

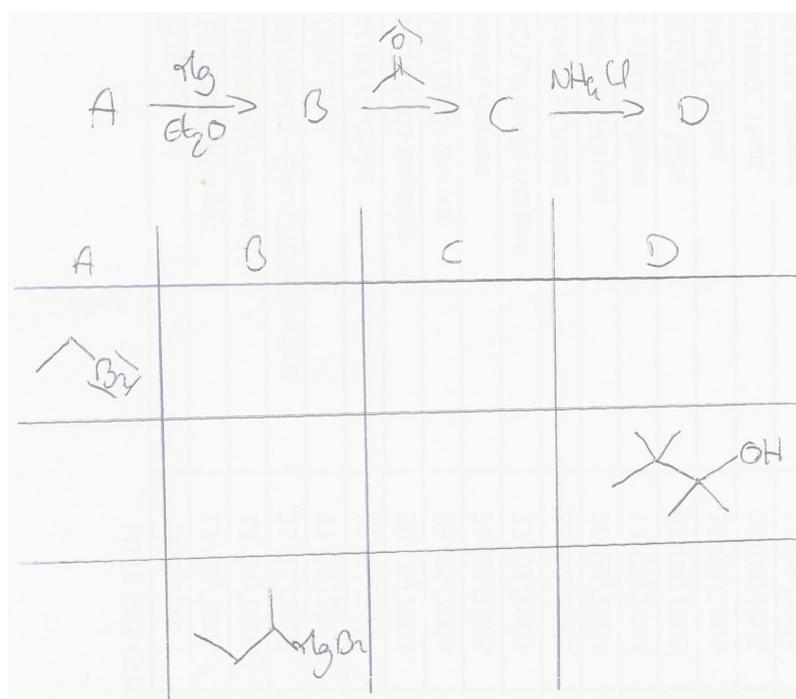
Chapitre ORG 01

Réactivité de double liaison polarisée / Organomagnésiens mixtes

Enoncés

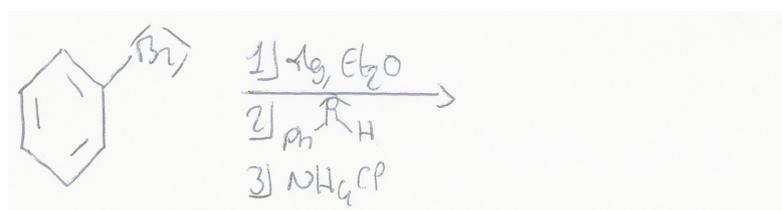
Entraînement 1

Compléter le tableau avec les structures des espèces A, B, C et D. Chaque ligne correspond à une nouvelle séquence.



Entraînement 2

On s'intéresse à la séquence réactionnelle suivante.



1. Représenter l'espèce organique issue de la première étape. Elle sera notée A.

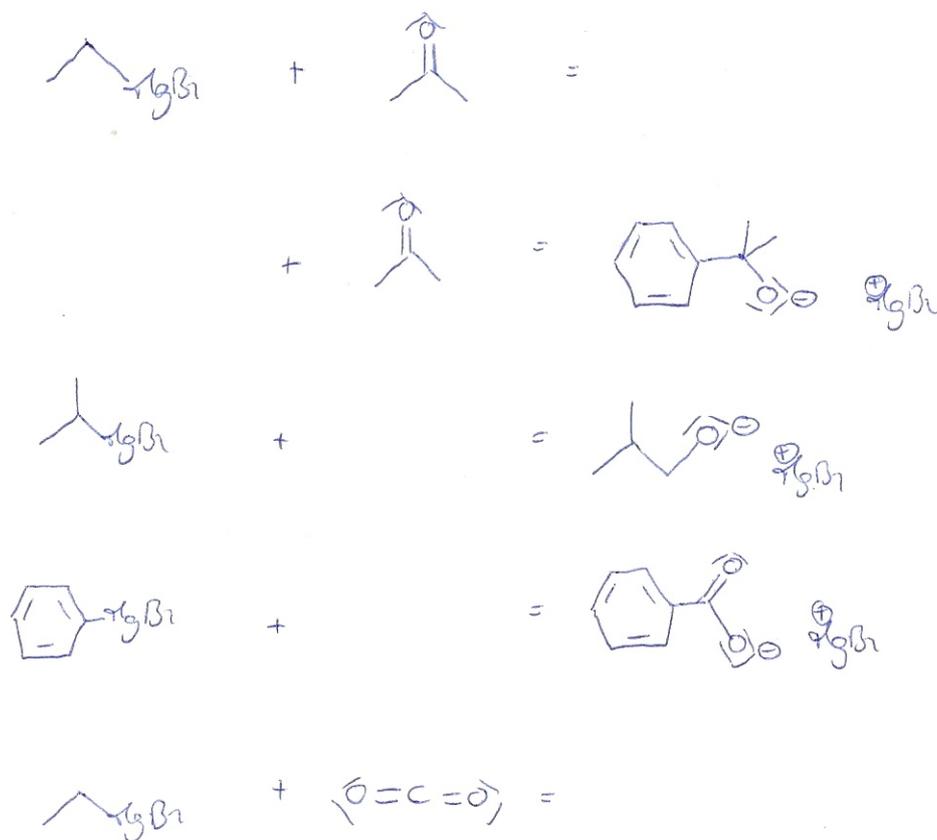
- Proposer un mécanisme réactionnel pour la deuxième, le produit sera noté B, puis la troisième étape, le produit sera noté C.

