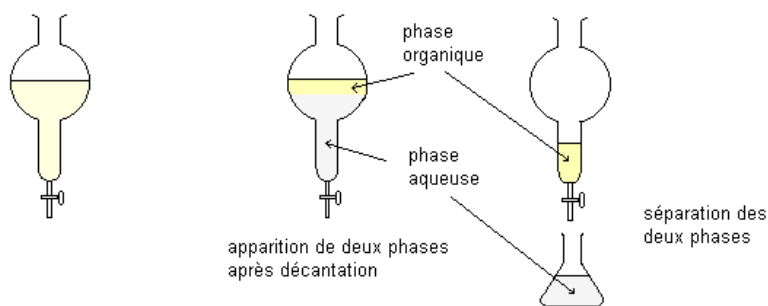
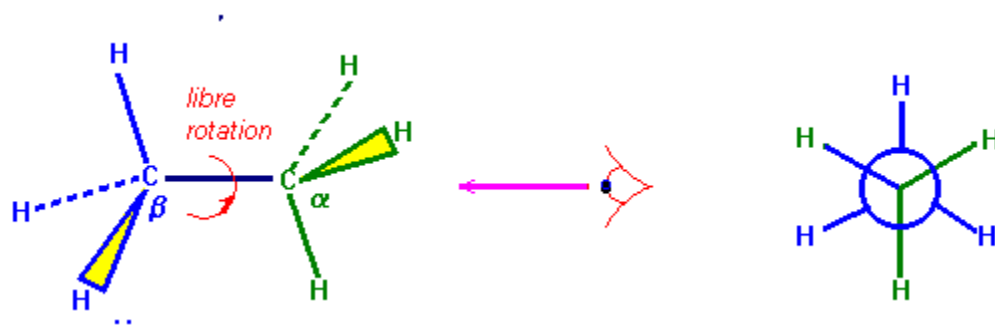


Recueil de Travaux pratiques de chimie organique



Préparé par

Dr. BOUTAOUS née CHEMOURI Hafida

&

Pr. BENYAROU née MERAD Meriem

PREFACE

Ce polycopié « *Travaux Pratiques de Chimie Organique* » s'adresse principalement aux élèves des classes préparatoires. Il a pour objectifs principaux :

1. Apprendre à utiliser les techniques fondamentales en synthèse organique pour réaliser une synthèse multi-étape en identifiant et en caractérisant les propriétés physico-chimiques des produits synthétisés,
2. Acquérir une initiation à la communication scientifique (exposé oral et rapport écrit) et apprendre à exploiter des résultats expérimentaux pour déterminer le mécanisme ou la réactivité des espèces chimiques.

Les thèmes traités dans ces travaux pratiques font appel à l'ensemble du savoir-faire classique du chimiste. Ces TPs peuvent donc être utilisés par les étudiants et les enseignants des classes préparatoires et des premiers cycles universitaires.

Enfin, toutes remarques provenant de la part des utilisateurs, collègues enseignants aussi bien qu'étudiants seront les bienvenues.

SOMMAIRE

Consignes de sécurité	4
Comment présenter votre compte rendu ?.....	10
Manipulation 1 : Caractérisation des groupements fonctionnels	
✓ Introduction.....	11
✓ Mode opératoire.....	11
✓ Questions.....	12
✓ Corrigé de la manipulation 1.....	13
Manipulation 2 : Séparation par extraction chimique d'un mélange de Composés de fonctions diverses	
✓ Introduction.....	15
✓ Mode opératoire.....	15
✓ Questions.....	16
✓ Corrigé de la manipulation 2.....	17
Manipulation 3 : Stéréochimie et Modèle Moléculaire	
✓ Introduction.....	19
✓ Protocole.....	20
✓ Corrigé de la manipulation 4.....	22
Manipulation 4 : Préparation du 2-chloro-2-méthylpropane ou chlorure de tertio-butyle	
✓ Introduction.....	27
✓ Mode opératoire.....	27
✓ Questions.....	27
✓ Corrigé de la manipulation 4.....	29
Manipulation 5 : Synthèse de l'aspirine	
✓ Introduction.....	31
✓ Mode opératoire.....	31
✓ Questions.....	32
✓ Corrigé de la manipulation 5.....	33
Manipulation 6 : Synthèse de l'acétate d'isoamyle: ester utilisé en parfumerie	
✓ Introduction.....	35
✓ Mode opératoire.....	35
✓ Questions.....	35
✓ Corrigé de la manipulation 6.....	36

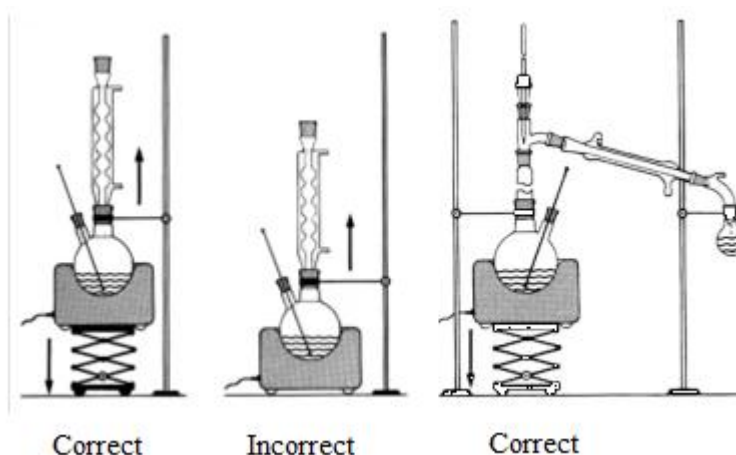
CONSIGNES DE SECURITE

Les travaux pratiques de chimie reposent sur des expériences qui peuvent occasionner des risques plus ou moins importants. C'est pourquoi il est absolument nécessaire de respecter des règles élémentaires de sécurité des personnes.

- Par mesure de sécurité, il est interdit de manger, de boire et de fumer dans le laboratoire. Il est obligatoire de se laver les mains le plus souvent possible et systématiquement avant de sortir pour manger, boire...
- Le port de la blouse 100% coton est obligatoire. La blouse doit être de longueur raisonnable et à manches longues.
- Aucun objet ne doit encombrer les paillasses.
- Les tabourets ou les chaises doivent être rangés sous les paillasses afin de ne pas encombrer les allées.
- Pour chaque manipulation présentant un risque, le port des lunettes de protection et de gants en latex est impératif. Les cheveux longs doivent être attachés derrière la tête.
- Toute manipulation de produits chimiques présentant un risque doit être réalisée sous une hotte ventilée, avec vitres protectrices.
- Le pipetage à la bouche est interdit. Utiliser les pro-pipettes.
- Il est interdit de regarder de près les récipients contenant des liquides en ébullition.
- Ne pas respirer le contenu d'un récipient pour l'identifier à son odeur. Reboucher tout flacon immédiatement après usage.
- Ne jamais prendre de produits solides avec les doigts, utiliser une spatule.
- Utiliser des verreries résistantes aux hautes températures (verrerie Pyrex) lorsqu'il faut chauffer.
- Éviter de faire subir des chocs thermiques à la verrerie (ne pas refroidir brutalement un récipient chaud).
- Il faut s'assurer que la verrerie est en bon état (pas de fêlure), propre et, si nécessaire, sèche.
 - Les paillasses doivent être nettoyées au cours de la séance et laissées parfaitement propres et sèches en fin de séance.

