

ORGANOMAGNÉSIENS

Buts : On réalise la synthèse d'un composé **A** par voie magnésienne, selon le protocole opératoire ci-dessous (texte de l'écrit ENSIETA 91).

I. PROTOCOLE OPÉRATOIRE

a) Réaliser le montage à reflux classique de synthèse d'un organomagnésien : ballon tricol équipé d'une ampoule de coulée isobare et surmonté d'un réfrigérant à boules muni d'une garde à chlorure de calcium. Placer le chauffe-ballon agitateur et le support élévateur sous le ballon (dans lequel a été introduit un barreau aimanté en forme d'olive).

b) Introduire 1,2 g de copeaux de magnésium bien secs.

c) Placer dans l'ampoule de coulée isobare une solution contenant 2,6 mL de bromobenzène dans 7,5 mL d'éther anhydre. La verser sur le magnésium. Laisser la réaction démarrer et pendant ce temps introduire dans l'ampoule de coulée une solution contenant 2,6 mL de bromobenzène dans 25 mL d'éther anhydre. Si la réaction a démarré, le mélange réactionnel est trouble ; ajouter alors goutte à goutte la solution contenue dans l'ampoule de coulée. Sinon, amorcer la réaction en écrasant les copeaux de magnésium à l'aide d'une tige de verre sèche, en chauffant légèrement si cela ne suffit pas ou en additionnant éventuellement un cristal de diiode, puis effectuez l'addition de la seconde solution.

Quand l'addition est terminée, chauffer à reflux pendant 20 minutes.

d) Refroidir le contenu du ballon à l'air puis à l'aide d'un bain de glace. Ajouter goutte à goutte une solution de 3,1 mL de benzoate de méthyle dans 10 mL d'éther. Chauffer à reflux pendant 20 minutes.

e) Pendant le reflux, préparer : 20 mL de H_2SO_4 à 10%

20 mL de NaHCO_3 saturée

un bécher de 150 mL contenant de la glace et 2,5 mL de H_2SO_4 concentré.

f) Quand le reflux est terminé, refroidir le ballon, puis verser lentement son contenu sur la glace. Après agitation, introduire le contenu du bécher dans une ampoule à décanter et éliminer la phase aqueuse (réfléchir s'il s'agit de la phase supérieure ou inférieure).

g) Laver la phase organique restante avec successivement :

- H_2SO_4 à 10%
- NaHCO_3 saturé
- de l'eau distillée

h) Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer et la sécher sur sulfate de magnésium .

i) Filtrer dans un petit ballon (préalablement taré). Évaporer le solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif. Peser et prendre le point de fusion des cristaux jaune pâle obtenus (litt. : 167°C) et commenter oralement la valeur obtenue.

j) Dissoudre quelques cristaux (ou quelques gouttes de la solution organique du i- avant évaporation) dans un peu d'acide sulfurique concentré. Observer et interpréter oralement.

k) La littérature propose une recristallisation des cristaux bruts obtenus dans un minimum de tétrachlorure de carbone, ce qui conduit à 4,9 g de cristaux blancs (litt. 163°C). Ne pas réaliser cette manipulation car CCl_4 est un solvant très toxique, cancérigène suspecté et néfaste pour la couche d'ozone (cf. mentions H et P ci-après).

II. QUESTIONS POUR LE COMPTE-RENDU

1. Quel est le composé A obtenu ? Quel est son nom ?
2. Décrire avec précision le mécanisme de la réaction aboutissant au composé A.
3. Écrire les équations bilans des réactions effectuées en c-, d- et f-.
4. Calculer le rendement de cette synthèse de A (avec le résultat présenté ligne k- du protocole, puis avec votre propre résultat en produit brut obtenu ligne i-).
5. Il est possible de suivre qualitativement la réaction entre l'organomagnésien et l'ester (ligne d- du protocole) par chromatographie sur couche mince en procédant de la manière suivante.
À un instant donné, prélever quelques gouttes du milieu réactionnel et verser les avec précaution sur environ 2 mL de solution aqueuse glacée d'acide chlorhydrique à 2 mol.L⁻¹ (contenue dans un petit pilulier ou un tube à hémolyse). Agiter puis ajouter 1 à 2 mL d'éther. Après agitation et décantation, déposer quelques gouttes de phase organique à l'aide d'un capillaire sur la CCM de silice. Éluer avec un mélange de cyclohexane / acétate d'éthyle 70/30 V/V, puis révéler aux UV.
 - a) On rappelle que la couche mince de silice (SiO₂) possède des groupes silanol (Si-OH) sur sa surface. Comparer la vitesse de migration et les rapports frontaux des différents composés analysés. Justifier votre réponse.
 - b) Donner l'allure des CCM à l'instant initial, au cours de la réaction et à l'instant final.
 - c) Pourquoi peut-on révéler aux UV ici ?
6. Quels sont les rôles précis :
 - a) du chlorure de calcium en a- ?
 - b) de l'acide sulfurique concentré en f- et en g- ?
 - c) de l'hydrogénocarbonate en g- ? Expliquer l'effervescence observée en g-.
 - d) de l'eau distillée en g- ?
 - e) du sulfate de magnésium en h- ?
 - f) du tétrachlorométhane en k- ?
7. Justifier la coloration rouge intense obtenue en j-.