Les alcools secondaires peuvent être transformés en cétone de même chaîne carbonée par une transformation appelée oxydation.

- Représenter le produit D obtenu par oxydation de C.
- On effectue la deuxième étape et la troisième étape avec le produit comme réactif, à la place du produit A. Représenter le produit E obtenu.

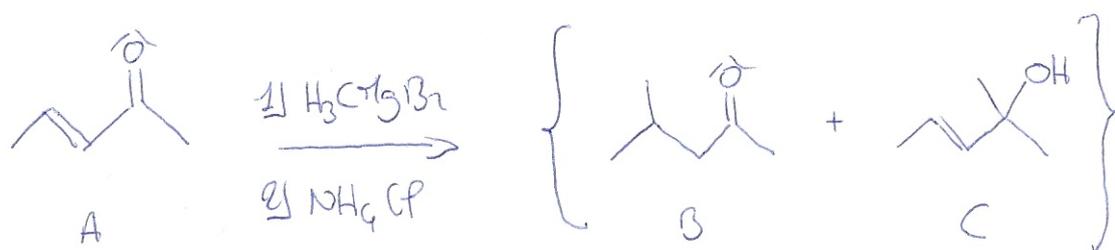
Entraînement 3

Compléter les trous.



Entraînement 4

La réaction suivante conduit à un mélange de deux produits :



- Etablir une correspondance entre chaînes carbonées des réactifs et des produits.

2. Proposer des flèches de déplacements électroniques pour expliquer la formation du produit minoritaire **C**.
3. Montrer à l'aide de la mésomérie que le réactif **A** possède un deuxième site électrophile.
4. *Question difficile* Proposer des flèches de déplacements électroniques pour expliquer la formation du produit majoritaire **B**.
Indication : L'entité intermédiaire avant hydrolyse acide présente un enchaînement de type $C=C-O^-$.

Entraînement 5 *Adapté de CAPES 2003***Document**

Protocole

*On s'intéresse à un mode de synthèse du pentan-3-ol au laboratoire.
Le protocole suivant est réalisé :*

1. *Introduire 8,5 g de magnésium en copeaux préalablement écrasés au mortier dans un ballon tricol de 500 mL. Y adapter un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium anhydre, une ampoule de coulée.*
2. *Introduire dans l'ampoule de coulée une solution de 38 g de bromoéthane dans 100 mL d'éther diéthylique anhydre. Verser dans le ballon environ 10 mL de cette solution. Agiter.*
3. *Lorsque la réaction est amorcée, verser goutte à goutte le reste de la solution. Chauffer à reflux 20 min environ puis refroidir dans un bain de glace.*
4. *Introduire goutte à goutte, sous agitation, une solution de 20 g de propanal dans 40 mL d'éther diéthylique anhydre, le tricol étant toujours dans le bain de glace.*
5. *Chauffer à reflux 30 min.*
6. *Ajouter lentement 75 mL d'eau. Agiter et refroidir le tricol dans le bain eau-glace.*
7. *Ajouter une solution à 10 % d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution des sels de magnésium.*
8. *Transvaser dans une ampoule à décanter, recueillir la phase organique. Extraire la phase aqueuse avec deux fois 50 mL d'éther diéthylique. Réunir les phases organiques. Les laver avec 50 mL d'une solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium puis à l'eau.*
9. *Sécher sur sulfate de magnésium anhydre et évaporer l'éther diéthylique.*

