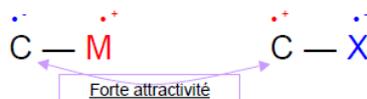


I. Les composés organométalliques des métaux des groupes I et II :

I.1.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 ont un caractère nucléophile. La polarisation de la liaison est donnée comme suit :

Métal	K	Na	Li	Mg	Zn
Electronégativité	0.82	0.93	0.98	1.31	1.65
% d'ionisation de la liaison	51	47	43	35	18

Il y a un équilibre entre la forme C-M liée par une liaison covalente et la forme C⁻ M⁺ du sel correspondant. On peut faire des organométalliques monovalents (Na, Li, K) ou bivalents (Mg, Zn, Cd, Cu) ou trivalents (Al). Il existe des organométalliques particuliers :

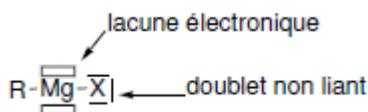
- **Organolithiens** = **R-Li** Butyllithium (C₄H₉-Li) saturé à chaîne linéaire. Phényllithium (Ph-Li)
- **Organomagnésiens mixtes** = symétriques R-Mg-R ou dissymétriques R-Mg-X.

I.2. les organomagnésiens

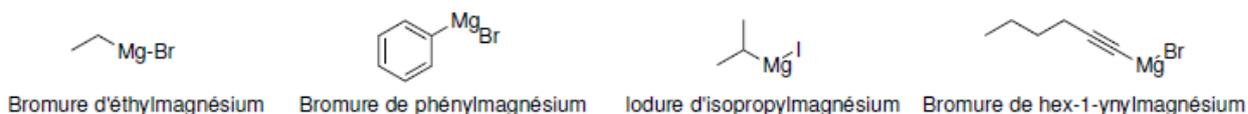
a. Structure et nomenclature

Les organomagnésiens sont des composés organométalliques, c'est-à-dire des composés organiques comportant au moins une liaison carbone-métal (C-M).

Les organomagnésiens mixtes (aussi appelés réactifs de Grignard) sont des composés organométalliques comportant une liaison C-Mg et une liaison Mg-X, où X peut être un atome de brome (Br), de chlore (Cl) ou d'iode (I). On les appelle "mixtes" par opposition aux organomagnésiens symétriques dont la structure est de la forme R-Mg-R. Ils sont nommés halogénures d'alkyl-magnésium et s'écrivent de la manière suivante :



En voici quelques exemples :



b. Préparation des organomagnésiens

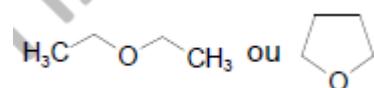
Du fait de leur extrême basicité, les organomagnésiens n'existent pas à l'état naturel.

A partir des dérivés halogénés

Ils se préparent à partir de composés halogénés R-X (X = Cl, Br ou iode), et de magnésium dans des solvants éthers comme le diéthyléther ou le tétrahydrofurane (THF).



Solvant :

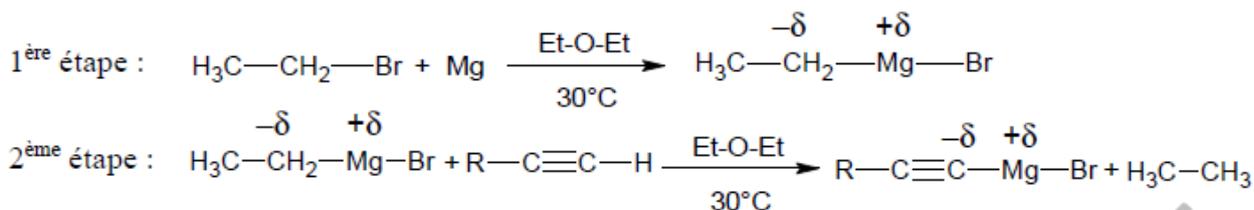


Pour cette réaction, on utilise les éthers comme solvants pour les raisons suivantes :

- ils stabilisent le magnésien formé par complexation
- ils rendent le magnésien plus soluble dans le milieu

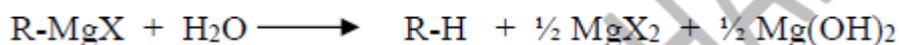
Exemples de quelques réactions de préparation d'organomagnésiens :

Quand R est un groupement éthyne, le magnésien est préparé indirectement à partir d'alcynes vrais de formule $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$



Remarque :

- Étant des carbanions, les organomagnésiens se comportent en tant que bases avec tous les groupements à protons mobiles comme : -OH, -SH, -NH ...
- Des solvants comme : l'eau (H₂O) et les alcools (R-OH) ne peuvent pas être utilisés pour ce type de réaction
- Les solvants éthers doivent être anhydres, des traces d'humidité risquent de détruire le magnésien selon la réaction:



- Pour des substrats difonctionnels à protons mobiles comme : HO-CH₂-CH₂-CH₂-Br , on ne peut pas préparer les magnésiens correspondants.

