

Exercice II-2 :

Formation et réactivité du styrène

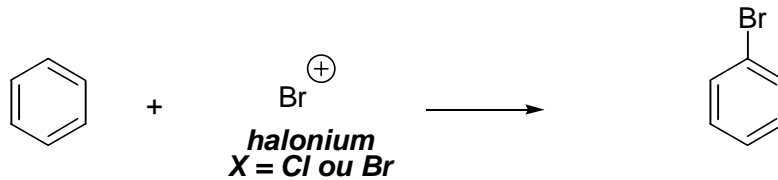
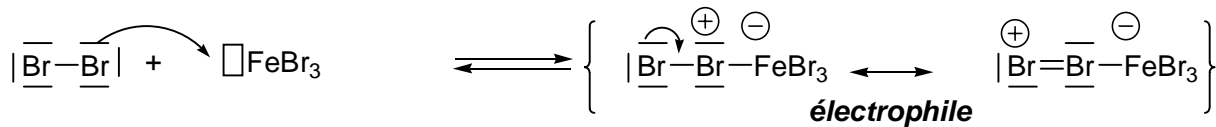
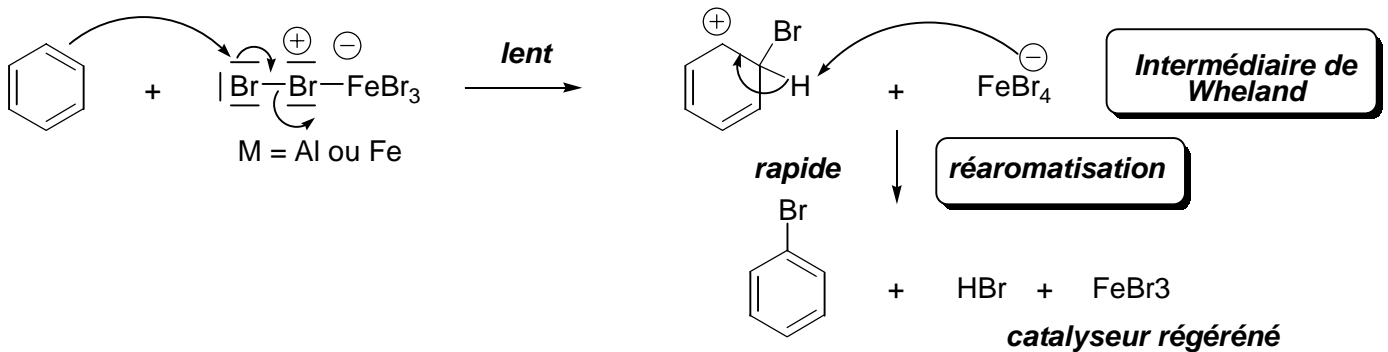
Énoncé

Le benzène est traité successivement par du bromure de fer (FeBr_3) en présence de dibrome (Br_2). Le composé **A** ainsi obtenu est additionné à des copeaux de magnésium pour obtenir **B**. L'oxyde d'éthylène, préparé industriellement à partir d'éthylène ou éthène par oxydation à l'oxygène en présence de sels d'argent, est ajouté à la solution contenant **B**. Après hydrolyse, le produit **C** est traité successivement par le chlorure de thionyle (SOCl_2) puis par de l'éthanolate de sodium à chaud dans l'éthanol pour obtenir **D**. **D** se préparerait plus facilement à partir d'éthylbenzène et d'un catalyseur d'hydrogénation.

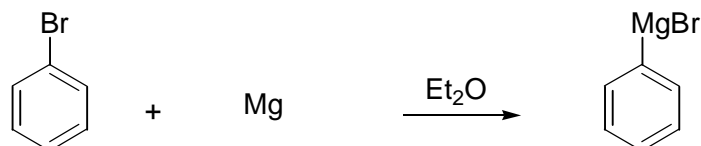
- 1) Donner la formule développée des composés **A**, **B** et **C**. Proposer des mécanismes pour les réactions mises en jeu.
- 2) Ecrire le bilan de la réaction de formation de **C**. Quel(s) autre(s) réactif(s) pourrait-on utiliser ?
- 3) Formation du styrène **D**.
 - 3a- Quel est le type de réaction qui a lieu lors de la formation de **D** ?
 - 3b- Citer les deux mécanismes limites proposés pour ce type de réaction.
 - 3c- On observe en fait la formation d'un intermédiaire réactionnel anionique ; donner sa structure et justifier sa formation.
- 4) Comment expliquer la formation de **E** à partir d'éthylbenzène ?
- 5) Quelle chaîne polymérisée le composé **D** peut-il donner ?
Préciser le mécanisme d'un des modes de polymérisation.

