

Les composés organométalliques

I Introduction

Un organométallique est un composé qui possède une liaison entre un de carbone et un atome métallique. Cette liaison est polarisée comme suit, en comparaison avec une liaison d'un composé halogéné :



On peut alors déduire que les organométalliques sont des bases fortes et sont à caractère nucléophile. La polarisation de la liaison est donnée comme suit :

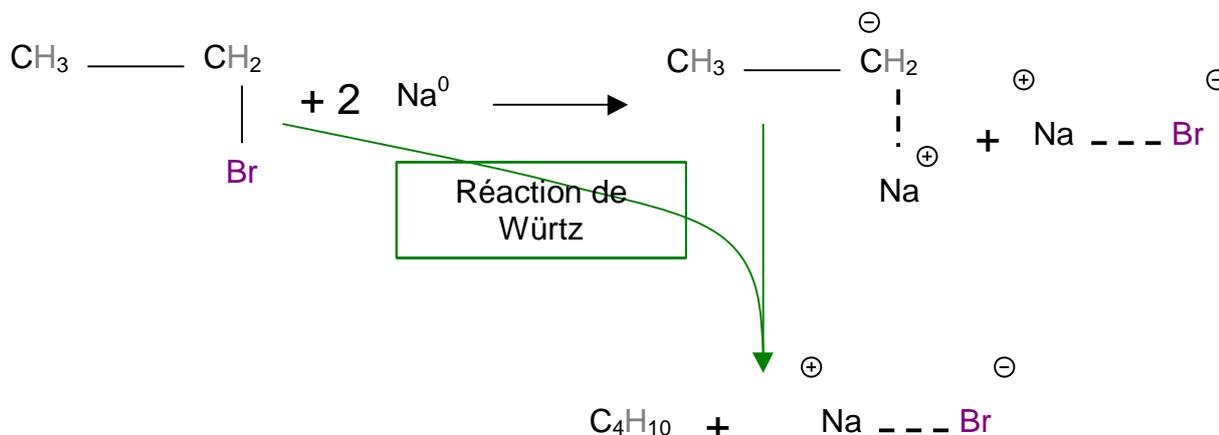
Métal	K	Na	Li	Mg	Zn
Électronégativité	0,82	0,93	0,98	1,31	1,65
Pourcentage d'ionisation de la liaison	51	47	43	35	18

II Préparation des organométalliques

A. Organosodiques et organopotassiques

Ceux-ci s'obtiennent par traitement d'un halogénure avec du sodium ou du potassium. La réaction est très facile, et les produits sont très réactifs. Souvent ceux-ci réagissent avec les réactifs de départ, selon la réaction de Würtz.

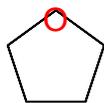
Ex :



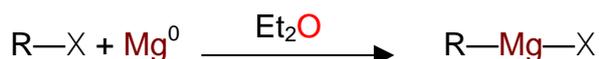
B. Les organomagnésiens

On les obtient par traitement d'un halogénure avec du magnésium métallique dans un solvant aprotique anhydre ; en effet, l'eau détruirait le magnésien par réaction acido-basique.

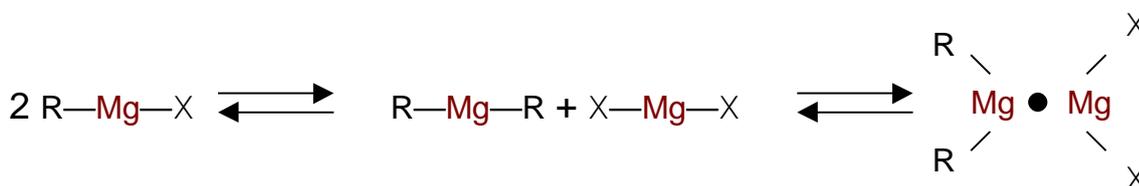
Le solvant est très important, il est donneur d'électrons. Les mieux adaptés sont l'éther : Et—O—Et pour des réactions avec des iodures et des bromures et le THF : pour des réaction avec des chlorures.



