

## Exercices : Organomagnésiens

**Exercice 1 :** On se propose de réaliser la synthèse, au laboratoire et en une seule étape du bromure d'éthylmagnésium.

1. Indiquer les produits chimiques nécessaires pour cette manipulation
2. Donner l'équation bilan de la réaction d'intérêt
3. Faire un schéma du montage à réaliser pour effectuer cette réaction, préciser les mesures de sécurité à mettre en oeuvre
4. Décrire la cinétique et la thermodynamique de la réaction et faire le lien avec les mesures de sécurité proposées précédemment.
5. Ecrire l(es) équation(s) bilan des réactions parasites pouvant avoir lieu et donner leur mécanisme dans les cas suivants :
  - (a) Le milieu réactionnel n'est pas parfaitement anhydre
  - (b) L'halogénoalcane est en excès par rapport au magnésium
6. Quelles précautions ou dispositif faut-il prévoir pour limiter ces réactions secondaires ?
7. La synthèse a été réalisée avec 21,8g d'halogénoalcane et un excès de magnésium. Un volume de 180mL de solution étherée limpide S est obtenu. Un prélèvement de 5,00 mL de cette solution est introduit avec précaution dans 10,00mL de solution aqueuse de chlorure d'hydrogène à 1,00 mol.L<sup>-1</sup>. Le volume de solution d'hydroxyde de sodium à 1,00 mol.L<sup>-1</sup> versée à l'équivalence pour doser le mélange est  $V_{eq} = 4,6\text{mL}$ .
  - (a) déterminer la concentration du bromure d'éthylmagnésium dans la solution S.
  - (b) déduire le rendement de la synthèse.

On donne :  $M_{Br} = 80\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M_{Mg} = 24,3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Exercice 2 :** Méthode de Zérevitinov

La réaction de 15,6 g d'iodométhane avec un excès de magnésium donne un volume de 200 mL d'une solution étherée. Un prélèvement de 2 mL de cette solution est mis à régir avec de l'eau en présence d'acide. A 25°C, sous pression de 1 bar, un volume de 22 mL de gaz est recueilli.

1. Quel est le produit A de la réaction de l'iodométhane sur le magnésium ? Interpréter sa formation par une équation de réaction.
2. Quel est le gaz recueilli ? Interpréter sa formation par un mécanisme.
3. Calculer la quantité de produit A obtenu et le rendement de sa formation. Quelle hypothèse a dû être faite pour obtenir ces valeurs ?

**Exercice 3 :**

1. Quel est le produit obtenu par action du bromure d'éthylmagnésium sur le butanal, suivie d'une hydrolyse en milieu acide ? Interpréter par un schéma réactionnel.  
Ce produit existe-t-il sous plusieurs configurations ? Si oui préciser celle(s) qui est (sont) obtenue(s) et les proportions obtenues. Quelle relation de stéréoisomérisie y a-t-il entre elles ?
2. Mêmes questions pour l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le (*R*)-2-methylbutanal, suivie d'une hydrolyse en milieu acide.

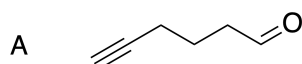
**Exercice 4 :**



1. Déterminer le produit de la réaction de **A** sur le bromure de propylmagnésium.
2. Interpréter la formation du produit **B** lors de la réaction du réactif de Grignard  $Br - Mg - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Mg - Br$  sur **A**.

Dans chaque cas donner un mécanisme réactionnel.

**Exercice 5 :** L'action du bromure de méthylmagnésium dans le diéthyléther sur le hex-5-ynal ci-dessous conduit après hydrolyse du milieu réactionnel au composé **A**.



1. Préciser le nombre d'équivalents d'organomagnésien nécessaires à cette réaction, la nature du gaz dégagé et le mécanisme réactionnel.
2. Expliquer pourquoi on n'observe pas de réaction intramoléculaire.

**Exercice 6 :**

1. On désire préparer du bromure de phénylmagnésium **A**. Nommer les réactifs à mettre en présence.
2. On ajoute à la solution de **A** du 3-bromopropène : on obtient **B**. Préciser la structure de **B** et le mécanisme réactionnel en le justifiant.
3. On fait agir sur **B** du bromure d'hydrogène en présence de lumière ou de peroxyde. On isole un produit **C** : le 1 bromo-3-phénylpropane. L'organomagnésien issu de **C** est ajouté à de la carboglace. On obtient **D** après hydrolyse. Préciser la structure de **D** et le mécanisme réactionnel.

