

LO n°21 : Les organométalliques en chimie organique (métaux de transitions exclus). (L).

Prérequis :

- Acido-basicité
- Nucléophilie, électrophilie
- Dérivés halogénés
- Acides carboxyliques et dérivés

Bibliographie :

- ICO
- HP
- Astruc
- Clayden
- Carey T2

Introduction : ICO p 365

I Présentation

Nomenclature, monovalents, divalents etc.. *ICO p 364* Éventuellement parler du tétra acétate de plomb.

1 Polarité de la liaison

ICO p 504 Commentaire sur l'évolution en fonction de χ . Effet Umpolung, inversion de polarité.

○ Les propriétés basiques vont être très importantes, en particulier sur le rôle du solvant.

2 Solvatation

ICO p 504 dimère, tétramères. Équilibre de Schlenk *ICO p 505*, *Astruc p 288* HMPT *ICO p 160*, TMEDA *ICO p 512*, *Loupy p 53*

○ Solvatation module la réactivité

3 Basicité et nucléophilie

ICO p 506

○ Les propriétés basiques influent sur le modes de préparation.

II Préparation des organométalliques

1 Addition oxydante

ICO p 368 Différentes préparation, transparent du montage Exemple de magnésiens, lithiens, zinciques

○ pour les vinyliques, il y a isomérisation de la liaison, on utilise une autre technique

2 Échange halogène métal

ICO p 517,518 avec le métal directement ou avec

○ propriétés nucléophiles maintenant, propriétés basiques

3 Échange hydrogène, métal

Clayden p 213 donner les pK_a . Force motrice de la réaction. Ortholithiation *ICO p 512*, *Clayden p 215*

○ Comment préparer des zinciques ?

4 Transmétallation

Étain Zinc *Clayden p 217* Lithium *Carey T2 p 373*

○ La synthèse est déjà liée à la réactivité.

III Réactivité

1 Basicité

ICO p 508 obtention d'alcoolates et énoates préparation d'amidures *ICO p 509* Dosage *JD n°8*, *ICO p 509*

2 Substitutions nucléophiles

formation d'époxydes *ICO p 539*

3 Additions nucléophiles

CO_2 , cétones, mécanisme à 6 centres *Clayden p 223* Parler des acides carboxyliques et leurs dérivés. Réactif de Reformatsky.

4 Réactions radicalaires

ICO p 532 Couplage de Wurst.

Conclusion : Cuprates