

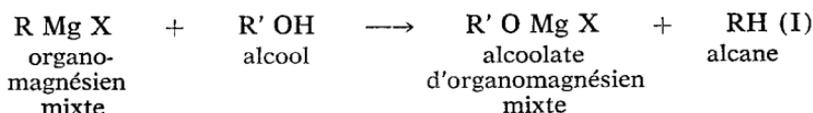
Une méthode simple pour doser les organomagnésiens et les lithiens

Cet article a pour but d'indiquer un protocole opératoire, facile à mettre en œuvre, en utilisant des indicateurs colorés, pour doser des dérivés organomagnésiens et des organolithiens. Il s'inspire des travaux de Watson et Eastham, publiés dans le *Journal of Organometallic chemistry* (Réf. [1]), qui furent les premiers à proposer cette technique, qui est couramment employée actuellement pour doser rapidement ces réactifs dans les laboratoires de chimie organique de synthèse.

I. UN PEU DE THEORIE.

a) Ces dérivés organométalliques réagissent selon *deux types de mécanismes électroniques* :

1) en tant que *base de Lewis (carbanion)*, ils peuvent accepter un proton provenant d'un acide ou d'un alcool ; ceci peut se représenter par les schémas réactionnels (I) et (II) suivants :

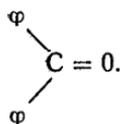


ou :



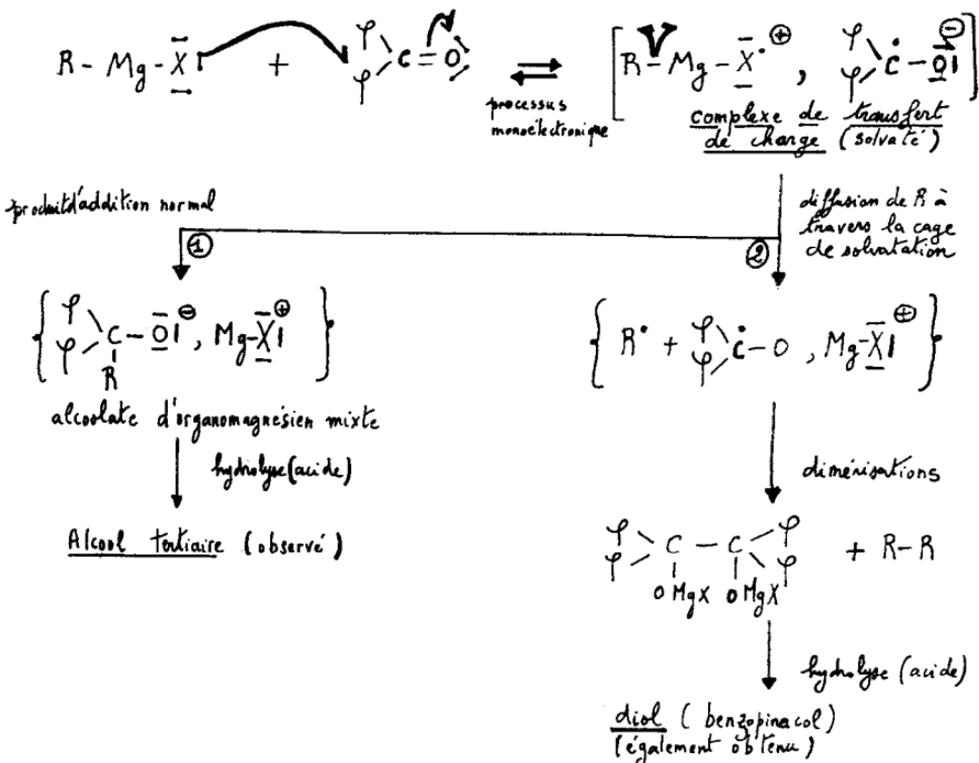
2) ils peuvent *réagir avec des accepteurs d'électrons* pour donner un *complexe de coordination* (par *transfert de charge*) selon un processus *monoélectronique*.

