

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE ORGANIQUE 2

Ce fascicule présente des manipulations pouvant être associées aux leçons suivantes :

- LC 9 : Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
- LC 10 : Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
- LC 15 : Solvants (CPGE)
- LC 12 : Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique (Lycée)
- LC13 : Stratégie de synthèse (Lycée)
- LC 14 : Molécules d'intérêt biologique (Lycée)
- LC 22 : Evolution et équilibre chimique (CPGE)
- LC 24 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)

PROCOLES

I- PROTECTION DE FONCTION

Protection de la fonction amine de l'alanine _____ 2

II- ESTERIFICATION

II.A Déplacement d'équilibre par retrait d'un produit _____ 4

II.B Déplacement d'équilibre par ajout d'un réactif en excès _____ 6

III- METHODES DE CHROMATOGRAPHIE

Séparation des colorants d'un sirop de menthe par chromatographie _____ 8

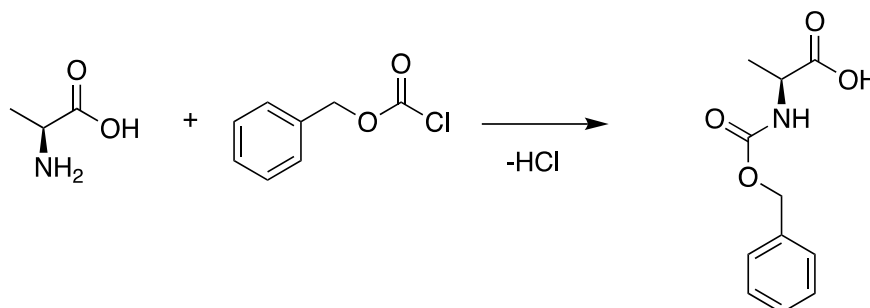
Durant cette séance de TP, il est conseillé de faire une des deux expériences du II et vous avez le choix entre l'expérience du I et la colonne de la partie III

I.A- Protection de fonction

Référence :

- F. Daumarie, R.-E. Eastes, V. Prévost, T. Zabulon, *L'épreuve de travaux pratiques à l'oral des concours, Editions Rue d'Ulm (540.076/DAUM)*

Réaction : Protection de la fonction amine de l'alanine



Techniques : extraction/lavage, filtration, recristallisation

Caractérisations : point de fusion, IR

Durée : 2h

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

- LC 9 : Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
- LC13 : Stratégie de synthèse (Lycée)
- LC 14 : Molécules d'intérêt biologique (Lycée)

Mode opératoire :

Dans un bicol ou un tricol de 250 ou 100 cm³ (suivant les disponibilités), dissoudre sous agitation magnétique 1 g (11 mmol) de (L)-alanine dans 10 cm³ d'eau distillée. Remplir une ampoule de coulée avec 2,6 cm³ ($d = 1,195$; 18 mmol) de chloroformiate de benzyle ($Ph-CH_2-O-CO-Cl$).

Attention: le chloroformiate de benzyle est fortement lacrymogène. L'opération de remplissage de l'ampoule de coulée doit impérativement se faire sous la hotte avec des gants et des lunettes de protection. Fermer l'ampoule avec un bouchon approprié, et la ramener sur votre paillasse avec précaution. Tout le matériel qui aura été en contact avec le chloroformiate de benzyle devra être trempé dans un grand bécher rempli de soude à 2 mol.dm⁻³ disponible sous la hotte.

Remplir d'autre part une autre ampoule de coulée avec 10 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol.dm⁻³, et l'adapter au montage.

Additionner en goutte à goutte environ un quart de la soude et un quart du chloroformiate de benzyle. Laisser agiter dix minutes, et recommencer l'opération à trois reprises.

Une fois l'addition complète, ramener l'ampoule ayant contenu le chloroformiate de benzyle dans le bécher de soude sous la hotte et laisser à nouveau la solution sous agitation pendant 20 minutes. Additionner 2,5 cm³ environ de la solution d'hydroxyde de sodium et contrôler le pH de la solution, qui doit être basique. Dans une ampoule à décanter, laver la solution à deux reprises par environ 25 cm³ de diéthyldéther. Conserver ces phases étherées dans un erlenmeyer correctement bouché. La phase aqueuse, refroidie dans un bain de glace, est acidifiée par environ 7,5 cm³ d'acide chlorhydrique à 2 mol.dm⁻³ (contrôler le pH), puis extraite à deux reprises par du diéthyldéther. Sécher la phase organique sur du sulfate de sodium anhydre ; filtrer et évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif. Faire précipiter l'huile obtenue par de l'éther de pétrole, en la triturant éventuellement pendant plusieurs minutes. Essorer sur büchner. Garder quelques cristaux du brut pour prendre ultérieurement sa température de fusion. Recristalliser le reste du brut dans un mélange diéthyldéther/éther de pétrole (1/1). Essorer ; peser ; prendre les températures de fusion du brut de réaction et des cristaux obtenus après recristallisation (on s'attend à une température de fusion dans la plage 70-95 °C).

