

TRAVAUX PRATIQUES CHIMIE ORGANIQUE 3

Les manipulations présentées peuvent être associées aux leçons de chimie suivantes :

- 3. Structure spatiale des molécules (Lycée)
- 9. Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
- 10. Séparations, purifications, contrôles de pureté
- 12. Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique (Lycée)
- 13. Stratégie de synthèse (Lycée)
- 14. Molécules d'intérêt biologique (Lycée)

Table des matières

1.	Réaction sans solvant (synthèse d'une chalcone)	2
2.	Réaction de Friedel-Crafts	4
3.	Autour des polymères	7

1. Réaction sans solvant (synthèse d'une chalcone)

Référence bibliographique :

Manipulations commentées de chimie organique, Jacques Drouin, manipulation 90.

Réaction : condensation de Claisen-Schmidt (sous-classe des réactions d'aldolisation-crotonisation).

Techniques : synthèse sans solvant, filtration/lavage, recristallisation.

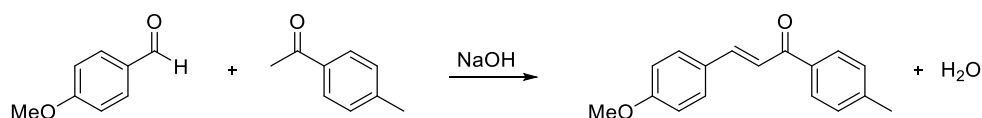
Caractérisations : point de fusion, spectroscopie infrarouge (IR), chromatographique sur couche mince (CCM), RMN.

Durée : 1 h.

Leçons associées :

- 9. Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
- 10. Séparations, purifications, contrôles de pureté
- 12. Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique (Lycée)
- 13. Stratégie de synthèse (Lycée)
- 14. Molécules d'intérêt biologique (Lycée)

Mode opératoire :



Réactifs	M.M.	T _f (°C)	d	Sécurité
<i>p</i> -Anisaldéhyde	136,15	-1	1,119	H302 P301 + P330 + P331
4'-Méthylacétophénone	134,18	22-24	1,005	H302
Éthanol 95%	46,07	-	0,789	H225 P210
Éther diéthylique	74,12	-116	0,713	H319 P305 + P351 + P338
Hydroxyde de sodium	40,00	318	-	H314 P280-P305 + P351 + P338-P310

Dans un mortier, placer 680 mg (5,0 mmol) de *p*-anisaldéhyde, 670 mg (5,0 mmol) de 4'-méthylacétophénone et 200 mg (5,0 mmol) de NaOH solide. Broyer le mélange pendant environ 5-10 min jusqu'à ce que mélange se solidifie et se morcelle en petits fragments.

Ajouter 10 mL d'eau distillée et mélanger le tout soigneusement en délogant le solide se trouvant sur les parois du mortier à l'aide du pilon ou d'une spatule.

Filtrer la suspension à l'aide d'un verre fritté.

Rincer le mortier et le pilon avec 5 mL d'eau distillée qui sont aussi filtrés. Laver le solide avec une nouvelle portion de 5 mL d'eau distillée, tasser à l'aide d'un tampon et laisser sécher sous pression réduite pendant 10 min.

Résultats :

Masse de produit brut de réaction : $m = 1,50$ g soit 118 % de la masse théorique (1,26 g). $T_f = 78$ °C.

CCM. Éluant : pentane/éther 2/1. Révélation UV. $R_f = 0,30$ (*p*-anisaldéhyde), 0,42 (4'-méthylacétophénone), 0,33 (chalcone).

Purification (30 min) :

Recristalliser le solide dans l'éthanol à 95 %. Environ 6 mL/g de produit brut.

$m = 0,92$ g (poudre jaune brillante). Rdt = 70 %, $T_f = 94$ °C (litt. 94-96 °C).

Caractéristiques spectrales :

IR : 3003 (f), 2967 (f), 2933 (f), 2839 (f), 1655 (F), 1604 (FF), 1595 (FF), 1572 (F), 1510 (F), 1292 (F), 1252 (F), 1223 (F), 1173 (F), 1035 (F).

RMN ^1H : 2,42 (s, 3H), 3,84 (s, 3H), 6,92 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,28 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 7,40 (d, $J = 15,6$ Hz, 1H), 7,58 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,76 (d, $J = 15,6$ Hz, 1H), 7,91 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H).

