

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE ORGANIQUE 1

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

- 2. Structure spatiale des molécules (Lycée)
- 7. Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
- 8. Stratégie de synthèse (Lycée)
- 9. Molécules d'intérêt biologique (Lycée)
- 10. Solvants (CPGE)
- 19. Solubilité (CPGE)

PROTOCOLES

I- EXTRACTION DE MOLÉCULES NATURELLES

Hydrodistillation du limonène _____ 2

II- MOLÉCULES DE LA SANTE

II.A Synthèse du paracétamol _____ 4

II.B Synthèse de l'aspirine _____ 6

Durant cette séance de TP, chaque binôme
doit faire une manipulation de chaque grande partie.

I.A- Hydrodistillation du limonène

Référence :

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

Réaction : Extraction du limonène à partir d'écorces d'oranges

Techniques : hydrodistillation, extraction/lavage

Caractérisations : indice de réfraction, pouvoir rotatoire, IR

Durée : 2h30 (dont 1h30 de reflux)

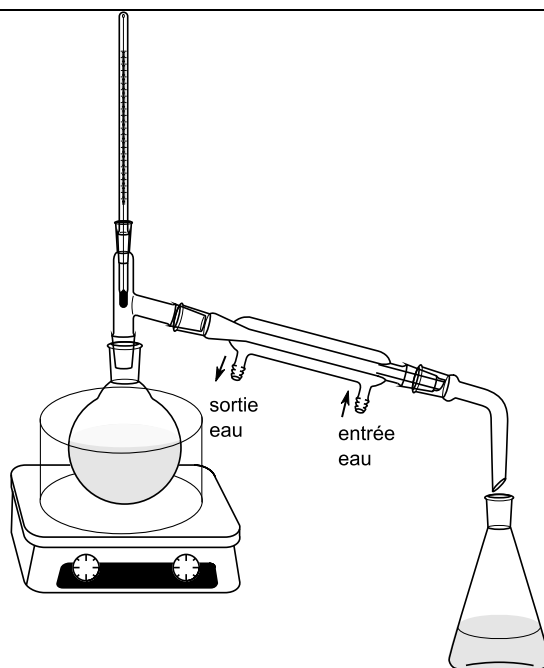
Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

2. Structure spatiale des molécules (Lycée)
7. Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)

Mode opératoire :

Remarque

Faire un MONTAGE D'HYDRODISTILLATION et pas de distillation fractionnée



Montage d'hydrodistillation

Données :

(+)-limonène : indice de réfraction : $n_D = 1,471$ à 20°C

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = +106^\circ$ ($c=1$ dans MeOH à 20°C)

Éplucher les six oranges. On essayera, dans la mesure du possible de laisser la peau blanche sur le fruit. Couper ces peaux en dés de 1 cm de côté environ. Pendant ce temps, faire bouillir dans le bécher de 2 dm³, 500 cm³ d'eau distillée. Hors du feu, mettre dans ce bécher les morceaux de peaux d'oranges afin qu'ils ramollissent. Couvrir le bécher. Laisser 5 minutes. Puis réduire les peaux en purée. Si on ne dispose pas de mixer, couper les peaux en dés les plus petits possibles. Mettre la purée dans le ballon. Bien rincer le bécher avec de l'eau que l'on rajoute à la purée. On distille ainsi ce mélange directement à la flamme du bec Bunsen pendant 1 heure ou 1 heure 30. On récupère environ 200 cm³ de distillat. Noter alors l'apparence du liquide et son odeur. Le distillat est composé d'eau sur laquelle surnage une mince couche d'huile. Le mettre dans une ampoule à décanter et récupérer l'huile. La sécher sur sulfate de magnésium anhydre. La fraction ainsi recueillie (environ 3 cm³) suffit à faire les analyses nécessaires. On peut aussi extraire la phase aqueuse avec 50 cm³ de dichlorométhane CH₂Cl₂ trois fois de suite. Les extraits organiques sont réunis et séchés sur sulfate de magnésium

anhydre, puis filtrés et transvasés dans un ballon à col rôdé s'emboîtant sur l'évaporateur rotatif. Tout le solvant est ainsi évaporé sous vide. Attention, il faut bien évaporer tout le solvant sinon les résultats seront faussés par la présence de CH₂Cl₂.

- Réaliser un spectre infra-rouge de l'huile obtenue
- Mesurer l'indice de réfraction de l'huile obtenue
- Mesurer le pouvoir rotatoire de l'huile obtenue à 589 nm (raie D du sodium) à 1% dans l'éthanol absolu. Déterminer les proportions de (+)-limonène et de (-)-limonène.

