

Synthèse d'un organomagnésien

Biblio : Grüber p379 Fuxa,

Montages : MC1, MC4

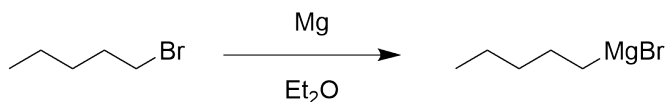


Figure 1: Synthèse du bromure de pentyl magnésium. On inverse la polarité du carbone : **Umpolung**

1 Produits :

- bromopentane
- magnésium
- éther diéthylique anhydre
- diiode

Composés	M(g mol ⁻¹)	d	état	T _{fus}	T _{eb}	quantité	danger
1-bromopentane	151,05	1,22	Liquide	-95 °C	130 °C	32,3 mmol = 4 mL	
Magnésium	24,31	1,74	Solide	648 °C	1090 °C	32,9 mmol = 0,8 g	

2 Phases de manipulation :

- Lancement

3 Mode opératoire :

Dans un ballon tricol **sec** de 250 mL équipé d'un réfrigérant muni d'une garde à CaCl₂, d'une ampoule de coulée isobare, d'un bouchon septum et d'un barreau aimanté, introduire 0,8 g de magnésium finement broyé (au mortier) et 10 mL d'éther diéthylique anhydre.

Préparer un bain d'eau glacée à proximité en cas d'emballement.

Introduire dans l'ampoule de coulée une solution de 1-bromopentane (4 mL) dans 10 mL d'éther anhydre. Environ 1 à 2 mL de cette solution sont versés dans le ballon contenant le magnésium. On constate l'apparition d'un trouble ainsi qu'un échauffement du ballon qui traduisent le démarrage de la réaction. Si au bout de quelques minutes la réaction n'a pas démarré, on peut envisager une activation du métal par I₂.

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.

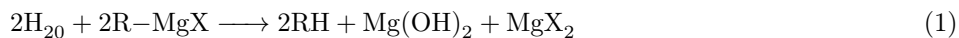
Une fois l'addition complète et le reflux terminé, maintenir l'agitation pendant 15 min supplémentaires. L'organomagnésien alors synthétisé peut être dosé et/ou utilisé.

4 Caractérisations :

Dosage (voir fiche titrage d'un organomagnésien)

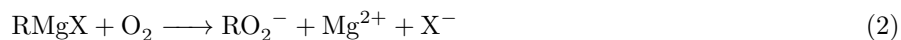
5 Interprétation :

On souhaite éviter la présence d'eau (manipulation en verrerie sèche avec garde à CaCl_2) ou de dioxygène (sous atm et non flux de N_2 mais pas obligé) car ils détruisent l'organomagnésien. L'eau réagit avec l'organomagnésien selon la réaction d'hydrolyse :



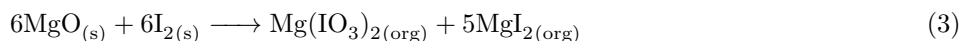
C'est cette réaction qui cause le trouble blanc dans la solution, l'hydroxyde de magnésium étant blanc. En solution aqueuse saturée, on l'appelle lait de magnésie.

Le dioxygène réagit avec l'organomagnésien selon la réaction :



Cette espèce peut alors réagir avec de l'eau pour former un alcool. On forme un carboxylate avec CO_2 mais il est compris en moindre quantité dans l'air (400 ppm en extérieur).

Si la réaction ne démarre pas, c'est dû à la couche passivante d'oxyde recouvrant le magnésium, laissée par un broyage insuffisant. On peut alors ajouter un petit cristal de diiode pour qu'il se dismute en iodate et iodure au contact de l'oxyde selon la réaction :



On ajoute l'halogénoalcane goutte-à-goutte de manière à éviter le **couplage de Würtz** selon la réaction :

