

**Synthèse magnésienne : préparation d'un alcool****TP χ Orga-1****Capacités exigibles****Mettre en œuvre** la synthèse, la purification et la caractérisation d'une espèce organique.

Le but de ce TP est de réaliser la synthèse d'un composé organomagnésien puis de l'utiliser pour réaliser une addition nucléophile sur une cétone pour préparer un alcool que l'on purifiera dans un second temps.

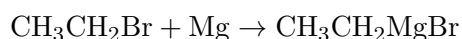
Données

Données	éthoxyéthane	magnésium	bromoéthane	pentan-2-one	3-méthylhexan-3-ol
Risques					
M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	—	24.3	109	86	116
$T_{\text{éb}}$ sous P°	35 °C	—	38 °C	101 °C	143 °C
Densité	—	—	1.460	0.813	0.823
Indice de réfraction n_D^{20}	—	—	1.4235	1.3900	1.4250

Important : la préparation de l'organomagnésien et son hydrolyse sont des réactions très exothermiques, prévoir un bain d'eau glacée à proximité du montage au cas où le reflux devienne trop important.

I Synthèse du bromure d'éthylmagnésium - première séance

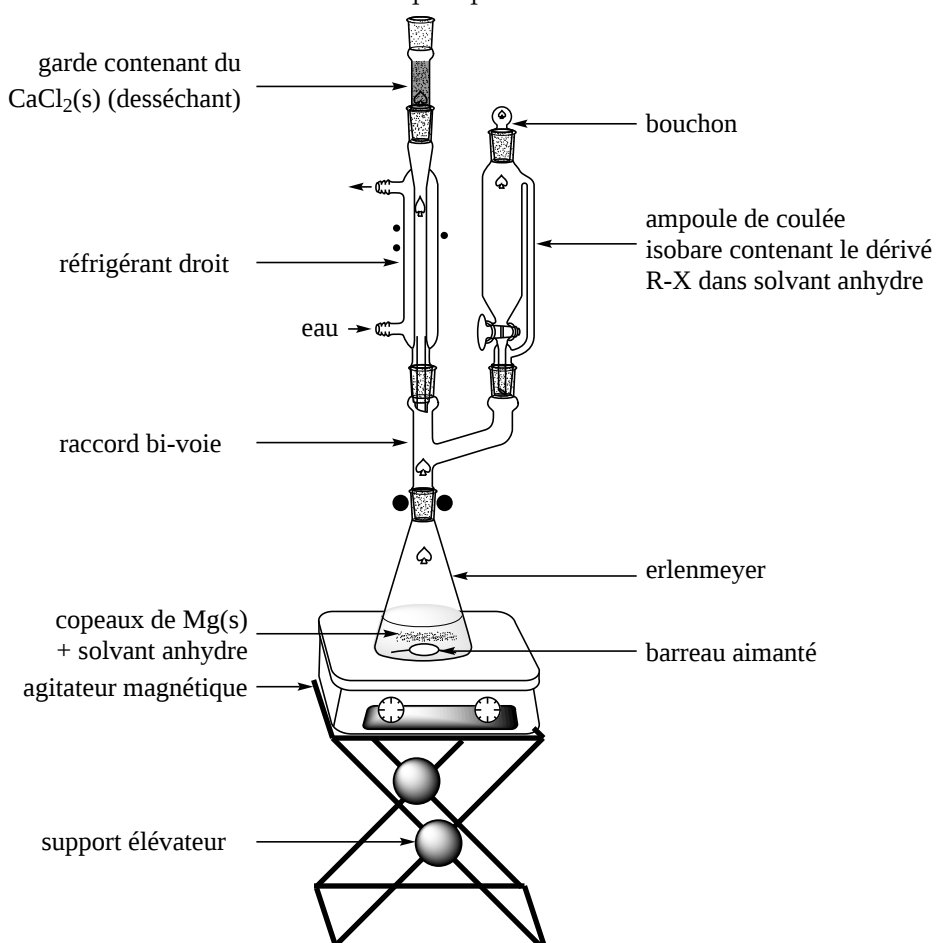
On souhaite réaliser la synthèse suivante :



La présence d'eau empêche la réaction (*c.f.* chapitre $\chi 17$), c'est pourquoi le matériel utilisé doit être sec : il est placé dans l'étuve. De même, les réactifs doivent être anhydres et le solvant est conservé sur un tamis moléculaire ou en présence de sodium.