Ainsi s'effectue la réaction suivante :



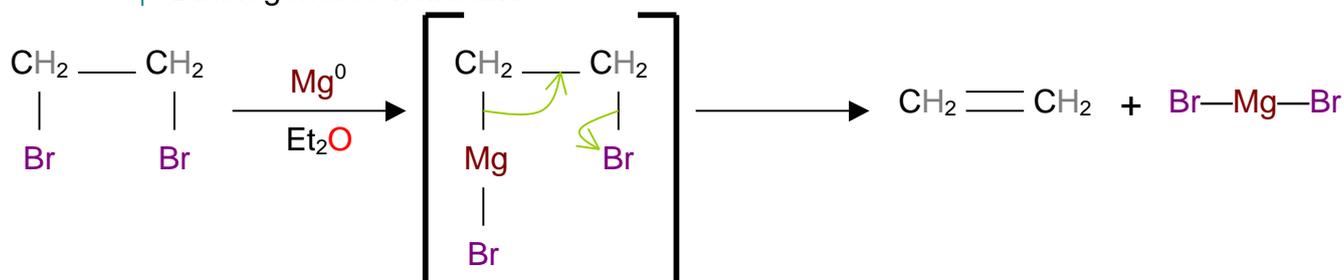
La liaison C—Mg étant ionique et covalente, la molécule n'est pas stable et peut réagir d'elle même suivant l'équilibre de Schlenk :



C'est pour cela que l'éther est très important ; il coordine le magnésien. Cela signifie qu'il le conserve sous sa forme R—Mg—X. Cependant, tous les halogénures ne réagissent pas aussi bien dans ce solvant.

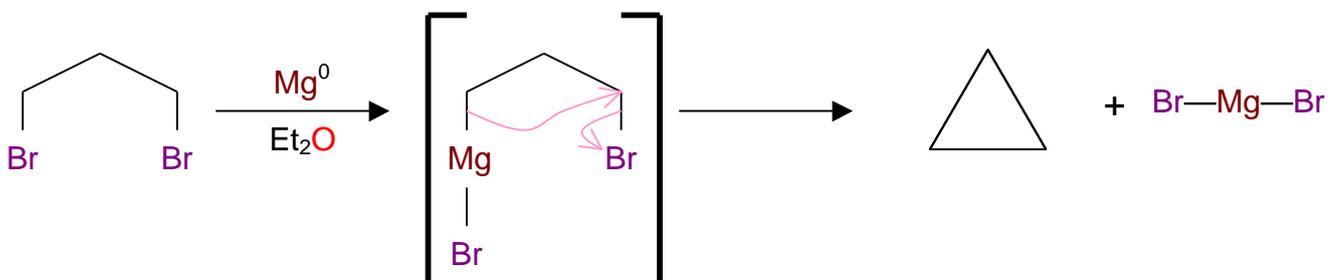
I Cas particuliers :

q Dihalogénures vicinaux :



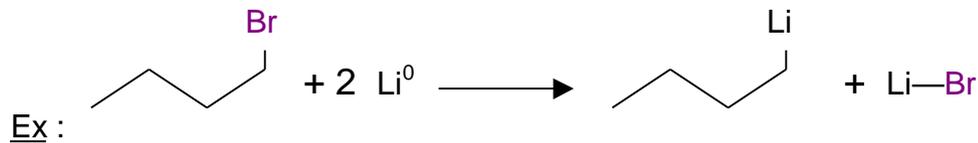
h La même réaction se produit si on remplace un —Br par un —O—R.

q Dihalogénures 1,3 :



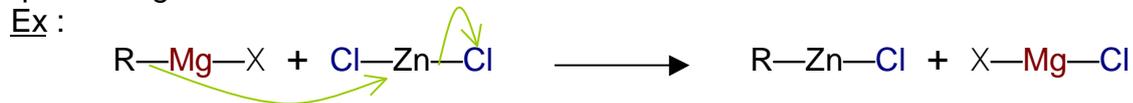
C. Les lithiens

Pour les obtenir, on traite un halogénure avec du lithium métallique. Ceux-ci sont plus stables.



D. Les zinciques

On traite un halogénure particulier avec du zinc métallique. On peut aussi traiter un organomagnésien avec un halogénure de zinc, car le zinc est moins réactif que le magnésium.



