|  |
| --- |
| T.D. de chimie n°6 : Les organomagnésiens mixtes |

***TD : Exercices n°3-4-5-6***

|  |  |
| --- | --- |
| **Notions et contenus** | **Capacités exigibles** |
| **Mécanismes en chimie organique :**Addition nucléophile bimoléculaire AdN2, sur l’exemple des réactions opposant un organomagnésien mixte et un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone ; conditions opératoires.**Stratégie de synthèse en chimie organique**Intérêt des organométalliques dans la construction d’une chaîne carbonée ; structure et réactivité des organomagnésiens mixtes ; préparation à partir des halogénoalcanes et des alcynes terminaux.Approche élémentaire de la stratégie de synthèse : analyse rétrosynthétique. | Déterminer le produit formé lors de la réaction d’un organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone et inversement, prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d’un alcool ou d’un acide carboxylique.**Décrire et mettre en œuvre le protocole expérimental de préparation d’un organomagnésien mixte par insertion de magnésium dans la liaison carbonehalogène.****Mettre en œuvre un protocole de synthèse magnésienne et en justifier les étapes et conditions expérimentales, y compris l’hydrolyse terminale.**Justifier l’inversion de polarité sur l’atome de carbone résultant de l'insertion de magnésium dans la liaison carbone‑halogène.Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple. |

**Exercice 1 : Diverses réactions d'organomagnésiens mixtes**

Compléter les schémas de réactions ci‑après. Dans chaque cas, le solvant est l'éthoxyéthane (éther diéthylique ordinaire) anhydre, et une hydrolyse acide terminale est réalisée. Donner le mécanisme de la réaction et nommer le produit formé.

1. Bromure d'éthylmagnésium + propanone → …
2. Chlorure de butylmagnésium + éthanal → ...
3. Bromure de phénylmagnésium + dioxyde de carbone (solide) →

**Exercice 2 : Choix du solvant de synthèse**

On souhaite préparer du chlorure d’éthylmagnésium.

1. Préciser les réactifs nécessaires.
2. Indiquer le produit parasite pouvant se former (réaction de Würtz)
3. Parmi les solvants suivants, indiquer ceux pouvant être utilisés pour la synthèse

 a) eau b) acide éthanoïque anhydre c) THF (tetrahydrofurane) d) propanone

 e) éthanol f) éthoxyethane (éther diéthylique Et2O)

**Exercice 3 : Synthèse du linalol**

Le linalol est préparé par la suite de réactions :

* 
* L'alcool C est transformé en dérivé bromé D (substitution de -OH par -Br)
* 
* but-3-ène-2-one + E \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_> linalol ( après hydrolyse acide )
1. Identifier B, C E et donner la structure du linalol.
2. Expliquer pourquoi l'hydrolyse est-elle réalisée en milieu nettement acide.
3. Un autre produit peut être obtenu dans la dernière étape. Quel est ce produit ?

**Exercice 4 : Étude d'une synthèse magnésienne**

1. Préparation de l'organomagnésien

Dans une ampoule de coulée, on introduit 17,2 g de bromobutane (M = 138 g.mol-1) en solution dans l’éther anhydre. On verse cette solution goutte à goutte dans un ballon bicol contenant 4,00 g de magnésium en copeaux (M = 24,0 g.mol-1). Le ballon, placé sous agitation magnétique, est surmonté d'un réfrigérant prolongé d'une garde à chlorure de calcium. Après réaction, on obtient une solution magnésienne de volume total V = 120 mL.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction. Indiquer la structure du composé obtenu.
2. Faire un schéma annoté du montage.
3. Justifier le choix du solvant. Pourquoi doit-il être anhydre ? Comment parvient en pratique à débarrasser l'éther de toute trace d'eau ?
4. Quel est le rôle de la garde à chlorure de calcium ? Pourquoi faut-il un réfrigérant ? Pourquoi la solution de l'ampoule de coulée est-elle ajoutée au goutte-à-goutte ?
5. Que peut-on ajouter pour accélérer le démarrage de la réaction ?
6. Calculer et commenter les quantités de matière introduites.
7. Dosage de l'organomagnésien

On prélève 2,00 mL que l’on verse dans 10,0 mL d’une solution à 0,250 mol.L-1 de diiode dans le benzène (solvant). Puis, le diiode en excès est dosé par une solution à 0,100 mol.L-1 de thiosulfate de sodium

(2 Na+(aq) + S2O3 2- (aq)).

Sachant que la décoloration a lieu pour Veq = 17,0 mL, calculer le rendement de la synthèse magnésienne.

*On précise l’action du diiode sur un organomagnésien : RMgBr + I*2 *→ RI + IMgBr (réaction totale)*

*On donne les couples redox : S4O62- / S2O32- et I2 / I-*

**Exercice 5 : Analyse rétrosynthétique**

Proposer les couples de réactifs permettant d’obtenir, après hydrolyse acide, les composés ci – dessous à l’aide d’un organomagnésien mixte :

1. 3-méthylhexan-3-ol
2. 3,3-diméthylbutan-1-ol
3. 1-méthylcyclohexanol
4. 1,3-diphénylpropan-2-ol

*Indication : pour chaque question, il y a plusieurs solutions possibles*

**Exercice 6 : Réactivité des composés organomagnésiens**

Question préliminaire :

On souhaite réaliser la réaction entre le chlorure de 2-méthylcyclohexylmagnésium issu du composé **A** et le dioxyde de carbone.





**Exercice 7** : Analyse rétrosynthétique

****

**Eléments de correction**

**Exercice 1**

1) 2-méthylbutan-2-ol :  ; 2) hexan-2-ol ; 3) acide benzoïque (cf TP)

**Exercice 2**

1. réactifs : chloroéthane + magnésium solide
2. produit parasite : butane (EtMgCl + EtCl → Et-Et). Comme il est gazeux, il peut s'échapper du milieu réactionnel.
3. a) eau → NON car protique donc réaction A/B avec le RmgX b) acide éthanoïque anhydre → NON car protique donc réaction A/B avec le RMgX (Attention : anhydre signifie « sans eau » pas « sans H acide » !) c) THF (tetrahydrofurane) → OUI car aprotique et base de Lewis d) propanone → NON car même s'il est aprotique et base de Lewis, il réagit comme électrophile avec le RmgX (AN) e) éthanol → NON car protique donc réaction A/B avec le RMgX f) éthoxyethane (éther diéthylique Et2O) → OUI car aprotique et base de Lewis

**Exercice 7**