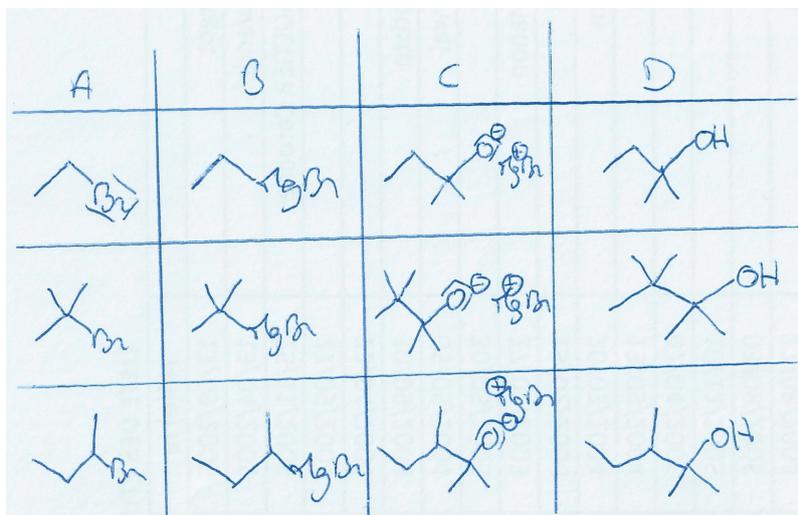
1. Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'organomagnésien.
2. Représenter les flèches de déplacements électroniques de synthèse de l'alcool.
3. Faire le schéma du montage de synthèse de l'organomagnésien.
4. A propos des précautions à prendre :
 - (a) Expliquer le rôle de la garde à chlorure de calcium,
 - (b) Expliquer pourquoi le magnésium doit-être écrasé,
 - (c) Expliquer la nécessité de verser goutte à goutte la solution de bromoéthane lors de la synthèse de l'organomagnésien.
5. Justifier le choix de l'éther diéthylique comme solvant lors de la synthèse magnésienne.
6. Calculer les volumes de bromoéthane et de propanal à prélever pour préparer les solutions indiquées.
7. Calculer le volume maximal de pentan-2-ol pur qui peut être obtenu par cette synthèse.

Données :

Espèce	Mg	CH ₃ CH ₂ Br	CH ₃ CH ₂ CHO	pentan-3-ol
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	24,3	109,0	58,1	88,2
Masse volumique (g·mL ⁻¹)	Solide à t.a.	1,46	0,805	0,815

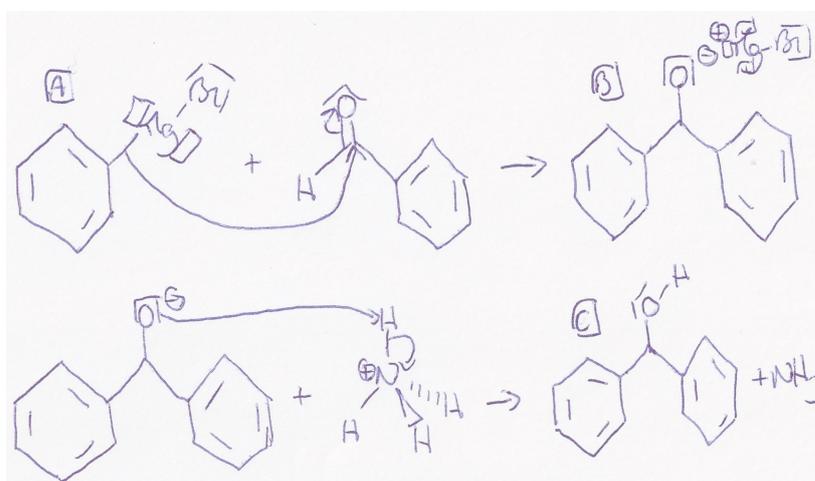
Corrections

Entraînement 1

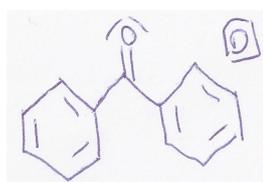


Entraînement 2

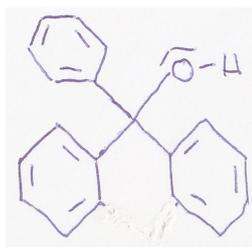
1. Voir en réponse suivante.
- 2.