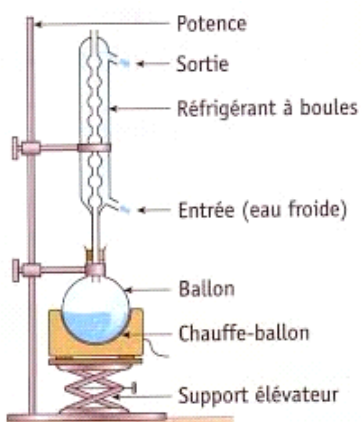
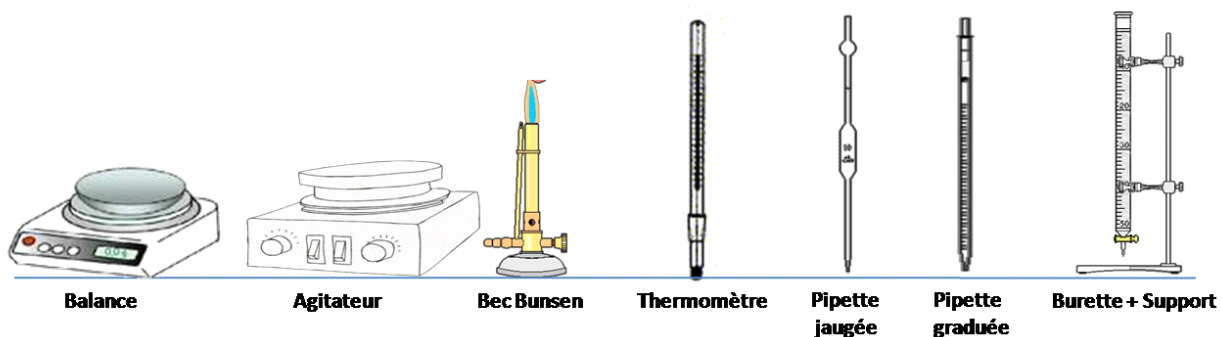
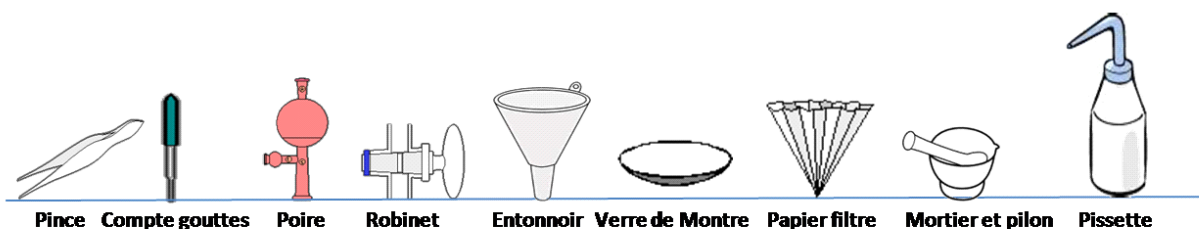
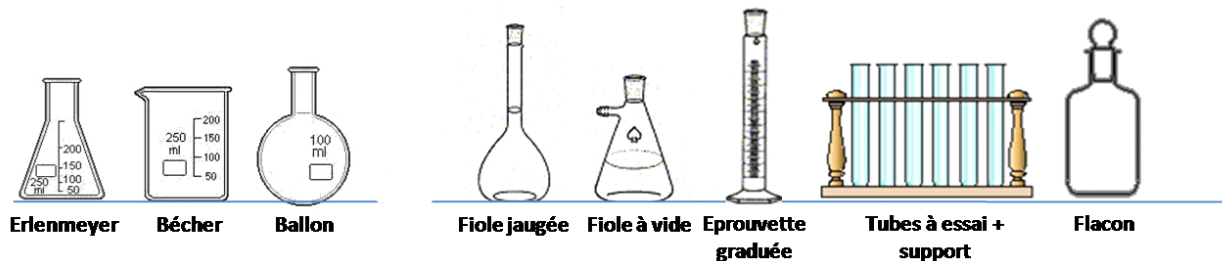
- Il est impératif de se laver soigneusement les mains après manipulation.
- Il est recommandé de ne jamais jeter les produits à risque dans les éviers du laboratoire : verser les solutions dans les flacons de récupération prévus à cet effet
- La plupart des solvants sont inflammables, en particulier l'éther diéthylique (Et_2O), le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et l'éthanol (EtOH). Les utiliser loin de toute flamme.
- Ne jamais ajouter de pierre ponce dans un solvant chaud et en présence d'une flamme : la pierre ponce provoquerait brutalement une ébullition avec projection et, finalement, l'incendie.
- Ne jamais chauffer de solvant inflammable à feu nu.
- Au moment de réaliser l'assemblage, il est important de disposer le matériel et les produits sur la table de travail de manière à travailler avec aisance.
- Les **pièces d'un montage (ballon, erlenmeyer, bécher, réacteur, réfrigérant, raccords, burette, électrodes ... etc lors d'une filtration, d'un dosage ou d'une synthèse chimique) doivent être fixées solidement à l'aide de pinces** et de supports verticaux, en veillant à ce que les joints rodés soient lubrifiés et que le robinet des ampoules de coulée ne présente pas de fuite. Utiliser éventuellement des clips pour maintenir assemblées 2 pièces en verre munies de rodage.

Pince supérieure non serrée

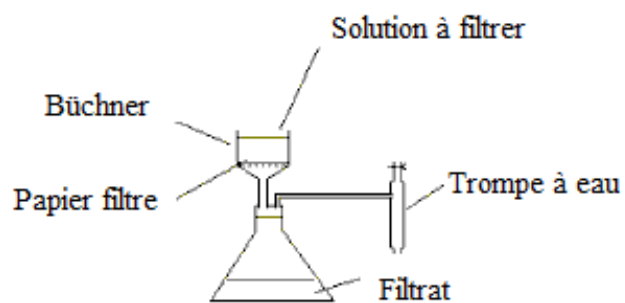


- Quand on fait circuler de l'eau, on doit vérifier que les tubes de caoutchouc sont insérés à fond dans les tubulures latérales du réfrigérant, pour éviter tout déversement d'eau accidentel ; de plus, le débit d'eau doit être modéré.
- Avant de faire bouillir un liquide, on dépose **quelques grains de pierre ponce** dans le récipient, mais cette introduction ne doit jamais être effectuée dans un liquide près de l'ébullition. Lors de la distillation de grandes quantités de liquides volatils, inflammables ou toxiques, il est recommandé d'opérer sous hotte aspirante. **Ne jamais distiller à sec.**
- Pour insérer une tige de verre ou un thermomètre dans un bouchon, on lubrifie d'abord avec de l'eau ou de la glycérine ; **en se protégeant les mains avec un linge ou des gants épais**, on tient la tige de verre à moins de 5 cm de l'extrémité à insérer, puis, avec une faible pression, on pousse la tige dans le trou du bouchon en appliquant un léger mouvement de rotation.
- En cas de brûlure :
 - *par la chaleur* (travail du verre) : en général, mettre de l'acide picrique (qui tanne la peau),
 - *par le feu* : selon les cas, mercurochrome, tulle gras, biogaze (à la chlorophylle) ou hôpital,
 - *par un composé chimique* : beaucoup de composés sont caustiques et lèsent les tissus d'autant plus facilement qu'ils sont pénétrants : dibrome, phénols, acide trichloroacétique. Parmi les substances utilisées ; les acides et les bases concentrés, l'anhydride acétique, sont également à redouter.
 - Les vapeurs de Br₂, HCl, SO₂, etc... brûlent les poumons (les manipuler exclusivement sous la hotte).
 - En cas d'accident à un œil, laver immédiatement à l'eau (des systèmes « lave-œil » sont prévus et placés en bout de paillasse). En général, consulter un oculiste, mais n'appliquer aucun produit par soi-même.
 - ***On part du principe que tout produit chimique est dangereux pour l'organisme, lire attentivement la fiche signalétique de chaque produit utilisé dans le laboratoire.***

VERRERIE ET MATERIEL UTILISES AU LABORATOIRE DE CHIMIE ET QUELQUES MONTAGES



Montage de réaction à reflux.



Montage de filtration.

LES PREMIERS SOINS AUX VICTIMES D'ACCIDENT

Danger	Règle de sécurité	Gestes de première urgence
Produit avalé	Interdit de pipeter à la bouche utiliser les propipettes et les tétines	Rincer la bouche Ne pas faire boire Ne pas faire vomir
Projection dans l'œil	Utiliser les lunettes de sécurité	Rincer l'œil maintenu ouvert sous un filet d'eau froide ou tiède, tête penchée, œil contaminé en dessous de l'œil sain
Brûlure thermique	Ni cheveux, ni vêtements flottants Pas de vêtements synthétiques – porter une blouse en COTON	Rincer immédiatement sous un filet d'eau froide, 15 minutes Garder les vêtements collés à la peau
Brûlure chimique	Porter une blouse Utiliser de petites quantités Utiliser les concentrations minimales nécessaires Etiqueter les contenants Utiliser des gants si nécessaire	Rincer immédiatement sous un filet d'eau froide enlever les vêtements contaminés sans toucher le visage
Coupure	Utiliser des torchons et lubrifier, pour enfiler un tube dans un bouchon jeter la verrerie fendue	Comprimer localement pour arrêter l'hémorragie faire asseoir et rassurer
Incendie	Paillasse rangée savoir utiliser l'extincteur, la serpillère mouillée et la couverture anti feu	Étouffer le feu sur une personne : allonger la personne par terre et la couvrir avec la couverture anti feu
Inhalation d'un gaz irritant ou toxique	Travailler sous la hotte produire les quantités minimales de gaz	Faire sortir et respirer de l'air frais

COMMENT PRESENTER VOTRE COMPTE RENDU ?

Les comptes rendus des travaux pratiques (TPs) sont individuels. Ils doivent être remis à la fin de chaque séance ; ce qui nécessite de la part de l'élève une préparation sérieuse de la manipulation.

Les comptes rendus doivent être présenté selon le modèle ci-dessous :

Titre :

But du TP : L'élève doit donner le but à atteindre au cours de la manipulation.

Réponses aux questions : A la fin de chaque TP, des questions sont posées. Des réponses claires et concises seront appréciées.

Conclusion : Comme tout travail, le TP, doit comporter une conclusion.

Les notes sanctionnant les TPs tiennent compte de :

- Préparation du TP (avant la séance), et sérieux dans le travail (pendant la séance).
- Rédaction des comptes rendus sur place à rendre en fin de séance.