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

- Donner le mécanisme de cette réaction.
- Quelles sont les rôles d'un solvant ? Ses propriétés ?
- Pourquoi faut-il broyer ?
- Quel est le rôle de la soude ?
- À quoi servent les lavages à l'eau ?
- Quel est le principe d'une recristallisation ?

2. Réaction de Friedel-Crafts

Références bibliographiques :

- 1) J. Drouin, C. Versaud, Manipulations commentées de chimie organique, *Librairie du Cèdre*, 1999, manipulations 55 & 92.
- 2) F. Laibe, A. Martinez, Acylation de Friedel-Crafts entre l'anisole et le chlorure d'isobutyryle, *Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*, 104, 2010, pages 671-682.

Réactions : Aménagement structurel par réaction d'acylation de Friedel-Crafts entre l'anisole et le chlorure d'isobutanoyl.

Technique : synthèse, extraction liquide-liquide, technique de piège.

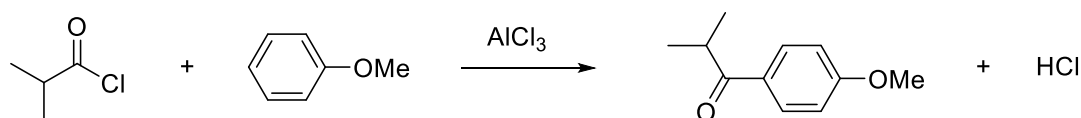
Caractérisation : Chromatographique sur couche mince (CCM), spectroscopie infrarouge (IR), indice de réfraction.

Durée : 1h30.

Leçons associées :

9. Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
10. Séparations, purifications, contrôles de pureté
12. Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique (Lycée)
13. Stratégie de synthèse (Lycée)
14. Molécules d'intérêt biologique (Lycée)

Mode opératoire :



Réactifs	M.M.	d	T _f (°C)	T _{éb} (°C)	Sécurité
Anisole	108,14	0,995	-37	154	H226, P210, P262
Trichlorure d'aluminium anhydre	133,34	2,440	194	-	H314, H372, H373, P280, P305/351/338, P310
Chlorure d'isobutyryle	106,55	1,017	-90	91-93	H225, H314 P210, P280/305, P351, P338/310
Dichlorométhane	84,93	1,325	-97	40	H315/319/335/336/351, H371, P260/280/305, P351, P338

Sous une hotte bien ventilée, munir un ballon tricol de 100 mL d'un barreau aimanté, d'une ampoule de coulée à compensation latérale de pression et d'un réfrigérant relié à l'aide d'un tube en PVC à une fiole de garde, elle-même reliée à une deuxième fiole contenant 25 mL d'une solution de soude à 2 mol.L⁻¹. Bien veiller à l'orientation des fioles. Placer 5 mL de dichlorométhane sec (1) dans le

tricol, puis, à l'aide d'un entonnoir à solide, y introduire en une fois 2,20 g (16,5 mmol) de chlorure d'aluminium anhydre (2) et fermer le troisième col avec un bouchon en verre. Placer dans l'ampoule à brome 1,90 mL (1,93 g ; 18,1 mmol) de chlorure d'isobutyryle (3) prélevés rapidement à la pipette et les ajouter goutte-à-goutte dans le ballon, en 0,5 à 1 min, sous vive agitation (4). Peser rapidement 1,63 g (15,0 mmol) d'anisole dans un erlenmeyer de 25 mL, y ajouter 3 mL de dichlorométhane sec (1) ; homogénéiser et placer cette solution dans l'ampoule à brome, puis l'additionner goutte à goutte dans le ballon, en 5 min. Rincer l'ampoule avec 1 mL de dichlorométhane sec (1), puis chauffer au reflux à l'aide d'un bain d'huile pendant 10 min (5). Ôter la pointe de la pipette de la solution de soude.

Couper le chauffage, descendre le bain d'huile et essuyer le fond du ballon à l'aide d'un papier essuie-tout. Refroidir le tricol à l'aide d'une capsule d'eau glacée. À ce stade, placer 1 mL d'une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium et 1 mL d'éther dans un pilulier de 5 mL. Prélever 0,1 mL du milieu réactionnel à l'aide d'une pipette graduée de 1 mL et les verser prudemment dans le pilulier. Refermer ce dernier et agiter vigoureusement pendant 5 s. Analyser par CCM la phase organique (éluant pentane/éther 90/10, révélation : UV, puis acide phosphomolybdique, $R_f(4\text{-méthoxyisobutyrophénone}) = 0,24$ (trace visible en UV, indétectable à l'acide phosphomolybdique), $R_f(\text{anisole}) = 0,59$ (absent)). Si la CCM révèle la présence d'anisole alors réchauffer 5 minutes à reflux. Sinon, placer 15 mL d'acide chlorhydrique concentré dans une éprouvette de 50 mL et compléter avec 30 mL de glace. Verser le tout dans un erlenmeyer de 100 mL et y ajouter progressivement, sous agitation, le contenu du ballon (attention : l'hydrolyse est très exothermique).

