

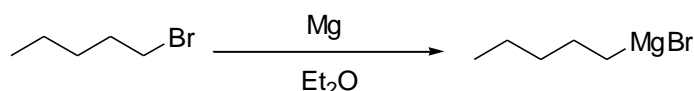
# I - Préparation et réactivité d'un organomagnésien

## I.A. Préparation du bromure de pentylmagnésium

### Références :

- 40 expériences illustrées de chimie générale et organique : La chimie, une science expérimentale, E. Martinand-Lurin et R. Grüber, P. 419 (543.078/MART)
- JCE 1986 p.92, Mushroom Odors : Student synthesis of the odoriferous compounds of the Matsutake mushroom, W. F. Wood and M. Fesler.

### Réaction : Synthèse d'un organomagnésien



**Technique :** manipulation délicate des organomagnésiens

**Caractérisation :** dosage (cf. Partie I.A.2)

**Durée :** 1h

### Données sur les réactifs :

Réactifs	M (g.mol <sup>-1</sup> )	éq	d	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>eb</sub> (°C)	Sécurité
1-bromopentane	151,05	1	1,22	1,444	-95	130	<b>H</b> : 226 ; 315 ; 319 ; 335 ; 411 <b>P</b> : 210 ; 261 ; 280 ; 273 ; 302 ; 352 ; 305 ; 351 ; 338
Magnésium	24,31	1	1,74	-	648	1090	<b>H</b> : 228 ; 261 ; 251 <b>P</b> : 210 ; 231 ; 232 ; 403 ; 235 ; 223 ; 235 ; 240

### Mode opératoire :

Dans un ballon tricol sec de 250 mL équipé d'un réfrigérant muni d'une garde à CaCl<sub>2</sub>, d'une ampoule de coulée isobare, d'un bouchon septum et d'un barreau aimanté, introduire 0,8 g (32,9 mmol) de magnésium finement broyé et 10 mL d'éther diéthylique anhydre **(1)**.

Introduire dans l'ampoule de coulée une solution de 1-bromopentane (4 mL, 32,3 mmol) dans 10 mL d'éther diéthylique anhydre. Environ 1 à 2 mL de cette solution sont versés dans le ballon contenant le magnésium. On doit constater l'apparition d'un trouble ainsi qu'un échauffement du ballon qui traduisent le démarrage de la réaction **(2)**. Ajouter alors goutte-à-goutte la solution de 1-bromopentane en adaptant le rythme de façon à maintenir un reflux modéré dans le mélange réactionnel **(3)**. Une fois l'addition complète et le reflux terminé, maintenir l'agitation pendant 15 minutes supplémentaires. L'organomagnésien ainsi synthétisé peut être dosé (*Partie I.A.2*) et/ou être utilisé dans une réaction ultérieure (*Partie I.A.3*).

### Résultats :

Pour connaître la quantité d'organomagnésien formé, on procèdera au dosage de celui-ci.

### Remarques :

**(1)** La synthèse d'un organomagnésien nécessite des conditions très strictes de manipulation : il faut éviter au maximum la présence d'eau et de dioxygène qui entraîneraient sa destruction.

Pour cela la verrerie utilisée est placée à l'étuve, les solvants sont anhydres et l'idéal est d'effectuer la synthèse sous atmosphère inerte en présence d'un flux d'azote ou d'argon. Ici, afin de diminuer le temps de la manipulation et au vu des rendements corrects obtenus, on se contente d'utiliser une garde à  $\text{CaCl}_2$  qui permet de limiter l'entrée de l'humidité de l'air dans le montage. Par contre, le dosage effectué dans la partie B sera réalisé sous atmosphère de  $\text{N}_2$ .

(2) Si au bout de quelques minutes la réaction n'a toujours pas démarré, on peut envisager une activation du métal par du diiode ou du 1,2-dibromoéthane.

