

CHAPITRE VIII

LES ORGANOMÉTALLIQUES

Les organométalliques sont des composés organiques qui comportent une ou plusieurs liaisons carbone-métal. Ils sont très utilisés en synthèse organique.

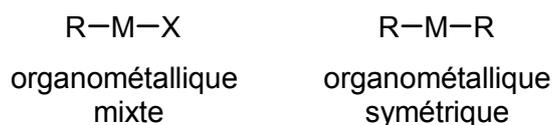
1. Classification des composés organométalliques

1.1. Organométalliques à liaison σ

La liaison entre carbone et métal fait intervenir une ou plusieurs liaisons σ . Dans cette catégorie on trouve la plupart des organométalliques les plus classiques, c'est à dire les organolithiens, les organomagnésiens, les organocadmien, les organozinciques, les organocuprates, etc....

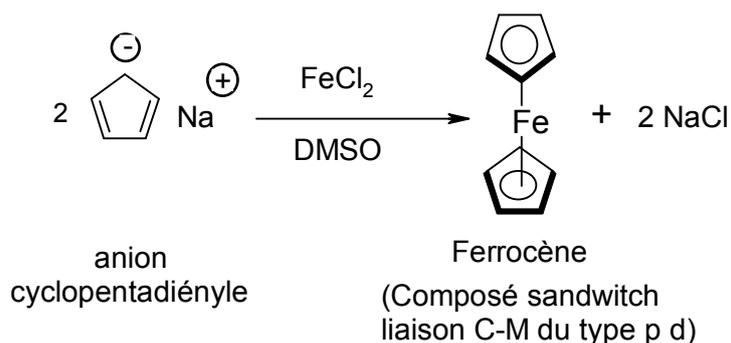
Formule	RMgCl	RLi	(R ₁ R ₂) ₂ Cd	(R ₁ R ₂) ₂ CuM Avec M=Li ou MgX
Nom	Organomagnésien	Organolithien	Organocadmien	Organocuprate
Exemple	C ₂ H ₅ MgCl Chlorure d'éthylmagnésium)	PhLi Phényllithium	(CH ₃) ₂ Cd Diméthylcadmium	(CH ₃) ₂ CuLi Diméthylcuprate de lithium

On distingue les organométalliques **mixtes** et les organométalliques **symétriques** :



1.2. Organométalliques à liaison π

La liaison entre carbone et métal fait intervenir une ou plusieurs liaisons π . A cette catégorie appartiennent les complexes π -éthyléniques, le ferrocène et les autres métallocènes. Le ferrocène est préparé assez facilement par réaction entre l'ion cyclopentadiényle et les ions Fe²⁺ dans le diméthylsulfoxyde (DMSO).



Exemples :

Les alcoolates et les carboxylates d'alcalins ne sont pas des organométalliques.

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Na}$: organométallique (**organosodique**)

$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$: organométallique (**organolithien**)

$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Na}$: alcoolate de sodium, n'est pas un organométallique

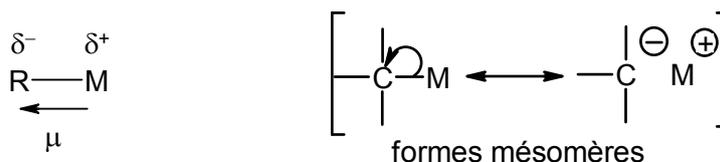
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{Na}$: carboxylate de sodium, n'est pas un organométallique

2. Propriétés générales

Les propriétés physico-chimiques sont liées à la nature de la liaison C—M, plus le métal est électropositif plus la liaison C—M est ionique. Le tableau ci-dessous classe quelques organométalliques selon le pourcentage de caractère ionique de la liaison C—métal.

Liaison C—M	Différence d'électronégativité	% caractère ionique
C—Na	1,6	47
C—Li	1,5	43
C—Mg	1,3	34
C—Zn	0,9	18
C—Cd	0,8	15

La liaison R—M est polarisée de la façon suivante (inversion de la polarité de liaison par rapport aux dérivés halogénés):



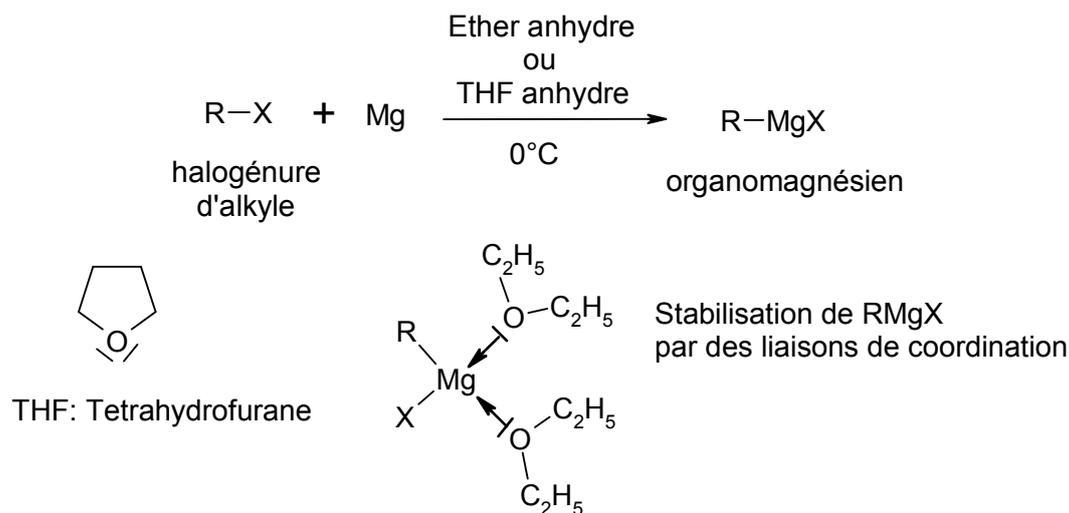
Nous n'étudierons ici que les organolithiens et les organomagnésiens.