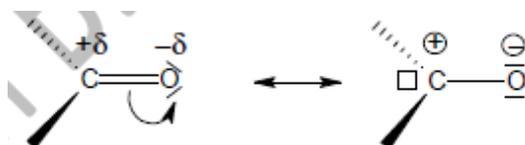
c. Réactivité

Les organomagnésiens et organométalliques sont des composés très basiques (R- peut réagir avec l'oxygène), excellents nucléophiles (R- peut réagir avec des carbones δ+). On peut faire

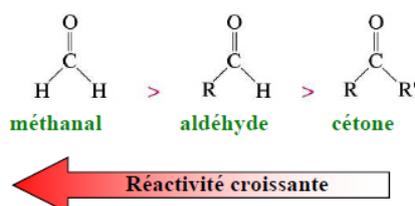
des réactions de substitution avec les composés saturés et des additions avec les composés insaturés.

1. Additions sur les dérivés carbonylés

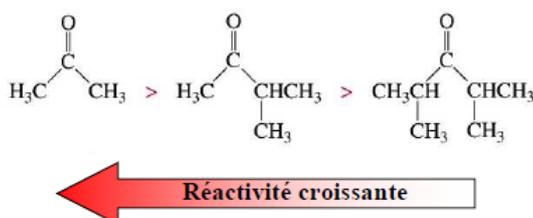
Grâce à sa structure bien polarisée, le groupement carbonyle peut subir des additions nucléophiles sur le carbone.



D'une manière générale les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones dans les additions nucléophiles:

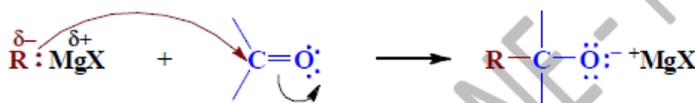


Maintenant si on compare les cétones, plus elles sont encombrées et plus l'accès au nucléophile est rendu difficile:

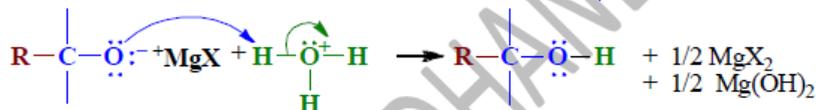


Mécanisme :

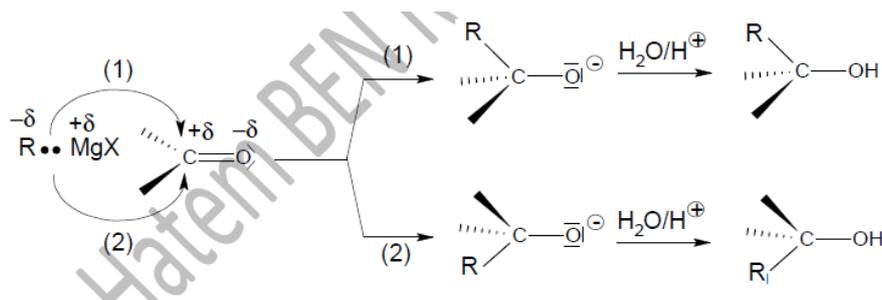
- 1^{ère} étape:



- 2^{ème} étape:



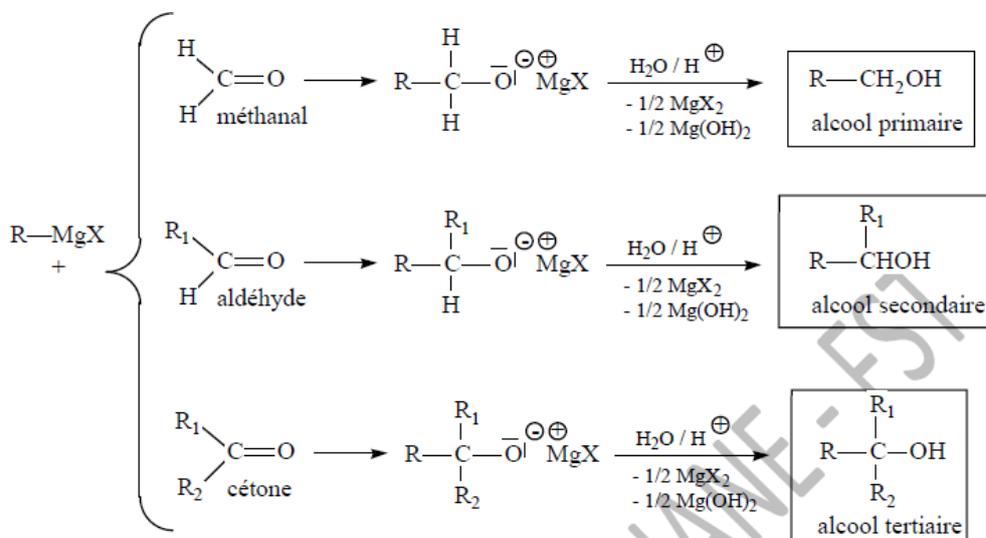
Stéréochimie : Attaque des deux faces du carbone sp²