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

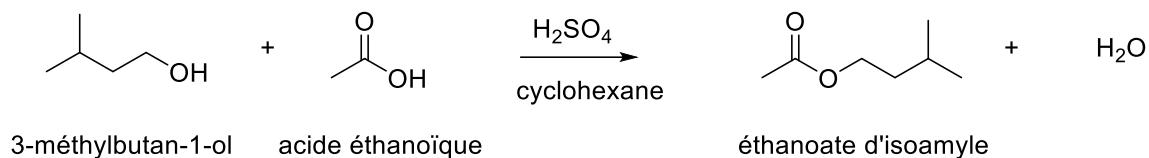
- a) Qu'est-ce qu'une liaison peptidique ?
- b) Pourquoi des étapes de protection sont-elles nécessaires avant la formation d'une liaison peptidique ?
- c) Quel est le rôle de la soude dans cette réaction ?
- d) Proposer un mécanisme pour la réaction de protection.
- e) A quoi servent les premiers lavages au diéthyldéther ?
- f) Pourquoi doit-on acidifier le milieu pour les extractions ?
- g) Décrire brièvement le but et le principe d'une recristallisation.

II.A- Estérification par déplacement d'équilibre – retrait d'un produit à l'aide d'un Dean Stark

Référence :

- *La Chimie Expérimentale - 2. Chimie organique et minérale (543.078/BARB)*

Réaction : Synthèse du paracétamol



Techniques : utilisation d'un Dean Stark, extraction/lavage

Caractérisation : indice de réfraction, IR

Durée : 1h

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

- LC 9 : Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
- LC 12 : Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique (Lycée)
- LC 22 : Evolution et équilibre chimique (CPGE)
- LC 24 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)

Mode opératoire :

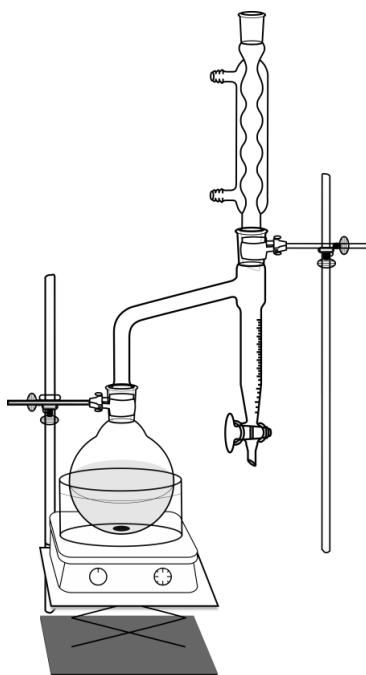


Schéma d'un montage Dean-Stark

Mode opératoire

Assembler l'appareil de Dean-Stark avec un ballon bicol de 100 mL. Remplir de cyclohexane le collecteur latéral (partie droite sur la figure 5.3).

En utilisant un entonnoir, introduire par le col latéral du ballon :

- 11,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol (0,1 mol),
- 6,0 mL d'acide éthanoïque (0,1 mol),
- 15 mL de cyclohexane.

Retirer l'entonnoir et ajouter, à l'aide d'une pipette graduée, **goutte à goutte et sous vive agitation**, 1,00 mL d'acide sulfurique concentré.

Mettre à reflux (bain d'huile à 130 °C).

Calorifuger (avec une feuille d'aluminium par exemple) le tube en verre qui conduit les vapeurs vers le réfrigérant à eau.

Observer que le liquide qui se forme dans la partie latérale du Dean-Stark forme deux phases.

Quand le volume d'eau recueilli est stable (au bout de 45 minutes à une heure), arrêter le chauffage.

Mesurer le volume d'eau.

Verser le mélange dans une ampoule à décanter et laver la phase organique avec 20 mL d'eau distillée. Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer et y ajouter 20 mL d'une solution saturée de NaHCO_3 . Agiter et séparer les deux phases à l'aide de l'ampoule à décanter. Sécher la phase organique sur sulfate de sodium anhydre, filtrer par gravité et évaporer le cyclohexane sous pression réduite dans un ballon taré. Peser le brut de réaction et calculer le rendement.

Commentaires

- Le remplissage du collecteur latéral au début de l'expérience permet au volume du système chimique de ne pas être modifié lors du reflux.

- On se place dans les proportions équimolaires d'acide et d'alcool pour ne pas être dans la situation où l'équilibre est déplacé par excès de l'un des réactifs.

- On opère ainsi pour que le mélange soit le plus homogène possible : une forte concentration locale d'acide sulfurique conduit à des réactions parasites (dont la déshydratation de l'alcool).

