

SYNTHESE ORGANOMAGNESIENNE ET PROLONGEMENTS

(corrigé)

Préparation de bromure de butylmagnésium

Préparation de 2-méthylhexan-2-ol

Préparation de 2-méthylhex-2-ène

Réponses à la fin, une ou deux légères correction pour l'étape 2

L'ensemble des transformations mises en œuvre correspondent aux réactions a. et f. de la partie III-2) « Quelques synthèses organiques historiques simples » du chapitre 4, suivies d'une troisième étape consistant en une déshydratation (élimination d'une molécule d'eau)

Il s'agit donc d'une réaction de Grignard suivie d'une utilisation rapide du produit de cette réaction permettant d'obtenir dans un premier temps un alcool, puis un alcène.

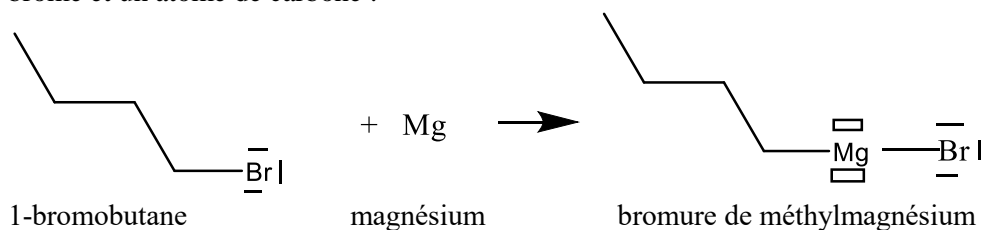
Un film, tourné il y a bien longtemps avec une classe de BTS chimiste, montre la 1^{ère} étape de la manipulation :

<https://youtu.be/vEe3nT8KP9c>

Il est fortement recommandé de lire avec soin ce document tout en visionnant le film.

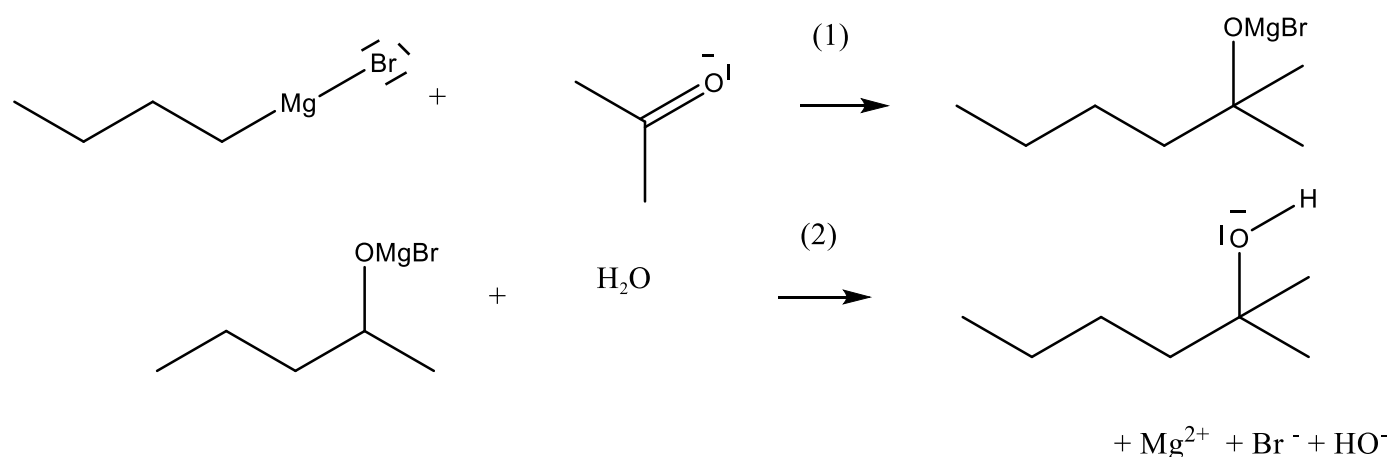
La 1^{ère} étape consiste l'obtention du dérivé organomagnésien.