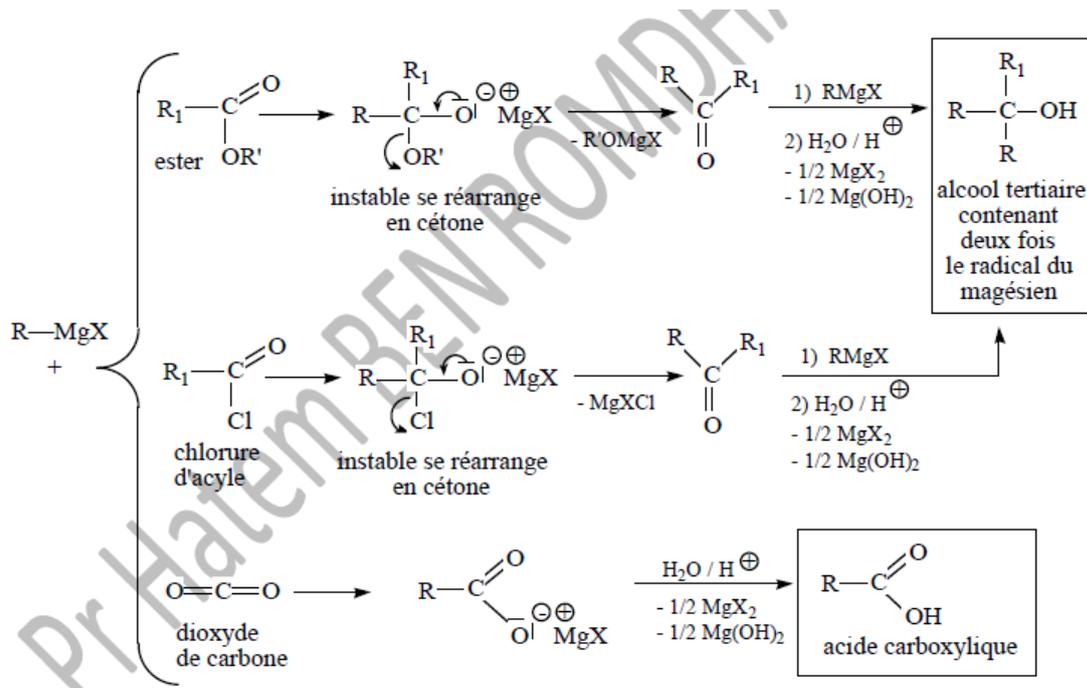


Si le carbonyle porte deux groupements différents et qui diffèrent également de la structure du nucléophile, on aboutit à un mélange racémique de deux énantiomères.

Les organomagnésiens R-MgX peuvent s'additionner sur le groupe carbonyle appartenant à plusieurs types de fonctions.

Ils peuvent s'additionner sur le méthanal (premier terme de la famille des aldéhydes), sur les aldéhydes substitués, les cétones, les esters, les chlorures d'acides et sur le dioxyde de carbone.



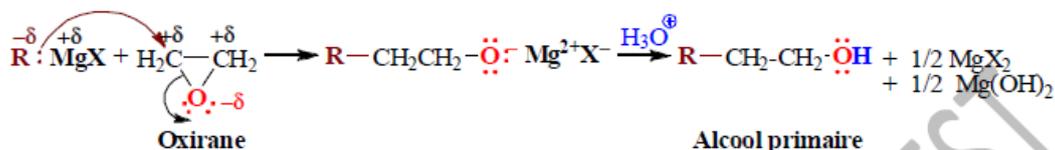


Remarque:

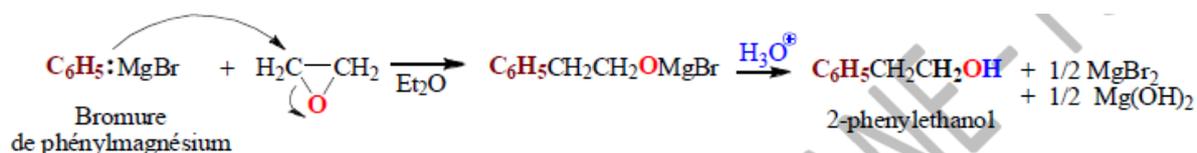
Concernant les esters et les chlorures d'acide, pour s'arrêter au stade de la cétone il faudra opérer à basse température : -80°C.

2. Additions sur les époxydes

Les organomagnésiens réagissent en tant que nucléophiles sur les époxydes selon un mécanisme S_N2 pour conduire à des alcools primaires.

