

TD : Chimie organique - Organomagnésiens

EXERCICE 1

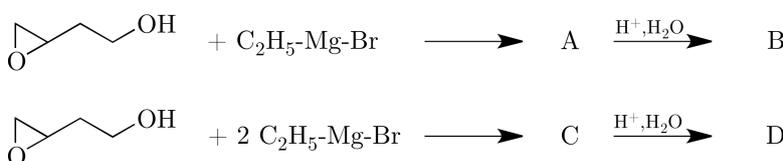
On se propose de réaliser la synthèse, au laboratoire et en une seule étape, du bromure d'éthylmagnésium.

1. Indiquer les produits chimiques à mettre en œuvre pour cette manipulation.
2. Écrire l'équation-bilan de la réaction principale.
3. Faire un schéma simple, annoté, du montage à réaliser avec la verrerie usuelle de laboratoire pour mener à bien cette préparation.
4. Indiquer brièvement la thermicité et l'aspect cinétique de la réaction. Quelles sont les précautions à prendre?
5. Écrire l'équation-bilan et donner les schémas réactionnels correspondants des réactions indésirables qui se produisent.
 - (a) Si le milieu réactionnel n'est pas anhydre.
 - (b) Si l'halogénoalcane est en excès par rapport au magnésium.
6. La synthèse a été réalisée avec 21,8 g d'halogénoalcane et un excès de magnésium. Un volume de 180 cm³ de solution étherée limpide S est obtenu. Un prélèvement de 5,00 cm³ de cette solution est introduit avec précaution dans 10,00 cm³ de solution d'acide chlorhydrique à 1,00 mol·L⁻¹. Le volume de solution d'hydroxyde de sodium à 1,00 mol·L⁻¹ versé à l'équivalence pour doser le mélange est V_e = 4,6 cm³.
 - (a) Déterminer la concentration de bromure d'éthylmagnésium dans la solution S.
 - (b) En déduire le rendement de la synthèse

Donnée : M(Br) = 80 g·mol⁻¹.

EXERCICE 2

Compléter.

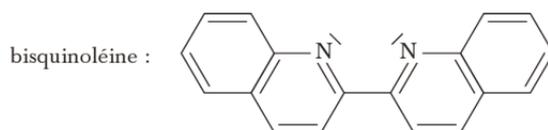


EXERCICE 3

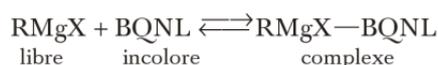
On réalise, au moyen d'un montage approprié avec un protocole adéquat, la synthèse d'un organomagnésien en mettant en présence 4 g de magnésium en tournures avec 17,0 cm³ de 1-bromobutane dans 100 cm³ de tétrahydrofurane (THF).

Dosage de l'organomagnésien et calcul du rendement :

La bisquinoléine, notée BQNL, forme un complexe rouge foncé avec les molécules d'organomagnésien.



Formation du complexe :



D'autre part, les alcools réagissent sur les organomagnésiens suivant la réaction :



On introduit dans un erlenmeyer V₁ = 10,00 cm³ de solution magnésienne extraite du ballon réactionnel et quelques cm³ de BQNL en solution dans le THF. Le titrant dans la burette est du butan-2-ol en solution dans un solvant organique inerte (toluène), à la concentration c₂ = 1,0 mol·L⁻¹. La disparition de la couleur rouge dans l'erlenmeyer intervient pour un volume de titrant versé égal à V₂ = 9,5 cm³.

1. Dire pourquoi la bisquinoléine peut former un complexe avec l'organomagnésien.
2. Écrire la réaction de l'organomagnésien libre sur le butan-2-ol en précisant les mouvements de doublets électroniques. En déduire la concentration en organomagnésien dans le mélange réactionnel.
3. Calculer la quantité de magnésium et de 1-bromobutane introduits initialement dans le milieu réactionnel et en déduire le réactif limitant la réaction de synthèse magnésienne. Définir et calculer alors le rendement de cette réaction.

Exploitation de la synthèse :

On introduit lentement dans la solution magnésienne une solution d'anhydride acétique dans le THF, cela en proportion équimolaire, puis on réalise une hydrolyse acide du milieu. On obtient deux composés A et B.

4. Qualifier la réaction de l'organomagnésien sur l'anhydride acétique. Écrire le mécanisme réactionnel conduisant à A et B.

