

Préparation à l'agrégation : TP de chimie organique n°1

1^{ère} partie : tests chimiques de quelques fonctions

1 - Composés à caractère acide (acides carboxyliques, chlorures d'acyle, anhydrides, phénols)

Si le composé est soluble dans l'eau, la solution a un pH acide. S'il est insoluble dans l'eau, il est soluble dans une solution de soude. Jusqu'en C₄, les acides carboxyliques linéaires sont des liquides solubles dans l'eau en toutes proportions. Quand la chaîne carbonée s'allonge, leur solubilité diminue. Leurs points d'ébullition sont supérieurs à ceux des alcools de même masse molaire. Pourquoi ?

Expérience 1 :

- Mettre un peu d'acide benzoïque dans 1 mL d'eau, agiter, observer.
- Ajouter 5 mL de soude 1/3, agiter, observer, interpréter. Ecrire l'équation de la réaction. Citer une application de cette réaction.
- Comparer de même la solubilité du phénol (**toxique**) dans l'eau et dans la soude 1/3.

Expérience 2 :

- Dissoudre quelques cristaux de phénol dans de l'eau et ajouter quelques gouttes d'une solution de chlorure ferrique. Quel est le complexe violet qui se forme ?

2 - Composés à caractère basique (amines)

Si le composé est soluble dans l'eau, la solution a un pH basique. S'il est insoluble dans l'eau, il est soluble dans une solution d'acide chlorhydrique. Les amines les plus légères sont gazeuses à 20°C, les autres sont liquides ou solides. Les amines aromatiques sont des liquides visqueux ou des solides insolubles dans l'eau. Les amines de faible masse molaire sont solubles dans l'eau. Le point d'ébullition d'une amine est moins élevé que celui de l'alcool de masse molaire équivalente. Pourquoi ?

Expérience :

- Mettre 10 gouttes d'aniline (**toxique**) dans 1 mL d'eau, agiter, observer.
- Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique 1/3, agiter, observer, interpréter. Application ?

3 - Composés à caractère neutre (aldéhydes et cétones, esters, amides, alcools, hydrocarbures, dérivés halogénés, éthers, nitriles)

3.1 Les hydrocarbures

Expérience 1 : action du dibrome

A 1 mL de solution aqueuse de dibrome (**toxique**), ajouter quelques gouttes de cyclohexane, agiter, observer. Exposer à la lumière. Recommencer avec du cyclohexène (**inflammable**, odeur du « gaz »).

Question :

- Quel type de réaction et de mécanisme a-t-on dans chaque cas ?
- Y a-t-il un inconvénient à remplacer Br₂ dans CCl₄ par de l'eau de brome ?

Expérience 2 : action d'une solution de permanganate de potassium sur un alcène

- Ajouter à 1 mL de la solution de KMnO₄ quelques gouttes de cyclohexène. Ecrire l'équation de la réaction. Pourquoi couple-t-on les 2 tests, au brome et au permanganate, pour les alcènes ?

3.2 Les aldéhydes et les cétones

3.2.1 Le test à la 2-4 dinitrophénylhydrazine

Expérience :

- A 2 mL de solution de 2-4 DNPH ajouter quelques gouttes d'un aldéhyde.
- Recommencer avec une cétone.

Questions :

- Ecrire l'équation de la réaction.
- Pourquoi ne faut-il pas procéder en sens inverse (2-4 DNPH dans le dérivé carbonyle) ?

3.2.3 Propriétés réductrices des aldéhydes

Expérience 1 : réduction de la liqueur de Fehling

- Préparer quelques mL de liqueur de Fehling en mélangeant volume à volume la solution A et la solution B. Ajouter quelques gouttes d'un aldéhyde non aromatique et chauffer doucement.

Questions :

- Quelle est la nature des solutions A et B ?
- Ecrire l'équation de la réaction.

Expérience 2 : réduction de l'ion diammineargent I

- Préparer le nitrate d'argent ammoniacal ou réactif de Tollens : à quelques mL de solution de nitrate d'argent ajouter très peu de soude au 1/3 puis dissoudre le précipité marron obtenu en ajoutant goutte à goutte l'ammoniaque 1/3 (s'arrêter juste au moment où la solution redevient limpide).
- Dans un tube à essai très propre introduire 2 mL de réactif de Tollens, puis 2 mL d'une solution de glucose. Agiter et placer le tube dans un bain marie à 80°C. Ecrire l'équation de la réaction.

Expérience 3 : réactif de Schiff

Hugo Schiff est un chimiste d'origine allemande qui a effectué sa carrière en Italie. Le réactif de Schiff permet de caractériser les aldéhydes. Il est basé sur la formation d'un produit d'addition coloré entre le réactif et le composé carbonyle. La facilité avec laquelle se forme l'adduit dépend de l'encombrement de l'atome de carbone fonctionnel. C'est la raison pour laquelle le test est positif avec les aldéhydes et négatif avec la plupart des cétones sauf la propanone.

- Dans un tube à essai très propre introduire 1 mL de réactif de Schiff puis 2 gouttes d'aldéhyde.