3. Préparation des organométalliques

3.1. Par action du métal sur un dérivé halogéné

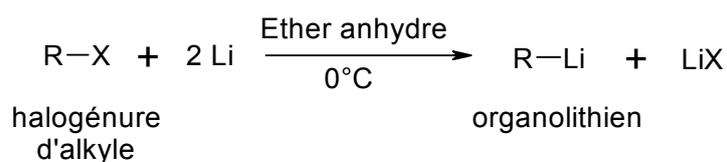
3.1.1. Organomagnésiens-Réactifs de Grignard

On utilise les éthers (éther éthylique-Et₂O ou tétrahydrofurane-THF) comme solvants pour préparer les organomagnésiens. Les bases de Lewis que constituent ces éthers (doublets libres) permettent de les stabiliser. Le milieu doit être **absolument anhydre**.

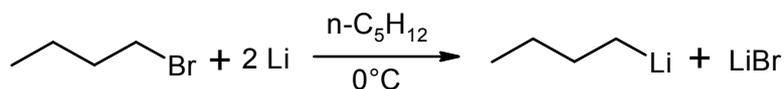


3.1.2. Organolithiens

Les organolithiens peuvent être obtenus par réaction entre le métal et un dérivé halogéné. Différents solvants peuvent être utilisés parmi lesquels les éthers, le pentane, le cyclohexane. Il est indispensable d'utiliser des solvants **rigoureusement anhydres** et de travailler en l'**absence d'oxygène**.

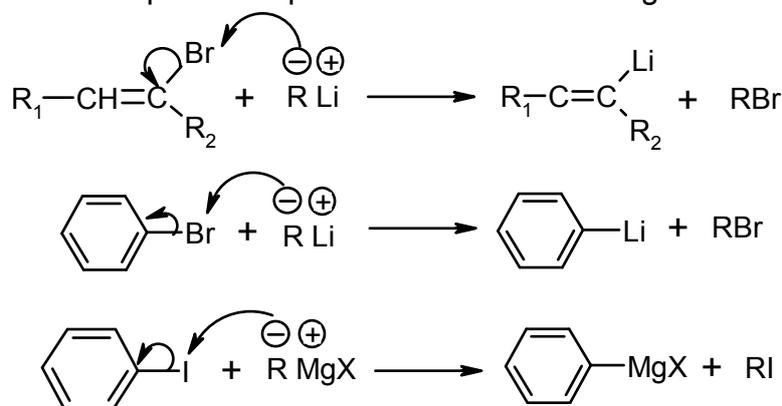


Le butyllithium est un réactif très utile qu'on peut préparer par la réaction suivante :



3.2. Par échange halogène-métal

Les organométalliques **aromatiques** et **vinyliques** peuvent être obtenus à partir des dérivés halogénés correspondants par une réaction d'échange métal-halogène.



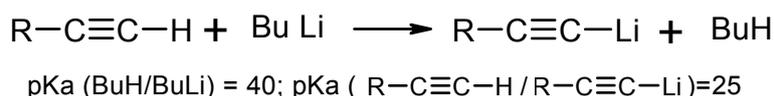
3.3. Par réaction acido-basique



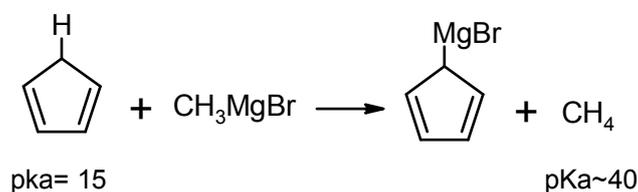
Il faut que RH soit moins acide que AH ($pK_a (RH/RM) > pK_a (AH/AM)$).

Exemple 1 :

Les alcynes étant beaucoup plus acides que les alcanes, l'atome d'hydrogène d'un alcyne terminal peut être arraché par l'organométallique. On a ainsi une voie d'accès aux organolithiens (ou organomagnésiens) alcyaniques.



Exemple 2 :



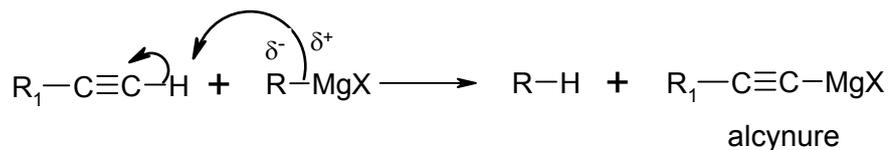
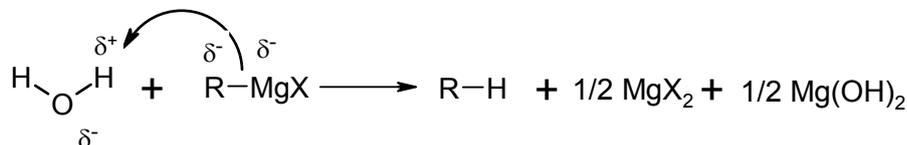
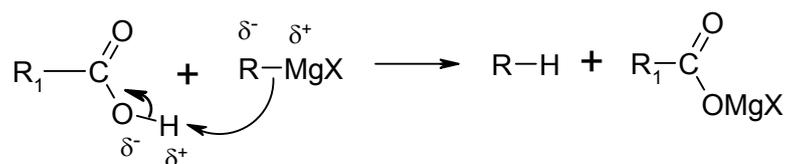
4. Réactivité

4.1. Réactivité des organomagnésiens

4.1.1. Propriété basique

Les organomagnésiens réagissent sur les composés comportant des hydrogènes labiles comme les alcools, les phénols, les amines, les acides carboxyliques, l'eau, les alcynes vrais, l'ammoniac, les amides non et monosubstitués sur l'azote etc....