Données :

Dans les conditions de l'expérience, le 1-bromobutane est un liquide de densité 1,27.

Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H = 1,0; C = 12,0; Br = 80,0; Mg = 24,3.

EXERCICE 4

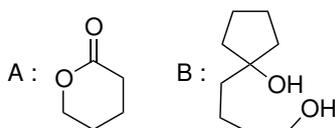
La réaction de 15,6 g d'iodométhane avec un excès de magnésium donne un volume de 200 cm^3 d'une solution étherée limpide. Un prélèvement de $2,00\text{ cm}^3$ de cette solution est mis à réagir avec de l'eau en présence d'acide. À $25\text{ }^\circ\text{C}$, sous pression de 1,00 bar, un volume de 22 cm^3 de gaz est recueilli.

1. Quel est le produit A de la réaction de l'iodométhane sur le magnésium? Interpréter sa formation par une équation de réaction.
2. Quel est le gaz recueilli? Interpréter sa formation par un schéma réactionnel.
3. Calculer la quantité de produit A obtenu et le rendement de sa formation. Quelle hypothèse a du être faite pour obtenir ces valeurs?

EXERCICE 5

1. Quel est le produit obtenu par action du bromure d'éthylmagnésium sur le butanal, suivie d'une hydrolyse en milieu acide? Interpréter par un schéma réactionnel. Ce produit existe-t-il sous plusieurs configurations? Si oui, préciser celle(s) qui est (sont) obtenue(s) et les proportions obtenues. Quelle relation de stéréoisomérisation y a-t-il entre elles?
2. Mêmes questions pour l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le (R)-2-méthylbutanal, suivie d'une hydrolyse en milieu acide.

EXERCICE 6



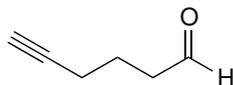
1. Déterminer le produit de l'action de A sur le bromure de propylmagnésium. Proposer un mécanisme.
2. Interpréter la formation de B par action du réactif de GRIGNARD $\text{BrMg}-(\text{CH}_2)_4-\text{MgBr}$ sur le composé A. Proposer un mécanisme.

EXERCICE 7

1. La réaction du chlorure de butanoyle sur le bromure d'hexylmagnésium à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, suivie d'une hydrolyse acide, donne la décan-4-one (rendement de 92 %). Expliquer cette réaction par un schéma réactionnel et commenter l'obtention d'une cétone.
 2. Déterminer le produit de réaction de l'anhydride éthanöique sur le bromure de phénylmagnésium en excès, réaction suivie d'une hydrolyse acide. Proposer un schéma réactionnel.
-

EXERCICE 8

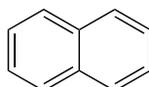
L'action du bromure de méthylmagnésium dans l'éther sur le hex-5-ynal (formule ci-dessous) conduit après hydrolyse du milieu réactionnel au composé A.



1. Préciser le nombre d'équivalents d'organomagnésien nécessaires à cette réaction, la nature du gaz dégagé et le mécanisme réactionnel.
 2. Expliquer pourquoi on n'observe pas de réaction intramoléculaire.
-

EXERCICE 9

1. On désire préparer du bromure de phénylmagnésium A. Nommer les réactifs à mettre en présence.
2. On ajoute à la solution de A du 3-bromopropène; on obtient B. Préciser la structure de B et le mécanisme réactionnel en le justifiant.
3. On fait agir sur B du bromure d'hydrogène en présence de lumière ou de peroxyde. On isole le composé C majoritaire. Préciser la structure de C. Justifier la régiosélectivité.
4. La solution magnésienne issue de C est versée sur de la carboglace. On obtient D après hydrolyse. Préciser la structure de D et le mécanisme réactionnel. Ce composé permet par la suite de synthétiser du naphthalène.



EXERCICE 10

Compléter les réactions suivantes à partir de l'action du bromure d'éthylmagnésium, noté M, le second correspondant dans tous les cas au résultat après hydrolyse (seuls les produits organiques sont indiqués).

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1. M + propanal → A | 7. M + éthanoate de méthyle → G |
| 2. M + B → acide propanoïque | 8. M + H ₂ O → H |
| 3. M + propanone → C | 9. M + I → éthane + propan-1-ol |
| 4. M + D → butan-1-ol | 10. M + J → 2-méthylbutane |
| 5. M + E → éthane + but-1-yne | 11. M + phényléthanenitrile → K |
| 6. M + pentan-2-ol → F | |
-