Ce terme, « organomagnésien » désigne très clairement une molécule organique (à chaîne carbonée) dans laquelle on a ajouté un atome de métal, en l'occurrence ici un atome de magnésium (Mg) qui va s'insérer entre un atome de brome et un atome de carbone :

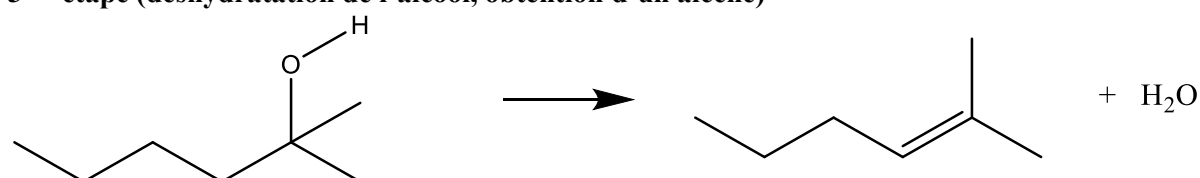


On a pris soin d'indiquer les deux lacunes sur l'atome de magnésium, on ne le fera pas à chaque fois.

2^{ème} étape (réaction de l'organomagnésien avec une cétone, obtention d'un alcool)



3^{ème} étape (déshydratation de l'alcool, obtention d'un alcène)



Mode opératoire

En italique des références au film

En italique gras des considérations théoriques ou pratiques plus générales

Le sens des ♥ que l'on trouve dans le document est expliqué plus loin (dans la partie questions).

1) Préparation du magnésien

Nous travaillons dans un ballon bicol de 250 mL muni d'une olive aimantée et placé au-dessus d'un agitateur magnétique, équipé d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant vertical ascendant (c'est le sens de circulation de l'eau de réfrigération, qui est ascendant) surmonté d'un tube de CaCl_2 .

Le rôle de CaCl_2 est de piéger toute arrivée d'eau. L'intérieur du montage doit être parfaitement sec

Soyons honnêtes, on voit bien que les étudiants se contentent de placer un peu de coton (au lieu d'un piège à CaCl_2) en haut du réfrigérant. On notera plus loin dans le film qu'ils en mettent aussi en haut de l'ampoule de coulée qui si elle était bouchée empêcherait la coulée du liquide à l'ouverture du robinet.

Un tel montage, avec réfrigérant positionné verticalement va fonctionner en tant que « montage à reflux » (voir plus loin) :

- ***Le montage n'est pas bouché, il est ouvert à la pression atmosphérique par le haut du réfrigérant. Il n'y aura donc pas, sauf manipulation pas du tout maîtrisée, de problème d'élévation de pression dans le montage.***
 - o *Le coton placé en haut du réfrigérant ne bouche pas... et on considère toutefois qu'il empêche raisonnablement l'humidité d'entrer dans le montage (tant que le protocole ne dure pas des heures).*
- ***Le milieu pourra donc monter en température, ce qui permettra une meilleure agitation des molécules et sans doute une meilleure efficacité des chocs entre celles-ci, permettant de déclencher les transformations attendues.***
- ***Les vapeurs d'espèces chimiques rencontrant la zone froide du réfrigérant (car dans la partie externe de celui-ci on fait circuler de l'eau froide) sont recondensées et retombent dans le ballon. Il n'y a aucune perte.***

On remarque que d'emblée Le montage est présenté sécurisé et à bonne hauteur :

- *Sécurisé : une pince tient le ballon. C'est LA pince. C'est ce que l'on réalise en premier, fixer le ballon à cette pince. Tout le reste sera rajouté après et construit autour.*
- *A bonne hauteur : il faut avoir la possibilité d'amener rapidement un chauffage ou, au contraire, un bain froid au niveau du ballon. Cela se réalise avec l'aide du support élévateur qui permet facilement de positionner le dispositif souhaité au niveau du ballon (ici il s'agit d'un simple agitateur magnétique). Lorsque l'ensemble est correctement positionné, le support élévateur doit donc être en position dite « ouverte » (afin de pouvoir descendre rapidement si besoin).*

On a placé dans le ballon 3.05 g de tournure de magnésium (**0,126 mol**), quelques cristaux de diiode et 15 mL d'éther diéthylique anhydre.

- *On a observé l'ajout de quelques paillettes de diiode par le col central*
- *On remarque qu'au début de la coulée, la solution versée prend une teinte marron caractéristique du diiode dissous.*
 - o ***Le diiode I_2 sert à « activer » la surface du métal. En effet, on se doute que cette réaction entre le magnésium solide et le 1-bromobutane liquide va se réaliser à la surface du magnésium métallique. Or celui-ci est souvent recouvert d'une fine couche d'oxyde. Le diiode, apporté en petite quantité, sert sans doute à détruire localement cette couche d'oxyde ce qui permet le démarrage de la réaction.***

Placer dans l'ampoule de coulée une solution de 17 g (**0,124 mol**) de 1-bromobutane (le réactif) dans 13 mL d'éther diéthylique.