- La phase inférieure est l'eau extraite sous forme d'hétéroazéotrope. C'est le point essentiel qui permet de mettre en évidence, d'une part, l'avancement de la réaction et, d'autre part, l'extraction d'un des produits de la réaction : l'eau.

- On attend 0,1 mol d'eau soit 1,8 mL. On récupère 2 mL car la phase aqueuse récupérée contient un peu d'alcool et d'acide carboxylique.

- La réaction de neutralisation de l'acide restant dans la phase organique génère un dégagement de CO_2 . On effectue donc cette opération dans un erlenmeyer et non dans une ampoule à décanter.

- Attention à ne pas trop évaporer l'ester lors de cette opération.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit) :

- Sur quel principe repose le Dean-Stark ?
- Quel autre moyen peut-on utiliser pour retirer de l'eau d'un système ?
- Calculer la quantité théorique d'eau produite. Proposer une explication si une différence est observée expérimentalement.

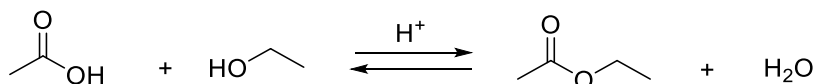
- d) A quoi sert le lavage avec NaHCO_3 ? Pourquoi faut-il l'ajouter dans un erlenmeyer et pas directement dans l'ampoule à décanter ?

II.B- Estérification par déplacement d'équilibre- excès d'un réactif

Référence :

- *La Chimie Expérimentale - 2. Chimie organique et minérale (543.078/BARB)*

Réaction : Synthèse de l'acide acétylsalicylique



Techniques : montage à reflux, filtration sur fritté, recristallisation, point de fusion, IR, CCM

Caractérisation : point de fusion, IR

Durée : 1h

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

- LC 9 : Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
- LC 22 : Evolution et équilibre chimique (CPGE)
- LC 24 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)

Mode opératoire :

Remarque

Contrairement au protocole proposé, mettre trois équivalents d'éthanol absolu

Mode opératoire	Commentaires
<p>Mise en place de la réaction d'estérification</p> <p>Introduire, dans un ballon monocol, 9,8 mL d'acide éthanóique ($n_0 = 171$ mmol), 10,0 mL d'éthanol absolu ($n_0 = 171$ mmol) et 0,50 mL d'acide sulfurique concentré à l'aide de pipettes graduées.</p> <p>Munir le ballon d'un réfrigérant à eau et homogénéiser avec un agitateur magnétique.</p> <p>Chauffer le contenu du ballon à reflux pendant une heure.</p>	<ul style="list-style-type: none">• On doit connaître précisément les quantités de matière des réactifs afin de calculer la constante d'équilibre.• L'eau intervient dans la constante de l'équilibre ; les réactifs introduits sont donc purs (éthanol absolu, acide sulfurique concentré²).• La quantité d'acide sulfurique (catalyseur) va être prise en compte lors du titrage et doit donc être connue avec précision.• On chauffe pour atteindre plus rapidement l'état d'équilibre, objet de cette étude.

Détermination de la quantité d'acide sulfurique

Pendant ce temps, introduire dans un erlenmeyer de 100 mL environ 10 mL d'eau et 0,50 mL (9,38 mmol) du même acide sulfurique (utiliser la même pipette graduée de 1 mL). Nettoyer les parois souillées à l'acide sulfurique avec quelques mL d'eau distillée et ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine.

Titre le mélange avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Soit V_{1eq} le volume à l'équivalence.

Étude de l'état final de l'estérification

Refroidir le ballon à température ambiante avec de la glace (sans en introduire dans le ballon).

Prélever à la pipette jaugée $V_S = 5,00 \text{ mL}$ du mélange et l'introduire dans un erlenmeyer. Ajouter environ 15 mL d'eau glacée.

Avec de la glace, maintenir le contenu de l'erlenmeyer à une température voisine de 0°C et le titrer par la solution d'hydroxyde de sodium précédente ($C_B = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$) en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur coloré. On obtient alors un volume à l'équivalence V_{2eq} .

Pour prouver que l'équilibre est atteint (optionnel)

Remettre le contenu du ballon à reflux pendant encore 30 min et étudier le nouvel état obtenu comme précédemment (refroidir, prélever, titrer).

- 9,38 mmol de H_2SO_4 correspondent à 18,8 mmol d'ions H^+ .

- Le titrage envisagé est colorimétrique, suffisamment précis et plus rapide qu'un titrage pH-métrique.

- La concentration de la solution en hydroxyde de sodium a été choisie pour avoir un volume équivalent inférieur au volume d'une burette graduée.

- Le milieu est refroidi à température ambiante afin que le prélèvement de 5,00 mL soit exact.