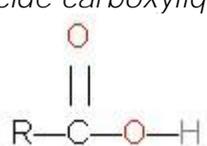
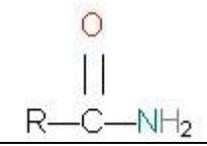
III Réactivité des organométalliques

A. Réactivité basique

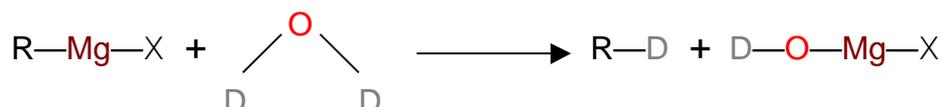
Tous les organométalliques sont des bases puissantes.

I Cas des magnésiens :

Un organomagnésien est capable de déprotonner :

Acide carboxylique 	+ R'-Mg-X à <i>Forme déprotonnée</i> + R'-H + ⁺ Mg-X
Alcool R-OH	
Eau H ₂ O	
Amine R-NH ₂	
Amide 	
Alcyne terminal R-C≡C-H	

On peut appliquer cette propriété pour la deutération par exemple :

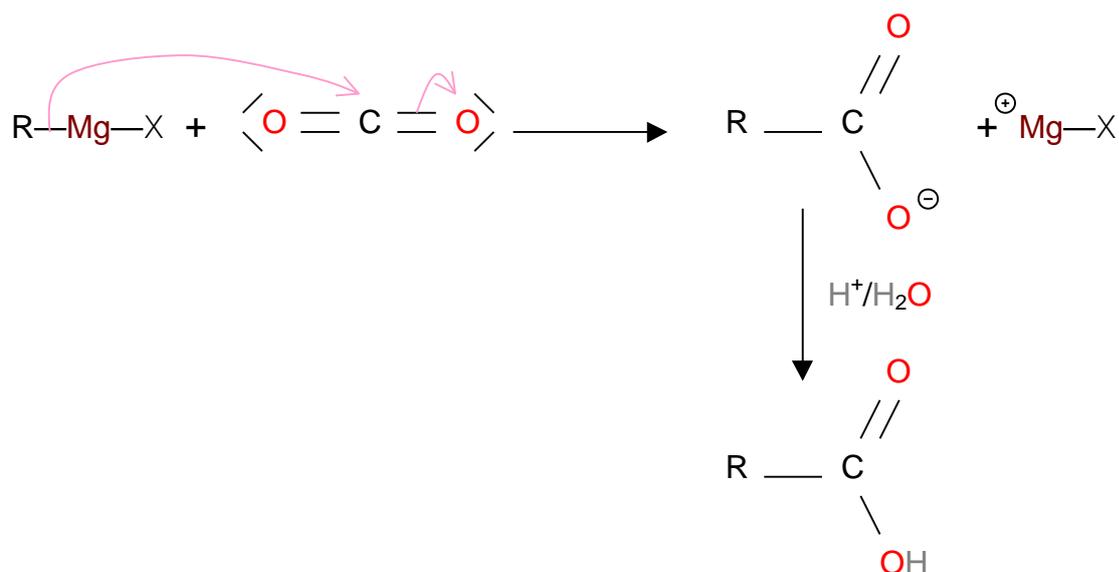


B. Caractère nucléophile

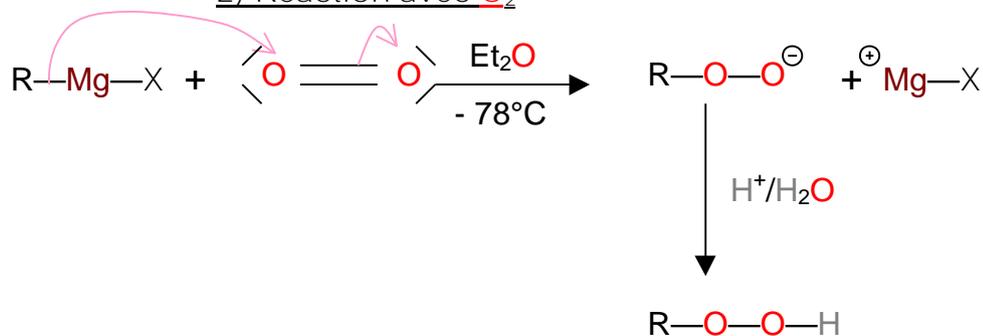
Les organométalliques sont très nucléophiles, particulièrement les organomagnésiens.