On peut également commencer par additionner du dérivé halogéné non dilué ; l'éther est alors ajouté dans l'ampoule (attention aux densités) une fois que la réaction a démarré.

(3) Prévoir un bain d'eau glacée à proximité au cas où la réaction s'emballerait.

(4) **La clé de la réussite est dans le bon broyage du magnésium.**

### **Caractéristiques du produit :**

Les organomagnésiens correspondent à des intermédiaires de synthèse extrêmement importants et couramment utilisés en synthèse organique. Ils réagissent avec de nombreuses classes de composés, tels que les aldéhydes, les cétones, les esters, les nitriles ou encore les époxydes. Ils conduisent à la formation d'une grande variété de composés : des alcools primaires, secondaires et tertiaires, des cétones, des acides carboxyliques... Ils présentent aussi l'intérêt de permettre la création de liaisons simples C-C.

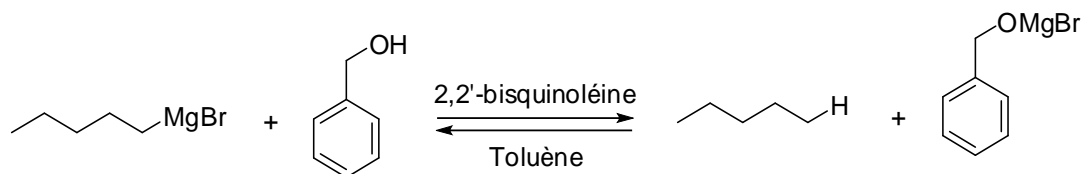
### **Questions :**

- a) Quelles sont les espèces présentes dans la solution en fin de réaction ?
- b) Quel est le rôle de l'éther diéthylique ?
- c) Donner les équations-bilans correspondant à la réaction d'un organomagnésien avec l'eau et avec le dioxygène. Quelles autres réactions parasites sont envisageables ?
- d) Pourquoi ajoute-t-on le 1-bromopentane goutte à goutte ?
- e) Proposer un mécanisme d'activation par le diiode et par le 1,2-dibromoéthane.

## I.B. Dosage du bromure de pentylmagnésium

Référence : *Synthèse organique : une approche expérimentale*, A. Fuxa, p. 49 (547.078/FUXA)

Réaction : Réaction acido-basique, mise en évidence de la basicité des organomagnésiens



Technique : manipulation sous N<sub>2</sub>

Durée : 1h

Données sur les réactifs :

Réactifs	M (g.mol <sup>-1</sup> )	d	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>eb</sub> (°C)	Sécurité
Bromure de pentylmagnésium	175,36	-	-	-	-	H : 224 ; 260 ; 302 ; 314 ; 336 P : 210 ; 280 ; 240 ; 243 ; 305 ; 351 ; 338 ; 402 ; 404 ; 301 ; 312 ; 301 ; 330 ; 331
Alcool benzylique	108,14	1,045	1,539	-16	203	H : 302 ; 332 ; 319 P : 305 ; 352 ; 313 ; 304 ; 340 ; 312 ; 301 ; 312 ; 270 ; 264 ; 261
Toluène	92,14	0,865	1,496	-93	110	H : 225 ; 304 ; 315 ; 336 ; 361d ; 373 ; 412 P : 202 ; 210 ; 273 ; 303 ; 361 ; 353 ; 301 ; 310 ; 331
2,2'-bisquinoléine	256,30	-	-	193-196	-	

### Mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, maintenu sous atmosphère de diazote (1), et surmonté d'une burette graduée de 25 mL contenant une solution à 0,1 M d'alcool benzylique dans le toluène anhydre, introduire 10 mL d'éther diéthylique anhydre (2) et une pointe de spatule de 2,2'-bisquinoléine. Ajouter quelques gouttes de la solution à titrer jusqu'à persistance de la coloration rose (3). Additionner goutte-à-goutte la solution d'alcool benzylique jusqu'à décoloration. Noter le volume ajouté V<sub>0</sub>.