Manipulation 1 : CARACTERISATION DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS

1) Introduction

On appelle groupement fonctionnel ou fonction chimique, l'atome ou le groupe d'atomes qui caractérise une famille de composés organiques et qui détermine l'ensemble de ses propriétés ainsi que sa réactivité chimique. Il est possible de mettre en évidence la présence d'une fonction par un test chimique. Ce test caractéristique d'une fonction utilise une réaction rapide, simple et si possible sélective. La plupart du temps, le test est positif s'il se passe visuellement quelque chose à savoir :

- L'apparition ou la disparition d'une couleur.
- La précipitation d'un composé.

2) Mode opératoire

- *Aldéhydes et cétones*

Test avec la 2,4-DNPH : Dans un tube à essai,

- placer 1 mL de ce réactif (2,4-DNPH) de couleur jaune.
- Ajouter quelques gouttes de composé organique à tester (exemples : éthanol, éthanal, acétone (propanone), acide éthanoïque...).
- Agiter vigoureusement et laissez reposer (Formation d'un précipité jaune-orangé.)

Test de Tollens : (*Attention ! Le test échouera s'il y a trop d'ammoniaque*). Dans un tube à essais, parfaitement propre et sec :

- verser 1 mL de réactif de Tollens, *fraîchement préparé*. Ajouter 4 gouttes du produit à tester.
- Agiter doucement. S'il n'y a pas de réaction, mettre le tube dans un bain marie (35 à 60°C) pendant 5 minutes. L'argent commence alors à se déposer sur les parois, formant un beau miroir d'argent si la substance testée contient un aldéhyde.

- *Alcools*

Test de Lucas : Ce test permet de distinguer rapidement un alcool primaire ou secondaire d'un alcool tertiaire. Prendre 3 tubes à essais secs et propres :

- Verser 2 mL de réactif de Lucas dans chaque tube. Ajouter 5 gouttes d'alcool : primaire (dans le premier tube), secondaire (dans le second) et tertiaire (dans le troisième).
- Boucher les 3 tubes et agiter énergiquement pendant 1 mn.

- Laisser reposer et noter le temps nécessaire à l'apparition d'un trouble. (Le réactif de Lucas transforme les alcools en dérivés chlorés insolubles qui se séparent en couche d'apparence huileuse (phase insoluble ou émulsion) $R-OH + Cl \longrightarrow R-Cl + OH^-$)

Test avec le réactif de Jones : Dans un tube sec verser 1 mL d'acétone et une goutte d'alcool. Ajouter une goutte du réactif de Jones. Noter les remarques.

- *Amines*

Test de Hinsberg : À quelques gouttes ou quelques grains d'amine à tester, ajouter une dizaine de gouttes de chlorure de benzène sulfonyle et 1 mL d'eau.

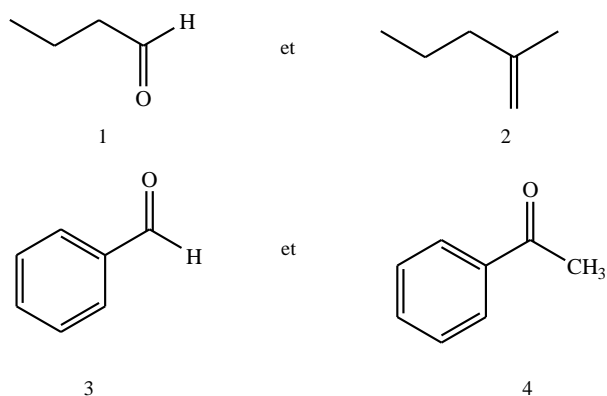
- Si un précipité soluble en milieu acide se forme (pour cela on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à 10 %), l'amine est probablement primaire.
- Si un précipité insoluble en milieu acide se forme (dans ce cas on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à 10 %), l'amine est probablement secondaire.
- Si rien ne se passe, l'amine est probablement tertiaire.

- *Alcènes*

Test au dibrome : À une solution de l'échantillon dans du dichlorométhane (ou chloroforme si nécessaire), additionner goutte à goutte une solution à 5 % de brome dans le tétrachlorure de carbone.

3) Questions

- Pour chaque test étudié, noter vos observations et interpréter les résultats trouvés ?
- Nommer un test qui permet de distinguer entre les 2 paires de composés suivants :



Corrigé : Manipulation 1

a) **Pour chaque test étudié, noter vos observations et interpréter les résultats trouvés ?**

- ***Aldéhydes et cétones***

- Formation d'un précipité jaune-orangé avec la 2,4-DNPH
- Formation d'un miroir d'argent avec le réactif de Tollens.

Interprétation : les cétones et les aldéhydes réagissent avec la 2,4-DNPH pour former des hydrazones, solides jaunes, oranges ou rouges. Les composés cristallisés formés peuvent éventuellement être récupérés par filtration sous vide ; leurs températures de fusion (déterminées avec banc Köfler par exemple) peuvent permettre, à l'aide de tables, d'identifier complètement les composés testés.

- ***Alcools***

Le réactif de Lucas transforme les alcools en dérivés chlorés insolubles qui se séparent en couche d'apparence huileuse (phase insoluble ou émulsion) $R-OH + Cl \longrightarrow R-Cl + OH^-$

Il se forme en moins de deux minutes avec les tertiaires et de cinq à dix minutes avec les secondaires un trouble qui augmente progressivement pour se concentrer en couche huileuse insoluble qui peut prendre plus d'une heure à se former selon l'alcool. Les primaires ne réagissent pas et la solution reste limpide.

Interprétation : lors de ce test, la fonction hydroxyle est substituée par un halogène. La réaction est d'autant plus facile que le degré de substitution du carbone portant l'hydroxyle est élevé, soit plus facile avec un carbone tertiaire, que secondaire. Elle ne se produit pas avec un carbone primaire.

- ***Amine***

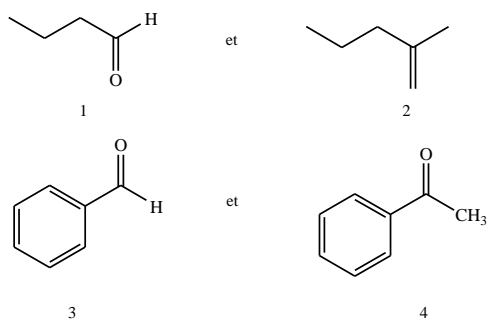
Interprétation : Le test se fait en deux temps. Tout d'abord, l'amine est soumise au chlorure de benzène sulfonyle. Seules les amines primaire et secondaire réagissent pour former des sulfamides. La solubilité, en milieu basique, des sulfamides formés permet ensuite de connaître la classe (primaire ou secondaire) de l'amine.

- **Alcènes.**

L'alcène décolore une solution de dibrome dans le tétrachlorure de carbone. Si les premières gouttes de solution de dibrome sont décolorées au contact de la solution à analyser, alors le composé est insaturé.

Interprétation : le dibrome s'additionne sur la double liaison de l'alcène pour former un dérivé dibromé.

b) Nommer un test qui permet de distinguer entre les 2 paires de composés suivants :



Les composés 1 et 2 :

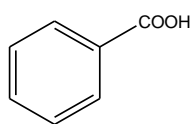
Le composé 1 donne un test positif avec la 2,4-DNPH par contre le composé 2 donne un test positif avec la solution de dibrome dans le tétrachlorure de carbone.

Les composés 3 et 4 (aldéhydes et cétones) donnent un test positif avec la 2,4-DNPH. Pour distinguer entre les aldéhydes et les cétones, on utilise le réactif de Tollens qui donne un test positif avec les aldéhydes.

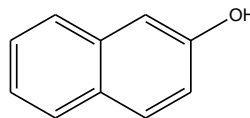
Manipulation 2 : SEPARATION PAR EXTRACTION CHIMIQUE D'UN MELANGE DE COMPOSES DE FONCTIONS DIVERSES

1) Introduction

Les réactions en chimie organique conduisent généralement à des mélanges qu'on doit séparer. L'une des méthodes de séparation consiste à effectuer une extraction. Un mélange de deux composés peut être séparé grâce à un liquide extracteur (solvant d'extraction) dans lequel l'un des deux composés est très soluble et l'autre est insoluble. Cette séparation est basée sur les différences de propriétés chimiques des composés. Il s'agit du mélange d'un acide carboxylique et d'un phénol en solution dans l'acétate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$).

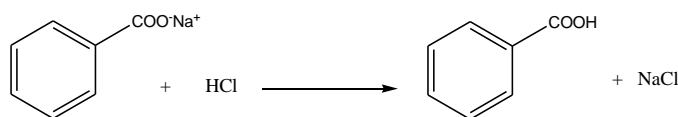
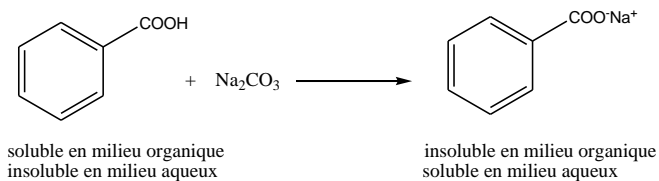


acide benzoïque
 $\text{pK}_a = 4.1$



β -naphtol
 $\text{pK}_a = 8$

La séparation de l'acide et du phénol est basée sur leur différence d'acidité. Le β -naphtol possède **un hydrogène faiblement acide qui ne peut être arracher qu'avec des bases fortes**, tandis que les acides carboxyliques, relativement fort, perdent un proton avec une solution de carbonate de sodium (base faible).