Verser le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter de 100 mL. Agiter fortement, décanter et récupérer la phase organique dans un erlenmeyer de 50 mL. Rincer l'erlenmeyer avec 15 mL de dichlorométhane, et les verser dans l'ampoule à décanter pour extraire la phase aqueuse. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec 10 mL d'eau (deux fois), de soude aqueuse 10 % (jusqu'à ce que la phase aqueuse reste alcaline), d'eau (10 mL) et avec une solution saturée de NaCl (15 mL). Sécher sur sulfate de sodium anhydre. Verser la phase organique dans un ballon de 50 mL préalablement pesé. Rincer deux fois le sulfate de sodium avec 3 mL de dichlorométhane et éliminer les solvants à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.

(1) Dichlorométhane SDS à 0,03 % d'eau, stabilisé sur amylène. Si le dichlorométhane est stabilisé sur éthanol, il est préférable de le distiller sur anhydride phosphorique (environ 1 g/100 mL) avant emploi.

(2) Un bon chlorure d'aluminium doit fumer à l'air (brouillard d'acide chlorhydrique). Pour cette raison et pour éviter son hydrolyse, il doit être pesé très rapidement.

(3) Comme tous les chlorures d'acides, celui-ci est très agressif et sent mauvais, ainsi que l'acide correspondant. Pour ces raisons il doit être manipulé dans une hotte bien ventilée et la verrerie ayant été à son contact doit y être nettoyée à l'aide d'une solution de soude à 5 %.

(4) Le chlorure d'aluminium passe en solution.

(5) Le vigoureux dégagement de chlorure d'hydrogène cesse généralement au bout de 5 à 8 min.

Caractéristiques spectrales :

IR : σ (cm^{-1}) : 3100 (ff), 3006 (F), 2968 (m), 2904 (f), 2871 (f), 1676 (F), 1602 (F), 1575 (m), 1509 (m).

RMN ^1H : δ (ppm), 1,18 (d, $J = 6,8$ Hz; 6 H); 3,49 (hept (!), $J = 6,8$ Hz; 1 H); 3,84 (s ; 3 H); 6,91 (d, $J = 8,8$ Hz; 2 H); 7,93 (d, $J = 8,8$ Hz; 2 H).

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

- a) Donner le mécanisme de cette réaction. Expliquer la (ou les) sélectivité(s) observée(s).
- b) Quel est le rôle du trichlorure d'aluminium anhydre ? Pourquoi doit-il être introduit dans des proportions stœchiométriques ?
- c) Pourquoi faut-il veiller à conserver un milieu anhydre ?
- d) A quoi sert la technique de piège utilisée au cours de cette synthèse ?
- e) Expliquer les différentes étapes du traitement (extraction liquide-liquide). Pourquoi l'ordre de ces étapes est-il important ?

3. Autour des polymères

Référence bibliographique :

Kit polymère biodégradable, Jeulin.

Réactions : synthèse de polymères.

Technique : synthèse.

Caractérisation : IR.

Durée : 2 h.

Leçons associées :

- 3. Structure spatiale des molécules (Lycée)
- 9. Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
- 13. Stratégie de synthèse (Lycée)

Mode opératoire : synthèse d'un polymère biodégradable à base d'amidon de maïs (polysaccharide).

Préparer un bain-marie à une température de 90 °C.

Dans un bécher de 100 mL, peser 2,5 g d'amidon de maïs. Ajouter 2 mL de glycérol. Ajouter trois gouttes de colorant alimentaire liquide, 20 mL d'eau distillée et 3 mL d'acide chlorhydrique 0.1 M tout en agitant. Chauffer la préparation au bain-marie à une température de 90 °C jusqu'à épaississement (15 min environ).

Ajouter hors du bain-marie 3 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0.1 M sous agitation, puis verser le contenu du bécher dans une boîte de Pétri en verre préalablement graissée qui sera placée 1 h à l'étuve.