



Synthèse magnésienne et addition sur une cétone

Reflux en conditions anhydres – Utilisation d'une ampoule de coulée isobare – Extractions liquide-liquide
Séchage d'un liquide – Evaporation de solvant – CCM – Prise d'une température de fusion

● La blouse et les lunettes de protection seront portées pendant toute la durée de la séance.

1. Présentation de la séance

Les composés organométalliques sont des réactifs nucléophiles de choix pour la création de liaisons carbone-carbone. La synthèse d'organométalliques, ici d'organomagnésien nécessite une prise en compte de risques particuliers :

- **Sécurité des personnes :**
 - Transformation fortement exothermique :
 - Contrôle de la vitesse d'introduction des réactifs pour contrôler la chaleur créée,
 - Présence à proximité du montage d'un bain de glace pour arrêter la réaction en cas d'emballement,
 - Très forte basicité : ne jamais mettre sa peau ou ses yeux en contact avec la solution magnésienne,
- **Limitation du rendement par la présence d'eau** (réaction acide-base entre l'eau (acide) et l'organométallique (base)) :
 - Verrerie utilisée directement à la sortie de l'étuve,
 - Solvant anhydre et stocké sur tamis moléculaire,
 - Utilisation d'une garde à chlorure de calcium anhydre pour

La solution magnésienne préparée ne sera pas isolée, la cétone sera additionnée directement dans le ballon à la solution magnésienne. La synthèse se terminera par addition d'eau et d'acide (« hydrolyse acide »).

Phrases de sécurité associées aux substances utilisées dans ce TP :

EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

Bromoéthane		Liquide et vapeurs très inflammables. Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation Susceptible de provoquer le cancer. Nuit à la santé publique et à l'environnement en détruisant l'ozone dans la haute atmosphère. Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer. Éviter de respirer les vapeurs
Ether diéthylique		Liquide et vapeurs extrêmement inflammables. Nocif en cas d'ingestion. Peut provoquer somnolence ou vertiges. Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. Ne pas fumer. Éviter de respirer les vapeurs.
Benzophénone		Susceptible de provoquer le cancer. Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. Éviter le rejet dans l'environnement. Utiliser un équipement de protection (lunettes et gants). Ne pas rejeter dans l'environnement.

2. Attentes concernant le compte-rendu

- Présenter la démarche mise en place pour isoler le produit final sous forme de tableau :

Etape du protocole	Rôle/But

- Déterminer le rendement de votre synthèse.
- Analyser la pureté finale du produit synthétisé.

3. Manipulation



En complément des fiches techniques du cahier de TP, sur le site internet :

- CCM
- Extraction liquide-liquide

- Introduire dans le ballon de 250 mL, environ **1,72 g** de magnésium en tournures ainsi qu'un barreau aimanté. Les recouvrir de 10 mL d'éther anhydre.
- Préparer dans une éprouvette, une solution contenant **4,6 mL de bromoéthane** dans 30 mL d'éther anhydre. Verser dans l'ampoule de coulée isobare. (Rincer l'éprouvette avec quelques mL d'éther anhydre pour éviter les pertes).
- Introduire quelques mL de la solution sur le magnésium (2-3 mL environ).
- Attendre que l'ébullition commence, puis régler sur l'ampoule de coulée, une introduction **goutte à goutte**.
- Lorsque l'addition est terminée, maintenir un reflux pendant 10 minutes (éventuellement avec un bain d'eau chaude).
- Pendant le temps du reflux, préparer** dans un erlenmeyer sec de 50 mL, une solution contenant **5,1 g** de benzophénone dans 15 mL d'éther anhydre. Placer cette solution dans l'ampoule de coulée.
- Après les 10 minutes de reflux, introduire goutte à goutte la solution de benzophénone dans le ballon.
- Une fois l'addition terminée, maintenir un reflux pendant 10 minutes (utiliser si besoin le bain marie), puis laisser refroidir.
- Verser le contenu du ballon dans un bécher de 250 mL contenant environ 100 g de glace. Acidifier le mélange jusqu'à pH = 4 à l'aide d'une solution concentrée d'acide sulfurique. **Il ne doit plus rester de solide après cette opération.**
- Transvaser la solution dans une ampoule à décanter en veillant à dégazer avant agitation, puis très régulièrement. :
- Extraire la phase aqueuse avec 30 mL d'éther diéthylique (non anhydre) et réunir les phases étherées.
- Laver les phases étherées d'abord avec 40 mL d'eau, puis avec 40 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 .
- Vérifier que le pH de la dernière eau de lavage n'est plus acide.
- Sécher la phase organique, la filtrer dans un ballon piriforme préalablement taré.
- Evaporer le solvant sous pression réduite : on obtient alors une huile jaune qui cristallise rapidement à froid.
- Récupérer le produit avec le minimum de pentane froid, le triturer et le filtrer sur. Laver le solide avec 5 mL de pentane froid.

4. Contrôle de pureté du produit synthétisé

Comme le produit obtenu est solide, les analyses suivantes sont attendues :

- **Température de fusion**
- **Chromatographie sur couche mince :**
 - *Solution à préparer* : Benzophénone synthétisée à 10 % dans l'éluant.
 - *Eluant* : cyclohexane/acétate d'éthyle (3/1),
 - *Révélation* : UV
- **Spectre IR (si assez de temps)**

5. En fin de séance

- Evacuation des liquides organiques dans la poubelle à solvants adaptée.
- La paillasse doit être lavée et remise comme vous l'avez trouvée en arrivant.
- Lavez-vous les mains !