1) Réaction avec CO₂ (carbonatation)

Les magnésiens ainsi que les lithiens peuvent déclencher cette réaction.

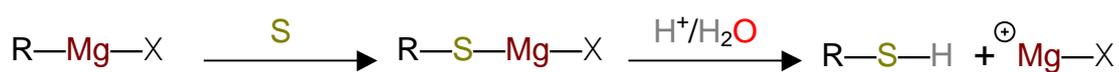


2) Réaction avec O_2

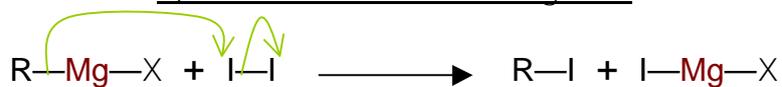


Remarque : Les peroxydes sont des explosifs très puissants. D'où la température requise pour effectuer la réaction.

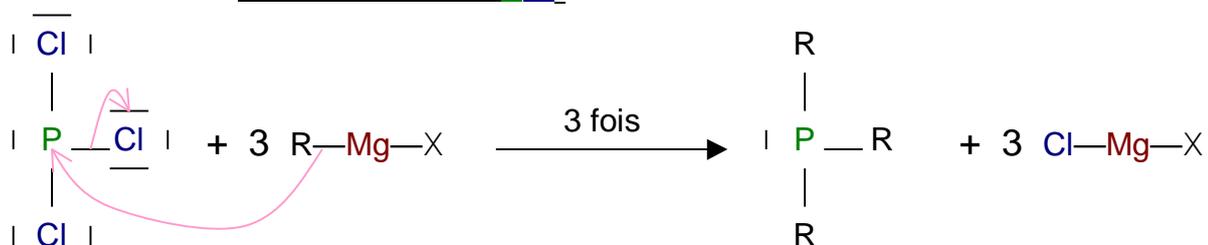
3) Réaction avec le soufre



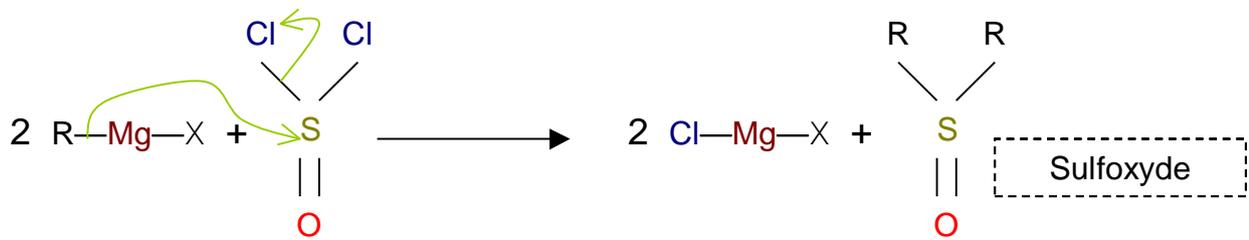
4) Réaction avec les halogénés



5) Réaction avec PCl_3



