

Réactifs de Grignard, cinétique chimique.

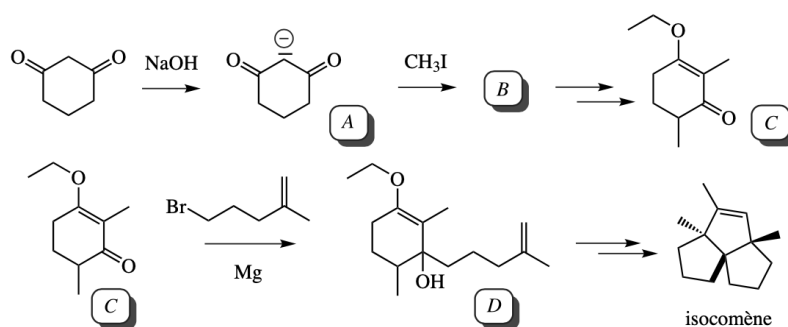
Question de cours.

Représenter le **schéma expérimental du synthèse magnésienne**. Donner les précautions expérimentales à prendre.

Exercices.

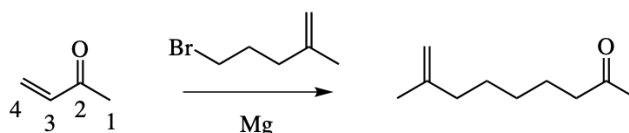
Exercice 1 — Synthèse de l'isocomène.

Nous présentons quelques étapes de la synthèse de l'isocomène, un sesquiterpène isolé par ZALKOW en 1977 d'une plante présente dans le sud des États-Unis et qui, ingéré par le bétail, provoque la mort des animaux.



1. L'action de l'hydroxyde de sodium dans l'éthanol sur la cyclohexan-1,3-dione fournit un anion nucléophile. Justifier la stabilité de cet anion.
2. Proposer une structure pour B et un mécanisme pour sa formation.
3. Proposer un mécanisme pour la transformation de C en D sachant que le processus est suivi d'une hydrolyse en milieu acide non précisée dans la séquence réactionnelle.

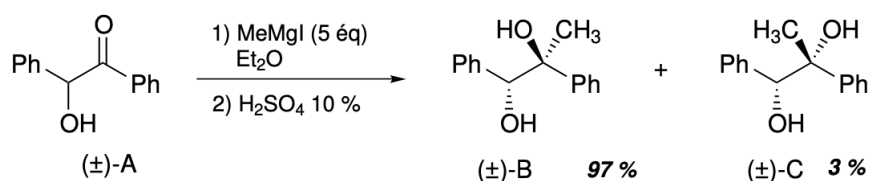
Il est parfois possible d'observer la formation d'un autre produit de réaction lors de l'action d'un organomagnésien sur une cétone α, β insaturée (présentant une fonction alcène conjuguée à la fonction cétone). Nous cherchons à expliquer le phénomène à l'occasion de l'action d'un organomagnésien sur la buténone.



4. Montrer par l'écriture d'une formule mésomère que l'atome de carbone 4 est électrophile.
5. Proposer un mécanisme pour cette nouvelle transformation (suivie d'une hydrolyse en milieu acide).
6. Ce type d'évolution n'est pas observée dans le cas de la synthèse de l'isocomène. Proposer une explication.

Exercice 2 — Réaction de benzoïne.

La réaction de la ($\pm$)-benzoïne A (racémique) avec l'iodure de méthylmagnésium MeMgI mène aux systèmes racémiques ($\pm$)-B et ($\pm$)-C dans un rapport 97/3.



- À l'aide du nombre d'équivalents d'organomagnésien mixte introduit, proposer une suite de deux réactions conduisant, après hydrolyse, aux produits B et C. Écrire les mécanismes de ces deux réactions sans tenir compte de la stéréochimie des molécules.
- On note A' l'intermédiaire de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{IMgO}_2$ qui se forme à l'issue de la première étape. Sachant que le magnésium peut se lier à deux atomes d'oxygène, donner la structure spatiale de A' en projection de Cram.
- En déduire que l'addition sur une des faces du dérivé carbonylé est plus favorable.
- Conclure quant à la sélectivité de la réaction.
- Comment peut-on envisager de séparer les produits formés ?

Exercice 3 — Dégradation du DMPS.

En solution aqueuse, le DMPS (2,3-dimercaptopropane-1-sulfonate de sodium) se dégrade au contact du dioxygène O_2 . Dans le tableau suivant, se trouve l'évolution temporelle de la concentration d'une solution aqueuse de DMPS au contact de l'air, à pression atmosphérique, à une température fixée à 35°C , et à un pH tamponné à 7,0. À l'état initial, la concentration vaut $C_0 = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$. On suppose que cette réaction est totale et admet un ordre.

t / h	0	3,5	7,5	12	24	36,5	48	60	72
$[\text{DMPS}]/C_0$	1	0,87	0,75	0,63	0,43	0,28	0,19	0,11	0,06

- Écrire la vitesse de réaction en faisant apparaître les ordres partiels.
- La pression atmosphérique de l'air étant constante, que peut-on dire de la concentration en O_2 dissous dans la solution aqueuse au cours de la réaction ? Quelle modification cela entraîne-t-il sur l'écriture de la vitesse de réaction ?
- Montrer que cette réaction de dégradation est d'ordre 1 par rapport au DMPS.
- Calculer le temps pour lequel 99 % du DMPS est dégradé.