2) Mode opératoire

L'acétate d'éthyle, très bon solvant organique, dissout à froid le β -naphtol et l'acide benzoïque qui sont insolubles dans l'eau. Le benzoate de sodium (base conjuguée de l'acide benzoïque) est soluble dans l'eau et insoluble dans l'acétate d'éthyle. La séparation de l'acide benzoïque du β -naphtol, à partir d'une solution contenant ces deux composés se fait selon deux étapes :

1°/ Séparation de l'acide benzoïque

- Verser la solution contenant les produits à séparer dans une ampoule à décanter et ajouter 15 mL d'une solution de Na_2CO_3 à 10 %.
- Agiter plusieurs fois, diriger le robinet vers une paroi (attention aux projections sur les voisins ou sur les documents) et ouvrir doucement le robinet pour dégazer, ceci afin d'éviter les suppressions produites par la libération de CO_2 , formé lors de la réaction de neutralisation.
- Laisser reposer et après décantation, recueillir la phase aqueuse dans un bécher de 250 mL.
- Traiter 4 fois la phase organique avec la solution de Na_2CO_3 à 10 %. La 4^{ème} fraction est recueillie séparément et en additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré (HCl),
- vérifier qu'il ne précipite plus d'acide benzoïque. Rassembler les 3 premières fractions, puis ajouter, goutte à goutte, l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à $\text{pH} = 1$.
- Filtre l'acide benzoïque qui a précipité, laver et essorer sur un entonnoir fritté.
- Sécher le solide obtenu et le peser. En déduire la masse d'acide benzoïque contenu dans la solution initiale.

2°/ Séparation β -naphtol

La séparation du β -naphtol peut être opérée à l'évaporateur rotatif, de la façon suivante :

- Couler la phase organique précédente (récupérée dans la 1^{ère} partie) dans une ampoule à décanter sur 15 mL d'eau
- agiter puis séparer la couche organique qu'on sèche sur du sulfate de magnésium (MgSO_4) anhydre.
- à la fin on filtre et on évapore l'acétate d'éthyle à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le β -naphtol est récupéré à l'aide d'une spatule puis peser.

3) Questions

- Donner le but et le principe de cette manipulation.
- Ecrire la réaction générale entre un acide organique et le carbonate de sodium.
- Quelles sont les précautions à prendre lors de la manipulation d'une ampoule à décanter ?
- Quelle est la quantité maximale d'acide benzoïque.
- Calculer les rendements d'extraction.

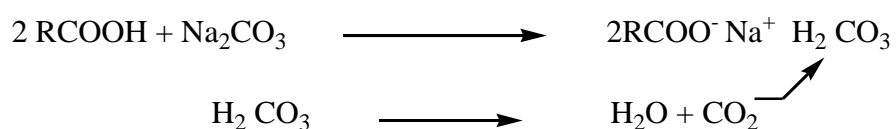
Corrigé : Manipulation 2

a) Donner le but et le principe de cette manipulation.

- **But** : La séparation d'un mélange contenant de l'acide benzoïque et du β -naphthol.

- **Principe** : Cette séparation est basée sur les différences de propriétés chimiques des composés. Il s'agit du mélange d'un acide carboxylique et d'un phénol en solution dans l'acétate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$). La séparation de l'acide et du phénol est basée sur leur différence d'acidité. Les phénols sont des acides très faibles qui ne perdent un proton qu'avec des bases fortes, tandis que les acides carboxyliques, perdent un proton avec une solution de carbonate de sodium (base faible).

b) Ecrire la réaction générale entre un acide organique et le carbonate de sodium.



c) Quelles sont les précautions à prendre lors de la manipulation d'une ampoule à décanter ?

- Faire attention au bouchon qui peut être expulsé brusquement du fait de la surpression provoquée par les vapeurs.

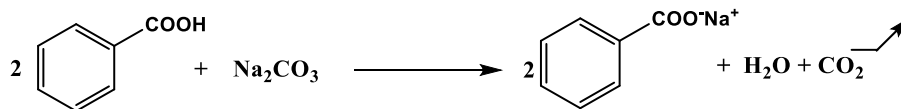
- Il est recommandé d'agiter lentement l'ampoule pour l'extraction puis dégazer en ouvrant le robinet.

d) Quelle est la quantité maximale d'acide benzoïque.

Une solution de Na_2CO_3 à 10 % :

$$\begin{array}{ccc} 10 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3 & \longrightarrow & 100 \text{ mL de solution} \\ m & \longrightarrow & 15 \text{ mL} \end{array}$$

$$m = (15 \times 10) / 100 = 1.5 \text{ g}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} 2 M_{\text{acide}} + 1 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \\ m_{\text{acide}} \longleftarrow 1.5 \text{ g} \end{array} \right\} \longrightarrow m_{\text{acide}} = (1.5 \times 2 \times 122) / 106 = 3.45 \text{ g}$$

e) Calculer les rendements d'extraction.

Les masses récupérées de l'acide et du β -naphthol sont :

$$m_{\text{acide}} = \dots\dots\dots \text{ g et } m_{\beta\text{-naphthol}} = \dots\dots\dots \text{ g.}$$

$$R_{\text{acide}} = (\text{masse récupérée de l'acide} / \text{masse initiale de l'acide}) \times 100$$

$$R_{\beta\text{-naphthol}} = (\text{masse récupérée du } \beta\text{-naphthol} / \text{masse initiale du } \beta\text{-naphthol}) \times 100.$$

NB : Les masses initiales ($m^{\circ}_{\text{acide}} = 0.5 \text{ g}$ et $m^{\circ}_{\beta\text{-naphthol}} = 0.5 \text{ g}$) sont calculées à partir d'une solution mère préparée en dissolvant 20 g d'acide et 20 g de β -naphthol dans 400 mL d'acétate d'éthyle. Lors de l'extraction, un volume de 10 mL de la solution mère est utilisé.

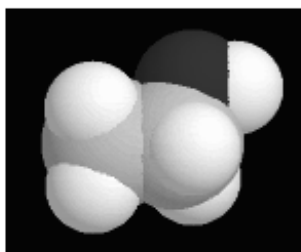
Manipulation 3 : STÉRÉOCHIMIE ET MODELE MOLÉCULAIRE

1) Introduction

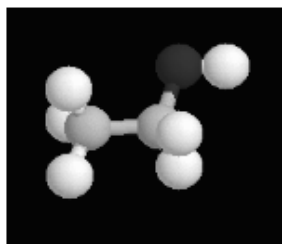
L'étude de la géométrie des molécules peut être facilitée par l'emploi des modèles moléculaires, ces derniers permettent de représenter les molécules à trois dimensions et ainsi on pourra les observer et les étudier.

Les modèles moléculaires sont des maquettes qui permettent de visualiser la structure des molécules réelles. Ils sont évidemment construits de façon à rendre compte le mieux possible des caractéristiques des molécules réelles mais ils ont aussi leurs limites (par exemple, les modèles dont nous disposons ne rendent pas compte de l'impossibilité de la rotation autour d'une double liaison. Il y a 2 types de constructions possibles :

- En modèle compact, le plus proche de la taille respective des atomes en comparaison des longueurs de liaison.



- En modèle éclaté : les atomes sont encore vus comme des sphères non interpénétrables, mais les longueurs de liaison ne sont pas à l'échelle des atomes. Ce modèle est toutefois beaucoup plus pratique pour visualiser la géométrie des molécules ou les déformations par rotation.



2) Protocole

Présentation des modèles moléculaires

- Dans la boîte des modèles moléculaires, identifier les différents atomes (C, O, N, H) qui sont de couleurs différentes.
- Dans la boîte des modèles moléculaires, identifier les différents types de carbones : sp , sp^2 , sp^3 .

Stéréoisomérisation

Lorsqu'on considère une molécule dans l'espace à trois dimensions, de nouveaux cas d'isomérisation peuvent apparaître. On parle alors d'isomérisation spatiale ou de stéréoisomérisation. Deux stéréoisomères ont la même formule semi-développée plane, mais des formules différentes dans l'espace à trois dimensions. On étudiera :

- **Isomérisation de conformation :**

La conformation est une forme de stéréoisomérisation décrivant le fait qu'une même molécule existe sous la forme de plusieurs conformères (ou isomères de conformation) à la suite de la rotation des atomes autour de liaisons chimiques simples..

On rappelle que les stéréo-isomères de conformation sont obtenus par libre rotation autour d'une liaison simple C-C.

A l'aide des modèles moléculaires, construire les molécules suivantes et observer les différentes conformations.

- Butane ;
- 2-chlorobutane.