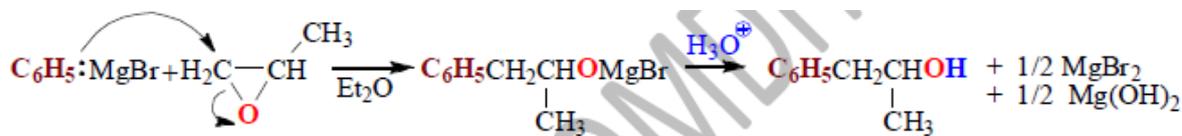


Exemple :



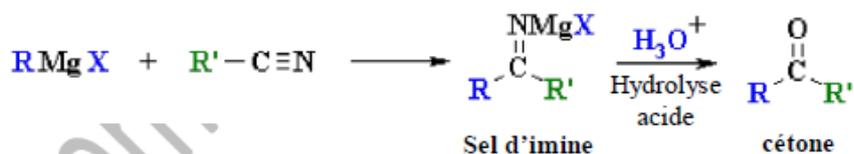
Comme c'est une S_N2, l'organomagnésien attaque le carbone le moins encombré de l'époxyde.

Exemple:

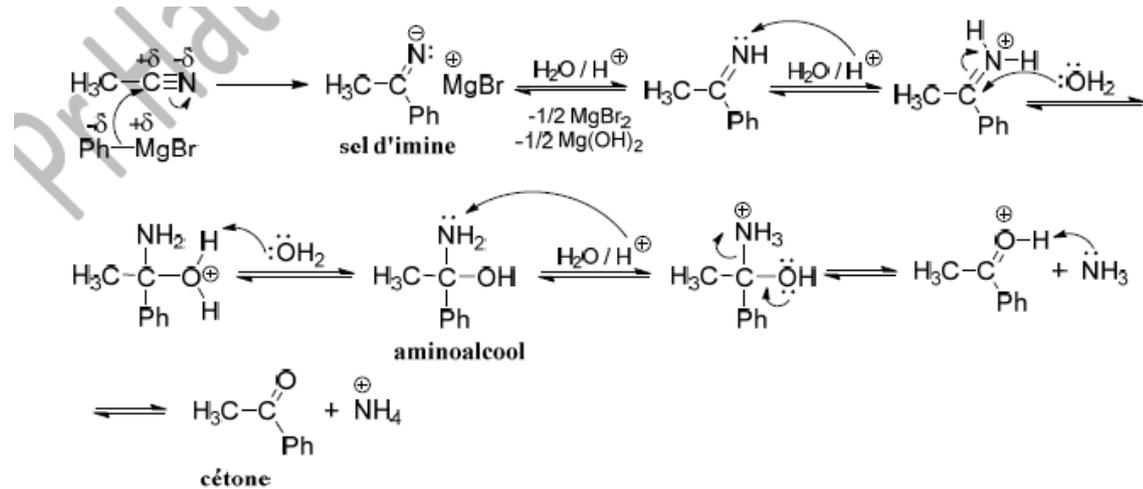


3. Additions sur les nitriles

L'addition d'un organomagnésien sur un nitrile conduit à un sel d'imine qui peut être hydrolysé à son tour en milieu acide pour donner une cétone.

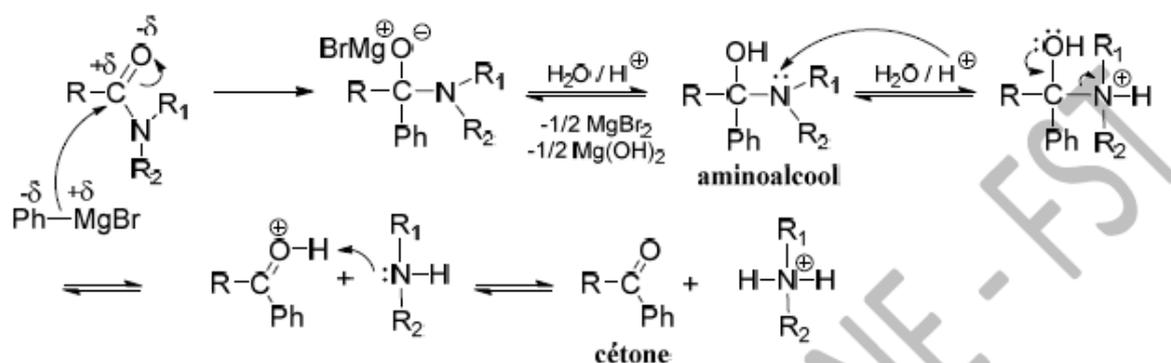


Mécanisme :



4. Additions sur les amides

C'est une réaction apparentée à la précédente. L'amide tertiaire peut subir l'attaque nucléophile d'un organomagnésien. L'intermédiaire obtenu est hydrolysé successivement en amino-alcool puis en cétone.



5. Additions sur les dérivés halogénés (couplage de Wurtz)

Le couplage de Wurtz est une réaction secondaire dans la préparation de l'organomagnésien. Ce dernier se formant dans le milieu peut attaquer le substrat halogéné qui lui a donné naissance.



Cette réaction peut être aussi accompagnée par une élimination E2.

Pour éviter cette réaction parasite le dérivé halogéné R-X doit être toujours versé goutte à goutte dans l'éther anhydre contenant le magnésium en excès lors de la préparation de l'organomagnésien.