- Il faut maintenir le mélange à basse température pour éviter que les ions hydroxyde du réactif titrant n'interviennent dans la réaction d'hydrolyse de l'ester.

- Obtenir un volume V'_{2eq} à l'équivalence identique à V_{2eq} est une bonne indication que l'état d'équilibre est atteint.

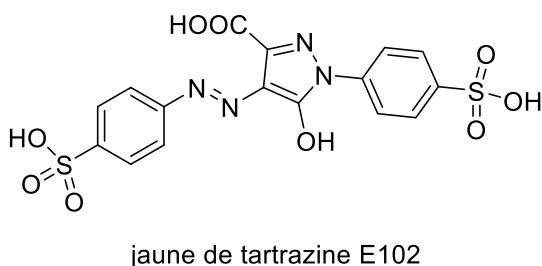
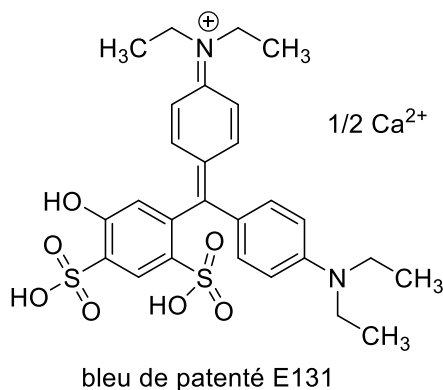
Questions :

- a) Quel est le rendement moyen d'une estérification avec un alcool primaire ?
- b) Comment pouvez-vous calculer le rendement de la réaction ?
- c) Quel autre catalyseur que l'acide sulfurique pouvez-vous utiliser ?
- d) Proposer une technique de purification de l'ester obtenu.

III.A – Séparation des colorants d'un sirop de menthe par chromatographie

Référence : C. Valette, M.Capon, V. Courilleau-Haverlant, *Chimie des odeurs et des couleurs, Cultures et techniques* (547.078)

Expérience : Séparation des colorants de sirop de menthe : le bleu patenté E 131 et la tartrazine E 102.



Techniques : Chromatographie sur couche mince, chromatographie sur colonne

Caractérisations : UV-visible

Durée : 1h

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

LC 10 : Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)

LC 15 : Solvants (CPGE)

Mode opératoire :

a) *Expériences préliminaires : choix des éluants*

Pour séparer les deux colorants, il va nous falloir trouver un premier éluant qui n'entraîne que l'un des colorants puis un second qui entraînera le second colorant. Nous allons faire une CCM du colorant vert en utilisant le même support que pour la chromatographie sur colonne : la silice.

- Manipulation : Réaliser une CCM avec comme éluant : l'eau puis une autre avec éluant : l'éthanol absolu.
- Observer les chromatogrammes obtenus et conclure.

b) *Préparation de la colonne : (appeler enseignant avant de commencer)*

L'opération de remplissage de la colonne conditionne l'efficacité de la séparation

- Fixer verticalement la colonne à l'aide d'une pince. (attention la colonne est fragile)
- Mettre un morceau de coton dans l'étranglement de la partie inférieure.
- Mettre 3 à 4 mm de sable fin (avec un entonnoir en papier) le niveau doit être bien horizontal
- A l'aide de la spatule et de l'entonnoir (en papier) mettre 4 à 5 cm de silice
- Mettre un peu de sable au-dessus de la poudre (environ 5mm)

- Mettre de l'eau jusqu'au niveau du sable supérieur. Il ne faut pas qu'il y ait de bulles d'air ou de zone sans phase stationnaire

c) Dépôt de l'échantillon à séparer :

Déposer, très doucement, avec une pipette quatre gouttes de sirop de menthe : veiller à ne pas déformer la surface de la phase stationnaire pendant cette opération. Avant que la colonne ne se dessèche ajouter de l'eau.

d) Alimentation de la colonne en éluant :

- Remplir régulièrement la colonne en éluant (niveau du sable)
- Recueillir (dans un petit tube placé sous la colonne) le premier colorant
- Lorsque tout le premier colorant a été recueilli éluer avec de l'éthanol en veillant toujours à conserver la colonne imbibée d'éluant
- Mettre un autre tube sous la colonne pour recueillir le second colorant.

e) Analyse des solutions recueillies :

A l'aide d'un spectrophotomètre, tracer les spectres d'absorption (A en fonction de la longueur d'onde) des solutions recueillies.

Questions :

- Donner le principe de la chromatographie d'adsorption.
- Quelles sont les 2 principaux types de phases stationnaires utilisées ?
- Quel lien existe-t-il entre CCM et chromatographie sur colonne ?
- Sur quels phénomènes repose la séparation ?
- Faire un schéma annoté de la manipulation ?
- Quel est le rôle du coton ? Du sable ?
- Pourquoi ne faut-il pas de bulle d'air ?