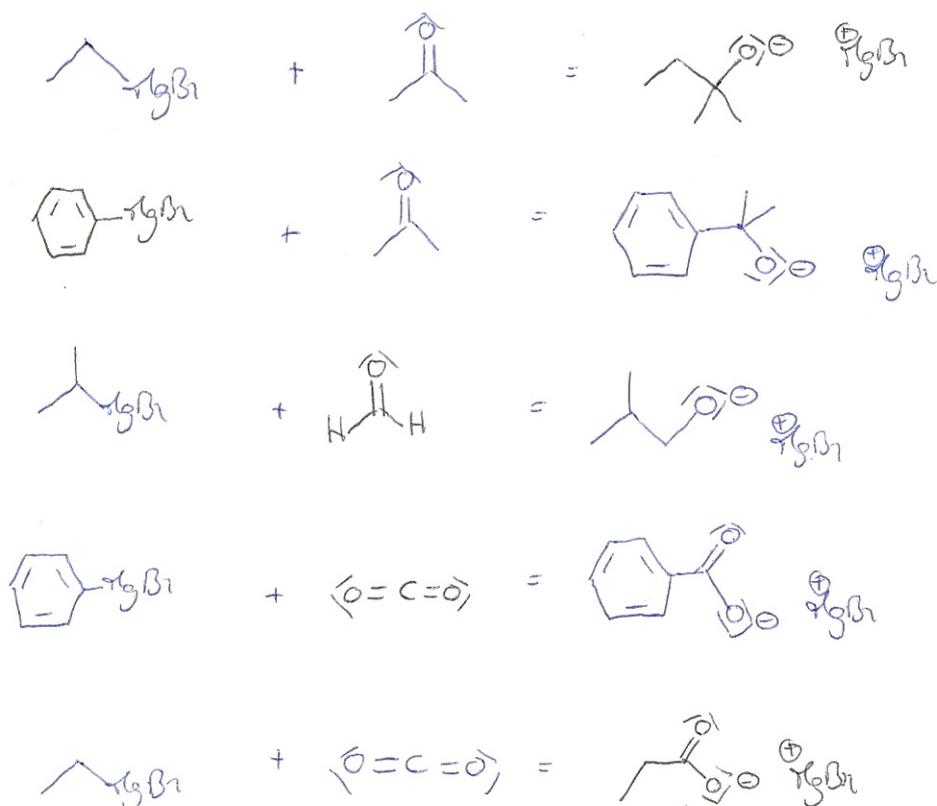
- 3.



4.

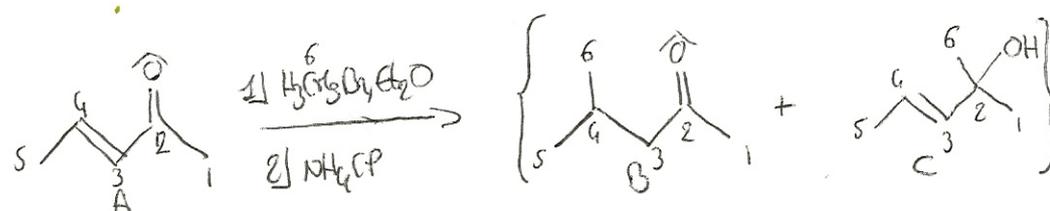


Entraînement 3

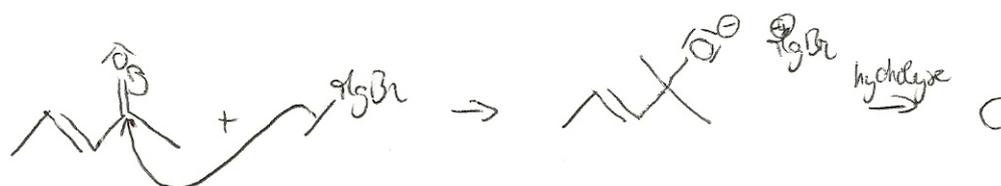


Entraînement 4

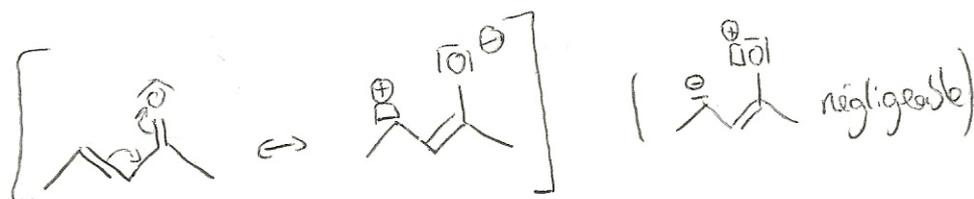
1.