I.3. Composés organolithiens

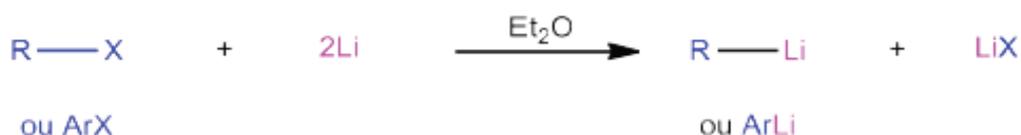
Les organolithiens sont des composés de type organométalliques, qui présentant une liaison simple C - Li.

Le lithium étant plus électropositif que le carbone, la densité électronique de la liaison C-Li sera localisée sur le carbone (à l'instar des organomagnésiens mais 40% ionique). De plus, comme le lithium est plus électropositif que le magnésium, le caractère ionique sera plus marqué dans les lithiens que dans les magnésiens.

Cette caractéristique rend les organolithiens plus réactifs que les autres organométalliques

Préparation des organolithiens

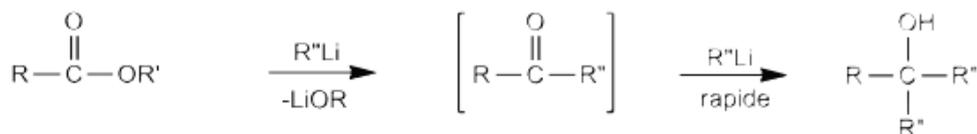
On prépare souvent les organolithiens par réduction des halogénoalcane par le lithium métallique. Habituellement ces réductions se font dans un solvant étheré et, comme les organolithiens sont des bases fortes, il faut prendre des précautions pour éviter toute trace d'humidité. Les éthers les plus fréquemment utilisés sont l'éther diéthylique et le tétrahydrofurane.



Les organolithiens arrachent aussi les protons qui sont beaucoup moins acides que ceux de l'eau et des alcools. Par exemple, ils réagissent avec les atomes d'hydrogène terminaux des alcynes. Cela constitue d'ailleurs une méthode courante de préparation des halogénures d'alcynyllithium.



De la même façon que les organomagnésiens, les esters carboxyliques réagissent avec deux équivalents d'alkyllithiens pour donner des alcools tertiaires (Si R= alkyle) ou secondaires si (R= H).



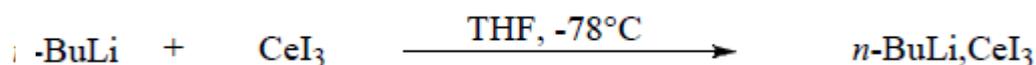
I.4. Les composés organocériens

1.4.1. Préparation des organocériens

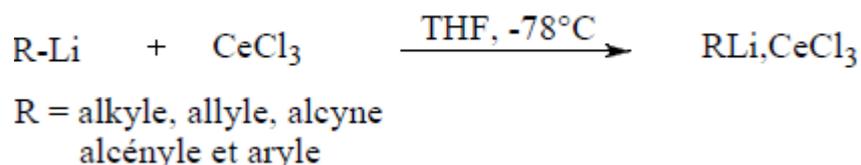
Les organocériens sont généralement préparés *in-situ* par transmétallation d'organomagnésiens ou d'organolithiens en présence de CeX_3 ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$). Ils sont utilisés directement *in-situ* car ils ne peuvent pas être stockés du fait de la forte hygroscopicité des halogénures de cérium.

1. A partir d'organolithiens

Le premier organocérien a été obtenu par Imamoto *et al* en 1982 par traitement de *n*-butyllithium par du triiodure de cérium(III) préparé *in-situ* à partir de cérium métal et de diiode



Sur un plan pratique, une nouvelle procédure fut mise au point utilisant du chlorure de cérium(III) heptahydraté $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dont l'eau est éliminée par chauffage (140°C) sous pression réduite (0,2 mmHg). Le chlorure de cérium(III) anhydre ainsi obtenu est alors mis en suspension dans le THF anhydre afin de créer le complexe $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{THF}$. Ce dernier traité par un organolithien conduit à la formation de l'organocérien désiré : cette méthode reste la plus utilisée à ce jour. Imamoto *et al.* ont ainsi obtenu la première série d'organocériens

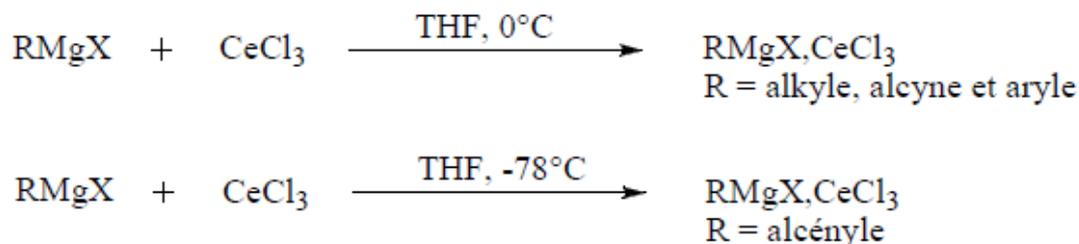


Les organocériens obtenus à partir d'organolithiens sont peu stables thermiquement. Ceux possédant des hydrogènes en se décomposent à 0°C tandis que ceux n'en ayant pas peuvent s'avérer stables jusqu'à des températures avoisinant les 60°C . Pour ces raisons, les réactions impliquant l'utilisation des organocériens sont la plupart du temps menées à basse température ($T < -60^\circ\text{C}$).