Réactifs de Grignard, cinétique chimique.

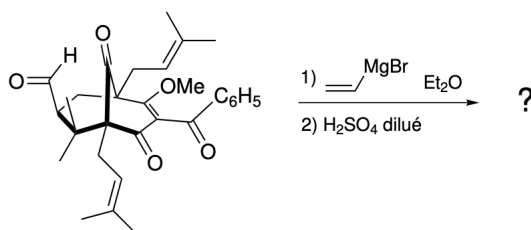
Question de cours.

Donner le bilan de la réaction entre un organomagnésien et un dérivés carbonylés.

Exercices.

Exercice 1 — La clusianone.

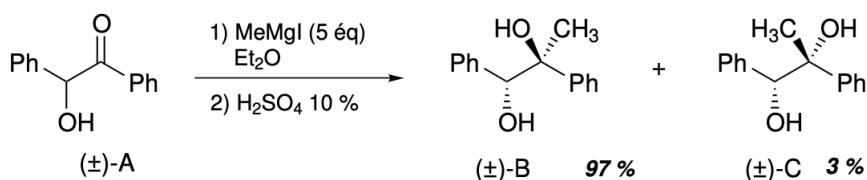
La clusianone appartient à la famille des PPAPS (PolyPrenylated AcylPhloroglucinol), molécules naturelles utilisées en médecine traditionnelle dont les propriétés thérapeutiques couvrent un remarquable spectre d'activités. Une synthèse de cette molécule met en jeu la réaction d'un organo- magnésien mixte, le bromure de vinylmagnésium CH_2CHMgBr .



- Proposer une méthode de formation du bromure de vinylmagnésium à partir du dérivé halo- géné adéquat. Écrire l'équation de la réaction.
- L'eau détruit les organomagnésiens mixtes. Pour quelle raison ?
- Comment procède-t-on pour éviter la présence d'humidité dans le milieu réactionnel ?
- Le contact entre un organomagnésien mixte et le dioxyde de carbone est également à éviter. Pour quelle raison ?
- L'addition nucléophile de l'organomagnésien mixte s'effectue sur la fonction aldéhyde. Donner la structure du produit obtenu et expliquer la chimiosélectivité observée.

Exercice 2 — Réaction de benzoïne.

La réaction de la ($\pm$)-benzoïne A (racémique) avec l'iodure de méthylmagnésium MeMgI mène aux systèmes racémiques ($\pm$)-B et ($\pm$)-C dans un rapport 97/3.



- À l'aide du nombre d'équivalents d'organomagnésien mixte introduit, proposer une suite de deux réactions conduisant, après hydrolyse, aux produits B et C. Écrire les mécanismes de ces deux réactions sans tenir compte de la stéréochimie des molécules.
- On note A' l'intermédiaire de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{IMgO}_2$ qui se forme à l'issue de la première étape. Sachant que le magnésium peut se lier à deux atomes d'oxygène, donner la structure spatiale de A' en projection de Cram.

3. En déduire que l'addition sur une des faces du dérivé carbonyle est plus favorable.
4. Conclure quant à la sélectivité de la réaction.
5. Comment peut-on envisager de séparer les produits formés ?

Exercice 3 — Dégradation du DMPS.

En solution aqueuse, le DMPS (2,3-dimercaptopropane-1-sulfonate de sodium) se dégrade au contact du dioxygène O_2 . Dans le tableau suivant, se trouve l'évolution temporelle de la concentration d'une solution aqueuse de DMPS au contact de l'air, à pression atmosphérique, à une température fixée à $35\text{ }^{\circ}C$, et à un pH tamponné à 7,0. À l'état initial, la concentration vaut $C_0 = 0,10\text{ mmol L}^{-1}$. On suppose que cette réaction est totale et admet un ordre.

t / h	0	3,5	7,5	12	24	36,5	48	60	72
$[DMPS]/C_0$	1	0,87	0,75	0,63	0,43	0,28	0,19	0,11	0,06

1. Écrire la vitesse de réaction en faisant apparaître les ordres partiels.
2. La pression atmosphérique de l'air étant constante, que peut-on dire de la concentration en O_2 dissous dans la solution aqueuse au cours de la réaction ? Quelle modification cela entraîne-t-il sur l'écriture de la vitesse de réaction ?
3. Montrer que cette réaction de dégradation est d'ordre 1 par rapport au DMPS.
4. Calculer le temps pour lequel 99 % du DMPS est dégradé.

Énoncer la loi de Van't Hoff.

au contact de l'air, à pression atmosphérique, à une température fixée à 35 °C, et à un pH tamponné à 7,0. À l'état initial, la concentration vaut $C_0 = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$. On suppose que cette réaction est totale et admet un ordre.

t / h	0	3,5	7,5	12	24	36,5	48	60	72
$[\text{DMPS}]/C_0$	1	0,87	0,75	0,63	0,43	0,28	0,19	0,11	0,06

1. Écrire la vitesse de réaction en faisant apparaître les ordres partiels.
2. La pression atmosphérique de l'air étant constante, que peut-on dire de la concentration en O_2 dissous dans la solution aqueuse au cours de la réaction ? Quelle modification cela entraîne-t-il sur l'écriture de la vitesse de réaction ?
3. Montrer que cette réaction de dégradation est d'ordre 1 par rapport au DMPS.
4. Calculer le temps pour lequel 99 % du DMPS est dégradé.