Introduire à l'aide d'une seringue 1,0 mL de la solution à titrer et ajouter la solution d'alcool benzylique jusqu'à une nouvelle décoloration. Noter le volume total ajouté V<sub>1</sub>.

### Résultat :

La concentration en organomagnésien est donnée par la relation (V<sub>1</sub>-V<sub>0</sub>) x 0,1 si les volumes sont exprimés en mL.

### Remarques :

(1) Le ballon tricol est fermé par deux bouchons à jupe rabattable : dans l'un, on plante un ballon de baudruche rempli de N<sub>2</sub>, l'autre sert à ajouter l'organomagnésien *via* une seringue. La burette est fixée au-dessus du ballon et plongera dans le ballon à travers un bouchon à trou.

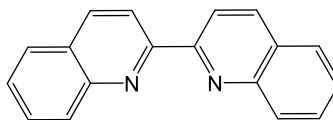
(2) L'éther diéthylique est prélevé à la seringue sous atmosphère de diazote.

(3) Le flux d'azote peut entraîner une décoloration (traces d'eau ?) ; il faut se placer sous atmosphère fermée d'azote.

### Principe du dosage :

Ce dosage illustre la forte basicité des organomagnésiens. Le pKa du couple (RH, Mg<sup>2+</sup>, X<sup>-</sup>/RMgX) est aux alentours de 50. Le dosage réalisé ici est un dosage acido-basique colorimétrique. L'indicateur coloré utilisé est la 2,2'-bisquinoléine. Sa structure est présentée ci-dessous.

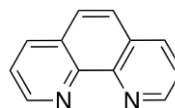
#### Structure de la 2,2'-bisquinoléine



Le réactif de Grignard forme un complexe coloré avec la 2,2'-bisquinoléine. En ajoutant l'alcool benzylique, on détruit l'organomagnésien et la couleur due au complexe disparaît.

On réalise d'abord un "blanc" en ajoutant quelques gouttes de la solution à titrer jusqu'à persistance de la coloration pour détruire les traces d'eau présente dans l'éther.

La méthode décrite ici peut également être utilisée pour doser les organolithiens. Dans ce cas, l'indicateur coloré utilisé est l'orthophénanthroline.



### Questions :

- Justifier l'origine de la couleur du complexe ?
- Ce dosage est-il applicable à d'autres organométalliques ? Si oui, lesquels ?
- Justifier l'intérêt d'un tel dosage.
- Quelles sont les conditions pour qu'une réaction soit exploitée dans un dosage ?
- Pourquoi utilise-t-on de l'alcool benzylique comme réactif titrant ?

### Bibliographie supplémentaire :

- BUP 629 (1), Jean-Pierre Foulon, pp.363-369

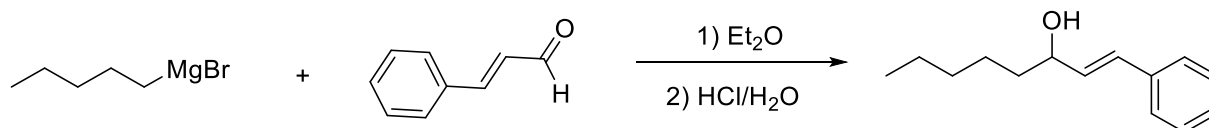
## I.C. Addition nucléophile de l'organomagnésien

### Références:

- 40 expériences illustrées de chimie générale et organique : La chimie, une science expérimentale, E. Martinand-Lurin et R. Grüber, P. 419 (543.078/MART)
- JCE 1986 p.92, Mushroom Odors : Student synthesis of the odoriferous compounds of the Matsutake mushroom, W. F. Wood and M. Fesler.