Exemples :

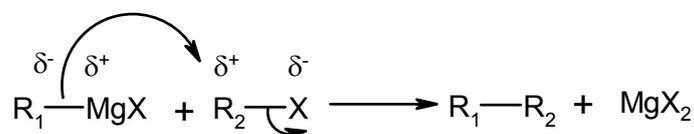


4.1.2. Propriété nucléophile

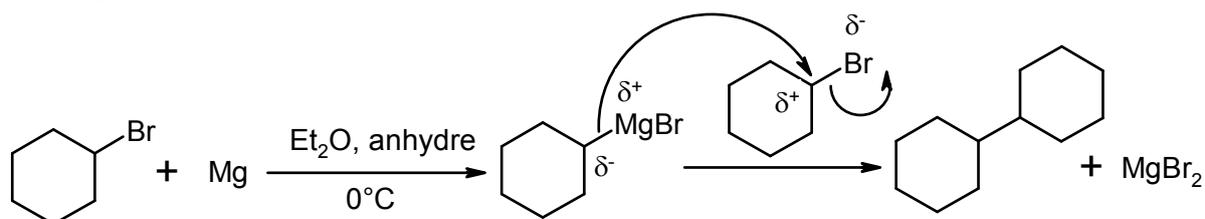
Les organomagnésiens sont de bons nucléophiles carbonés, ils sont essentiellement utilisés pour former des liaisons C—C.

4.1.2.1. Substitution nucléophile (SN2)

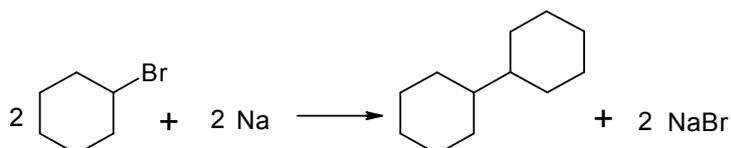
4.1.2.1.1. Avec les dérivés halogénés



Exemple :

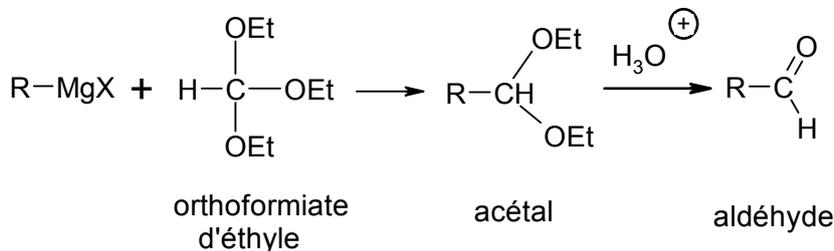


Cette réaction a la même équation bilan que la réaction de **Würtz** (duplication)

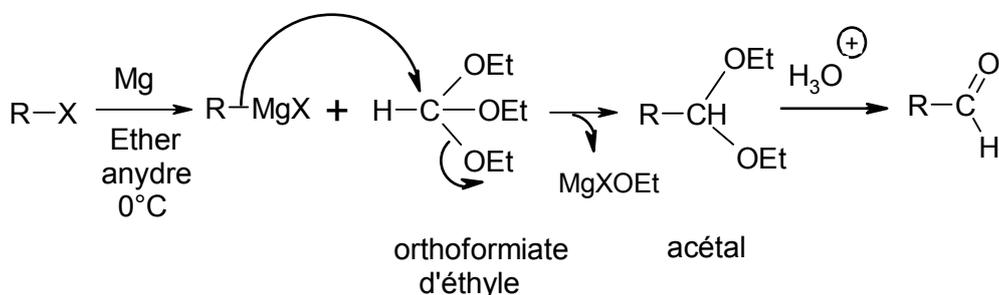


4.1.2.1.2. Avec l'orthoformiate d'éthyle-Réaction de Bodroux-Chichibabin

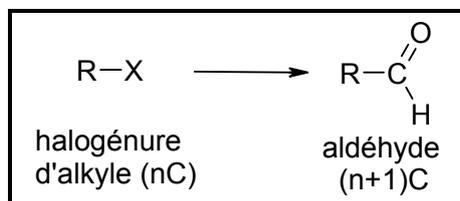
La réaction d'un organomagnésien sur l'orthoester triéthylique de l'acide formique donne l'acétal. Les acétals comme les cétales s'hydrolysent en milieu acide pour donner les aldéhydes ou les cétones (cf Aldéhydes et cétones).