3.3 Les alcools

Expérience : oxydation ménagée par une solution de KMnO_4 acidifiée

- Dans 3 tubes à essais, verser 3 mL d'une solution de KMnO_4 à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée et ajouter respectivement 5 gouttes de butan-1-ol, 5 gouttes de butan-2-ol et 5 gouttes de 2-méthylpropan-2-ol (**inflammables** et **nocif** pour le tertiaire).
- Observer l'évolution de la coloration, tiédir éventuellement. S'il y a eu réaction, prélever quelques gouttes du mélange et réaliser un test à la 2-4 DNPH.

Questions :

- Ecrire les équations des réactions.

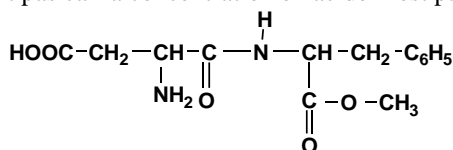
Pour différencier le comportement d'un alcool primaire de celui d'un alcool secondaire, il faut isoler le produit formé du milieu réactionnel.

2^{ème} partie : hydrolyse d'un composé polyfonctionnel, l'aspartame

réf : Hachette termS spécialité programmes 1994, BUP N°847, 1480, J. Vidal

Attention, les protocoles dans les livres de lycée ne fonctionnent pas car la concentration en acide n'est pas assez élevée.

L'aspartame est un édulcorant de formule semi-développée :



Lorsqu'on chauffe l'aspartame en milieu acide, l'hydrolyse des fonctions ester et amide conduit à la formation d'acide aspartique et de phénylalanine. Ces 2 composés peuvent être mis en évidence par une chromatographie sur couche mince. Il est souvent mentionné sur la notice que l'édulcorant contient aussi de la leucine !

Expérience :

- Introduire dans un ballon 2 comprimés d'édulcorant à base d'aspartame et 20 mL d'acide chlorhydrique 6M. Chauffer à reflux pendant 1h00.
- Refroidir et neutraliser 2 mL de la solution avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée. Attention au dégagement gazeux.
- Réalisation de la CCM
 - éluant : 6 mL de butan-1-ol
1 mL d'eau
1 mL d'acide acétique glacial
 - dépôts : mettre des gants pour éviter que les acides aminés de la peau ne perturbent la CCM !
aspartame frais(1 cpé dans 5 mL d'eau)
aspartame hydrolysé (piquer plusieurs fois en séchant entre chaque dépôt)
phénylalanine à 3 g.L^{-1}
acide aspartique à 3 g.L^{-1}

révélation de la CCM : sécher la plaque après élution, vaporiser sous la hotte une solution alcoolique à 2% de ninhydrine, sécher à nouveau et placer la plaque sur une plaque chauffante pendant quelques minutes : des taches violettes apparaissent .

3ème partie : Synthèse de l'aspirine

Estérification par un anhydride : synthèse de l'aspirine

Expérience (réf doc d'accompagnement Term S ou Hachette coll Durupthy Term S anciens programmes)

- Dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant, introduire :
 - 7 mL d'anhydride éthanóique ($d=1,082$)
 - 5 g d'acide salicylique
 - 3 gouttes d'acide sulfurique concentré
 - le barreau aimanté
- Chauffer le mélange au bain marie à 60-70° C pendant 15 minutes tout en agitant.
- Le chauffage terminé, verser immédiatement par le sommet du réfrigérant 10 mL d'eau, puis quand l'ébullition est calmée, rajouter 50 mL d'eau. Refroidir dans la glace jusqu'à cristallisation complète de l'aspirine.
- Filtrer l'aspirine sur Büchner, laver à l'eau froide, essorer.
- Purification par recristallisation de l'aspirine obtenue (**ne sera pas fait en TP**):
 - remplacer les cristaux dans le ballon surmonté du réfrigérant, mouiller avec 2 à 3 mL d'éthanol à 95°
 - chauffer doucement au chauffe-ballon pour dissoudre les cristaux. Si la dissolution n'est pas totale, rajouter de l'éthanol par fractions de 0,5 mL pour arriver à une dissolution totale dans le minimum de solvant chaud.
 - ajouter 3 fois plus d'eau chaude que d'éthanol, refroidir dans la glace, filtrer sur

Büchner

- sécher entre 2 épaisseurs de papier filtre, finir le séchage à l'étuve et peser.

- Vérification de la pureté de l'aspirine obtenue :

- ajouter à quelques cristaux 0,5 mL de solution de chlorure ferrique, il ne doit pas y avoir de coloration. On fera le même test avec l'acide salicylique.

- **CCM** :

Eluant : 6 mL d'acétate de butyle + 4 mL de cyclohexane + 1 mL d'acide formique

Solvant : acétate de butyle

Produits à éluer : un peu d'acide salicylique dilué dans 1 mL de solvant

un peu d'aspirine synthétisée diluée dans 1 mL de solvant

un peu d'aspirine du commerce diluée dans 1 mL de solvant

Chromatographie : réaliser les dépôts et révéler par UV.

calculer les rapports frontaux et interpréter.

Questions

- Ecrire l'équation de la réaction.
- Quel avantage a-t-on à utiliser l'anhydride éthanóique plutôt que l'acide éthanóique ?
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- Pourquoi ajoute-t-on 10 mL d'eau dès la fin du chauffage ?
- Calculer le rendement de la réaction.