Correction :

- 1) La première étape est une bromation du benzène selon une réaction de substitution électrophile aromatique à partir de dibrome et de bromure de fer, nécessaire à la formation de l'ion bromonium :

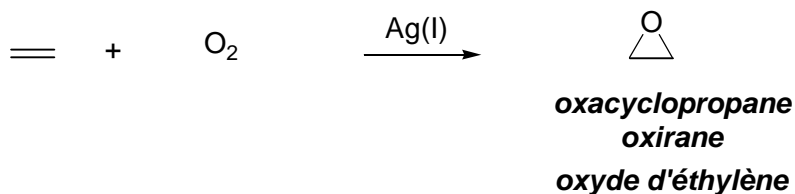

Bromation du benzène

Formation de l'électrophile

Mécanisme de la bromation

La deuxième étape est une réaction de formation d'un organomagnésien :

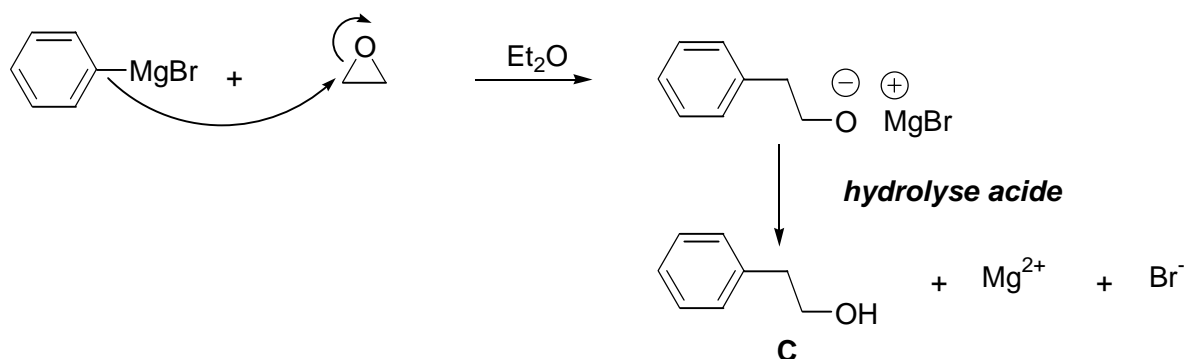

Formation d'un organomagnésien

Exercice 3

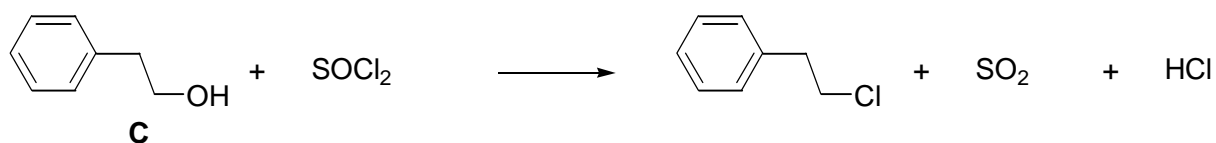
L'oxyde d'éthylène ou oxirane est préparé à partir d'éthène et de dioxygène de l'air en présence de catalyseur (sels d'argent). Il s'agit d'une synthèse industrielle de l'oxirane, qui appartient à la famille des *époxydes* :


Synthèse industrielle de l'oxyde d'éthylène

Cet époxyde réagit sur le bromure de phénylmagnésium selon une réaction d'addition nucléophile. Il y a après hydrolyse acide formation d'un alcool primaire, la chaîne carbonée de l'organomagnésien étant augmentée de 2 atomes de carbone :


Réaction entre l'organomagnésien et l'époxyde

- 2) L'alcool C est ensuite transformé en chlorure d'alkyle en présence de chlorure de thionyle, SOCl_2 :


Passage d'un alcool à un chlorure d'alkyle

On pourrait également utiliser PCl_3 et PCl_5 ainsi que HCl (sauf s'il y a risque de déshydratation de l'alcool, notamment pour les alcools secondaires et surtout tertiaires) :