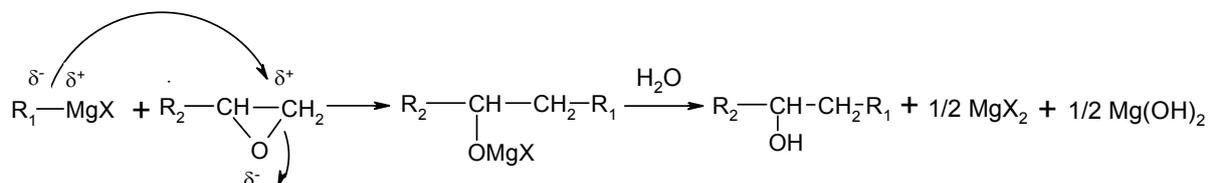
4.1.2.1.2.1. Mécanisme de la réaction



C'est une méthode pour allonger la chaîne d'un carbone

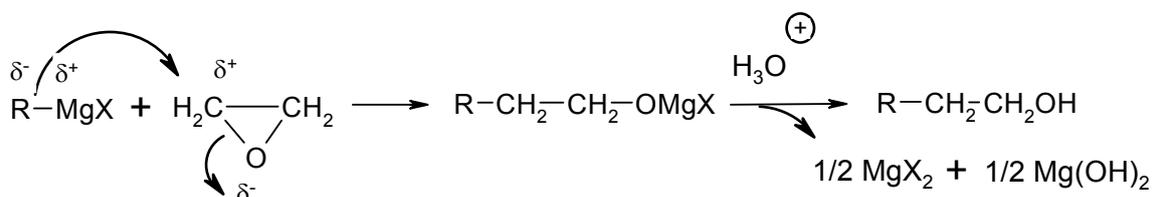


4.1.2.1.3. Avec les époxydes

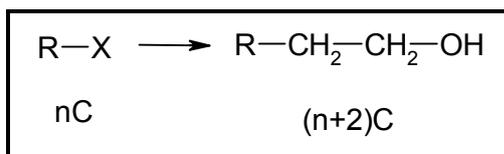


Le nucléophile attaque le carbone le moins encombré de l'époxyde. C'est une réaction **stéréospécifique** (anti addition).

Exemple :



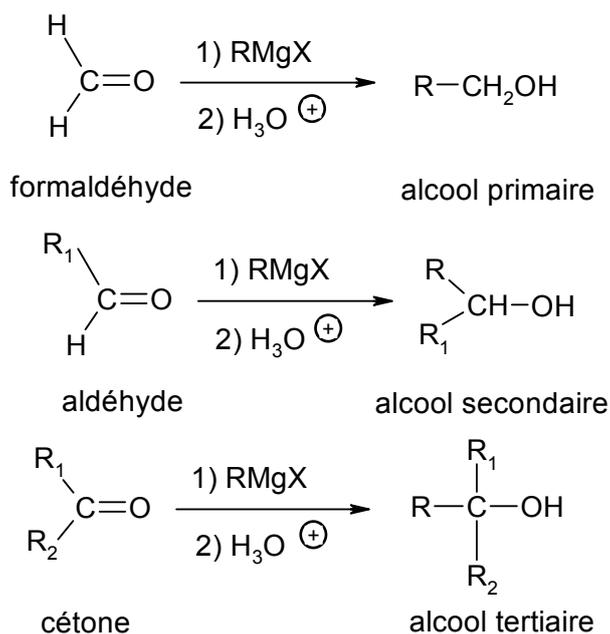
C'est une méthode pour allonger la chaîne de deux carbones



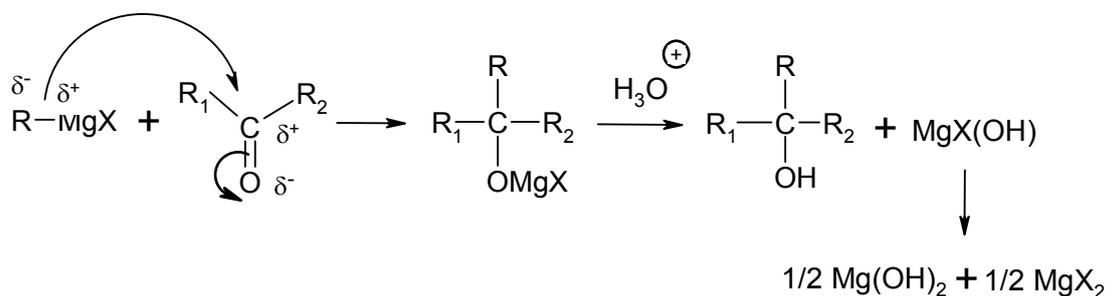
4.1.2.2. Addition nucléophile

4.1.2.2.1. Sur les aldéhydes et les cétones

L'addition d'un organomagnésien sur un dérivé carbonyle permet de synthétiser différentes classes d'alcools.

