

Addition nucléophile d'un organomagnésien sur une α -énone

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 6 avril 2020

Mots-clé : organomagnésien, addition nucléophile, α -énone, *Umpolung*, simulation.

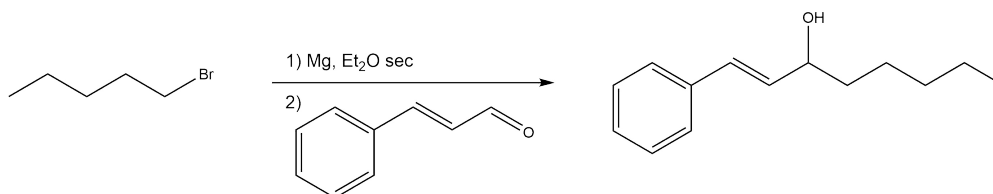
Niveau : L1

Biblio : adapté de Martinand-Lurin et Grüber, *40 expériences illustrées de chimie générale et organique* (p. 419)

Durée : 1 h + 30 min + 1 h 30

Phases de manipulations :

- lancement de la synthèse de l'organomagnésien ;
- dosage de l'organomagnésien ;
- simulation sur HuLiS/Avogadro ;
- extraction liquide-liquide.



Objectifs – Formation régiosélective d'une liaison C-C par utilisation d'un organomagnésien.

Produits	CAS	<i>M</i> [g/mol]	<i>d</i>	Précautions/sécurité
1-bromopentane	110-53-2	151,05	1,22	Inflammable, irritant
magnésium	7439-95-4	24,31	1,74	S'enflamme spontanément à l'air et en présence d'eau.
Ether	60-29-7	74,12	0,713	Inflammable, nocif si ingestion.
alcool benzylique	100-51-6	108,14		Nocif
2,2'-bisquinoléine	256,30			
cinnamaldéhyde	104-55-2	132,16	1,05	Irritant

Matériel sur la paillasse

Pour le lancement de la réaction

- Montage : ballon + pince plate + réfrigérant + pince 3 doigts + garde à chlorure de calcium + ampoule à brome + bouchon + agitateur magnétique + support boy.
- Bain de glace
- Diode, sèche-cheveux
- Erlenmeyer de 10 mL + bécher pour l'éther
- Pipette graduée de 5 mL + erlenmeyer pour le bromopentane
- Magnésium préalablement broyé

Pour le dosage

- Montage : ballon contenant 10 mL d'éther et 1 pointe de spatule de 2,2'-bisquinoléine + pince plate + burette + bouchon 1 trou + pince 3 doigts + 2 bouchons à jupe + 1 aiguille de sortie + agitateur magnétique + support boy.
- Ballon d'azote + aiguille
- Bécher + entonnoir pour l'alcool benzylique
- Seringue de 3 mL + aiguille pour le milieu à doser

Pour l'extraction liquide-liquide

- Ballon contenant le milieu réactionnel + canne magnétique.
- Ampoule à décanter de 100 mL + entonnoir + anneau + 2 erlenmeyer + 1 bécher poubelle.
- Bécher + érlenmeyer de 50 mL pour HCl à 2M.
- Pissette d'eau distillée + érlenmeyer de 25 mL pour l'eau.
- Bécher + érlenmeyer de 25 mL pour NaHCO_3 .
- Bécher pour NaCl saturée.
- Entonnoir muni d'un coton + ballon + valet + Na_2SO_4 + spatule pour le séchage.

Protocole

Formation de l'organomagnésien

Verser dans le ballon 0,8 g de magnésium finement broyé dans 10 mL d'éther. Verser via l'ampoule à brome 1 mL d'une solution de 4 mL de 1-bromopentane dans 10 mL d'éther. Attendre que la réaction commence. Verser goutte-à-goutte en contrôlant le reflux.

Quand le reflux est terminé, attendre 15 min.

Dosage de l'organomagnésien

Verser 10 mL d'éther et 1 pointe de spatule de 2,2'-bisquinoléine dans le ballon. Remplir la burette d'alcool benzylique à 0,1 M dans le toluène anhydre.

Ajouter quelques gouttes de magnésien jusqu'à ce que le milieu devienne rose. Couper le flux d'azote.

Verser l'alcool jusqu'à décoloration. Noter le volume V_0 .

Doser 1 mL de magnésien. A l'équivalence, le milieu se décolore. Noter le volume V_1 .

Addition nucléophile sur une α -énone

Dans un bain de glace, ajouter goutte-à-goutte 2 mL de cinnamaldéhyde (bien moins d'un équivalent) dans 10 mL d'éther via l'ampoule de coulée. Attendre 10 min.

Ajouter doucement 40 mL de HCl à 2 M via l'ampoule de coulée dans un bain de glace.

Extraire la phase aqueuse. Laver la phase organique par 20 mL d'eau, 20 mL de NaHCO_3 puis 20 mL d'une solution saturée en NaCl. Sécher sur Na_2SO_4 . Evaporer.

Elimination des déchets

Dissoudre en faisant attention le magnésium dans l'eau, puis jeter à l'évier.

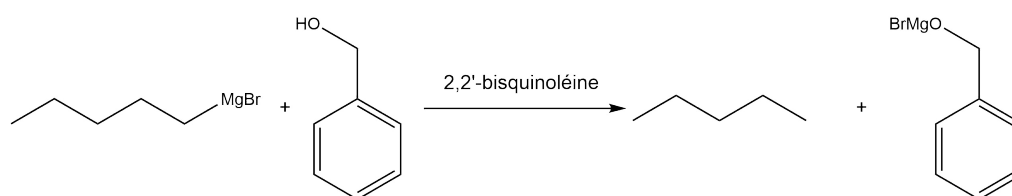
Jeter tout le reste au bidon de récupération des solvants.