- **Mais à quoi sert l'éther ? C'est le solvant, mais il a ici un rôle spécifique : grâce aux doublets non liants de l'oxygène que l'on trouve dans la molécule d'éther, celui-ci vient se coller sur les lacunes du Mg une fois celui-ci inséré entre Br et C. Ainsi le composé organomagnésien est stabilisé (c'est l'éther qui apporte (en restant proche) les électrons manquants).
La structure réalisée n'est toutefois pas susceptible d'exister plus de quelques heures.**

Couler doucement la solution et attendre que la réaction soit amorcée. L'instant est crucial, il faut savoir déceler que la réaction a effectivement démarré, car alors il faut cesser alors l'addition de solution de 1-bromobutane (sinon il y a un gros risque d'emballement). *Heureusement le démarrage est facile à détecter :*

- Tout part d'un coup :
 - Dès que diiode I_2 le joue son rôle à la surface du métal, il se transforme et *sa couleur disparaît*. Alors la réaction entre le 1-bromobutane et le magnésium s'enclenche.
 - **C'est une réaction qui libère de l'énergie, ce qui entraîne :**
 - **La fixation rapide de tout le diiode, d'où une décoloration complète et rapide**
 - **L'élévation de la température du milieu : l'éther entre en ébullition et il est recondensé grâce au réfrigérant positionné verticalement au-dessus du ballon, les gouttes d'éther recondensé retombent dans le ballon, refluent. On désigne donc ce réfrigérant en tant que « Réfrigérant à reflux » et le montage est bien un « montage à reflux ».**
 - **La réaction s'auto entretient (l'énergie qu'elle libère suffit à maintenir l'éther à ébullition, ce qui signifie que la température se situe aux alentours de 40 °C) et va spontanément à son terme sans que l'on ait besoin de chauffer (on observe les gouttes de reflux retomber dans le ballon ainsi que l'ébullition dans le ballon).**

Lorsque la réaction est bien lancée (observation claire d'ébullition et de reflux), attendre de voir le débit de reflux ralentir un peu, ce qui indique que l'on est proche de l'avancement maximum (Par rapport au bromobutane apporté dans les 5 mL initiaux de solution versée).

Ajouter alors 25 mL d'éther diéthylique anhydre *par le haut du réfrigérant*, agiter lentement, puis couler goutte à goutte, le reste de la solution de 1-bromobutane. Veiller à ce que le reflux d'éther diéthylique ne soit pas excessif, ce qui est un signe que l'ébullition n'est pas trop forte.

Si l'ébullition est trop forte, cela génère des risques :

- **Forte augmentation de pression dans le ballon**
- **Sortie de vapeurs d'éther par le haut du réfrigérant qui ne peut plus tout recondenser**

Donc : risques d'explosion, de flamme, etc.

Lorsque toute la solution a été introduite, attendre que le reflux cesse, puis porter à ébullition pendant 20 minutes avec un bain d'eau chaude. Laisser refroidir à température ambiante.

Comment sait-on que l'avancement de la réaction approche de sa valeur maximale ? En observant le débit de reflux, c'est-à-dire le goutte à goutte qui retombe du réfrigérant. Si celui-ci ralentit, cela signifie que l'ébullition est moins forte et que la réaction libère moins d'énergie, autrement dit elle se fait moins car il y a de moins en moins de réactifs qui se rencontrent.

Il y a un gros plan intéressant sur un des ballons (oui on s'est fait plaisir, on a filmé plusieurs fois cette réaction) : il ne faut pas confondre :

- *Le goutte à goutte qui tombe de l'ampoule de coulée (apport de 1-bromobutane en solution dans l'éther diéthylique)*
- *Le goutte à goutte qui tombe du col central : le reflux.*

Le film s'arrête là, la partie spectaculaire est terminée

2) Réaction sur la propanone (étape n° 2, 1^{ère} partie, voir équation (1))

Couler goutte à goutte, sous bonne agitation, une solution de 7,5 g (**0,129 mol**) de propanone sèche dans 7,5 mL d'éther diéthylique anhydre. Refroidir si nécessaire.