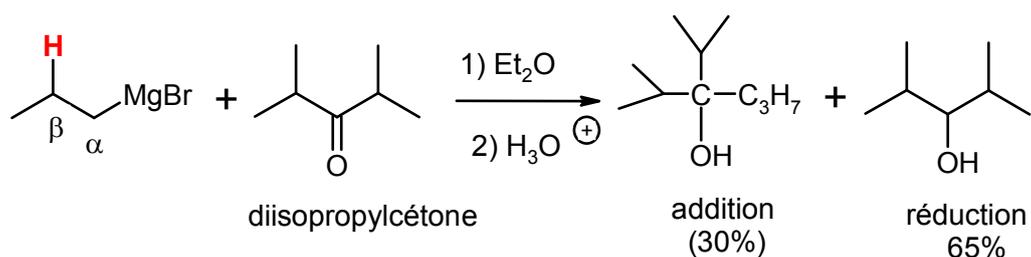


4.2.2.2.1.1. Mécanisme de la réaction

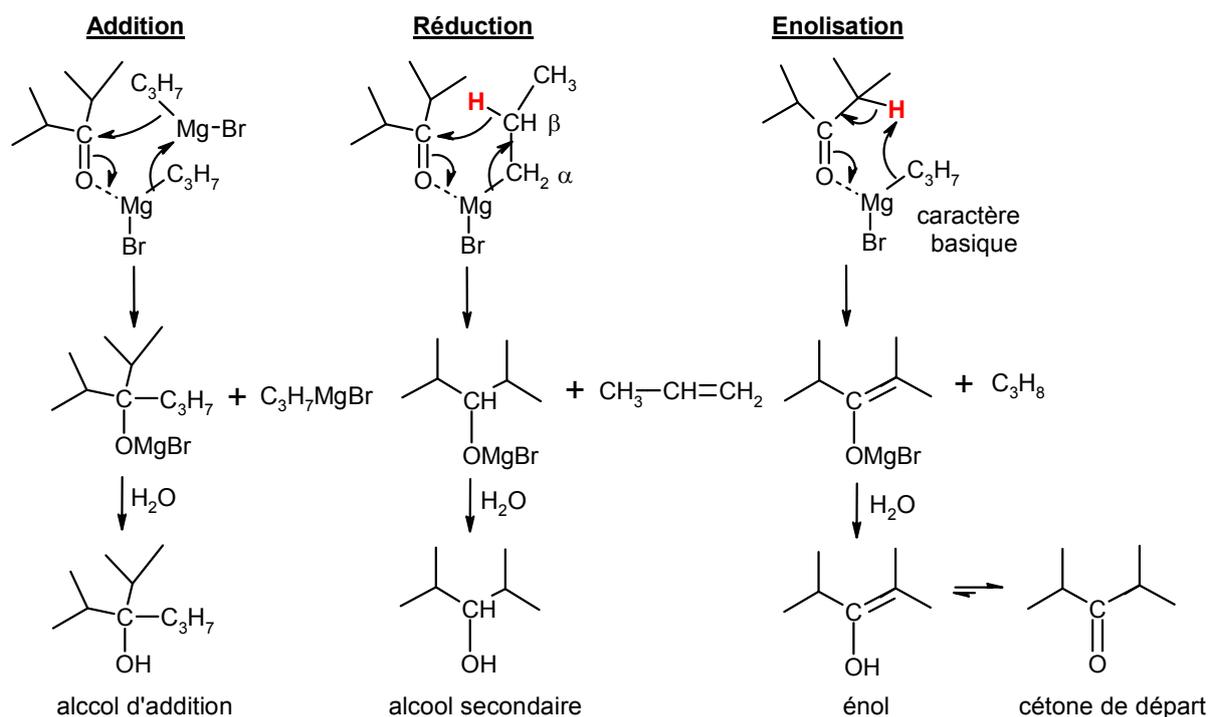


Remarque : Certaines réactions secondaires peuvent se produire lors de l'addition des organomagnésiens sur les cétones. Il s'agit de la réaction de réduction et de la réaction d'énolisation en cas de cétones encombrées. La réaction de réduction n'intervient que lorsque l'organomagnésien possède un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone en β .

Exemple :



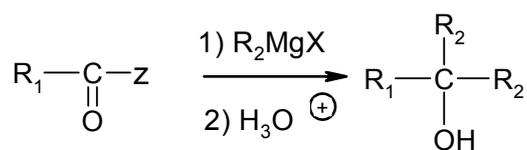
Mécanisme



Mécanisme concerté à 6 centres

4.1.2.2.2. Sur les dérivés des acides carboxyliques

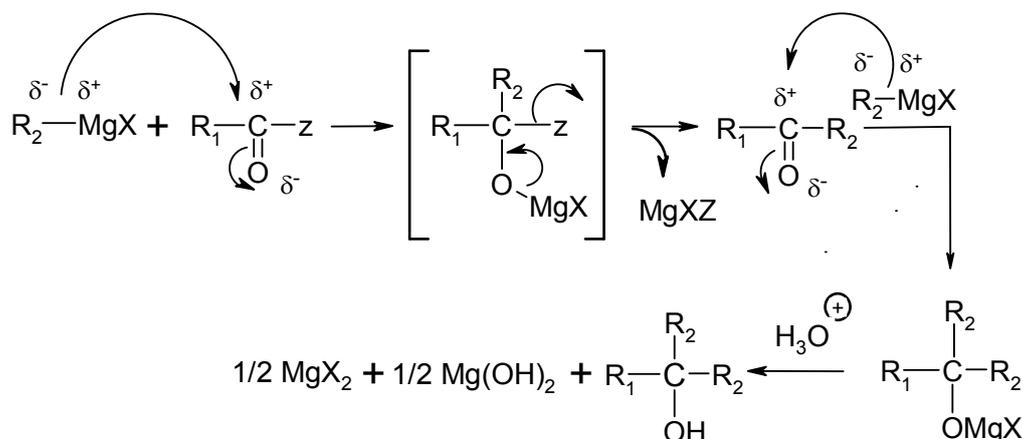
Les organomagnésiens réagissent comme bases sur les acides carboxyliques et les amides non substitués ou monosubstitués sur l'azote car ils ont des hydrogènes mobiles, et réagissent comme nucléophiles sur les esters, les halogénures d'acyles et les anhydrides.



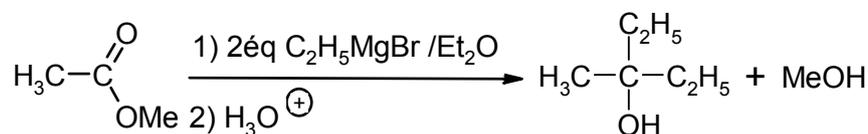
Z = OR, Cl, OCOR

4.1.2.2.1.1. Mécanisme de la réaction

Les organomagnésiens réagissent sur les dérivés d'acides carboxyliques selon un mécanisme d'**addition-élimination**.