2. A partir de réactifs de Grignard

Les réactifs de Grignard peuvent aussi être convertis en organocériens via une transmétallation avec CeCl_3 . La procédure est similaire à celle décrite précédemment en effectuant l'addition du réactif de Grignard à une suspension de CeCl_3 dans le THF à 0°C . Cette méthode est applicable pour l'obtention d'une large gamme d'organocériens exceptés pour la formation d'alcénylcériums. Ces derniers n'étant pas stables à 0°C , ils sont générés

par transmétallation à -78°C . Les organocériens préparés à partir d'organomagnésiens sont plus stables thermiquement que ceux issus d'organolithiens ce qui permet de les préparer vers 0°C .

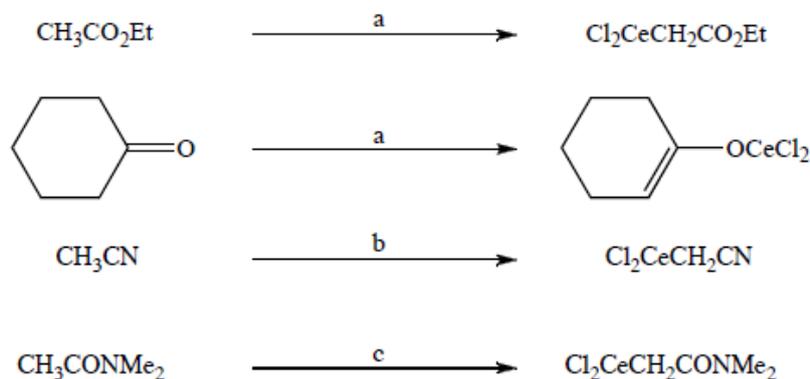


3. Par énolesation

a. A partir d'énolates de lithium

La méthode la plus courante pour obtenir un énolate de cérium consiste à effectuer une transmétallation entre un énolate de lithium et du chlorure de cérium(III). Cette méthode peut être appliquée à différents substrats énolesables tels que les cétones, les esters, les amides et les nitriles.

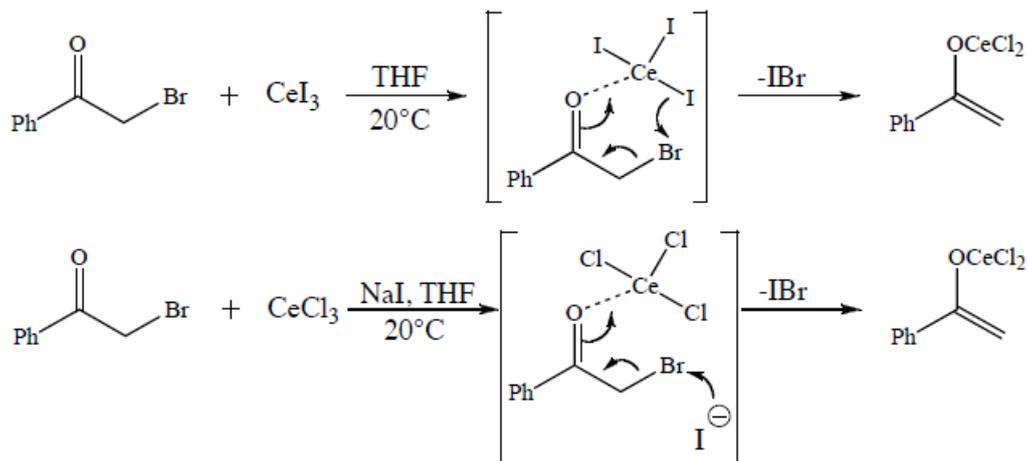
Le substrat subit tout d'abord une déprotonation par une base lithiée (*N,N*-diisopropylamide de lithium (LDA) ou *bis*(triméthylsilyl)amide de lithium (LiHMDS)). L'addition de cet énolate à une suspension de chlorure de cérium(III) dans le THF à -78°C donne lieu à une transmétallation permettant d'obtenir l'énolate de cérium souhaité.



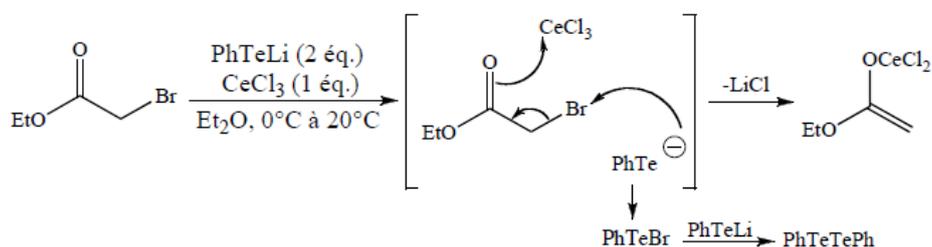
a : LDA, -78°C , THF, puis CeCl_3 , -78°C ; b : LiHMDS, -78°C , THF, puis CeCl_3 , -78°C ; c : LDA, -78°C , THF, puis CeCl_3 , -78°C à 20°C .

b. A partir de cétones halogénées.