A l'aide des modèles moléculaires construire les molécules suivantes et observer les différentes conformations chaise et bateau, ainsi que les liaisons axiales et équatoriales.

- Cyclohexane ;
- 1,3-diméthylcyclohexane (indiquer les différentes conformations (a, a), (a, e), (e, a), (e, e)).

A l'aide des modèles moléculaires construire la molécule de benzène. Comparer l'avec la molécule du cyclohexane.

- **Isomérisation de configuration**

Les configurations d'une molécule correspondent aux différents agencements spatiaux de ses atomes nécessitant une rupture de liaison. On distinguera :

Isomérisation géométrique (Cis/Trans ou Z/E)

La présence d'une double liaison $C=C$ empêche la rotation des deux carbones l'un par rapport à l'autre. Par conséquent si chacun de ces 2 carbones porte 2 atomes ou groupes d'atomes différents, il peut exister deux configurations distinctes appelées diastéréoisomères géométriques.

Lorsque les 2 atomes ou groupe d'atomes prioritaires sont du même côté de la double liaison on a une configuration "Z", s'ils sont de part et d'autre on a une configuration "E".

Pour les composés cycliques, si 2 substituants se trouvent du même côté d'un plan défini par le cycle on les appelle " Cis ", s'ils se trouvent de part et d'autre, on les appelle " Trans "

Construire la molécule de 2-butène et indiquer ces diastéréoisomères géométriques. Comment peut-on passer de l'une à l'autre ?

Isomérisation optique (*R/S* et érythro/thréo)

Si deux stéréoisomères de configuration sont images l'un de l'autre dans un miroir plan ce sont des énantiomères ou isomère optique. Dans le cas contraire, on parle de diastéréoisomères. Certaines molécules possèdent des **carbones asymétriques**, mais sont toutefois superposables à leur image dans un miroir.

- 2,3-dihydroxy butanal ;
- 2,3-dihydroxybutane

Corrigé : Manipulation 3

I- Présentation des modèles moléculaires

Dans la boîte moléculaire les atomes sont représentés comme suit :

Élément chimique	H	O	N	Cl	C	S
Couleur	Blanc	Rouge	Bleu	Vert	Noir	Jaune

Les différents types de carbone sont :

- Carbone d'hybridation sp :

Exemple : Acide cyanhydrique (HCN)



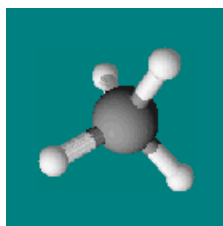
- Carbone d'hybridation sp^2 :

Exemple : Ethylène (C_2H_4)



- Carbone d'hybridation sp^3 :

Exemple : Méthane (CH_4)



II- Isomérisie de conformation

On rappelle que les stéréoisomères de conformation sont obtenus par libre rotation autour d'une liaison simple σ .

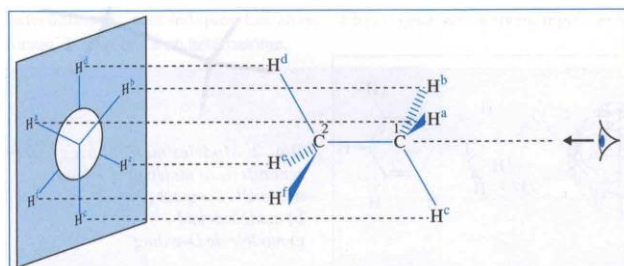
1) Les représentations des conformations des molécules en utilisant les modèles moléculaires :

Pour étudier les différentes conformations d'une molécule et envisager plus facilement les interactions entre doublets d'électrons et/ou groupes d'atomes, on peut utiliser la représentation en projection de Newman. Dans cette représentation, on observe la molécule suivant l'axe d'une liaison entre deux atomes (le plus souvent deux atomes de carbone) et on représente la disposition des différents

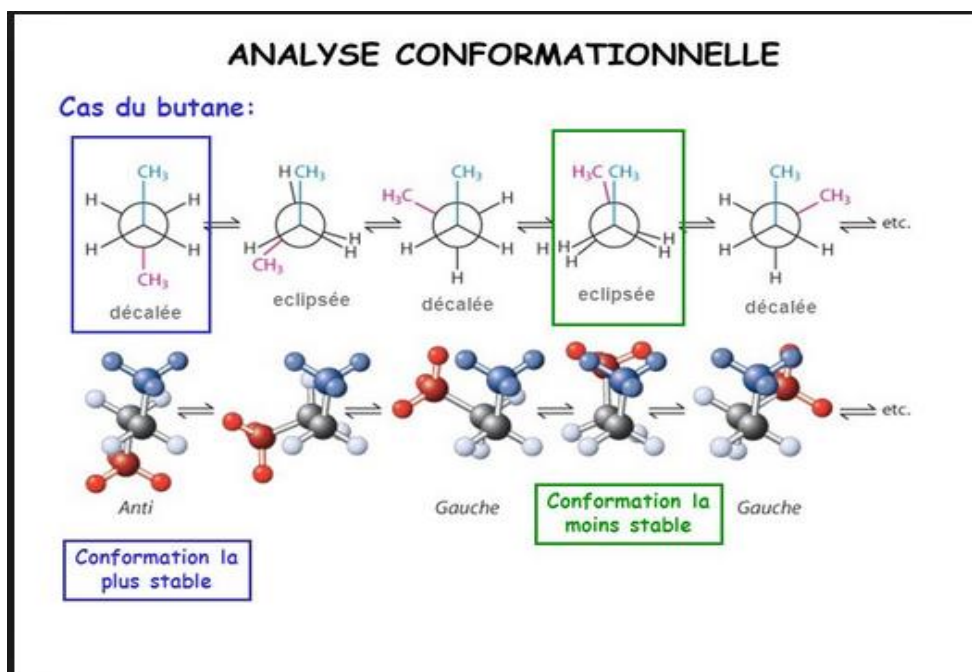
substituants, obtenue par projection dans un plan perpendiculaire à l'axe de liaison étudiée. L'atome de devant est représenté par un point, et celui de derrière par un cercle.

- Le butane :

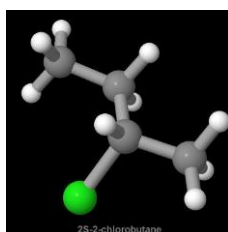
La représentation en projection de Newman du butane est :

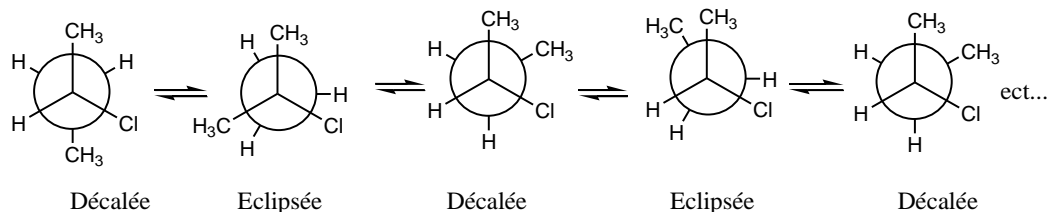


Quelques conformations du butane :



- 2-chlorobutane.

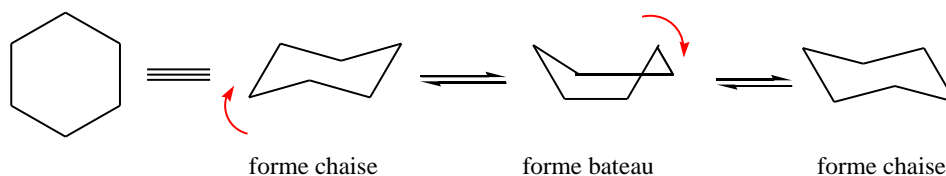




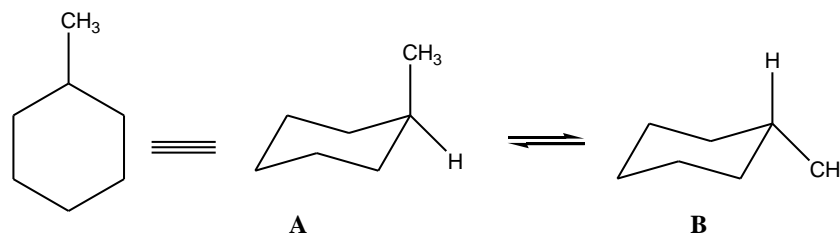
2) La représentation des différentes conformations chaise et bateau, ainsi que les liaisons axiales et équatoriales des molécules suivantes :

- Cyclohexane C_6H_{12}

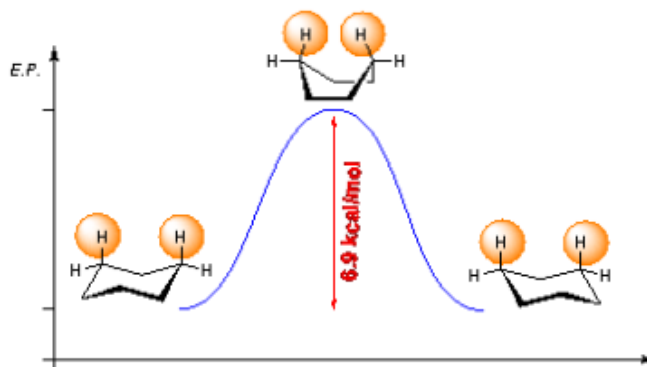
Les composés cycliques à 6 chaînons sont les plus intéressants. On étudiera donc ici les dérivés du cyclohexane. Pour représenter le cyclohexane, il existe trois possibilités : deux formes chaise et une forme bateau. Les flèches rouges représentent la partie qu'il faut tordre pour passer d'une forme à une autre.