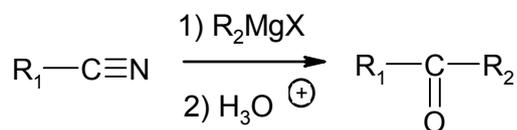


Exemple :

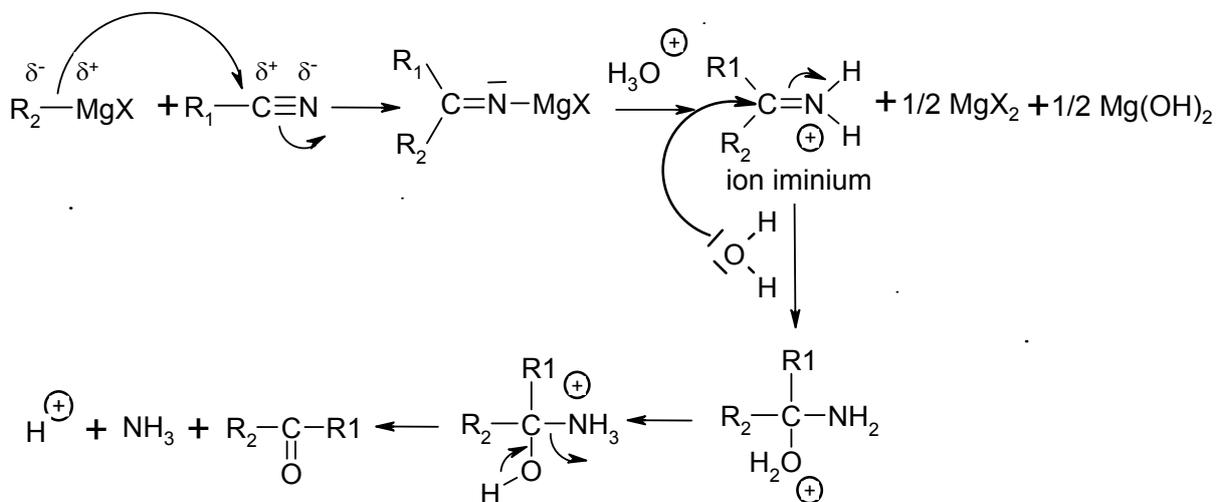


4.1.2.2.3. Sur les nitriles

Cette réaction constitue une très bonne méthode de synthèse des cétones, cependant si le carbone en α du nitrile possède un hydrogène trop acide, alors il est arraché par l'organométallique.

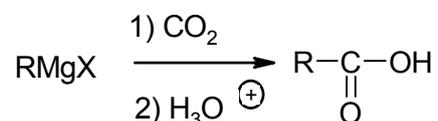


4.1.2.2.3.1. Mécanisme de la réaction

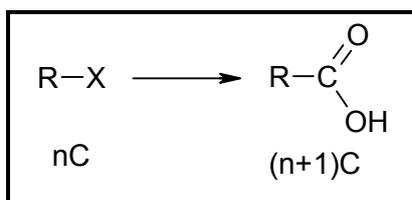


4.1.2.2.4. Sur le dioxyde de carbone

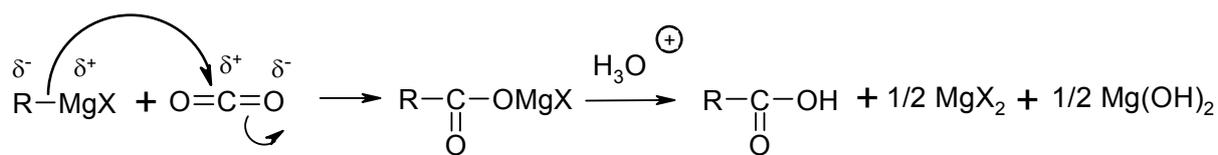
L'addition d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone constitue une excellente méthode de synthèse des acides carboxyliques. En général on prépare l'organomagnésien et on le verse sur un excès de dioxyde de carbone (neige carbonique ou carboglace).



C'est une méthode pour allonger la chaîne d'un carbone

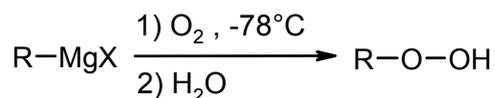


4.1.2.2.4.1. Mécanisme de la réaction



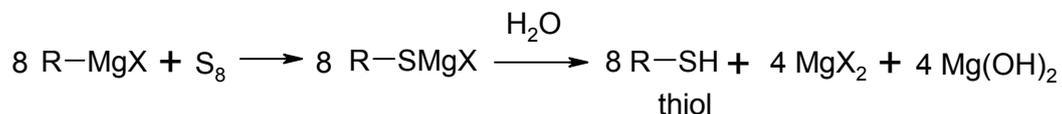
4.1.2.2.5. Sur le dioxygène

La réaction entre un organomagnésien et le dioxygène en excès à basse température suivie d'hydrolyse, est une très bonne méthode de préparation des hydroperoxydes.



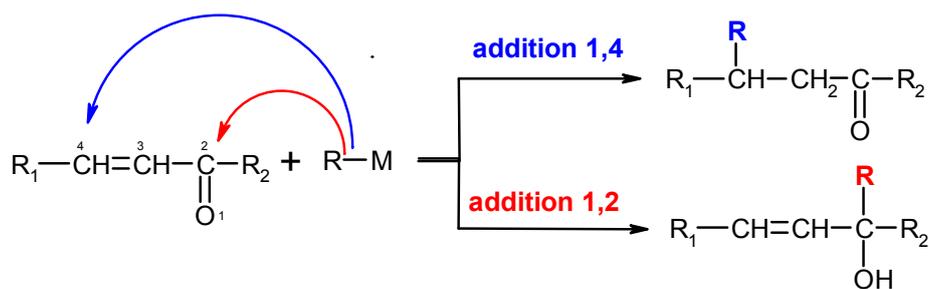
4.1.2.2.6. Sur le soufre

L'addition des organomagnésiens sur le soufre permet d'obtenir les thiols.