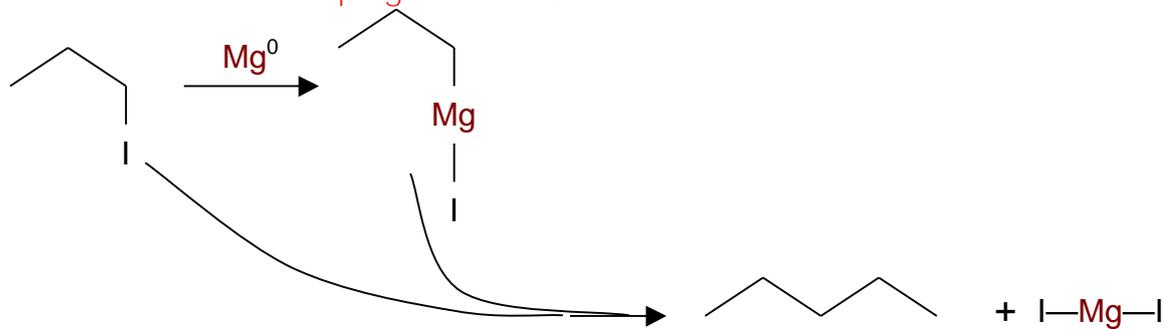
6) Réaction avec SOCl_2



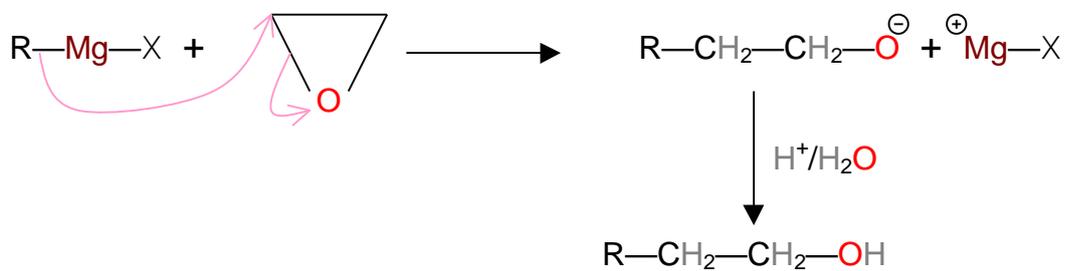
7) Alkylation

On utilise alors le **couplage de Würtz**.

Ex :

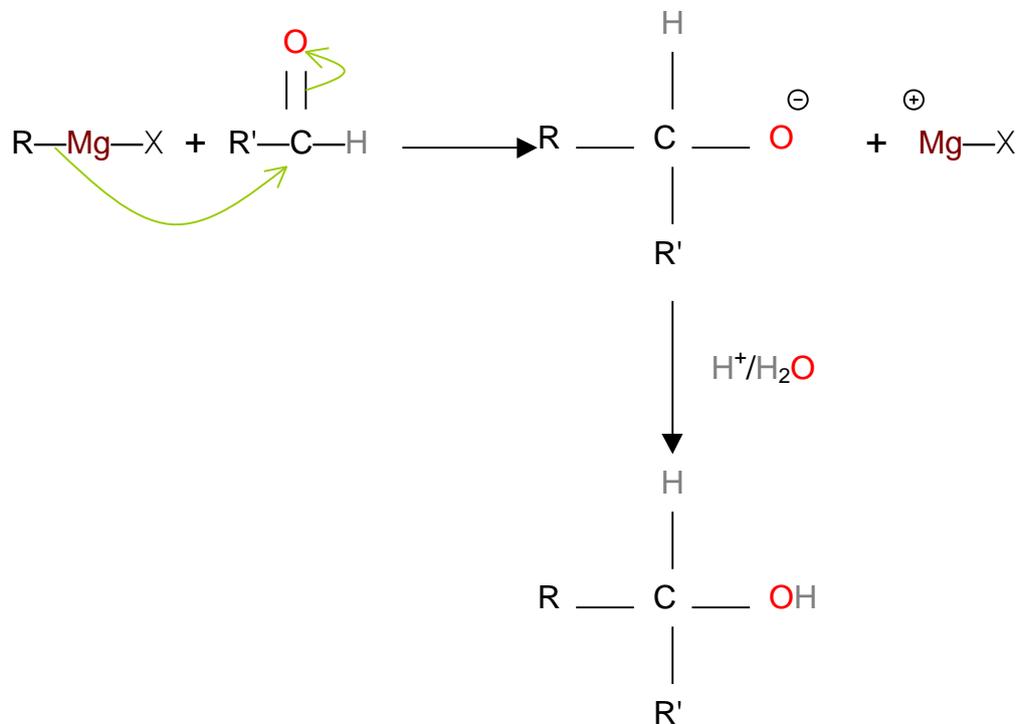


8) Réaction avec les époxydes



9) Réaction avec les aldéhydes et les cétones

q Aldéhydes :



q Cétones :

Même réaction, en remplaçant le H de départ par un radical R''.

Remarque : La réaction est plus favorable avec les aldéhydes à cause des effets inductifs présents au niveau du carbone.