On remarque que l'on peut passer facilement d'une forme chaise à l'autre en passant par un intermédiaire forme bateau. On parle alors de forme chaise et de chaise inverse. Les formes chaise sont nettement plus stables que les formes bateau (6.9 kcal/mol de différence de stabilité).



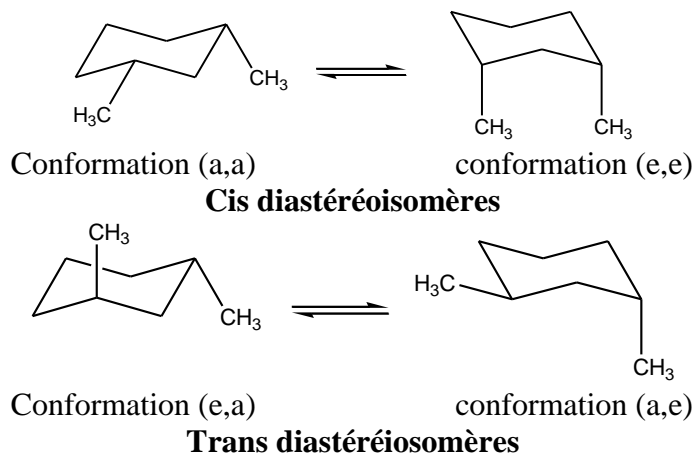
Le diagramme d'énergie entre les différentes conformations (chaise, bateau, chaise inverse) est représenté ci-dessous :



Tous les substituants en position axiale (a) se retrouvent en position équatoriale (e) lorsqu'on passe à la chaise inverse (et réciproquement).



- Les différentes conformations (a, a), (a, e), (e, a), (e, e) du 1,3-diméthylcyclohexane.

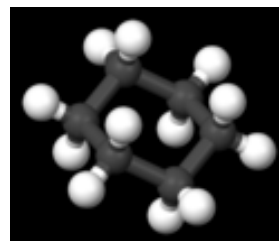


On note que, généralement, le diastéréoisomère cis est plus stable que le diastéréoisomère trans.

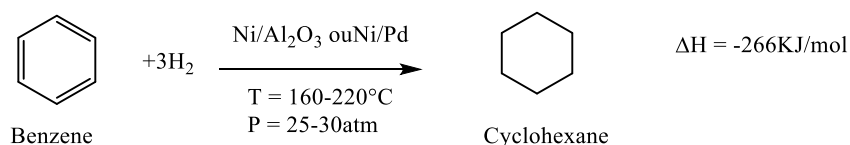
- Le benzène et le cyclohexane :



Benzène (C₆H₆)



Cyclohexane (C₆H₁₂)



III- Isomérisme géométrique (Cis/Trans ou Z/E) :

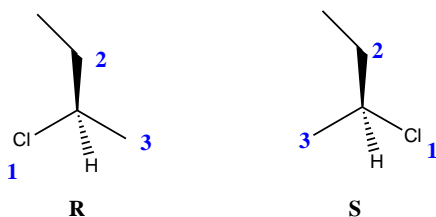
- 2-butène

Il existe deux diastéréoisomères du 2-butène ((Z)-but-2-ène et le (E)-but-2-ène) comme le montre le tableau ci-dessous :

nom IUPAC	nom courant	structure	représentation topologique	modèle 3D
Z-but-2-ène	Z-β-butylène			
E-but-2-ène	E-β-butylène			

Pour passer de la configuration (Z) à la configuration (E), il faudrait rompre certaines liaisons puis en reformer d'autres. Cela n'est pas possible à la température ordinaire. Cela revient à dire que le passage de la configuration (Z) à la configuration (E) n'est pas possible par rotation autour de la double liaison C = C de la partie droite de la molécule par rapport à la partie gauche. Les deux produits sont donc séparables et possèdent des propriétés différentes. Par exemple, la température d'ébullition du (Z)-but-2-ène est de 3.7 °C alors que celle de l'isomère (E)-but-2-ène est de 0.9 °C.

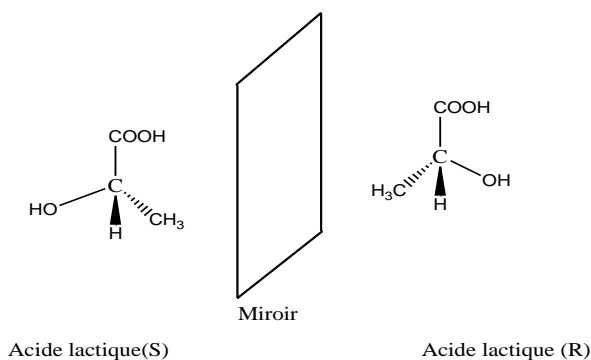
- 2-chlorobutane (*R*) et (*S*)



2-chlorobutane (*R*)

2-chlorobutane (*S*)

- Acide 2-hydroxy propanoïque (acide lactique)



Manipulation 4 : PRÉPARATION DU 2-CHLORO-2-MÉTHYLPROPANE OU CHLORURE DE TERTIOBUTYLE

1) Introduction

Les chlorures d'alkyle constituent une importante famille de composés en chimie organique. Plus de 80 % de la production mondiale du dichlore est consacrée à la synthèse des composés organiques chlorés, Près de 85% des produits pharmaceutiques contiennent des composés chlorés ou les utilisent dans leurs procédés de production. Il s'agit, entre autres, des médicaments pour le traitement du sida, des allergies, du rhumatisme, du cancer, de la dépression, du diabète, des affections cardiaques, de l'hypertension, des infections, des maladies pulmonaires et de la malaria. Les composés chlorés sont également indispensables dans la synthèse de la vitamine C. Un quart des produits pharmaceutiques récemment brevetés contiennent des dérivés chlorés.

Les halogénoalcanes (R-X) sont des réactifs très utilisés en chimie organique car X peut être remplacé par de nombreux groupements fonctionnels, au cours des réactions de substitution nucléophile, ce qui donne accès à de nombreuses nouvelles molécules. Certains halogénoalcanes sont d'excellents solvants (bien que cancérigènes) : chloroforme (CHCl_3), dichlorométhane (CH_2Cl_2)... Certains sont utilisés sous forme de polymères : matières plastiques telles que le PVC (polyvinyl chloride). En médecine, ils sont utilisés comme anesthésiques, le précurseur de cette famille étant le chloroforme, très utilisé autrefois. Les dérivés halogénés sont également utilisés comme insecticides (DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane ou 2,2-(4-chlorophényl) -1,1,1-trichloroéthane) ou pesticides (bromo méthane), car ils possèdent une toxicité certaine : propriété recherchée dans ce domaine. La préparation du 2-chloro-2 méthylpropane se fait à partir de l'alcool tertiaire correspondant en présence de l'acide chlorhydrique concentré par substitution nucléophile.

2) Mode opératoire

Dans un tricol de 500 mL, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant ascendant où à sa sortie il existe un dispositif pour piéger les gaz dégagés :

- Introduire 25 mL de 2-méthylpropan-2-ol, 8 g de chlorure de calcium anhydre et 60 mL d'acide chlorhydrique concentré à l'aide de l'ampoule de coulée.
- Agiter le mélange pendant 20 minutes.

- Transvaser le mélange dans une ampoule à décanter.
- Laisser le mélange reposer quelques minutes jusqu'à séparation des couches.

Dans un bécher de 250 mL :

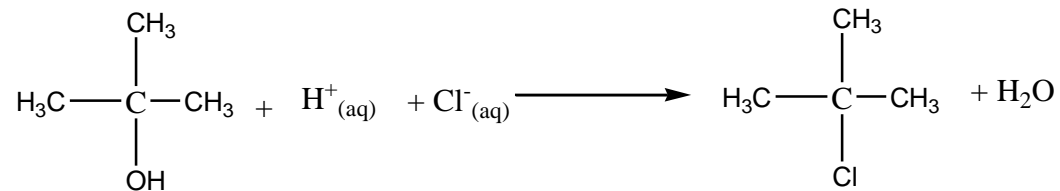
- Prélever la phase aqueuse inférieure et ajouter du chlorure de sodium en grains, pour obtenir une solution saturée en NaCl.
- Verser cette solution saturée dans l'ampoule à décanter et récupérer la phase organique supérieure, puis l'ajouter à celle de départ.
- Laver rapidement la phase organique avec environ 20 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) 5% puis avec environ 20 mL d'eau jusqu'à neutralité.
- Recueillir la phase organique et la sécher avec environ 3 g de sulfate de magnésium anhydre Peser le produit brut obtenu. Monter un appareil à distiller.
- Rectifier l'halogénure d'alkyle avec un chauffage assez réduit et recueillir la fraction bouillant entre 49 °C et 51 °C dans un ballon récepteur refroidi par un bain d'eau glacée.
- Peser le produit pur obtenu.