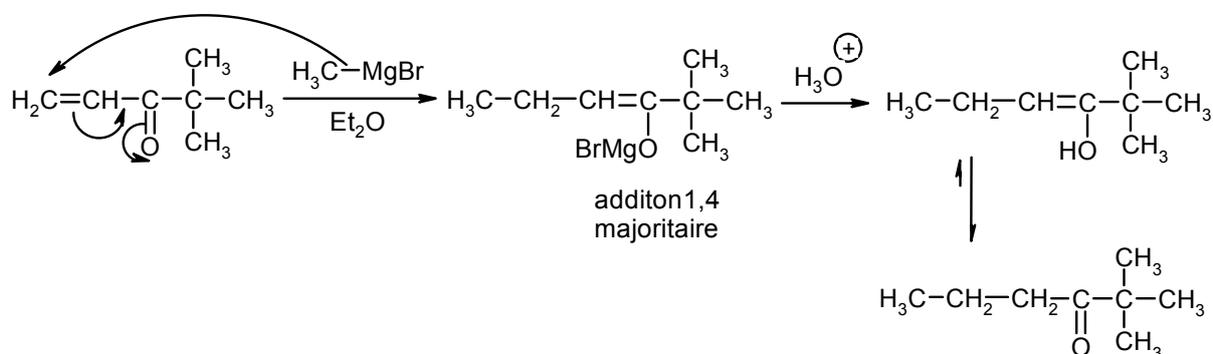
4.1.2.2.7. Sur les dérivés carbonylés α,β -insaturés

Les organométalliques ne réagissent pas sur les doubles liaisons éthyléniques non activées, mais lorsque la double liaison est conjuguée avec une double liaison hétéroatomique polaire (carbonyle par exemple) une addition 1,2 ou 1,4 est observée.

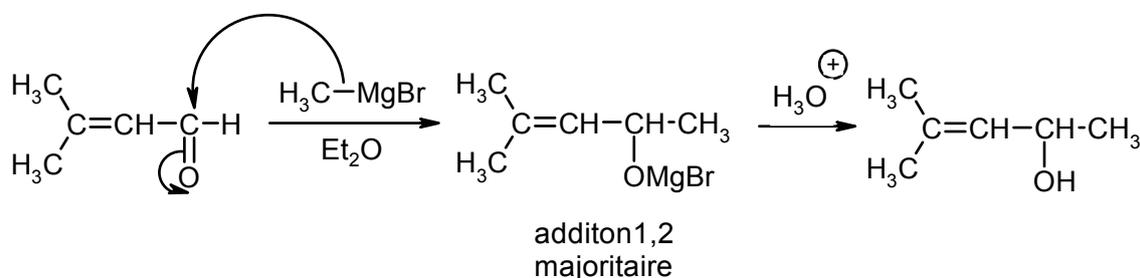


Les organomagnésiens fournissent généralement un mélange de produits d'addition 1,2 et 1,4. Le rapport $\frac{1,2}{1,4}$ dépend de l'encombrement stérique au niveau du carbonyle et du pôle 4. L'ajout de CuBr augmente considérablement l'addition 1,4.

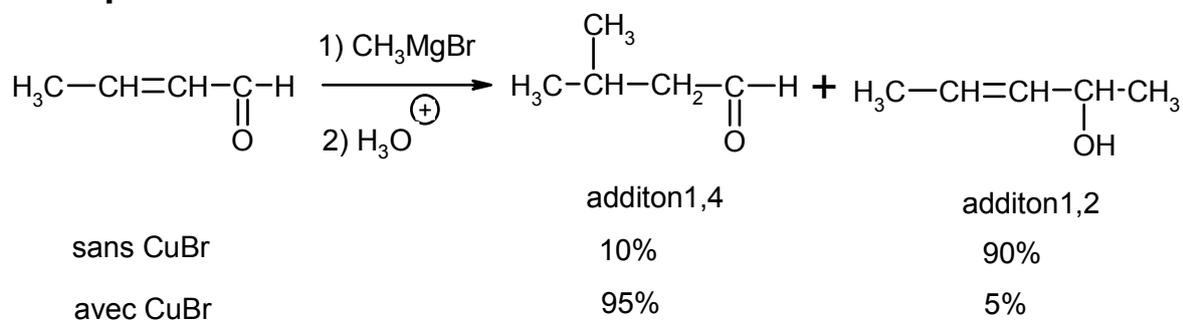
Exemple 1 :



Exemple 2 :

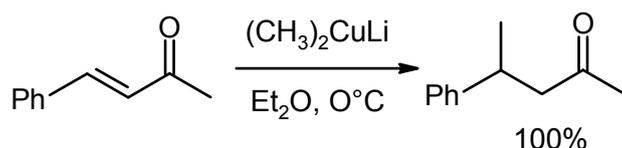


Exemple 3 :



Les organocuprates donnent quasi exclusivement le produit d'addition 1,4.