On peut signaler, à ce propos, la réaction d'un organomagnésien mixte : R Mg X avec la benzophénone :



sien mixte : R Mg X avec la benzophénone :

On trouve, dans la littérature (voir Réf. [2], [3]) les schémas réactionnels (III) suivants (*):



Il est à noter, que la première étape donne un *complexe de transfert de charge* initié par un *processus monoélectronique*.

Les radicaux intermédiaires ont tous été observés par spectroscopie électronique (R.P.E.). La réduction classique de cette cétone par un organomagnésien en alcool, peut donc être une *réaction radicalaire*. Plus généralement, les cétones aromatiques réagissent selon le processus décrit précédemment avec tous les organomagnésiens: voir Réf. [3]; les cétones aliphatiques réagissent selon le processus *ionique* habituel.

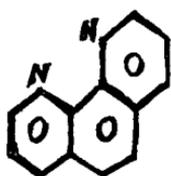
(*) Par convention:

— une flèche à 1/2 pointe \curvearrowright correspond à un transfert à 1 électron,

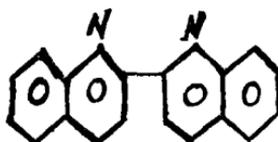
— une flèche à 1 pointe \curvearrowright correspond à un transfert à 2 électrons.

b) On se limitera ici, à l'aspect pratique de ces 2 modes de réactivités des paragraphes 1 et 2 du a) précédent.

1) Certains complexes formés par des organomagnésiens (appelés souvent : Réactifs de Grignard) et des organolithiens, sont colorés et stables ; ils peuvent donc servir d'indicateurs colorés. Deux indicateurs furent choisis par les auteurs (Réf. [1]) : l'orthophénantroline 1-10) et la bisquinoléine 2,2' dont les formules sont les suivantes :



ORTHO PHÉNANTROLINE



BISQUINOLÉINE

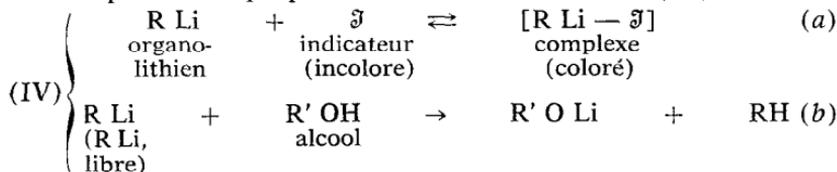
Ces 2 composés donnent réversiblement des complexes de transfert de charge avec les réactifs de Grignard et les organolithiens.

Le bromure de butylmagnésium ($n\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$), en solution étherée, donne une couleur violette avec l'orthophénantroline. Le butyllithium ($n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$), en solution étherée, donne avec la bisquinoléine une couleur vert émeraude.

2) *Etude théorique du dosage* : La réversibilité du dosage a été étudiée par les auteurs (Réf. [1]), en détail, sur un exemple :

- Le butyllithium en solution benzénique donne, avec l'orthophénantroline, un complexe de transfert de charge de couleur rouge.
- Après addition d'un équivalent d'alcool, la solution devient incolore.
- L'addition d'un peu de lithien redonne immédiatement la teinte rouge du complexe.
- Il suffit d'ajouter la quantité correspondante d'alcool pour obtenir de nouveau, la disparition de la couleur rouge.

On peut donc proposer le schéma réactionnel (IV) suivant :



Les résultats expérimentaux décrits précédemment permettent alors d'écrire : l'alcool R' OH « attaque » le « R Li libre » du milieu réactionnel selon (b), \mathcal{J} se trouve toujours complexé avec du lithium (la solution reste rouge). Finalement, quand il n'y a plus de R Li libre à consommer, le complexe coloré est détruit (par déplacement d'équilibre) ; il se forme alors stoechiométriquement : l'alcane (RH), l'alcoolate de lithium (R' O Li), qui ne donne pas de complexe avec l'orthophénantroline, et l'indicateur (\mathcal{J}) qui est régénéré dans le milieu, la solution devenant alors incolore !