3) Questions

- Ecrite l'équation de la réaction d'halogénéation.
- Calculer la masse de produit théoriquement attendu.
- Quel est le rôle du chlorure de calcium anhydre ?
- Préciser le rôle d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Comment reconnaître la phase organique de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ?
- Calculer le rendement de la synthèse du chlorure de tertio-butyle.

Corrigé : Manipulation 4

a) Ecrire l'équation de la réaction d'halogénéation



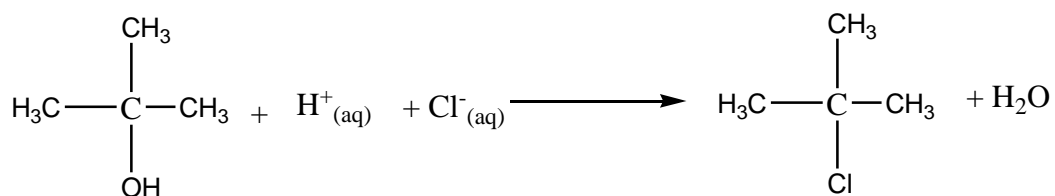
b) Calculer la masse de produit théoriquement attendu.

On a $d_{2\text{-methylpropane-2-ol}} = 0.773$; Masse molaire (M) = 74.12

$$d = \rho / \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{et} \quad \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad \text{donc} \quad d = \rho$$

$$\text{et on a } \rho = m/v \quad \text{donc} \quad d = \rho = m/v \quad m = d \times v$$

$$m = 0.773 \times 25 = 19.325\text{g}$$



$$\begin{array}{ccc} \text{une mole d'alcool (74.12)} & \longrightarrow & \text{une mole de chlorure(92.5)} \\ 19.325 & & X = m_{\text{th}} \\ \text{donc la masse théorique}(m_{\text{th}}) = (19.325 \times 92.5) / 74.12 = 24.11\text{g} \end{array}$$

c) Quel est le rôle du chlorure de calcium anhydre ?

La capacité du chlorure de calcium anhydre à fixer l'eau est élevée ; mis en excès il absorbe l'eau complètement mais avec une vitesse lente. Au cours de cette synthèse, la réaction est favorisée par la présence d'acide chlorhydrique concentré en excès et de chlorure de calcium anhydre qui, en fixant l'eau par formation d'un hydrate $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, empêche la réaction d'hydrolyse inverse de se faire.

d) Préciser le rôle d'hydrogénocarbonate de sodium.

Le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium est d'éliminer le reste d'acide chlorhydrique concentré encore présent dans la phase organique par une réaction acido-basique d'équation :



e) Comment reconnaître la phase organique de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ?

La phase organique est reconnue dans l'ampoule à décanter en comparant les densités de l'acide chlorhydrique et du produit attendu, celui-ci est moins dense et constitue donc la phase supérieure, faire un bilan des espèces chimiques présentes dans la phase organique qui contient le 2-chloro-2-méthyl propane peu soluble dans l'eau, des traces de 2-méthyl propan-2-ol n'ayant pas réagi et des traces d'acide chlorhydrique concentré.

f) Calculer le rendement de la synthèse du chlorure de tertiobutyle

Le rendement de cette réaction est le rapport entre la masse expérimentale et la masse théorique.

$$R_d = m_{\text{expérimentale}} / m_{\text{théorique}} \times 100 \text{ donc } R_d = \dots / 24.11 \times 100 = \dots \%$$

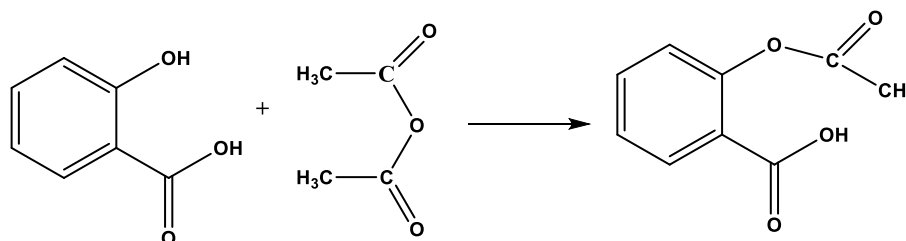
Manipulation 5 : SYNTHÈSE DE L'ASPIRINE

1) Introduction

L'aspirine est l'un des médicaments les plus connus, les plus courants et les plus populaires. A l'échelle mondiale, cela représente plus de 35 000 tonnes ou 100 milliards de comprimés consommés par an ! Pourtant, on dit souvent que si elle était découverte de nos jours, elle n'obtiendrait pas l'autorisation de mise sur le marché nécessaire à un médicament pour être commercialisé, eu égard à ses effets secondaires. L'aspirine vient du nom commercial qui désignait le premier médicament dont le principe actif était l'acide acétylsalicylique (Aspirin, médicament mis sur le marché en 1899). Le nom chimique de cette molécule est l'acide 2-(acétyloxy)benzoïque

L'acide acétylsalicylique, plus connu sous le nom d'aspirine, marque créée en 1899 par la société allemande Bayer. C'est un dérivé de l'acide salicylique. Le terme salicylique vient du nom latin du saule, dont on utilisait l'écorce pour ses propriétés curatives. Il est la substance active de nombreux médicaments aux propriétés analgésique, antipyrétique et anti-inflammatoire. Il est aussi utilisé comme antiagrégant plaquettaire. C'est un anti-inflammatoire non stéroïdien.

Il est préparé industriellement par une réaction entre l'anhydride acétique et l'acide salicylique.



2) Mode opératoire

A- Synthèse

Introduire 5 g d'acide salicylique dans un erlenmeyer de 125 mL bien sec. Ajouter 7 mL d'anhydride et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Surmonter l'erlenmeyer d'un réfrigérant à air. Placer le tout dans un bain-marie thermorégulé à 60 °C, pendant 20 à 30, en maintenant une agitation douce. Ajouter lentement, en agitant vigoureusement, 20 mL d'eau glacée. Continuer l'agitation 10 minutes tout en refroidissant dans un bain d'eau glacé. Filtrer sur Büchner et laver à l'eau froide jusqu'à élimination totale de l'acide acétique des eaux de lavage.

B- Purification

Recristalliser l'aspirine dans un mélange éthanol-eau. Pour cela, dissoudre les cristaux obtenus dans 6 mL d'éthanol chaud, puis ajouté de l'eau chaude progressivement jusqu'à ce que la solution devienne trouble. Réchauffer jusqu'à dissolution totale. Refroidir dans un bain de glace pilée. Filtrer sur Büchner, laver avec de l'eau glacée. Mettre les cristaux dans une capsule préalablement pesée et placer le tout dans une étuve à 80 °C pendant 10 minutes. Lorsque les cristaux sont parfaitement secs, déterminer la masse d'aspirine synthétisée.

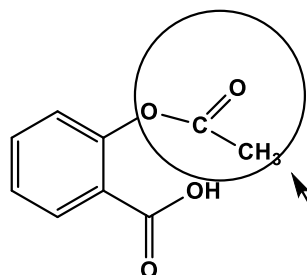
3) Questions

- Quel type de réaction peut-on utiliser pour produire de l'acide acétylsalicylique à partir de l'acide salicylique ? Écrire l'équation de la réaction.
- Quels sont les 2 inconvénients de cette réaction ? Quelles sont les méthodes pour essayer de limiter ces inconvénients ?
- Déterminer les quantités de matière de chacun des réactifs mis en jeu ?
- Exprimer le rendement de la réaction et calculer sa valeur.

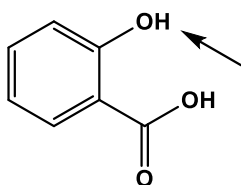
- M.G. BOUSSER, *L'aspirine, pour ou contre ?*. Paris : Le Pommier, Les Petites Pommes du Savoir, 2006. page: 63 . ISBN 2-7465-0279-8.
- R .Barbe, J-F Le Maréchal, *La chimie expérimentale tome 2 : Chimie organique et minérale* , , Edition DUNOD, p 149
- M.W. Goldblatt. Properties of human seminal plasma. *Journal of Physiology*. 1935. **84** (2): 208–18

Corrigé : Manipulation 5

- a) Quel type de réaction peut-on utiliser pour produire de l'acide acétylsalicylique à partir de l'acide salicylique ? Écrire l'équation de la réaction.



On repère dans la molécule d'acide acétylsalicylique une fonction ester (groupement ester)



Cette fonction a été créée par l'acide salicylique qui apporte la fonction alcool

Manifestement c'est une réaction d'esterification qui a eu lieu

- b) Quels sont les 2 inconvénients de cette réaction ? Quelles sont les méthodes pour essayer de limiter ces inconvénients ?