Exemple 4 :



4.2. Réactivité des organolithiens

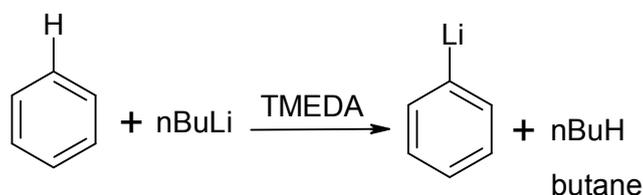
Les organolithiens sont plus réactifs que les organomagnésiens

4.2.1. Propriété basique

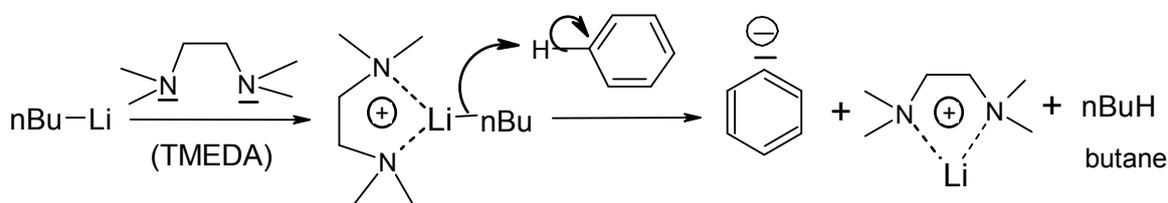
Les organolithiens peuvent réagir comme les organomagnésiens sur les composés comportant des hydrogènes mobiles comme les acides carboxyliques, les alcools, les amines, etc...

Dans la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) les organolithiens sont des agents basiques particulièrement puissants et capables de déprotoner le benzène à cause de la complexation de l'ion Li^+ par la TMEDA.

Exemple :



4.2.1.1. Mécanisme de la réaction



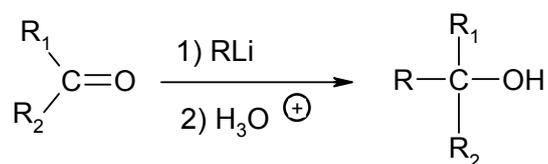
4.2.2. Propriété nucléophile

4.2.2.1. Addition nucléophile

Les organolithiens sont de bons nucléophiles, ils permettent de faire des réactions d'alkylation.

4.2.2.1.1. Sur les aldéhydes et les cétones

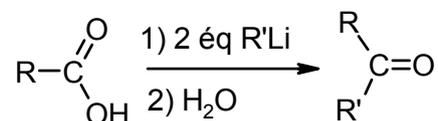
L'addition des organolithiens comme celle des organomagnésiens sur les dérivés carbonyles permet de synthétiser différentes classes d'alcools.



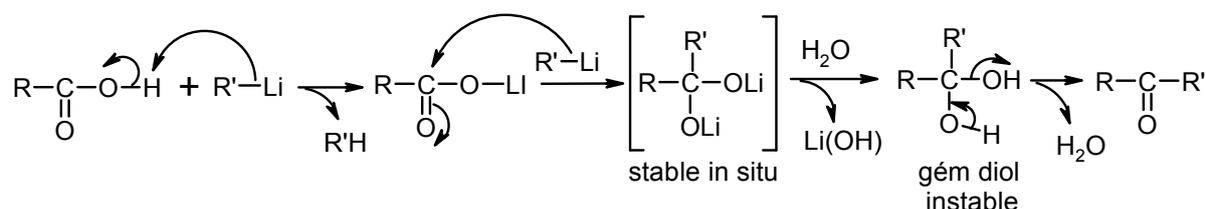
Remarque : Les organolithiens, contrairement aux organomagnésiens, ne donnent jamais de réaction de réduction sur les cétones encombrées.

4.2.2.2. Sur les acides carboxyliques

L'une des réactions les plus importantes des acides carboxyliques avec les composés organométalliques, est celle avec les organolithiens qui conduit aux cétones.

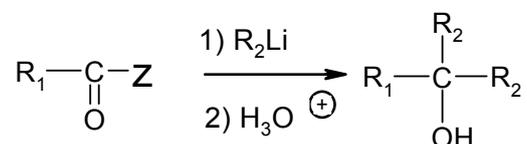


4.2.2.2.1. Mécanisme de la réaction



4.2.2.3. Sur les dérivés d'acides carboxyliques

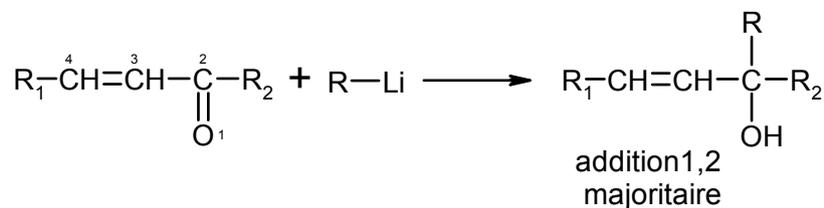
Les réactions des organolithiens avec les esters, les halogénures d'acyles et les anhydrides conduisent à des alcools tertiaires comme dans le cas des organomagnésiens.



Z = OR, Cl, OCOR

4.2.2.4. Sur les dérivés carbonylés α,β -insaturés

La réaction des organolithiens avec les dérivés carbonylés α,β -insaturés conduit principalement aux composés d'addition 1,2.



5. Tableau récapitulatif : Réactions avec les organomagnésiens

Réactif	Produit
Alcool	alcoolate (Réaction acido-basique)
Acide carboxylique	carboxylate d'acide (Réaction acido-basique)
Alcyne vrai	alcynure (Réaction acido-basique)
Eau	alcane (R—H) (Réaction acido-basique)
Halogénure d'alkyle	R—R' (SN2)
Epoxyde	Alcool (SN2)
Orthoformiate d'éthyle	Acétal (SN2)
Formaldéhyde	Alcool primaire (addition Nu)
Aldéhyde	Alcool secondaire (addition Nu)
Cétone	Alcool tertiaire (addition Nu)
Nitrile	Cétone (addition Nu)
Dioxyde de carbone	Acide carboxylique (addition Nu)
Soufre (S ₈)	Thiol (addition Nu)