**ATTENTION ! Vous n'aurez pas le droit à l'acroléine en montage à l'oral donc vous pouvez suivre le protocole du Martinand-Lurin mais en changeant l'électrophile !**

**Réaction :** Addition nucléophile d'un organomagnésien sur une cétone ou un  $\alpha$ -énal



**Mécanisme :** addition nucléophile sur une cétone ou addition 1,2 sur un dérivé carbonylé

**Techniques :** suivi par CCM, extraction/lavages dans l'ampoule à décanter, évaporation à l'évaporateur rotatif

**Caractérisations :** IR, RMN

**Durée :** 1h30

**Données sur les réactifs :**

Réactifs	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Eq	d	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>eb</sub> (°C)	Sécurité
Bromure de pentylmagnésium	175,36	1	-	-	-	H : 224 ; 260 ; 302 ; 314 ; 336 P : 210 ; 280 ; 240 ; 243 ; 305 ; 351 ; 338 ; 402 ; 404 ; 301 ; 312 ; 301 ; 330 ; 331
Cinnamaldéhyde	132,16	0,95	1,05	-9	250	H : 312 ; 315 ; 317 ; 319 ; 412 P : 261 ; 264 ; 273 ; 280 ; 302 ; 352 ; 312 ; 305 ; 351 ; 338

**Remarque :** le bromure de pentylmagnésium est commercial ; si la préparation de l'organomagnésien ne présente pas d'intérêt pour le montage, pensez à utiliser ce réactif (après l'avoir dosé), ce qui vous fera gagner un temps précieux.

### Mode opératoire :

Le ballon contenant l'organomagnésien synthétisé précédemment est placé dans un bain de glace. Une fois le mélange réactionnel refroidi, on ajoute goutte-à-goutte une solution de cinnamaldéhyde (30,0 mmol ou léger défaut par rapport à l'organomagnésien selon le résultat trouvé au dosage) dans 10 mL d'éther diéthylique (**attention, la réaction est très exothermique**).

Une fois l'addition terminée, on agite le mélange réactionnel pendant 10 minutes supplémentaires et on ajoute (avec précaution) au mélange réactionnel environ 40 mL d'une solution 2 M d'HCl (jusqu'à dissolution totale des sels formés) (**1**). L'ajout se fera par l'ampoule de coulée.

La phase étherée est séparée au moyen d'une ampoule à décanter, traitée avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium puis lavée avec une solution saturée de chlorure de

sodium, puis séchée sur sulfate de sodium. L'éther diéthylique est évaporé à l'aide de l'évaporateur rotatif.

#### **Analyses du produit obtenu :**

- **CCM** réalisée avec comme éluant cyclohexane/AcOEt (8/2), compliqué de voir le produit mais disparition du cinnamaldéhyde bien visible.
- **IR** : Parfait : apparition d'une bande de vibration d'élongation de la liaison O-H et disparition de la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O. Ce qui prouve qu'il n'y a plus de réactif et qu'on a bien uniquement une régiosélectivité de l'attaque en 1,2.
- **RMN** : Bien : on retrouve tous les pics caractéristiques du produit mais il reste de nombreux pics aliphatiques témoins de la présence de pentane dans le milieu.

#### **Remarques :**

(1) Si tous les sels ne sont pas dissous avec le volume indiqué, terminez l'hydrolyse par l'ajout de quelques mL d'HCl concentré. Attention à l'hydrolyse acide, se mettre dans un bain de glace et y aller doucement !

#### **Caractéristiques de la réaction :**

Les organomagnésiens s'additionnent préférentiellement sur un  $\alpha$ -énal au niveau du groupement carbonyle (addition 1,2) et non au niveau de la double liaison C=C (addition 1,4). Les organomagnésiens sont en effet des "bases dures" : ils réagissent donc au niveau du groupement carbonyle qui constitue un site "acide dur".

#### **Questions :**

- a) A quoi sert l'ajout d'HCl ? Donner les équations-bilans correspondantes.
- b) Comment vérifier la régiosélectivité ?
- c) Interpréter les principales bandes observées sur les spectres IR du produit et des réactifs.