La formation d'énolates de cérium peut aussi être effectuée à partir bromocétones. Cette méthode nécessite l'utilisation d'iodure ou de chlorure de cérium(III) en présence d'une quantité stoechiométrique de NaI. Le mécanisme supposé de la formation est décrit par une réaction concertée durant laquelle le dérivé α -halogéné subit simultanément une chélation de l'atome d'oxygène par l'atome de cérium et une déhalogénéation



Cette dernière méthode n'est pas applicable aux esters α -halogénés. L'utilisation de benzènetelluronate de lithium (PhTeLi) en présence de chlore de cérium(III) est nécessaire afin d'accéder de manière satisfaisante à l'énolate de cérium désiré.



1.4. 2. Structure des organocériens

a. Alkyl-, allyl-, alcynyl- et arylcériens

La structure réelle des organocériens n'a pu être déterminée avec précision. Les organocériens issus de réactifs de Grignard sont moins sensibles à la température que ceux issus d'organolithiens. Il est évident que l'ion métallique précurseur intervient dans la structure de l'organocérien, influençant sa stabilité, et donc qu'il est impératif de les différencier dans leur description. Pour cela, les organocériens seront toujours décrits en tenant compte de leurs origines.

Organocériens issus d'organolithiens

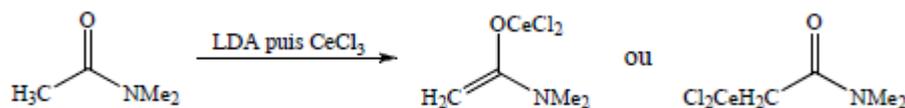


Organocériens issus d'organomagnésiens



b. Enolates de cérium

De la même manière, la structure des énolates de cérium n'a pu être déterminée avec précision. Les énolates de cérium peuvent être écrits de deux manières différentes si l'on considère que leur formation réside en la création d'une liaison carbone-cérium ou bien une liaison oxygène-cérium.



c. Chlorure de cérium

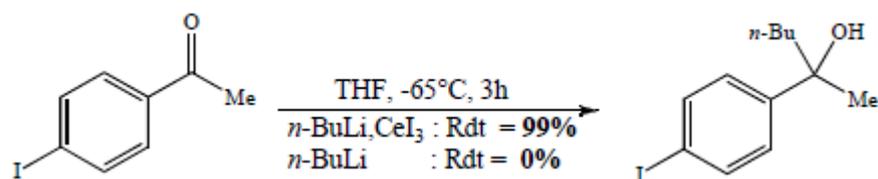
Le chlorure de cérium(III) nécessaire à l'obtention d'organocériens est décrit comme étant « anhydre » du fait que les organomagnésiens et organolithiens sont extrêmement sensibles à la présence d'eau dans le milieu. Cependant la procédure de déshydratation du chlorure de cérium(III) heptahydraté ne permet pas d'éliminer toutes les molécules d'eau. Il apparaît que le chlorure de cérium(III) se présente sous la forme d'un complexe dans le THF dont l'unité monomère possède pour formule $[\text{Ce}(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})(\text{H}_2\text{O})]$, c'est à dire avec une molécule d'eau sous forme de ligand lié au cérium. On ne peut donc pas à proprement parler de chlorure de cérium(III) anhydre.

1.4.3. Réactivité des organocériens

1. Réactions d'addition des organocériens sur des dérivés carbonylés

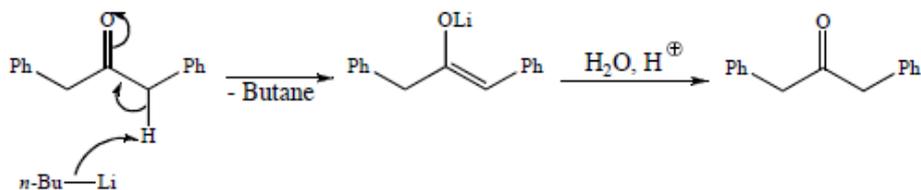
a. Addition sur les cétones

L'exemple le plus frappant est celui concernant l'addition de l'iodure de *n*-butylcérium sur la *p*-iodoacétophénone conduisant à la formation de l'alcool **1** de manière quantitative. A titre comparatif, l'addition de *n*-butyllithium ne permet ni d'obtenir le produit d'addition ni de récupérer le produit de départ en raison d'un échange lithium-iodure conduisant après hydrolyse à la formation d'acétophénone