Remarque :

- Garder l'eau qui a servi à ramollir l'écorce d'orange et la mettre dans le ballon, car le limonène a déjà commencé à diffuser.

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

- Donner le principe d'une hydrodistillation et expliquer le déroulement de la manipulation à l'aide d'un diagramme binaire.
- Pourquoi n'utilise-t-on pas de colonne de Vigreux ?
- Que signifie « être optiquement actif » ?
- Quelle est la différence entre pouvoir rotatoire spécifique et pouvoir rotatoire ?
- De quels facteurs dépend le pouvoir rotatoire spécifique ?

Autres manipulations possibles :

Extraction de l'eugénol du clou de girofle ou extraction de la piperidine de poivre

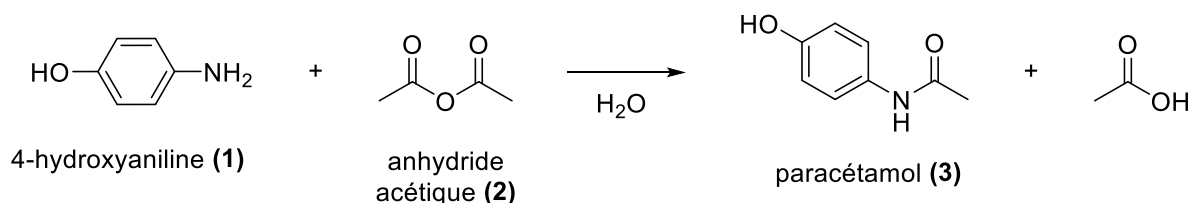
J. Mesplède, C. Saluzzo, 100 manipulations de chimie organique et inorganique, Bréal (540.76/MESP)

II.A- Synthèse du paracétamol

Références :

- *Physique Chimie TS collection Sirius (540.73/PREV)*
- *J. Mesplède et C. Saluzzo, 100 manipulations de chimie organique et inorganique (540.76/MESP)*

Réaction : Synthèse du paracétamol



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

Caractérisation : point de fusion, IR, CCM

Durée : 1h

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

7. Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
8. Stratégie de synthèse (Lycée)
9. Molécules d'intérêt biologique (Lycée)
10. Solvants (CPGE)
19. Solubilité (CPGE)

Mode opératoire :

Remarques

Diviser les quantités par 3 par rapport au protocole initial

Cette réaction peut s'effectuer à température ambiante dans un erlenmeyer pour un gain de temps

Ne pas ajouter d'acide éthanoïque avec les réactifs.

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d _{20/4}	T _f (°C)
(1)	109,13	5,5 g	50,4	Déc.	1,02	186-7
(2)	102,09	7 mL	74	140	1,08	- 73,1
(3)	151				1,29	171
CH ₃ COOH pur	60	5 mL				

• Mode opératoire

Dans un ballon de 200 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulée, introduire : 5,45 g de 4-hydroxyaniline ; 50 mL d'eau et 5 mL d'acide éthanoïque pur.

Le mélange est placé sous agitation au moyen d'un agitateur magnétique chauffant dans un bain-marie à environ 80°C pendant 10 minutes.

Ajouter ensuite, *goutte à goutte*, 7 mL d'anhydride éthanoïque, en maintenant l'agitation pendant 5 minutes.

Refroidir le ballon dans un bain d'eau glacée. Le paracétamol précipite, filtrer sur Buchner ou sur verre fritté. Rincer avec de l'eau froide. Sécher sous courant d'air. Récupérer les cristaux, les peser et établir le rendement brut..

• Purification

Le paracétamol est éventuellement recristallisé avec de l'eau.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol.

Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM : éluant CH₂Cl₂/acétone (50/50 v/v).