Les deux inconvénients : réaction lente et rendement faible

Pour l'accélérer, on peut très bien chauffer car la température est un facteur cinétique. Pour améliorer le rendement on peut très bien éliminer l'eau qui se forme au cours de la réaction

- c) Déterminer les quantités de matière de chacun des réactifs mis en jeu ?

Quantité de matière d'acide salicylique :

$$n_{\text{sal}} = \frac{m_{\text{(sal)}}}{M_{\text{(sal)}}} = \frac{5.0}{138} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Quantité de matière d'anhydride acétique :

$$n_{\text{anh}} = \frac{m_{\text{(anh)}}}{M_{\text{(anh)}}} = \frac{\rho \times v}{M_{\text{(anh)}}} = \frac{\rho_{\text{eau}} \times d \times v}{M_{\text{(anh)}}}$$

$$n_{\text{anh}} = \frac{1.0 \times 1.08 \times 7.0}{102} = 7.4 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

D'après le bilan de quantité de matière de la réaction, l'acide salicylique est le réactif limitant de la réaction.

On peut calculer l'avancement maximal de la réaction : $x_{\text{max}} \approx 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$

d) Exprimer le rendement de la réaction et calculer sa valeur.

Masse théorique d'aspirine que l'on peut obtenir :

$$m \text{ (asp théorique)} = n \text{ (asp)} \cdot M \text{ (asp)}$$

$$m \text{ (asp théorique)} = 3.6 \times 10^{-2} \times 180$$

$$m \text{ (asp théorique)} = 6.5 \text{ g}$$

$$m \text{ (asp expérimentale)} = \dots \text{ g}$$

$$R_{\text{asp}} = (\text{masse expérimentale}/\text{masse théorique}) \times 100$$

Manipulation 6 : SYNTHÈSE DE L'ACÉTATE D'ISOAMYLE : ESTER UTILISÉ EN PARFUMERIE

1) Introduction

L'acétate d'isoamyle ou éthanoate de 3-méthylbutyle est présent dans les huiles essentielles d'eucalyptus, de jasmin et de bergamote. Il possède une odeur caractéristique de banane. Il est utilisé principalement comme arôme alimentaire, et à faibles doses en parfumerie. Cet ester est synthétisé à partir de l'acide éthanoïque glacial (pur) et du 3-méthylbutan-1-ol (ou alcool isoamylique).

2) Mode opératoire

Sous la hotte.

-Mettre successivement 20 mL de 3-méthylbutan-1-ol et 30 mL d'acide acétique dans un ballon de 250 mL.

- Ajouter, avec précaution, 20 gouttes d'acide sulfurique concentré. Equiper le ballon avec un réfrigérant.

- Porter le mélange à ébullition pendant 20 minutes. Refroidir à température ambiante puis sous l'eau.

- Ajouter, ensuite, 100 mL de la solution saturée de chlorure de sodium.

- Agiter puis transvaser dans l'ampoule à décanter. Séparer la phase aqueuse et laver la phase organique restée dans l'ampoule à décanter avec 50 mL de la solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium.

- Agiter doucement après effervescence (en ouvrant le bouchon de temps en temps pour laisser échapper le gaz).

- Laisser décanter et recueillir la phase organique dans l'erlenmeyer. Sécher avec du sulfate de magnésium.

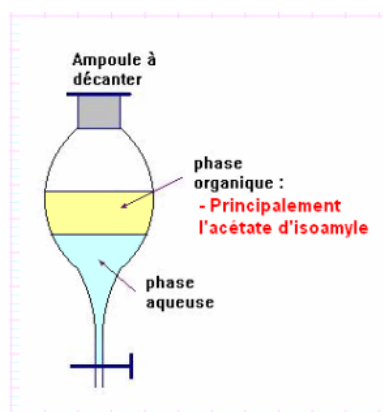
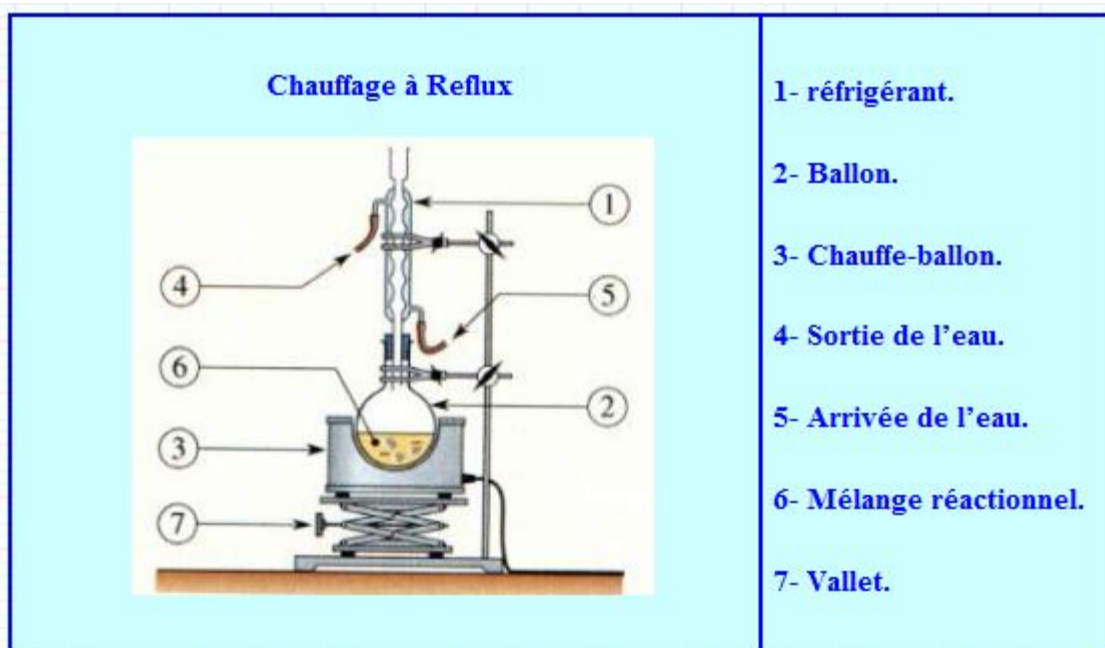
Questions

- Faire des schémas légendés des diverses manipulations réalisées.
- Ecrire l'équation de la réaction.
- Pourquoi y a-t-il deux phases dans l'ampoule à décanter ?
- Compte tenu des renseignements du tableau, préciser la position et la composition de chaque phase.
- Quel est le rôle de l'eau salée ?
- Quel est le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium ?

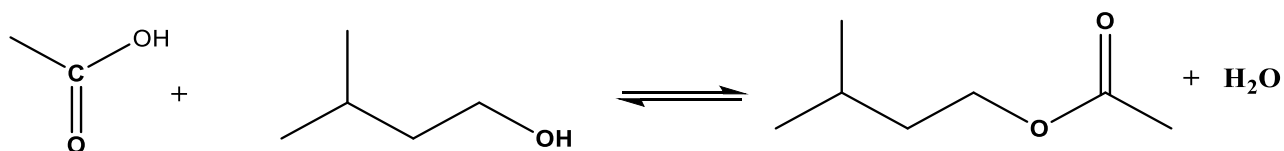
[8] M.Capon, V. Courilleau, C. Valette, "Chimie des odeurs et des couleurs", page 227-233

Corrigé : Manipulation 6

a) Faire des schémas légendés des diverses manipulations réalisées.



b) Ecrire l'équation de la réaction :



c) Pourquoi y va-t-il deux phases dans l'ampoule à décanter ?

L'acétate d'isoamyle se trouve principalement dans la phase organique car il est peu soluble dans l'eau.

d) Compte tenu des renseignements du tableau, préciser la position et la composition de chaque phase.

- La phase organique contient principalement l'acétate d'isoamyle qui est moins dense que l'eau, elle se trouve au-dessus de la phase aqueuse.

- La phase aqueuse contient principalement de l'eau, mais aussi un peu d'acide acétique.

e) Quel est le rôle de l'eau salée ?

L'acétate d'isoamyle est moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau. Cette opération a pour but de mieux séparer l'ester de la phase aqueuse.

f) Quel est le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium ?

Dans la phase organique, on trouve aussi un peu d'acide éthanoïque qui est en excès. Il faut l'éliminer de la phase organique. L'hydrogénocarbonate de sodium est une solution basique, elle neutralise le milieu réactionnel et élimine l'acide éthanoïque restant en le solubilisant dans l'eau sous forme d'ions éthanoate. De façon générale, les ions se retrouvent dans la phase aqueuse car l'eau est un solvant polaire.

Tableau de données

	densité	θ ébullition °C	Solubilité dans l'eau
Acide éthanoïque	1,05	118,2	Grande
Alcool isoamylique	0,81	128	Faible
Éthanoate de 3-méthylbutyle	0,87	142	Très faible

Remarque : la solubilité des composés organiques est plus faible dans l'eau salée que dans l'eau.

La solubilité des composés organiques diminue avec la température