Protocole

Le montage est le suivant :



Document 1 : Protocole expérimental : formation de l'organomagnésien

1. Introduire dans l'erenmeyer rodé les 3 g de copeaux de magnésium préalablement pesés et conservés à l'étuve et les recouvrir de 30 mL d'éther diéthylique (ou éthoxyéthane) anhydre qui auront été prélevés, sous la hotte, dans une éprouvette à pied.
2. Dans l'ampoule de coulée isobare (robinet fermé!), introduire 25 mL d'éther diéthylique anhydre et ajouter 9.3 mL de bromoéthane. Boucher l'ampoule de coulée.
3. Mettre en route la circulation d'eau froide dans le réfrigérant et mettre en rotation l'agitateur magnétique.
4. Faire couler goutte à goutte 1/10 à 1/5 de bromoéthane : la réaction démarre si l'on observe une ébullition de l'éther au niveau de la surface du magnésium. Si la réaction a du mal à démarrer, accroître l'agitation pour décaper la surface du magnésium, vous pouvez légèrement chauffer en posant vos mains sur le réacteur. Il faut en moyenne une dizaine de minutes pour que la réaction démarre. En cas de difficultés, on peut introduire 1 à 2 gouttes de dibromoéthane ou un cristal de diiode.
5. Ajouter alors le reste du bromoéthane au goutte à goutte. Le reflux de l'éther doit se maintenir sans s'emballer : si l'ébullition est trop forte, placer le cristallisateur d'eau froide sous le ballon.
6. Quand tout le bromoéthane a été introduit, continuer l'agitation pendant 10 min, en chauffant légèrement si nécessaire pour maintenir le reflux de l'éther.
7. Après avoir maintenu le chauffage pendant 10 minutes, l'arrêter et abaisser le chauffe-ballon.

II Synthèse de l'alcool - première séance

L'organomagnésien formé est alors mis à réagir avec de la pentan-2-one, dans le même réacteur. On utilise ici 80% de la quantité théorique de pentan-2-one qui permettrait d'obtenir un rendement global de 100%.

Document 2 : Protocole expérimental : addition nucléophile sur la cétone

1. Verser un volume de pentan-2-one (à déterminer) dans l'ampoule de coulée (attention à bien vérifier que vous avez refermé le robinet!) et y ajouter 10 mL d'éther anhydre.
2. Verser très lentement le contenu de l'ampoule de coulée (environ 1 goutte par seconde), en refroidissant éventuellement. Attendre environ 10 minutes.
3. Placer sous l'erenmeyer un mélange eau-glace, la réaction d'hydrolyse étant exothermique.
4. Ajouter 60 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium auxquels on ajoute 15 g de glace pilée. L'addition se fait par l'ampoule de coulée de manière contrôlée. Pour éviter une prise en masse (formation d'un solide et/ou augmentation de la viscosité du milieu), il faut maintenir l'agitation pendant l'hydrolyse.

Analyse du protocole

1. Déterminer le volume de pentan-2-one à prélever.

2. Pourquoi utilise-t-on du chlorure d'ammonium à la place de l'acide chlorhydrique?

3. Il se peut que l'hydrolyse s'accompagne d'un léger dégagement gazeux. Pourquoi ?

4. On obtient deux phases distinctes. Que contiennent-elles ?

III Extraction et caractérisation - deuxième séance

La séparation de la phase étherée et de la phase aqueuse s'effectue dans une ampoule à décanter.

Document 3 : Protocole expérimental : extraction et lavage

1. Introduire les deux phases aqueuses dans une ampoule à décanter.
2. Recueillir la phase étherée dans un bécher et extraire la phase aqueuse deux fois avec 2 mL d'éther non anhydre.
3. Réintroduire toutes les phases organiques dans l'ampoule à décanter puis laver successivement par
 - (a) 10 mL de NaHSO_3 .
 - (b) par un petit peu d'eau.
 - (c) par 10 mL de NaHCO_3 . On utilisera un papier pH pour mesurer le pH de la solution et on recommencera le traitement si la solution est encore acide.
 - (d) par un petit peu d'eau.
4. Sécher la phase organique par addition de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$. Faire tourner la solution, ne plus ajouter que desséchant une fois que ce dernier reste en suspension dans la solution.
5. Évaporer l'éther à l'évaporateur rotatif.

Il faut désormais purifier l'alcool formé :

Document 4 : Protocole expérimental : purification et caractérisation

1. L'alcool formé est distillé en utilisant un montage de distillation fractionnée avec une colonne VIGREUX.
2. Pour caractériser l'alcool formé, comparer son point d'ébullition théorique à la température de passage lors de la distillation.
3. Mesurer son indice de réfraction à l'aide du réfractomètre de ABBE.

Analyse du protocole

5. Comment reconnaître chacune des deux phases ?

6. Expliquer l'intérêt de chacun des lavages.

Exploitation des résultats

7. Peser le produit obtenu. En déduire le rendement de la réaction puis celui de la synthèse globale.