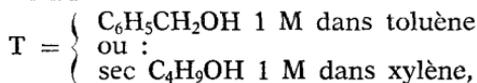
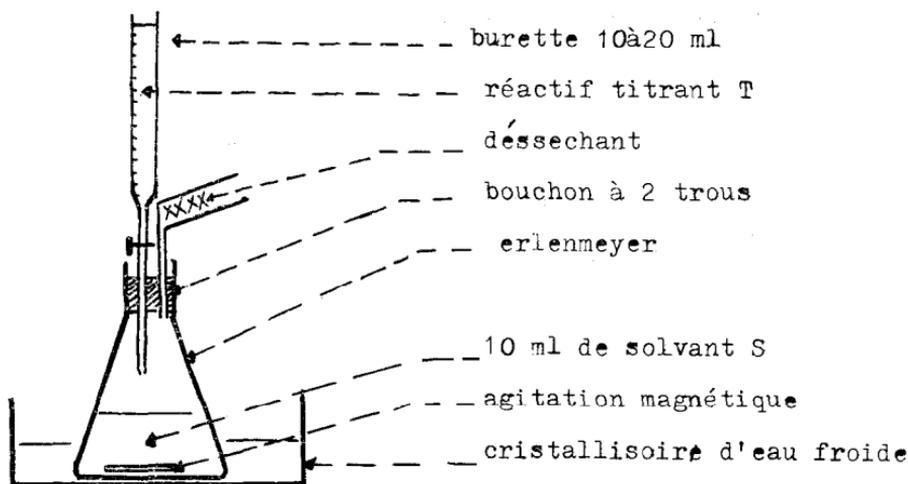
On peut généraliser ce raisonnement aux réactifs de Grignard qui sont plus utilisés dans notre enseignement que les organolithiens.

Remarque.

Les organoaluminiques et les organozinciques (solvant : hydrocarbures) donnent avec la bisquinoléine des complexes également colorés. La réaction sur les alcools est cependant trop lente pour être étudiée avec profit, d'un point de vue stoechiométrique.

II. CONSIDERATIONS EXPERIMENTALES.

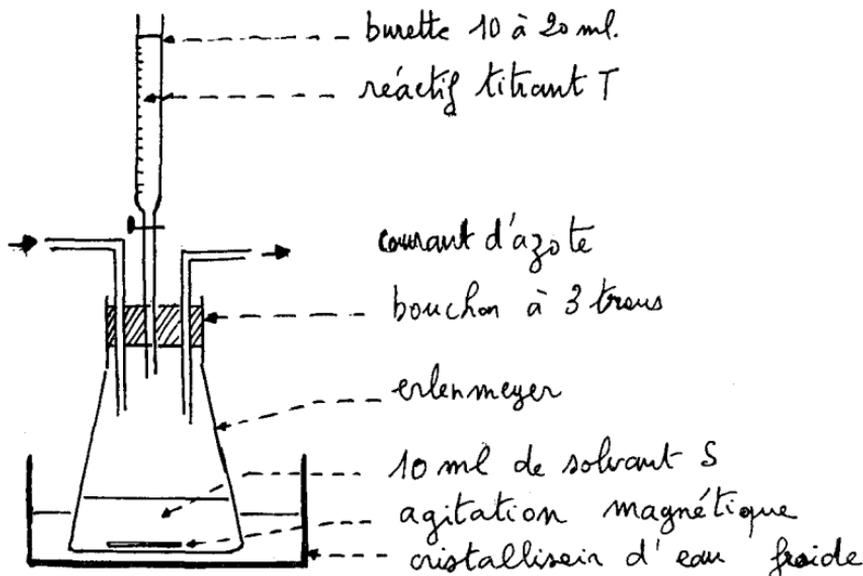
1) Matériel et produits.



S = éther en général, benzène et THF (*) parfois.

(*) THF ou tétrahydrofurane.

On peut opérer avec un courant d'azote, qui protège l'organo-métallique, avec le dispositif suivant :



Pour les lithiens, l'indicateur choisi est l'orthophénantroline. Pour les magnésiens, on utilise de préférence la bisquinoléine, mais cela n'est pas obligatoire.

On peut les trouver, par exemple chez Prolabo, dont les références dans le catalogue « produits » sont les suivantes (au 31 mars 1980) :

- bisquinoléine 2,2' pour analyses, réf. : 23578080 (1 g)
Prix : 51,50 F,
- phénantroline 1,10 pour analyses, réf. : 26227123 (10 g)
Prix : 73,45 F.