**Exercice 7 :** Compléter les réactions suivantes à partir de l'action du bromure d'éthylmagnésium, noté M, suivi d'une hydrolyse acide (seuls les produits organiques sont indiqués).

1.  $M + \text{propanal} = A$
2.  $M + B = \text{acide propanoïque}$
3.  $M + \text{propanone} = C$
4.  $M + D = \text{butan-1-ol}$
5.  $M + E = \text{éthane} + \text{but-1-yne}$
6.  $M + \text{pentan-2-ol} = F$
7.  $M + \text{éthanoate de méthyl} = G$
8.  $M + H_2O = H$
9.  $M + I = \text{éthane} + \text{propan-1-ol}$
10.  $M + J = \text{2-méthylbutane}$

**Exercice 8 :** On se propose d'étudier la réactivité de l'époxyde **1** en fonction des conditions et du type de nucléophile utilisé.

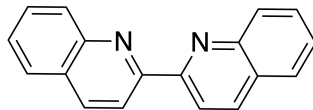


1. Donner le(s) produit(s) que l'on peut obtenir lorsque l'on fait réagir un nucléophile noté  $Nu$  sur un époxyde. On précisera s'il y a leur leur stéréochimie relative.
2. Indiquer les types de mécanismes envisageables selon la régiosélectivité de l'approche du nucléophile.
3. Compte tenu des réponses aux questions 1 et 2 donner le mécanisme de la réaction de **1** avec :
  - (a) le phényl de bromure magnésium
  - (b)  $H_2O$  en milieu acide.

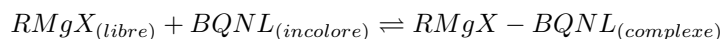
**Exercice 9 :** On réalise, au moyen d'un montage approprié avec un protocole adéquat, la synthèse d'un organomagnésien en mettant en présence 4g de magnésium en tournures avec 17mL de 1-bromobutane dans 100mL de THF.

*Dosage de l'organomagnésien et calcul du rendement :*

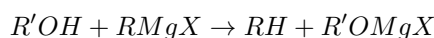
La bisquinoléine (notée BQNL et représentée ci-dessous) forme un complexe rouge foncé avec les molécules d'organomagnésien.



Formation du complexe :



D'autre part, les alcools réagissent sur les organomagnésiens suivant la réaction :



On introduit dans un erlenmeyer  $V_1 = 10mL$  de solution magnésienne extraite du ballon réactionnel et quelques millilitres de BQNL en solution dans le THF. Le titrant dans la burette est du butan-2-ol en solution dans un solvant organique inerte (toluène), à la concentration  $c_2 = 1,0mol.L^{-1}$ . La disparition de la couleur rouge dans l'erlenmeyer intervient pour un volume de titrant versé égal à  $V_2 = 9,5mL$ .

1. Dire pourquoi la BQNL peut former un complexe avec l'organomagnésien.
2. Ecrire la réaction de l'organomagnésien libre sur le butan-2-ol en précisant les mouvements de doublets électroniques. En déduire la concentration en organomagnésien dans le mélange réactionnel.
3. Calculer la quantité de magnésium et de 1-bromobutane introduits initialement dans le milieu réactionnel et en déduire le réactif limitant de la réaction de synthèse magnésienne. Définir et calculer alors le rendement de cette réaction.

*Exploitation de la synthèse :*

On introduit lentement dans la solution magnésienne une solution d'anhydride acétique dans le THF, cela en proportion équimolaire, puis on réalise une hydrolyse acide du milieu. On obtient deux composés **A** et **B**.

4. Qualifier la réaction de l'organomagnésien sur l'anhydride acétique. Ecrire le mécanisme réactionnel conduisant à **A** et **B**.

*Données :*

Dans les conditions de l'expérience, le 1-bromobutane est un liquide de densité 1,27.

$M_H = 1,0g.mol^{-1}$  ;  $M_C = 12,0g.mol^{-1}$  ;  $M_{Br} = 80,0g.mol^{-1}$  ;  $M_{Mg} = 24,3g.mol^{-1}$  ;