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

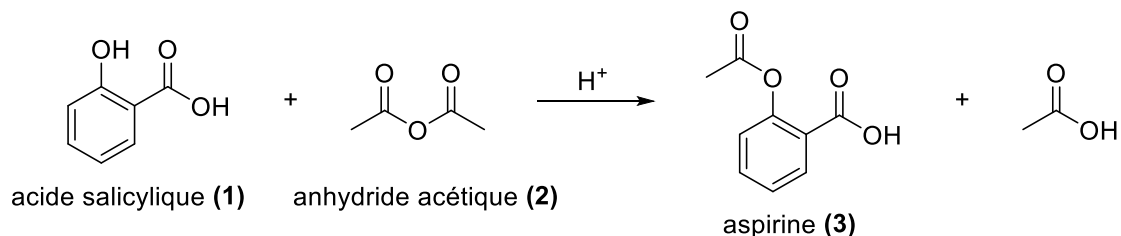
- Quel est le nom de la réaction effectuée ? Quel est l'intérêt d'utiliser un anhydride d'acide plutôt qu'un acide carboxylique ?
- Ecrire le mécanisme de la réaction.
- Pourquoi cette réaction pourrait-elle illustrer la notion de sélectivité ?
- Pourquoi a-t-on ajouté un excès d'anhydride éthanoïque ?
- Représenter la technique de filtration sur fritté et détailler le matériel nécessaire.
- Pourquoi faut-il couper le vide avant de laver le solide placé sur fritté ? Pourquoi faut-il casser le vide avant d'arrêter la trompe à eau ?
- Comment vérifier que le produit est sec après filtration ?
- Que signifie l'expression environ exactement ?
- Quel est le principe d'une recristallisation ?
- Représenter un montage de recristallisation et détailler le matériel nécessaire.
- Expliquer pourquoi la recristallisation peut éliminer des impuretés qui auraient la même solubilité que le paracétamol.
- Comment évolue le point de fusion après recristallisation ? Commenter.

II.B- Synthèse de l'aspirine

Références :

- *La Chimie Expérimentale - 2. Chimie organique et minérale* (543.078/BARB)
- *Florilège de chimie pratique- 59 expériences commentées* (543.078/DAUM)

Réaction : Synthèse de l'acide acétylsalicylique



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

Caractérisation : point de fusion, IR, CCM

Durée : 1h

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

7. Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
8. Stratégie de synthèse (Lycée)
9. Molécules d'intérêt biologique (Lycée)
19. Solubilité (CPGE)

Mode opératoire :

Remarque

Diviser les quantités par 3 par rapport au protocole initial

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ₂₀ ⁴	T _f (°C)
(1)	138,12	10 g	72,4	Déc.	1,443	159
(2)	102,09	15 mL	74	140	1,08	- 73,1
(3)	180,17					135
H ₂ SO ₄ c ⁶	98	1 mL				

• Mode opératoire

Dans un ballon de 200 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux, introduire : 10 g d'acide salicylique, 15 mL d'anhydride éthanoïque. Ajouter, *avec précaution*, 1 mL d'acide sulfurique concentré (à 18 mol L⁻¹). Le mélange est placé sous agitation au moyen d'un agitateur magnétique chauffant dans un bain-marie à environ 60°C pendant 20 minutes.

Retirer le ballon du bain-marie et verser aussitôt par le sommet du réfrigérant 10 mL d'eau sans attendre le refroidissement. Quand l'ébullition est calmée, ajouter 50 mL d'eau froide et agiter, à température ambiante jusqu'à l'apparition des cristaux.

Refroidir le ballon dans un bain d'eau glacée. L'aspirine précipite, filtrer sur Buchner ou sur verre fritté. Rincer avec de l'eau froide. Sécher sous courant d'air. Récupérer les cristaux, les peser et établir le rendement brut..

• Purification

L'aspirine est éventuellement recristallisée dans un mélange eau/éthanol (50/50 en volume) ou dans une solution d'acide éthanoïque.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol.

Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM : éluant (heptane/éthanoate d'éthyle/acide éthanoïque : 60/20/20 en volume).

Questions :

- Quel est le nom de la réaction effectuée ? Quel est l'intérêt d'utiliser un anhydride d'acide plutôt qu'un acide carboxylique ?
- Écrire le mécanisme de la réaction.
- À quoi sert l'acide sulfurique ajouté ?
- Pourquoi a-t-on ajouté un excès d'anhydride éthanoïque ?
- Représenter la technique de filtration sur fritté et détailler le matériel nécessaire.
- Pourquoi faut-il couper le vide avant de laver le solide placé sur fritté ? Pourquoi faut-il casser le vide avant d'arrêter la trompe à eau ?
- Comment vérifier que le produit est sec après filtration ?
- Que signifie l'expression environ exactement ?
- Quel est le principe d'une recristallisation ?
- Représenter un montage de recristallisation et détailler le matériel nécessaire.
- Expliquer pourquoi la recristallisation peut éliminer des impuretés qui auraient la même solubilité que le paracétamol.
- Comment évolue le point de fusion après recristallisation ? Commenter.