Données :

H = 1 , C = 12 , O = 16 , Mg = 24,3 , Br = 80 g.mol⁻¹ ;

Températures d'ébullition en °C sous la pression P° = 1 bar :

Bromobenzène : 196 benzoate de méthyle (C₆H₅-COOMe) : 200 éther : 35

Masses volumiques (exprimées en kg.m⁻³) :

Bromobenzène : 1500 éther : 710 magnésium : 1700 benzoate de méthyle : 1090

Constantes d'acidité : CO₂ (aq) / HCO₃⁻ / CO₃²⁻ K_{A1} = 10^{-6,4} et K_{A2} = 10^{-10,2} ;

Solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau à 25°C sous P° = 1 bar : s = 4.10⁻² mol.L⁻¹.

MENTIONS H ET P DE QUELQUES SOLVANTS ORGANIQUES

Solvants	tétrachlorométhane	dichlorométhane	heptane
Pictogrammes SGH	 DANGER	 ATTENTION	 DANGER
Mentions de danger	H301 : Toxique en cas d'ingestion H311 : Toxique par contact cutané H331 : Toxique par inhalation., H351 : Susceptible de provoquer le cancer H372 : Risque avéré d'effets graves pour les organes H412 : Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. EUH059 : Dangereux pour la couche d'ozone	H351 : Susceptible de provoquer le cancer	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables. H304 : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires. H315 : Provoque une irritation cutanée. H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges. H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Conseils de prudence*	P101, P102 P280 P309-313	P281, P308-P313	P102 P280, P210 P301+P330+P331+P310+P321 P302+P352 P403 P501

*** Conseils de prudence :**

Dichlorométhane

P102 : Tenir hors de portée des enfants.

P308-P313 : EN CAS D'EXPOSITION PROUVÉE OU SUSPECTÉE : consulter un médecin

Heptane

P102 : Tenir hors de portée des enfants.

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage.

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. Ne pas fumer.

P301+P330+P331+P310+P321 : EN CAS D'INGESTION : Rincer la bouche. Ne PAS faire vomir. Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin. Traitement spécifique.

P302+P352 : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: laver abondamment à l'eau et au savon.

P403 : Stocker dans un endroit bien ventilé.

P501 : Eliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux, conformément à la réglementation locale, régionale, nationale et/ou internationale.

Tétrachlorométhane

Pour protéger la couche d'ozone, la production et l'importation du tétrachlorométhane dans l'union européenne ne sont plus autorisées depuis 1995 et son utilisation est interdite.

TP Organomagnésien : Fiche d'évaluation

NOMS :	Compétences	Notation
N° paillasse :		
a) montage classique de synthèse d'un organomagnésien (verrerie bien sèche, montage fixé correctement, support élévateur, entrée et sortie d'eau, bouchons, garde à CaCl_2 , olive, tubulure de l'ampoule de coulée correctement positionnée, etc.)	Réaliser	/2
b) c) Introduction des réactifs (<u>entonnoir</u> à solide pour Mg, entonnoir à liquide pour introduire dans l'ampoule, goutte à goutte correct) + <u>durée respectée du chauffage à reflux</u>	Réaliser	/1
d) Introduction de l'ester à température ambiante, <u>durée respectée du chauffage à reflux (à partir du début d'ébullition du solvant)</u>	Réaliser	/1
f) Hydrolyse acide (avec glace + acide sulfurique) <u>avec précaution</u>	Réaliser	/1
Identification des phases + bonne séparation des phases	Comprendre, Analyser, Réaliser	/2
g) 3 lavages de la phase organique (identification / séparation des phases)	Comprendre, Analyser, Réaliser	/2
h) séchage de la phase organique		/1
i) Evaporation sous vide du solvant	Réaliser	
Mesure du point de fusion du produit brut (étalonnage du banc de Köfler, nettoyage, manipulation correcte)	Réaliser	
Commentaire <u>oral</u> du point de fusion obtenu	Valider, Communiquer (oral)	/2
j) cristaux + acide sulfurique concentré : interprétation <u>orale</u>	Comprendre, Analyser	/1
<u>II. Compte-rendu</u>		
1. composé A obtenu + nom	Connaître, Comprendre	/1
2. mécanisme aboutissant au composé A.		/1,5
3. équations bilans en c-, d- ($2 \text{RMgX} + \text{ester}$) et f- (hydrolyse).	Comprendre	/1,5
4. rendement de la synthèse de A expliqué	Réaliser, Valider	/1,5
5. suivi de la réaction par CCM		
a) migration et R_f à comparer (ester/alcool A)	Comprendre, Analyser,	/1
b) allure CCM au cours du temps	Communiquer	/1
c) révélation aux UV justifiée	(écrit)	/0,5
6. Rôles précis :		
g) du chlorure de calcium en a-	Comprendre,	/0,5
h) de l'acide sulfurique concentré en f- et en g- ?	Analyser,	/1
i) de l'hydrogénocarbonate en g- ? effervescence en g- ?	Communiquer	/1
j) de l'eau distillée en g- ?	(écrit)	/0,5
k) du sulfate de magnésium en h- ?		/0,5
l) du tétrachlorométhane en k- ?		/0,5
7. Justifier la coloration rouge intense obtenue en j- (à l'oral : cf. plus haut)	Comprendre, Analyser	
TOTAL BRUT		/20