On dispose de quelques pipettes graduées et pipettes Pasteur (ou compte-gouttes) séchées au préalable à l'étuve, pour éviter toute trace d'hydrolyse des organométalliques.

2) Protocole opératoire.

On procède en deux temps :

- a) dans la burette, on place le réactif titrant T (alcool butylique secondaire 1 M dans le xylène ou encore alcool benzylque 1 M dans le toluène).

Dans l'erlenmeyer, on introduit successivement :

- 5 à 10 ml de solvant S (éther par ex.),

- 1 mg ou 1 à 2 grains d'indicateur (*bisquinoléine* par ex.),
- quelques gouttes d'organométallique à titrer (C_4H_9MgBr par ex.) prélevées à la pipette Pasteur.

On observe une teinte (*rouge* par ex.). On ajoute alors le volume V_0 juste nécessaire d'alcool pour avoir la *décoloration* de la solution : cela constitue l'essai témoin.

- b) On ajoute ensuite dans l'erlenmeyer, 5 ml (prélevés à la pipette munie de propipette) d'organométallique ; la solution rougit à nouveau. On ajoute alors le volume V_1 d'alcool (contenu dans la burette) jusqu'à obtenir une nouvelle décoloration.

$$\text{La relation : } (V_1 - V_0) \cdot 1 = 5 \cdot N$$

permet d'en déduire la normalité N de l'organométallique utilisé.

3) Remarque.

● Des troubles peuvent intervenir au cours des dosages ; ils sont dus à l'insolubilité des alcoolates métalliques ; cela ne nuit pas à la netteté de la fin de la réaction.

● Les lithiens secondaires et tertiaires (produits *inflammables et dangereux!*) réagissent avec l'éther ; on utilise alors le pentane ou l'hexane. A signaler qu'au cours du dosage, aucun précipité n'apparaît : l'alcoolate de lithium est soluble dans ces solvants, il n'en serait pas de même des alcoolates de magnésium.

Pour les lithiens, on ne peut pas utiliser l'alcool primaire butylique car les alcoolates correspondants précipitent dans l'éther. On utilise alors l'alcool butylique secondaire (l'alcool benzylique).

EN CONCLUSION...

Cette méthode permet de doser directement les organométalliques à l'aide d'indicateurs colorés et me paraît plus précise que les dosages classiques à l'iode. Pour des renseignements complémentaires, je renvoie le lecteur aux articles indiqués dans la bibliographie suivante : j'ai simplifié, en effet, la présentation des processus monoélectroniques des réactifs de Grignard.

Je signalerai, cependant, deux références supplémentaires, qui peuvent être utiles :

- la Réf. [4] dans laquelle on trouve une mise au point sur la chimie des organolithiens parue dans « Informations Chimie » de juin 1980,
- la Réf. [5] permet de mentionner l'existence d'une autre méthode simple, pour doser les alkyllithium (R Li).

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

- Réf. [1] : S.-C. WATSON et J.-F. EASTHAM. — *Journal of organometallic Chemistry* (1967) Vol. 9, p. 165-168.
- Réf. [2] : *The Barbier-reaction : a mechanistic study*. F.-A. HARTOG chez Krips-Repro. Meppel. (1978), p. 22-27.
L'auteur signale par ailleurs qu'un dérivé halogéné réagit *in situ* directement sur un dérivé carbonylé et du magnésium.
- Réf. [3] : E.-C. ASHBY et Coll. — *Tetrahedron Letters* (1980), Vol. 21, p. 3541-3542.
- Réf. [4] : J. DEBERITZ. — « *La chimie des organolithiens* », article paru dans la revue « *Informations chimie* » n° 202, juin 1980, p. 145-153.
- Réf. [5] : W.-G. KOFNER et L.-M. BACLAWSKI. — *Journal of Organic Chemistry* (1976), Vol. 41, n° 10, p. 1880.

J.-P. FOULON,

(*Lycée Saint-Louis - Annexe Stanislas - Paris*)