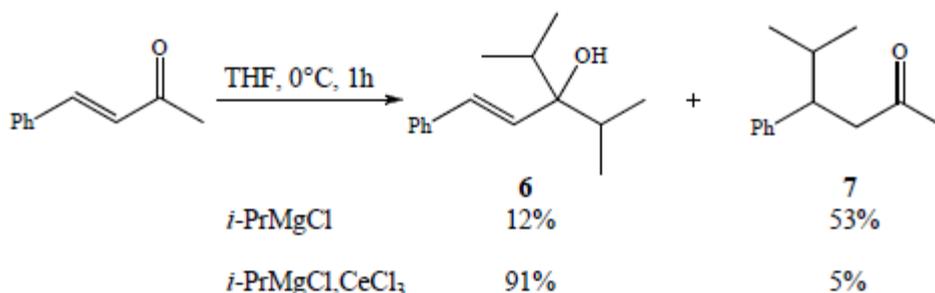
Les organocériens permettent d'effectuer des réactions d'addition sur des cétones facilement énolisables, chose difficilement réalisable par des organolithiens.

Enolisation de la cétone



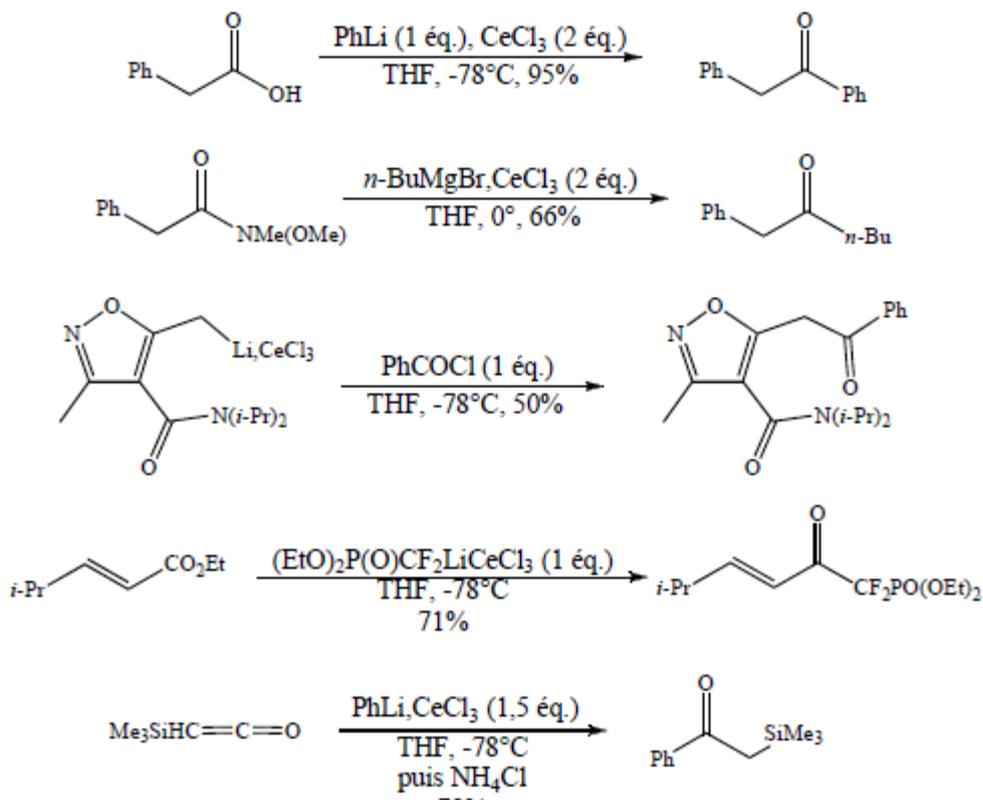
b. Addition sur les cétones α,β -insaturées.

L'addition d'organomagnésiens sur des cétones α,β -insaturées conduit à la formation de régioisomères issus de la compétition entre l'addition-1,2 et l'addition-1,4 alors que l'utilisation d'organocériens conduit majoritairement à la formation de produit d'addition-1,2.



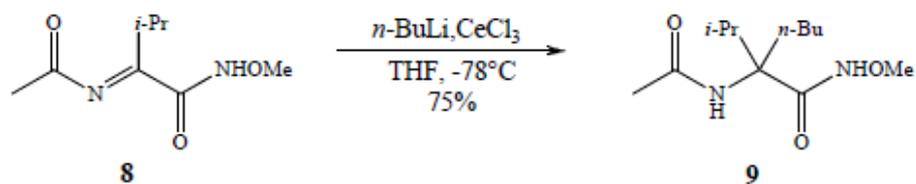
c. Addition sur les acides carboxyliques et leurs dérivés.

L'addition d'organocérien sur des acides carboxyliques, des amides, des chlorures d'acides, des esters et de cétones permet d'obtenir facilement des cétones



d. Addition sur les fonctions nitriles, imines et nitro.

Les amines peuvent être obtenues par addition nucléophile d'organométalliques sur des imines ou leurs dérivés (oximes, hydrazones, etc...).



L'addition d'un organocérien issu d'un organolithien sur une fonction nitrile conduit à la formation d'une amine avec un très bon rendement.