Exploitation des résultats et caractérisations

Résultats du dosage

Objectifs – Déterminer la concentration en magnésien

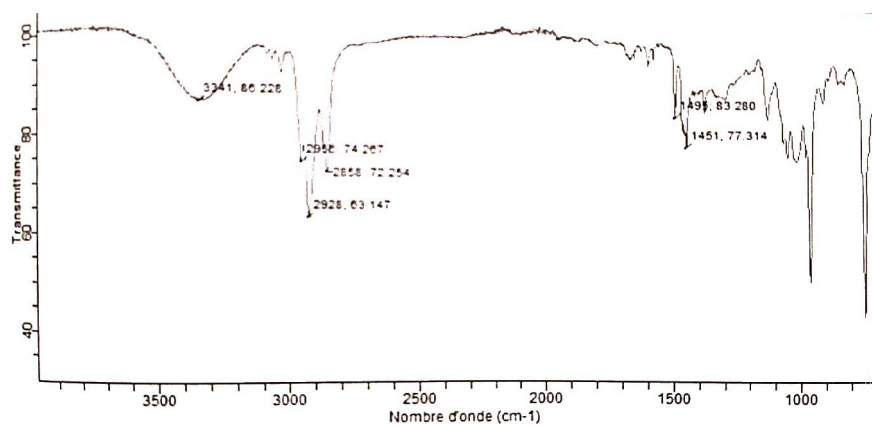
Equation-bilan du dosage :



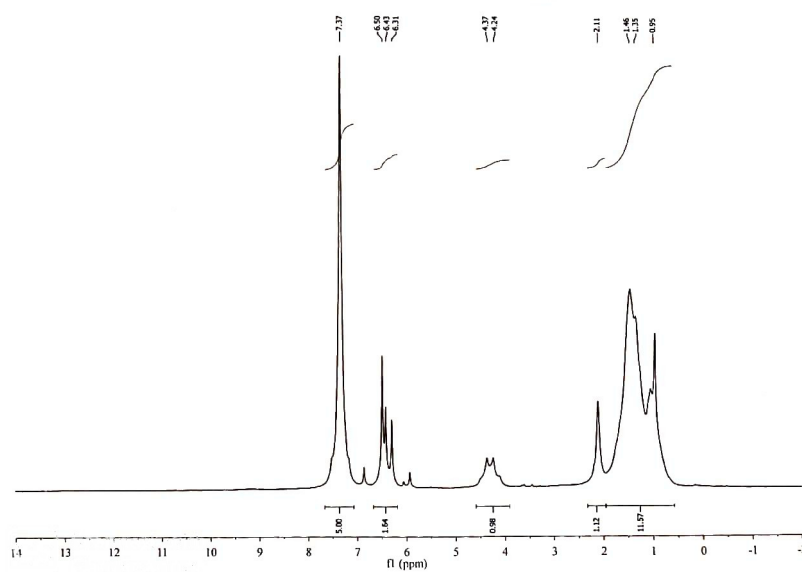
A l'équivalence, $n_m = n_a$, avec n_m la quantité de matière en magnésien et n_a celle en alcool benzylique.

Donc $c_m V_m = c_a (V_1 - V_0)$, d'où $c_m = c_a \frac{V_1 - V_0}{V_m} = 1,51 \text{ mol/L}$. Ainsi, $\rho = 54,2 \%$.

Spectre IR

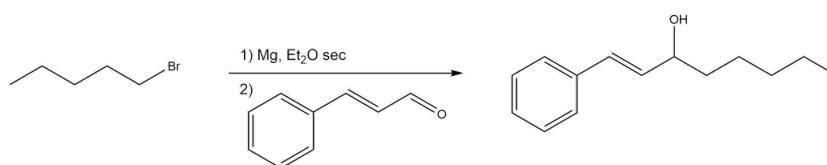


Spectre RMN



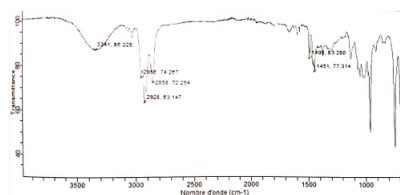
Fiches récap

Lancement de la réaction et extraction liquide-liquide

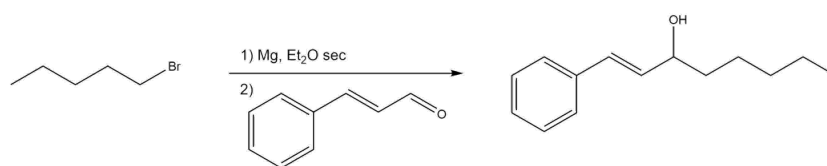
Addition d'un organomagnésien sur une α -énone

Objectif : Formation d'une liaison C-C par utilisation d'un magnésien formé *in situ*

Spectre IR du produit :

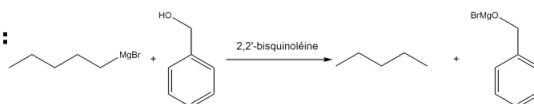


Dosage

Addition d'un organomagnésien sur une α -énone

Objectif : Déterminer la concentration en organomagnésien formé.

Equation-bilan du dosage :



Données : alcool benzylique à 0,1 M dans le toluène anhydre

Résultats obtenus : $V_0 = x$ mL ; $V_1 = y$ mL
 $c = 1,51$ mol/L
 $\rho = 54,2$ %