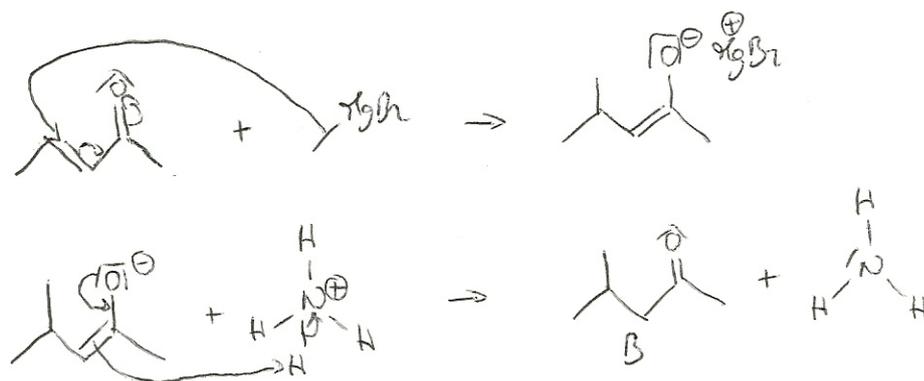
2.



3.



4.



💡 Complément

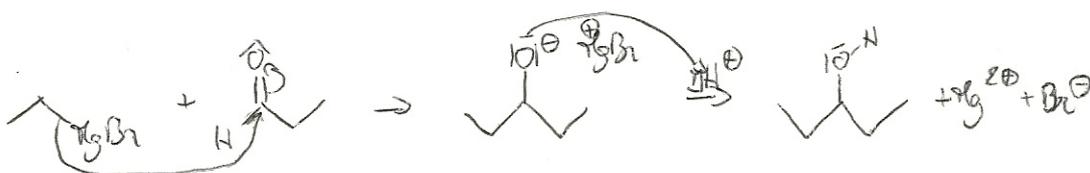
L'addition "classique" sur la liaison $C=O$ est appelée addition 1,2 ou addition directe. L'addition alternative est dite 1,4 ou conjuguée. En changeant la nature de l'organométallique utilisé il est possible de favoriser l'une ou l'autre : avec le lithium 1,2 seulement, avec le cuivre 1,4 seulement.

Entraînement 5

1. Réaction de synthèse de l'organomagnésien :



2. Flèches de déplacements électroniques de synthèse de l'alcool :



3. Schéma du montage de synthèse de l'organomagnésien : voir le cours

4. (a) Rôle de la garde à chlorure de calcium : Retrait de l'humidité de l'air.

- (b) Magnésium écrasé : Exposer des parties du magnésium non recouverte d'oxyde.
- (c) Verser goutte à goutte la solution de bromoéthane : Eviter la réaction de duplication de Würtz, c'est-à-dire la réaction de l'organomagnésien avec l'halogénoalcane dont il est issu.
5. Choix de l'éther diéthylique comme solvant : solvant aprotique, polaire, anhydre et base de Lewis pour stabiliser l'organomagnésien formé.
6. Volumes de bromoéthane et de propanal à prélever :

$$V_{\text{EtBr}} = \frac{m_{\text{EtBr}}}{\rho_{\text{EtBr}}} = \frac{38}{1,46} = 26,0 \text{ mL}$$

$$V_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}}}{\rho_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}}} = \frac{20}{0,805} = 24,8 \text{ mL}$$

Complément

Le mode opératoire de préparation des solutions de réactifs de l'énoncé est inhabituel. Au lieu d'ajouter un volume fixé de solvant, il est plus courant d'ajouter du solvant jusqu'à atteindre un volume de solution donné, ce qui permet de connaître la concentration (ici le volume final est inconnu).

7. Calcul des quantités de matière de réactifs :

$$n_{\text{EtBr}} = \frac{m_{\text{EtBr}}}{M_{\text{EtBr}}} = \frac{38}{190,0} = 0,20 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}} = \frac{8,5}{24,3} = 0,35 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}}}{M_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}}} = \frac{20}{58,1} = 0,34 \text{ mol}$$

Compte-tenu de la stœchiométrie 1/1 de chaque réaction $n_{\text{max, pentan-3-ol}} = 0,20 \text{ mol}$, soit

$$V_{\text{pentan-3-ol}} = \frac{m_{\text{pentan-2-ol}}}{\rho_{\text{pentan-3-ol}}} = \frac{n_{\text{pentan-3-ol}} M_{\text{pentan-2-ol}}}{\rho_{\text{pentan-3-ol}}} = \frac{0,20 \times 88,2}{0,815} = 21,6 \text{ mL}$$

Attention !

Il est impératif de repasser par les quantités de matières pour ce type de raisonnement qui met implicitement en jeu l'avancement maximal de réaction.