Porter à reflux pendant 5 minutes à l'aide d'un bain d'eau chaude. ♥

3) Hydrolyse du magnésien (étape n° 2, 2^{ème} partie, voir équation (2))

Refroidir le ballon avec un bain de glace. Couler (sur une durée d'environ 20 minutes) sous vive agitation, un mélange de 12,5 mL d'acide chlorhydrique concentré et de 87,5 mL d'eau. Si nécessaire, ajouter une solution à 10 % d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète des composés inorganiques (en particulier d'éventuels restes de Mg solide).

**La réaction de l'étape n° 2 est maintenant terminée.
Nous devons récupérer, isoler et purifier l'alcool synthétisé.**

4) Séparation

Lorsque l'on laisse le milieu réactionnel au repos, on constate qu'il n'est pas vraiment homogène, on observe deux phases. Que contient ce mélange ?

- *On peut supposer que le 1-bromobutane a entièrement réagi, il n'y en a plus.*
- *Le magnésium est maintenant exclusivement présent sous la forme d'ions $Mg^{2+}_{(aq)}$.*
- *Il y a bien entendu pas mal d'éther diéthylique,*
- *Il y a de l'eau et de l'acide chlorhydrique.*

- *Et il y a évidemment l'alcool synthétisé, le 2-méthylhexan-2-ol.*

Cet alcool est très soluble dans l'éther qui constitue la phase liquide supérieure du mélange (car la densité de l'éther est inférieure à celle de l'eau).

Cet alcool est toutefois légèrement soluble dans l'eau.

En synthèse organique, nous souhaitons toujours récupérer le maximum possible du produit formé. Il faudra donc envisager d'aller aussi récupérer le peu d'alcool encore présent dans la phase aqueuse.

Nous versons le mélange dans une ampoule à décanter, nous laissons les deux phases bien se séparer et nous récupérons dans deux béchers différents. ♥

Nous remettons la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter et nous procédons à deux extractions de cette phase avec à chaque fois 25 mL d'éther diéthylique : le restant d'alcool est extrait de la phase aqueuse vers l'éther diéthylique.

Nous réunissons toutes les phases étherées et nous les séchons, c'est-à-dire que nous y ajoutons un solide anhydre qui a la propriété de fixer les dernières molécules d'eau tout en gardant une structure solide. Nous utiliserons du sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 ou du sulfate de magnésium anhydre $MgSO_4$.

Après traitement au solide desséchant et filtration ♥, nous obtenons un liquide qui contient exclusivement :

- De l'éther diéthylique (solvant)
- Du 2-méthylhexan-2-ol (soluté)
- **Et peut-être un peu de propanone**

5) Purification

Éliminer l'éther diéthylique à l'évaporateur rotatif (**cela éliminera aussi la propanone s'il y en a**), puis rectifier le 2-méthylhexan-2-ol à l'aide d'un montage de distillation fractionnée. ♥

6) Première série d'analyses: Pesée, indice de réfraction, spectre IR,CPG

Dernière transformation (étape n° 3, déshydratation) :

7) Déshydratation

Dans un ballon de 100 cm³, introduire (si vous les avez) 11,6 g de 2-méthylhexan-2-ol ainsi qu'une olive aimantée dont le mouvement permettra une ébullition régulière lorsque le mélange sera chauffé.

Couler lentement, en agitant, au choix: - 5 cm³ d'acide phosphorique concentré
(à environ 14,7 mol.L⁻¹).

ou bien: - 5 cm³ d'acide sulfurique concentré
(à environ 18 mol.L⁻¹).

Compléter l'appareillage de manière à procéder à une distillation fractionnée. ♥

Distiller de manière à obtenir tout l'alcène formé dans le distillat (à vous de vous documenter sur les températures d'ébullition des différents composés présents dans le ballon).

8) Purification de l'alcène

Décanner le distillat (vous reconnaissez le démarrage d'une série d'opérations à l'aide d'une ampoule à décanter). Laver la phase intéressante avec une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium, puis avec de l'eau jusqu'à neutralité.

Sécher la phase organique.

Rectifier (montage de distillation fractionnée, verrerie parfaitement sèche) le 2-méthylhex-2-ène.

Analyser le produit final (masse obtenue, indice de réfraction, spectre IR)

SÉCURITÉ

- **Éther diéthylique:** extrêmement inflammable, peut former des peroxydes explosifs.
- **1-bromobutane:** inflammable, irritant pour les yeux et les voies respiratoires.
- **Acétone:** très inflammable.
- **2-méthylhexan-2-ol:** inflammable.
- **2-méthylhex-2-ène:** très inflammable;

- **Les trois acides concentrés provoquent de graves brûlures par contact avec la peau. Les acides sulfurique et phosphorique sont très corrosifs.**

- **Carbonate de potassium:** nocif par inhalation, ingestion et contact avec la peau, irritant pour les yeux, la peau et les voies respiratoires.

- **Hydroxyde de sodium en solution:** solution corrosive pour la peau et les yeux.

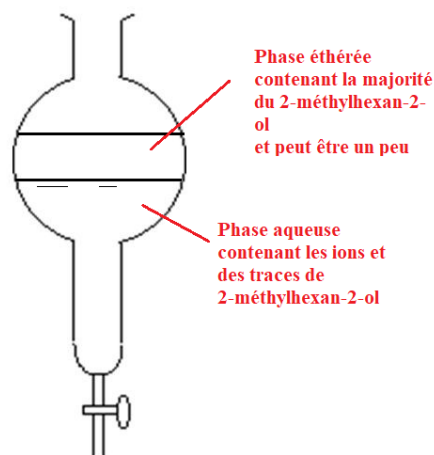
Questions

- 1) Pour chaque étape du protocole suivie d'un cœur rouge ♥, réaliser un schéma annoté du montage utilisé.
- Si, par exemple, il s'agit d'une ampoule à décanter, il faut y dessiner les deux phases liquides présentes et les désigner (nature des solvants et des espèces dissoutes dans chacun d'eux)
 - Si, par exemple, il s'agit d'un montage de distillation fractionnée, il faut indiquer quelle température indiquera la tête de colonne selon l'espèce chimique en train d'être distillée.
 - Etc.

Partie 2) : il s'agira d'un montage à reflux, mais avec une ampoule de coulée sur le côté... Le même montage que celui du film dans lequel on attaque cette partie 2) :

- **La solution de propanone est coulée par l'ampoule de coulée**
- **Le ballon contient initialement le bromure de méthylmagnésium, de l'éther diéthylique et un petit peu de magnésium restant.**

Ampoule à décanter avant la première séparation :



Filtration classique sur entonnoir conique en verre. Le papier filtre stoppe le solide hydraté ayant permis le séchage de la phase organique liquide. Nous récupérons le liquide dans un bécher parfaitement sec.

Distillation fractionnée (« rectification ») schéma du livre p 143 : c'est le 2-méthylhexan-2-ol qui est distillé et récupéré... Il ne reste presque plus rien dans le ballon... Quelques résidus minéraux divers. Pour autant il ne faut pas tout distiller (on dit distiller « à sec ») et cette opération va nous obliger à laisser de notre alcool dans le ballon, elle est très purificatrice, mais aussi source de pertes.

Distillation fractionnée de la dernière étape (synthèse d'un alcène à partir de l'alcool précédent)

Températures d'ébullition (à pression normale) :

Eau : 100 °C

2-méthylhexan-2-ol : 143 °C

2-méthylhex-2-ène : 95 °C

La séparation peut fonctionner.

Idéalement, il faut distiller tant que l'on passe des vapeurs dont la température (lue en tête de colonne) vaut 95 °C. Dès que cela dépasse cette valeur, cela signifie que l'on est en train de distiller de l'eau (présente dans la solution d'acide et formée lors de la déshydratation).

Pour ce qui est du 2-méthylhexan-2-ol, on a de la marge (sauf s'il peut se former ce que l'on appelle un azéotrope... Mais ce n'est pas le cas, je n'en ai pas trouvé dans mes données et je vous laisse vous documenter pour comprendre de quoi il s'agit).

Le distillat obtenu contient donc deux phases :

- **L'alcène**
- **L'eau ayant sans doute entraîné quelques traces d'acides.**

La suite du protocole mène bien à un isolement de l'alcène...

- 2) Proposition : Toutes les réactions successivement mises en œuvre sont totales. Si tout va bien et qu'il n'y a aucune perte, on pourra théoriquement obtenir 0,124 mol de 2-méthylhex-2-ène.

A l'issue de ce TP (qui dure 6h), Quitterie, étudiante en BTS chimiste, a obtenu 5,1 g de 2-méthylhex-2-ène.

- a. Justifier la proposition (partie soulignée)

Au départ, le réactif limitant est celui qui est apporté en plus faible quantité, tout simplement.

C'est simplement cela car toute les réactions se font 1 mol pour 1 mol.

La plus faible quantité de matière apportée est celle de 1-bromobutane dans la première partie (0,124 mol), c'est bien cette valeur qui limite la quantité finale à l'issue de toutes les étapes : on obtiendra théoriquement au maximum 0,124 mol de 2-méthylhex-2-ène.

Cette quantité correspond à une masse $m_{\text{théo}} = 0,124 \times M_{\text{alcène}} = 0,124 \times 98 = 12,2 \text{ g}$

- b. Quel est finalement le rendement de la synthèse réalisée par Quitterie ?

$$r = \frac{5,1}{12,2} = 42 \%$$

- 3) Partie 4) du protocole, extractions : pourquoi réalise-t-on deux extractions avec chaque fois 25 mL d'éther, au lieu de n'en faire qu'une seule avec 50 mL ?

Parce que le rendement sera meilleur (à cause d'une grandeur fixe appelée coefficient de partage... Cela vous rappelle quelque chose, n'allons pas plus loin).

- 4) Détailler quelques explications concernant la partie 7) du mode opératoire :

- Quelles sont les valeurs des températures d'ébullitions du 2-méthylhexan-2-ol et du 2-méthylcyclohexène ? (*Recherches*)
- Comment réalise-t-on le suivi de la distillation fractionnée sachant qu'au moment où nous démarrons cette opération, il y a dans le ballon :
 - o Du 2-méthylhex-2-ène
 - o De l'eau (apportée par les solutions acides)
 - o Des espèces acides minérales à très haute température d'ébullition.
 - o Sans doute encore un peu de 2-méthylhexan-2-ol

On rappelle que l'objectif de cette opération est d'isoler le 2-méthylhex-2-ène du reste du milieu réactionnel.

- Où et comment récupère-t-on le 2-méthylhex-2-ène au cours de cette opération de séparation ?

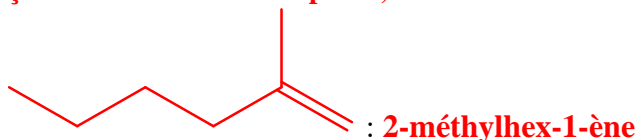
Toutes les réponses ont été données plus haut

- 5) Expliquer l'utilité de l'étape 8) du mode opératoire

Il faut neutraliser les traces d'acides qui peuvent trainer dans la phase organique d'alcène, puis séparer cette phase nettoyée de la phase aqueuse nettoyante (qui s'est ajoutée à l'eau que nous n'avons pas pu nous empêcher de distiller), redistiller avec soin l'alcène seul, laissant (pertes) quelques gouttes de l'alcène dans le ballon accompagnées de résidus d'impuretés.

- 6) La déshydratation du 2-méthylhexan-2-ol peut-elle mener à un autre alcène (qui se formera, mais très minoritairement), lequel ?

Ça se corse... Voici la réponse, réfléchissez !



A quel stade du mode opératoire le sépare-t-on du produit majoritaire ?

Sa température d'ébullition : 92 °C... Ce sera chaud patate pour le séparer par distillation, ce sera possible si nous disposons d'une colonne beaucoup plus longue. C'est la seule technique de séparation de liquides miscibles que nous connaissons pour l'instant, donc nous en restons à cette proposition.

- 7) Recherches

A l'issue des étapes 2 et 3 des analyses des produits obtenus sont évoquées. En plus de l'obtention des spectres IR caractéristiques, deux techniques sont évoquées : « **Indice de réfraction** » et **CPG** ».

Expliquez en quelques mots en quoi elles consistent.

Réfractométrie :

Les liquides obtenus sont incolores et constituent donc des milieux transparents caractérisés par un indice de réfraction bien spécifique. Nous possédons un réfractomètre qui permet de mesurer ces indices et de constater s'ils sont conformes ou non aux valeurs attendues.

Pour le 2-méthylhex-2-ène : $n = 1,4106$

Pour le 2-méthylhexan-2-ol : $n = 1,4175$

Pour l'eau : $n = 1,333$

CPG :

Chromatographie en Phase Gazeuse.

Une technique très performante de séparation (comme toute chromatographie) et d'identification (idem si l'on dispose de références).

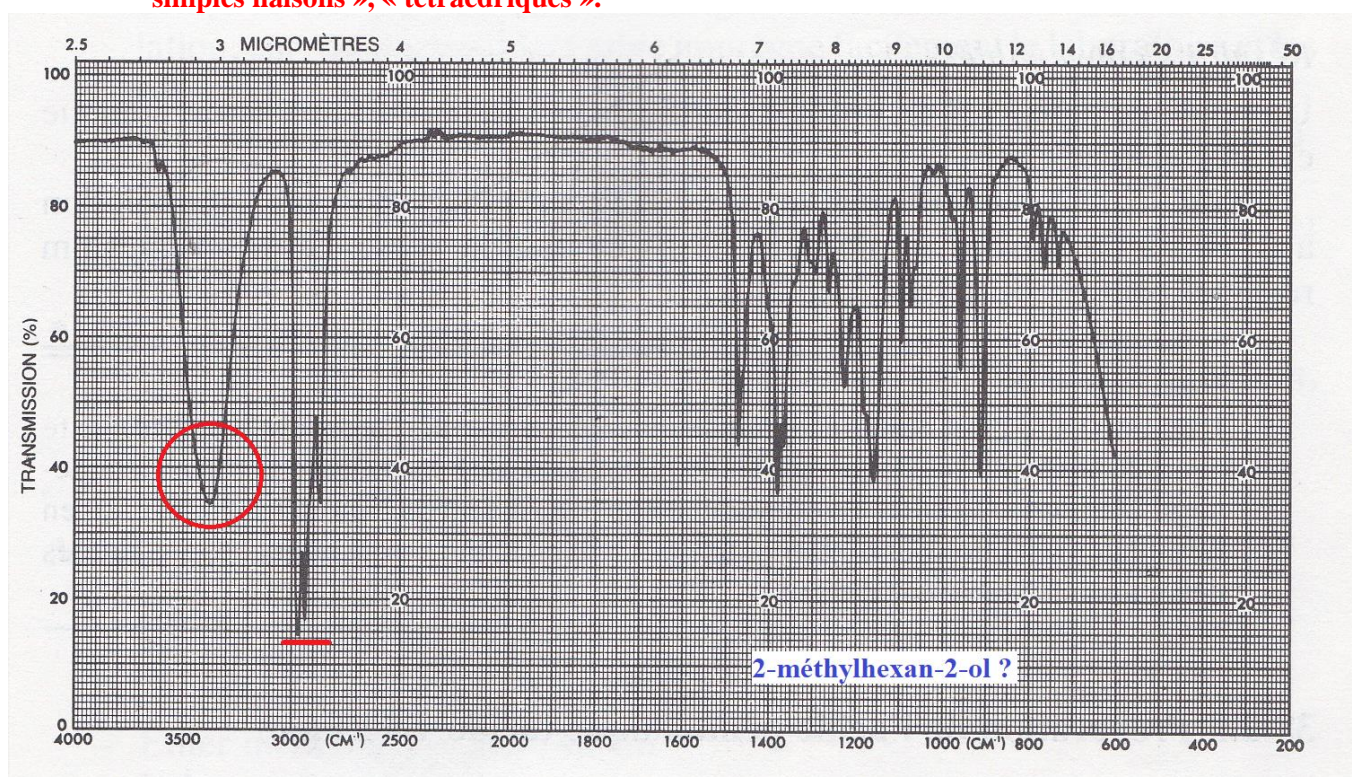
Je vous laisse vous renseigner.

8) Spectroscopie IR

- a) Spectre IR du 2-méthylhexan-2-ol : Interpréter le spectre IR ci-dessous correspondant à l'espèce chimique obtenue à l'issue de l'étape 2. Peut-il s'agir de 2-méthylhexan-2-ol ?

Oui car on trouve sur ce spectre le signal caractéristique de la vibration d'allongement de la liaison O-H du groupe hydroxyle d'un alcool (entouré).

Par ailleurs (mais cela ne désigne pas de fonction) tous les signaux caractéristiques de liaisons C-H sont en-dessous de 3000 cm^{-1} (soulignés) et montrent que tous les carbones de la chaîne sont « à simples liaisons », « tétraédriques ».



b) Ci-dessous est présenté le spectre IR partiellement interprété de la molécule obtenue à l'issue de l'étape 3. Reste-t-il des traces d'alcool dans l'échantillon testé ? (on justifiera la réponse à l'aide du spectre)

Peut-être un peu... (légère boursouffure entourée dans la zone attendue pour le signal de O-H).
On peut aussi répondre non.

