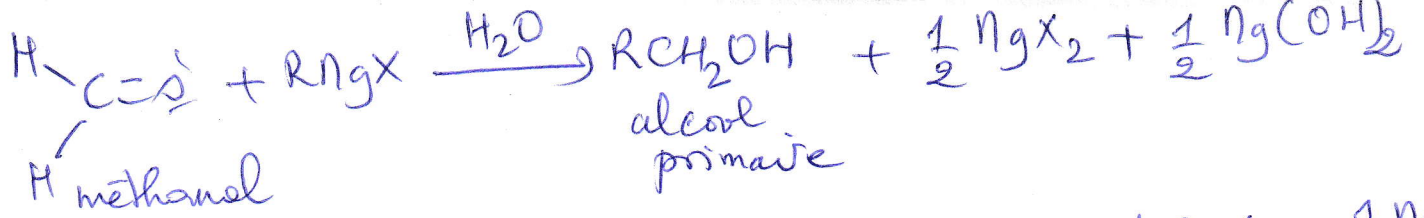


d). Réactions d'addition!

Elles permettent, par la création de liaisons C-C, la synthèse d'un grand nombre de composés. L'addition se fait uniquement sur des doubles ou triples liaisons fortement polarisées (C=O ou C≡N). Ces R_os sont tj_s suivies d'une hydrolyse:

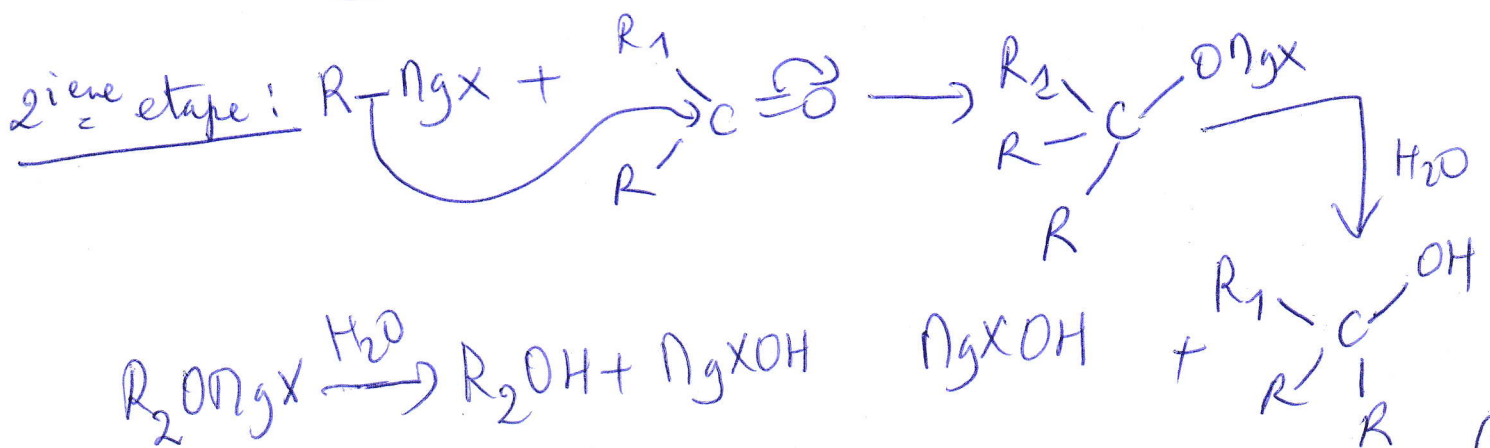
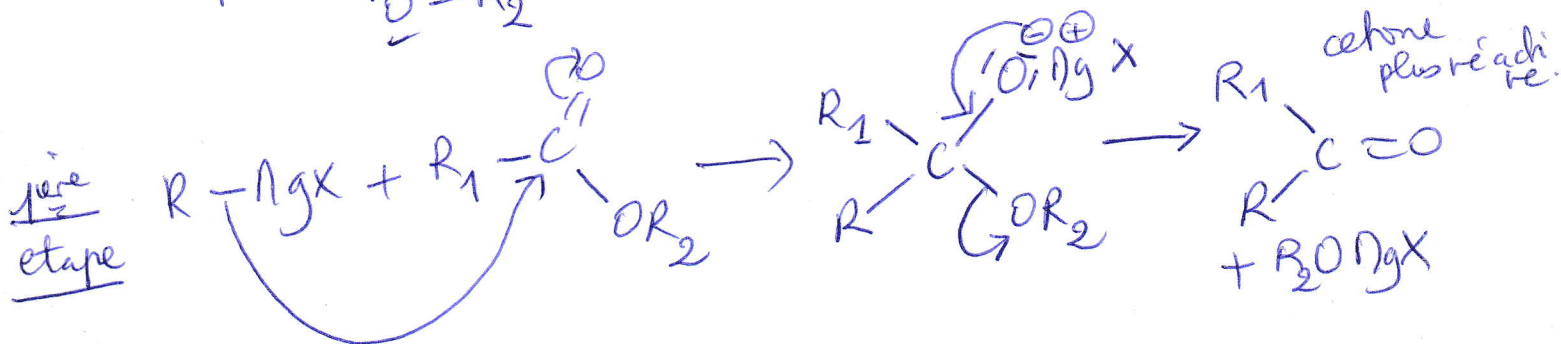
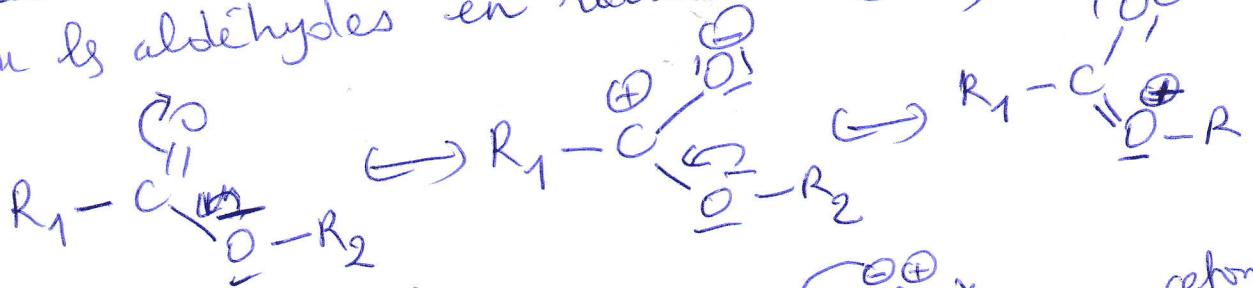
Addition sur des aldéhydes et les cétones non conjugués:
Ces R_os conduisent à des alcools:





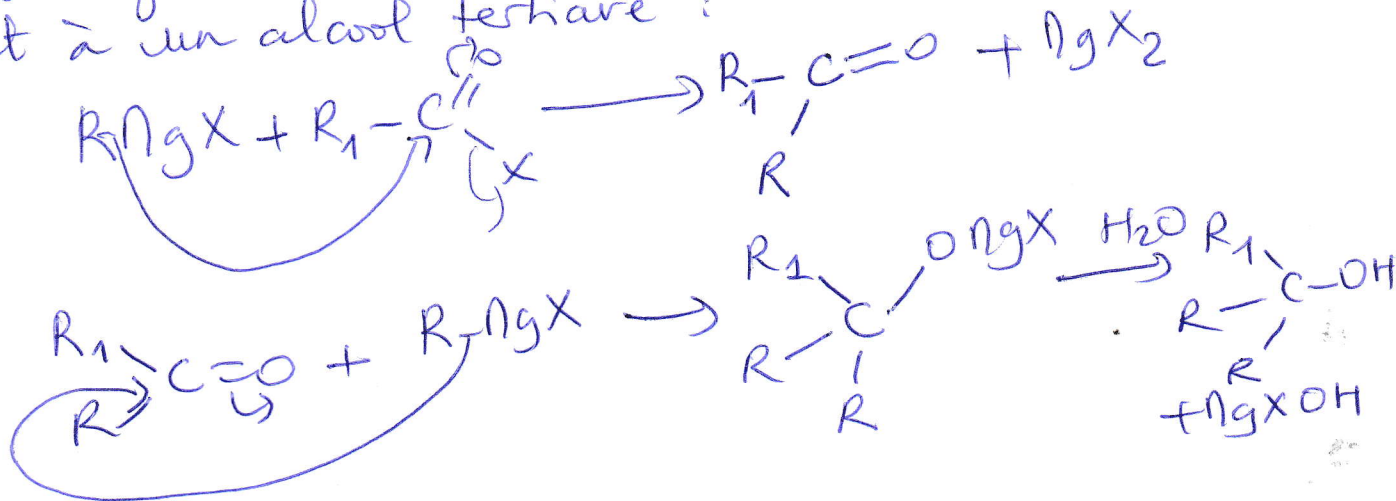
Addition sur les esters:

Les esters sont moins réactifs que les cétones ou les aldéhydes en raison de (+) de OR_2



addition sur les chlorures d'acide:

RD analogue à celle des esters - Elle conduit également à un alcool tertiaire:



addition sur le gre nitrile:

Les organomagnésiens réagissent sur les nitriles pour mener à des sels d'imines qui, par hydrolyse, conduisent à des imines:

