

INTRODUCTION

Les manipulations qui vous sont proposées sont axées sur la réalisation de réactions d'aménagement fonctionnel et sur l'étude de la stéréochimie des molécules à l'aide de modèles moléculaires.

La première partie du fascicule comporte les manipulations à effectuer, tandis que dans la deuxième partie sont décrites les différentes techniques utilisées.

La préparation d'une séance de travaux pratiques nécessite donc la lecture attentive de la manipulation et des techniques correspondantes.

La prise de connaissance, des précautions à prendre (voir p.1) et du déroulement d'une séance (voir p.2), est impérative.

PRECAUTIONS A PRENDRE

- Précautions individuelles :

- 1 - Porter constamment des lunettes de protection.
- 2 - Porter une blouse de protection (celles en nylon, dangereuses en cas de brûlures, sont interdites).

- Précautions au cours des manipulations :

A - Manipulation des produits :

1 - Les liquides doivent être pipeté à l'aide d'une propipette (l'aspiration avec la bouche est interdite).

2 - Les solides doivent être prélevé avec une spatule (éviter de les toucher avec les mains).

3 - Lors de la pesée des solides dans les coupelles en plastique, à l'aide de la balance, évitez de faire tomber des produits sur le plateau de la balance.

4 - Après avoir pesé ou mesuré les réactifs à utiliser, reboucher les flacons sans intervertir les bouchons. Les liquides doivent être versés du côté opposé à l'étiquette.

5 - Effectuer la manipulation des produits volatiles irritants sous une hotte en fonctionnement.

B- Réalisation des réactions :

1 - Ne pas utiliser de bec Bensen près des solvants inflammables.

2 - Ne jamais chauffer un système un milieu réactionnel dans un système clos.

3 - Ne jamais fermer complètement un appareil dans lequel peut se dégager un gaz.

4- En cas de chauffage en tube à essais, tenir le tube légèrement incliné à l'aide d'une pince en bois et agiter doucement le contenu du tube pour éviter les projections. Diriger l'orifice du tube dans une direction où il n'y a personne.

5 - Toujours verser un acide dans l'eau et non l'inverse.

C - Matériel de protection :

- Extincteurs à neige carbonique.
- Couvertures anti-feu.

DEROULEMENT D'UNE SEANCE DE TRAVAUX PRATIQUES

Les étudiants doivent arriver en ayant préparé leur séance.

- En début de séance :

- Chaque groupe d'étudiant doit vérifier que le matériel nécessaire se trouve dans la panier sur la paillasse et est en bon état.

- En cours de séance :

- Chaque étudiant doit manipuler avec précaution en respectant les consignes de la page précédente.

- En cas d'incidents ou d'accidents prévenir immédiatement l'enseignant.

- En fin de séance :

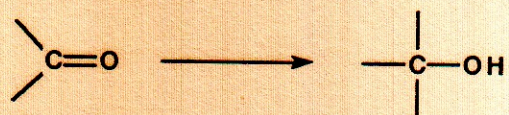
- Chaque groupe doit :

- Nettoyer soigneusement le matériel et la paillasse.
- Ranger le matériel dans la panier.
- Rendre le produit synthétisé dans un flacon ou une capsule portant les noms des étudiants sur une étiquette.
- Rendre le compte-rendu correspondant sur la feuille prévue à cet effet et placée dans le fascicule à la fin de chaque manipulation (feuille à découper).

MANIPULATIONS

REACTIONS D'ADDITION

1 - Aménagement fonctionnel



Synthèse de l'hydrobenzoïne

2 - Aménagement fonctionnel



Synthèse de l'hydrazobenzène

1 - SYNTHÈSE DE L'HYDROBENZOÏNE

La manipulation consiste en la réduction du benzile (α -dicétone) en hydrobenzoïne (α -diol) à l'aide du borohydrure de sodium.

PRINCIPE

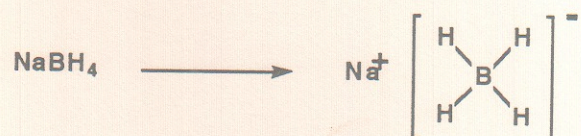
- La réduction est réalisée par action des ions hydrures (H^-).

- Les donneurs d'ions hydrures les plus utilisés sont les hydrures métalliques mixtes : $LiAlH_4$, $NaBH_4$ et KBH_4 . Leur réactivité varie assez largement d'un réactif à l'autre. Les aldéhydes et les cétones sont très facilement réduits par l'un ou l'autre des hydrures, par contre, les imines ne sont réduites en amines que par $LiAlH_4$.

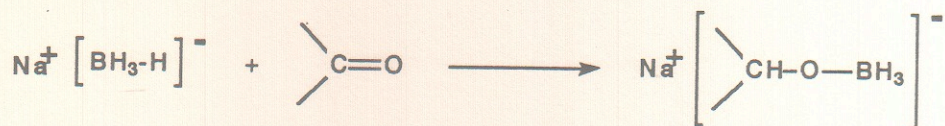
MECANISME

- Il consiste en l'addition nucléophile d'un ion hydrure.

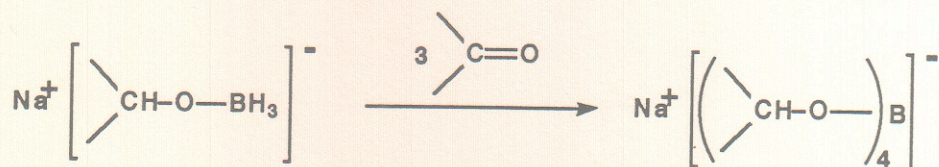
- Le réactif utilisé ($NaBH_4$) se dissocie de la manière suivante :



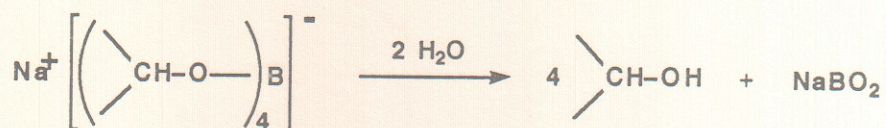
L'ion complexe BH_4^- se comporte comme un transporteur d'ion hydrure, lequel joue le rôle de réactif nucléophile vis à vis de l'atome de carbone du carbonyle.



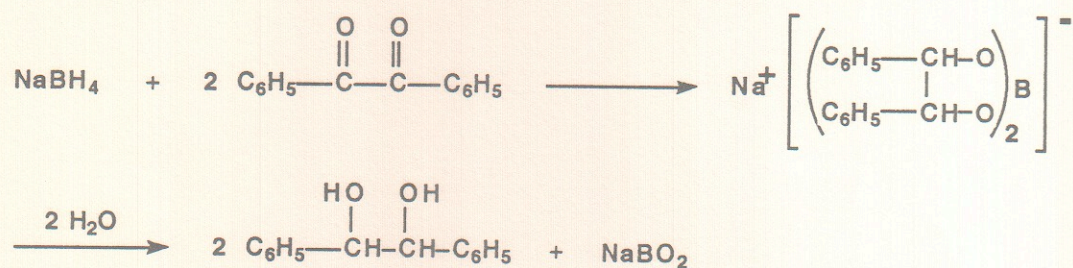
Les quatre atomes d'hydrogène du borohydrure interviennent successivement dans la réaction.



Finalement une hydrolyse libère les groupes hydroxyles.



- Dans le cas de la réduction du benzile (1,2-diphényl-éthane-1,2-dione) on a l'équation réactionnelle suivante :



Le stéréoisomère majoritaire obtenu a une configuration méso.

REACTIFS

- Benzile ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CO-C}_6\text{H}_5$) (F= 94-95°C)
- Borohydrure de sodium (NaBH_4)
- Ethanol à 95°C ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

MATERIEL

- 2 Erlenmeyer de 100 cm³
- 1 Epruvette graduée de 25 cm³
- 1 Entonnoir
- 1 Bain-marie, 1 bec bunsen, 1 trépied, 1 grille
- 1 Büchner (diamètre 4 cm)
- 1 Fiole à vide (petite)
- Filtres ronds et à plis
- 2 Capsules (plastique et porcelaine)
- 1 Pince en bois
- 1 Pince métallique

MODE OPERATOIRE

Dans un erlenmeyer de 100 cm³ introduire 0,0048 mole de benzile et 10 cm³ d'éthanol à 95°. Dissoudre le benzile en tiédissant le milieu à l'aide d'un bain-marie (eau chaude).

Veillez à ce que le bec bunsen soit éteint.

Lorsque tout est dissout, refroidir l'erlenmeyer de manière à obtenir une fine suspension de benzile (qui a recristallisé). Ajouter alors 0,005 mole de NaBH₄ en agitant légèrement le récipient (faire tourner lentement le milieu réactionnel).

Le milieu réactionnel s'échauffe et se décolore après quelques minutes tandis que le benzile se redissout.

Attendre alors 10 minutes, puis ajouter 10 cm³ d'eau et porter l'ensemble à l'ébullition. (Si le milieu réactionnel n'est pas limpide, le filtrer bouillant sur un filtre à plis (voir p.66). Laisser ensuite refroidir, dès que le milieu réactionnel se trouble, ajouter 20 cm³ d'eau. Mélanger énergiquement puis laisser reposer de 20 à 30 minutes. L'hydrobenzoïne se sépare en fines plaquettes, lustrées. Terminer par une filtration sur büchner (voir p.67). Après avoir bien séché le produit sur le filtre, peser la quantité obtenue dans une capsule (tarée) pour déterminer le rendement.

Rendre le produit obtenu dans une capsule préalablement tarée et étiquetée aux noms des étudiants. Le calcul du rendement sera déterminé la semaine suivante après avoir pesé le produit sec.

Rendement moyen de la réaction 70 %.

CARACTERISATION

- *Caractérisation physique*

Point de fusion : 137°C

Sa détermination n'est réalisable que si le produit obtenu est suffisamment sec.

$n = 210,8$
 $m = 1,008g$

$n = 37,8$
 $m = 0,185g$

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE ORGANIQUE

Nom des étudiants : N° de groupe : Date :

1 - HYDROBENZOÏNE

- Equation réactionnelle

Tableaux de résultats

Réactifs :

Nom	Masse molaire	Quantités utilisées	
		en mole	en poids (g)
Benzile			
Borohydrure de sodium			

Produit de la réaction :

Nom	Masse molaire	Quantité théorique à obtenir (g)	Quantité obtenue (g)
Hydrobenzoïne			

Rendement (voir calcul p.57)

R % =

Tare de la capsule :

Stereochimie

Représentez la structure de la meso hydrobenzoïne.
Indiquez sous chaque atome de carbone chiral sa configuration absolue (R ou S).

1 - HYDROBENZOÏNE

- Fonction réactionnelle

Indicateur de chiralité

Structure

Quantités relatives

en poids (%)

en moles

Masse molaire

Nomenclature

Donnez le nom systématique de la meso hydrobenzoïne.

Structure de la molécule

Produit de la réaction :

Quantité obtenue (%)	Quantité théorique (%)	Masse molaire	nom
	100%		hydrobenzoïne

Endommagé (voir calcul p.37)

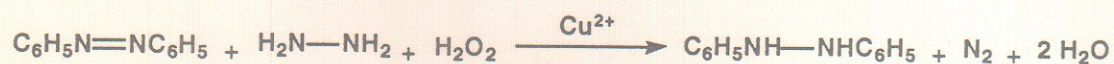
Tare de la capsule :

2 - SYNTHÈSE DE L'HYDRAZOBENZÈNE

- La manipulation consiste en la réduction de l'azobenzène en hydrazobenzène à l'aide de l'hydrazine.

PRINCIPE

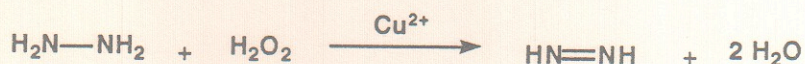
- L'hydrogénation de l'azobenzène par l'hydrazine et l'eau oxygénée en présence d'ions Cu^{2+} comme catalyseur conduit à l'hydrazobenzène.



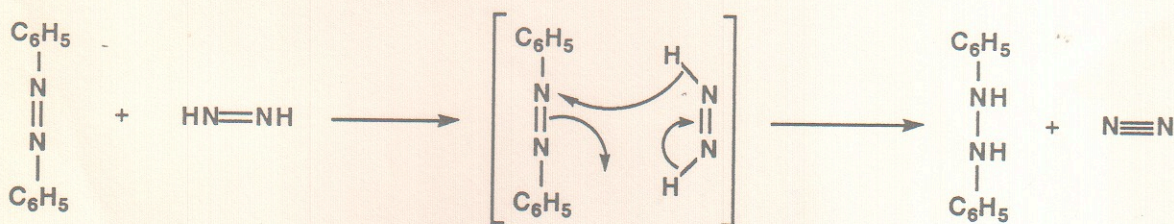
MECANISME

Cette réaction se déroule en deux étapes :

- Tout d'abord une oxydation de l'hydrazine en diimide



- Ensuite la diimide formée "in situ" agit comme donneur d'hydrogène. Elle se combine avec l'azobenzène pour former un état de transition cyclique.



REACTIFS

- Azobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$) ($F=68^\circ\text{C}$)
- Hydrazine à 85 % ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$)
- Eau oxygénée à 30% (H_2O_2)
- Solution de sulfate de cuivre à 1 % (CuSO_4)
- Ethanol à 95° ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

MATERIEL

- 2 Erlenmeyers de 100 cm³
- 1 Eprouvette de 10 cm³
- 2 Pipettes de 2 cm³ + 1 pipette de 5 cm³ + 1 portoir
- 1 Propipette
- 1 Pipette Pasteur + 1 capuchon en caoutchouc
- 1 Tube à hémolyse + 1 portoir
- 1 Fiole à vide de 250cm³ + 1 büchner (diamètre 6 cm)
- 1 Bain-marie + 1 bec bunsen + 1 trépied + 1 grille
- 2 Capsules (plastique et porcelaine)
- 2 Pinces (bois et métallique)

MODE OPERATOIRE

Dans un erlenmeyer de 100 cm³ dissoudre 8,25 mmoles d'azobenzène dans 25 cm³ d'éthanol à 95°.

La dissolution est facilitée en tiédissant le milieu à l'aide d'un bain-marie (eau chaude). **Veillez à ce que le bec bunsen soit éteint.** Lorsque tout est dissout, la solution est refroidie, puis additionnée de 3 cm³ d'hydrazine à 85 % et de 0,5 cm³ de solution de sulfate de cuivre. Utilisez la pipette prévue pour chaque réactifs.

Le milieu est ensuite agité dans un bain d'eau glacée, une forte proportion de l'azobenzène recristallise. Prélever, à l'aide de la pipette prévue (munie d'une propipette) 2 cm³ d'eau oxygénée à 30 % et les placer dans un tube à hémolyse. Attention l'eau oxygénée à 30 % provoque des brûlures de la peau. Ajouter l'eau oxygénée goutte à goutte (à l'aide d'une pipette Pasteur munie d'un capuchon en caoutchouc) en 15 minutes environ (soit 1 goutte toutes les 10 secondes) tout en agitant le milieu réactionnel dans l'eau glacée. En fin d'addition la coloration du milieu change tandis que l'hydrazobenzène précipite. Le précipité obtenu est redissout par chauffage au bain-marie (eau chaude). **Veillez à ce que le bec bunsen soit éteint.**

Ajouter ensuite 10 cm³ d'eau. Le milieu est finalement refroidi dans la glace. L'hydrazobenzène après cristallisation est filtré sur büchner.

Rendre le produit obtenu dans une capsule préalablement tarée et étiquetée aux noms des étudiants. Le calcul du rendement sera déterminé la semaine suivante après avoir pesé le produit sec.

Rendement moyen de la réaction 85 %.

CARACTERISATION

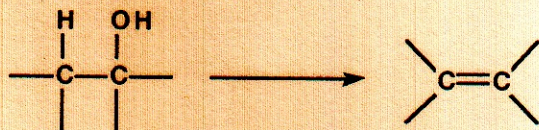
Physique

Point de fusion : 131°C.

Sa détermination n'est réalisable que si le produit obtenu est suffisamment sec.

REACTION D'ELIMINATION

3 - Aménagement fonctionnel



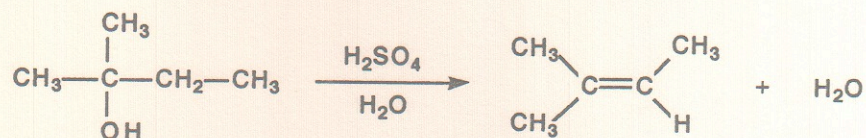
Synthèse du 2-méthylbut-2-ène

3 - SYNTHÈSE DU 2-METHYLBUT-2-ÈNE

La manipulation consiste en la déshydratation (en milieu acide) d'un alcool tertiaire en alcène.

PRINCIPE

On réalise la déshydratation du 2-méthylbutan-2-ol pour obtenir le 2-méthylbut-2-ène.

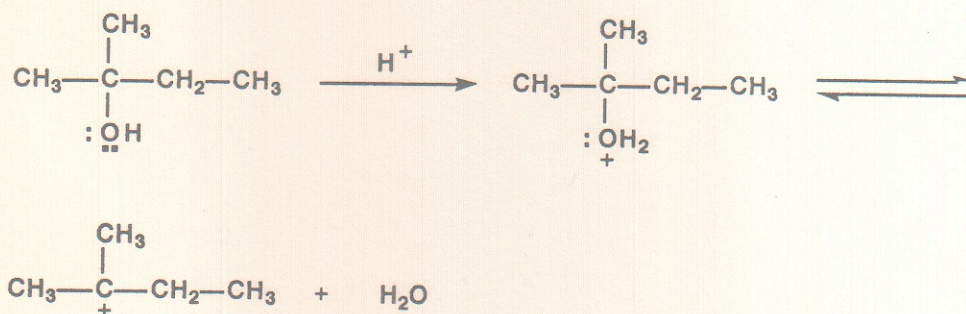


L'acide sulfurique fournit les ions H^+ nécessaires pour catalyser la réaction. L'eau sert de solvant pour l'alcool et permet en diluant l'acide d'éviter la polymérisation de l'alcène formé.

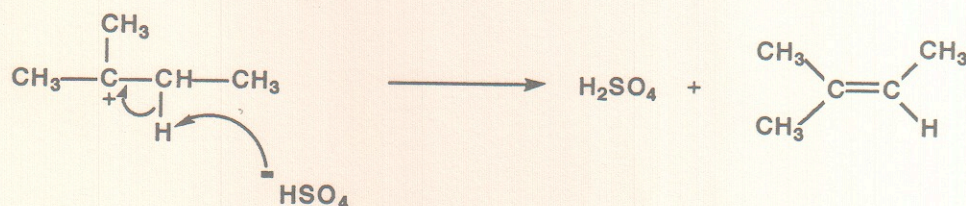
Le 2-méthylbutan-2-ol étant un alcool tertiaire, les effets inducteurs exercés par les groupements alkyles (effets + I) permettent la stabilisation du carbocation formé au cours d'un mécanisme E_1 .

MECANISME

1/ Protonation et formation du carbocation



2/ Elimination du proton



L'hydrogène, qui s'élimine préférentiellement est emprunté au C le plus substitué (règle de Saïtsev). Le 2-méthylbut-2-ène est donc le produit majoritaire.

La réaction est d'ordre 1 : la vitesse de la réaction est proportionnelle uniquement à la concentration de l'alcool.

MATERIEL

- 1 Eprouvette de 20 cm³
- 1 Appareil à distiller
- 1 Chauffe-ballon
- 1 Flacon
- 1 Bécher platisque de 250 cm³
- 2 Tubes à essais + 1 portoir
- 1 Bain-marie

REACTIFS

- 2-méthylbutan-2-ol ($\rho=0,8$ g/cm³, Eb=102°C)
- acide sulfurique dilué (18 N)
- pierre ponce
- CaCl₂

Réaction d'identification :

- Ethanol à 95° (CH₃CH₂OH)
- Solution diluée de permanganate de potassium (KMnO₄)

MODE OPERATOIRE

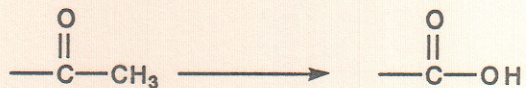
ATTENTION, LE 2-METHYLBUT-2-ENE EST UN PRODUIT TRES VOLATILE ET INFLAMMABLE.

Dans un ballon de 100 cm³ introduire 20 cm³ d'H₂SO₄ dilué. Refroidir dans un bain de glace et ajouter, par petites portions, en agitant, 0,14 mole de 2-méthylbutan-2-ol. Mettre un grain de pierre ponce (pour réguler l'ébullition).

Adapter le ballon à la colonne à distiller (voir distillation p.71).

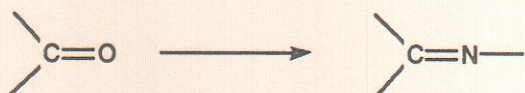
REACTIONS DE SUBSTITUTION

4 - Aménagement fonctionnel



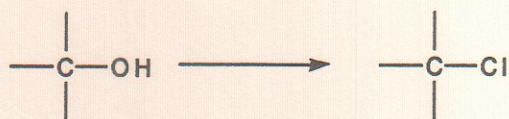
Synthèse de l'acide benzoïque

5 - Aménagement fonctionnel



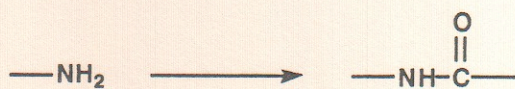
Synthèse de la benzylidèneaniline

6 - Aménagement fonctionnel



Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane

7 - Aménagement fonctionnel



Synthèse de l'acétanilide

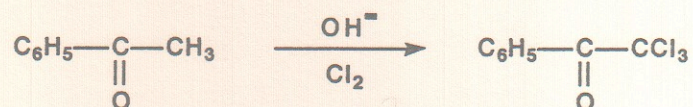
4 - SYNTHÈSE DE L'ACIDE BENZOÏQUE

La manipulation consiste en l'oxydation de l'acétophénone en acide benzoïque.

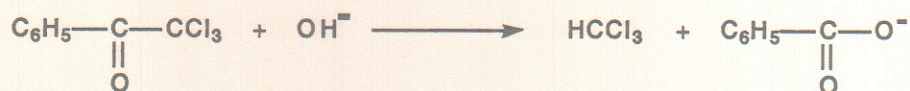
PRINCIPE

La réaction haloforme est caractéristique des méthylcétone.

La substitution des H en α du carbonyle de l'acétophénone est réalisée en milieu basique par l'intermédiaire d'un ion énolate.



La trichloro-cétone est alors dégradée, par la base, en chloroforme et sel de l'acide benzoïque (l'effet inducteur des 3 Cl facilite l'addition nucléophile des OH^- sur le carbonyle).

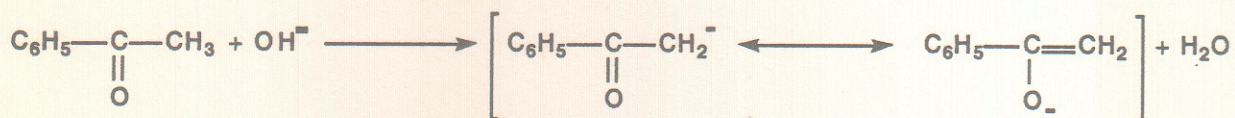


Pour obtenir l'acide benzoïque, il suffit d'éliminer le chloroforme et d'acidifier la solution.

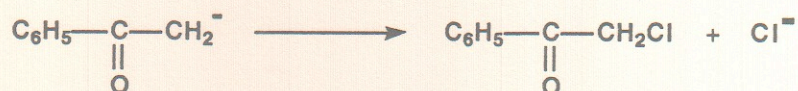
Nous utiliserons pour réaliser cette réaction de l'hypochlorite de sodium comme source de chlore et d' OH^- .

MECANISME

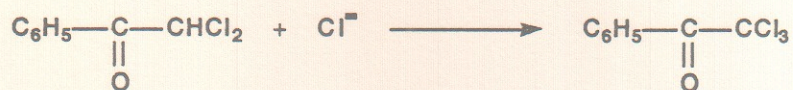
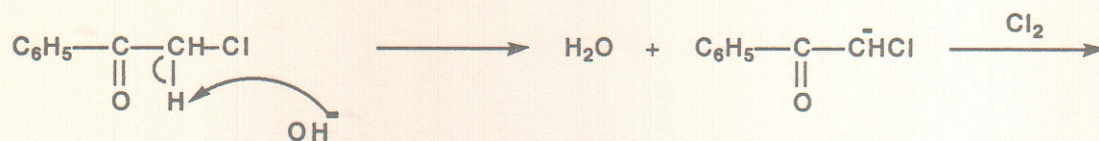
1/ Formation de l'ion énolate



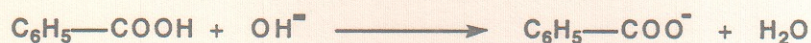
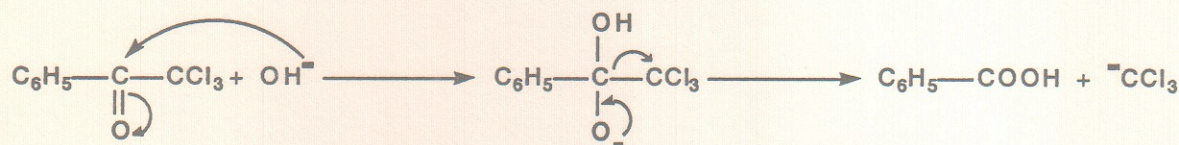
2/ Substitution des H en α du carbonyle



L'effet inducteur du Cl rend cette cétone encore plus facilement énolisable.



3/ Addition nucléophile de OH⁻



4/ Obtention de l'acide benzoïque



MATERIEL

- 2 Erlen de 100 cm³
- 1 Pipette de 1 cm³ + 1 propipette + 1 portoir
- 1 Eprouvette de 10 cm³
- 1 Eprouvette de 50 cm³
- 1 Entonnoir
- 1 Fiole à vide + 1 büchner (diamètre 6 cm)
- 1 Capsule porcelaine
- 1 Bain-marie + 1 bec bunsen + 1 trépied + 1 grille
- 2 Pincés (bois et métallique)

REACTIFS

- acétophénone ($\rho=1,03 \text{ g/cm}^3$) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$)
- hypochlorite de sodium à 5 % (NaClO)
- acétone (CH_3COCH_3)
- charbon actif
- HCL concentré (12 N)

MODE OPERATOIRE

Dans un erlenmeyer de 100 cm^3 verser 40 cm^3 d'une solution d'hypochlorite de sodium à 5 % et 0,0085 mole d'acétophénone, puis agiter le milieu réactionnel pendant 20 minutes à température ambiante. Le chloroforme formé est alors éliminé par agitation de l'erlenmeyer (10 minutes) dans un bain-marie bouillant. L'hypochlorite de sodium en excès dans le milieu réactionnel est ensuite détruit en ajoutant sous agitation 10 gouttes d'acétone. Le milieu est additionné d'une pointe de spatule de charbon, puis chauffé jusqu'à ébullition en agitant. Une filtration sur filtre à plis est réalisée aussitôt. Le filtrat est additionné par petites fractions, tout en agitant, de 5 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. La cristallisation de l'acide benzoïque en paillettes blanches est réalisée en refroidissant le milieu à l'aide d'un bain de glace. Finalement l'acide est récupéré par une filtration sur büchner.

Rendre le produit obtenu dans une capsule préalablement tarée et étiquetée aux noms des étudiants. Le calcul du rendement sera déterminé la semaine suivante après avoir pesé le produit sec.

Rendement moyen de la réaction 80 %.

CARACTERISATION

- *Physique*

Point de fusion $F = 122^\circ\text{C}$

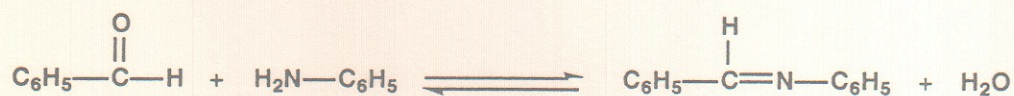
Sa détermination n'est réalisable que si le produit obtenu est suffisamment sec.

5 - SYNTHÈSE DE LA BENZYLIDÈNEANILINE

La manipulation consiste en la création d'une fonction imine à la place d'une fonction carbonyle.

PRINCIPE

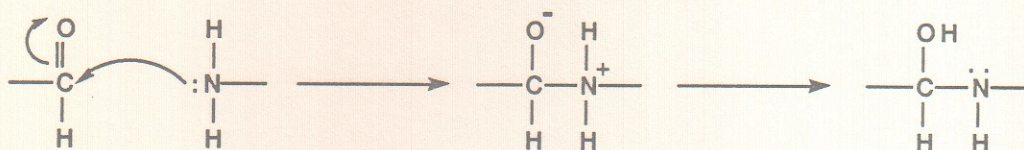
La benzylidèneaniline est obtenue par action de l'aniline sur le benzaldéhyde avec élimination d'une molécule d'eau.



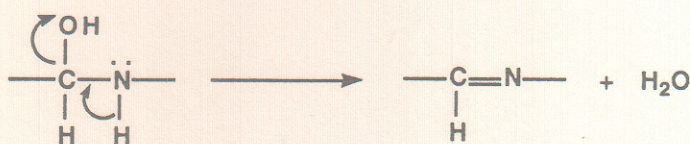
MECANISME

- La réaction a lieu en deux étapes :

- Une addition nucléophile de l'amine sur le carbonyle.



- Une élimination d'une molécule d'eau pour créer la fonction imine.



REACTIFS

- Benzaldéhyde ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) ($\rho=1,04 \text{ g/cm}^3$)
- Aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) ($\rho=1,02 \text{ g/cm}^3$)
- Ethanol à 95° ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

MATERIEL

- 2 Erlen de 5 cm³
- Fiole à vide + büchner (diamètre 4 cm)
- 3 Pipettes de 2 cm³ + propipette
- 1 Agitateur en verre
- 1 Capsule porcelaine

MODE OPERATOIRE

0,81
~~1,093-2~~
 A
 Mettre dans un erlen 0,01 mole de benzaldéhyde puis 0,01 mole d'aniline. Après agitation la réaction débute avec apparition d'un trouble et d'un léger échauffement. Laisser la réaction se poursuivre durant 15 minutes en agitant plusieurs fois.

→ 1,093-2
 Introduire 2 cm³ d'éthanol à 95° et agiter doucement, à plusieurs reprises, au cours d'une période de 15 minutes.

Placer l'erlen dans un bain de glace et surveiller la cristallisation. Lorsqu'elle s'est produite, et que l'erlen est bien refroidi, filtrer sur büchner (voir p.67). Le précipité obtenu peut être lavé sur le filtre avec une faible quantité d'eau froide (4-5 cm³).

Le produit isolé sur le filtre est recristallisé dans l'éthanol à 95°. Pour cela, transférer avec précaution le produit dans un erlen, ajouter un peu d'éthanol à 95° (2-3 cm³) puis plonger l'erlen, dans de l'eau chaude et agiter doucement jusqu'à dissolution totale. Refroidir en plaçant l'erlen dans la glace. Terminer par une filtration sur büchner.

Rendre le produit obtenu dans une capsule préalablement tarée et étiquetée aux noms des étudiants. Le calcul du rendement sera déterminé la semaine suivante après avoir pesé le produit sec.

Rendement pratique 85 %.

CARACTERISATION

- Physique

Point de fusion : 48°C

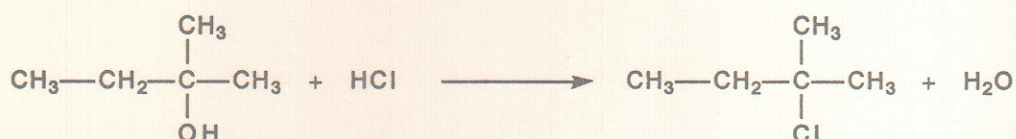
Sa détermination n'est réalisable que si le produit obtenu est suffisamment sec.

6 - SYNTHÈSE DU 2-CHLORO-2-MÉTHYLBUTANE

La manipulation consiste en la substitution d'un groupe hydroxyle (OH) par un atome de chlore (Cl).

PRINCIPE

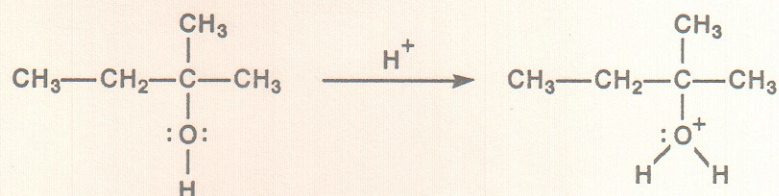
La substitution du 2-méthylbutan-2-ol (alcool amylique tertiaire) en milieu acide chlorhydrique, conduit à la formation du 2-chloro-2-méthylbutane.



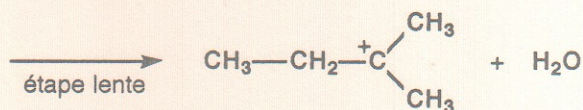
Cette réaction est pratiquement totale en quelques minutes, à la température ambiante, du fait de la grande mobilité du groupe OH de l'alcool tertiaire.

MECANISME

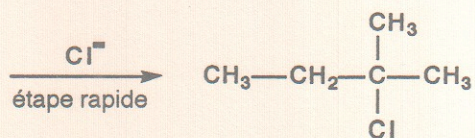
Substitution nucléophile monomoléculaire : $\text{S}_{\text{N}}1$ l'étape essentielle consiste en une protonation de l'alcool en milieu acide,



puis séparation d'une molécule d'eau et formation transitoire d'un carbocation,



qui réagit aussitôt avec l'ion chlorure (agent nucléophile).



PRODUITS

- 2-méthylbutan-2-ol ($\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$)
($\rho=0,80 \text{ g/cm}^3$)
- Acide chlorhydrique concentré (HCl) (N=12)
($\rho=1,19 \text{ g/cm}^3$)
- Hydrogènocarbonate de Na (solution saturée) (NaHCO_3)
- Chlorure de calcium anhydre (CaCl_2)

MATERIEL

- 1 Tube à essais + 1 portoir
- 1 Ampoule à décanter de 100 cm^3
- 1 Bécher de 100 cm^3
- 1 Erlenmeyer de 50 cm^3
- 2 Eprouvettes : 10 et 20 cm^3
- 1 Flacon
- 1 Entonnoir

MODE OPERATPOIRE

Dans une ampoule à décanter, verser successivement, 0,045 mole de 2-méthylbutan-2-ol puis, peu à peu 18 cm^3 d'HCL.

Faire tourner le mélange dans l'ampoule non bouchée pendant une minute puis fermer et agiter vigoureusement pendant cinq minutes en ouvrant le robinet de temps en temps pour éliminer l'excès de pression.

Poser l'ampoule sur son support. Attendre la séparation en deux couches limpides. Le dérivé chloré constitue la couche supérieure. Eliminer la phase aqueuse inférieure.

Verser sur le dérivé chloré 8 cm^3 d'une solution saturée de NaHCO_3 pour neutraliser l'excès d'HCL. Laisser l'ampoule ouverte, faire tourner jusqu'à cessation de l'effervescence puis boucher et agiter avec précaution. Après décantation, éliminer la phase aqueuse inférieure.

Laver le dérivé chloré avec 8 cm^3 d'eau, éliminer la phase aqueuse. Verser par le goulot de l'ampoule le dérivé chloré dans un tube à essais sec. Ajouter 2 ou 3 grains de CaCl_2 anhydre. Laisser en contact jusqu'à l'obtention d'un liquide limpide (voir p.72).

Décanner, sans entrainer de CaCl_2 , dans un flacon préalablement taré. Peser, calculer le rendement et rendre le produit obtenu dans le flacon taré, portant sur une étiquette le nom des étudiants.

Mesure de l'indice de réfraction du produit synthétisé :

Cette mesure est effectuée à l'aide du réfractomètre d'Abbe (voir p.73).

A l'aide de l'indice n trouvé, déterminez la réfraction moléculaire R_1 du 2-chloro-2-méthylbutane sachant que sa masse volumique est de $0,865 \text{ g/cm}^3$.

A l'aide des données de la page 56, calculez la valeur R_2 de la réfraction moléculaire du 2-chloro-2-méthylbutane.

Comparer R_1 et R_2 .

La réfraction moléculaire du produit de départ est de 27,170.

7 - SYNTHESE DE L'ACETANILIDE

La manipulation consiste en l'acétylation de l'aniline (amine) en acétanilide (amide) à l'aide de l'anhydride acétique.

PRINCIPE

L'acylation consiste en la fixation d'un groupe acyle (R-CO-) sur une fonction alcool ou amine pour former respectivement un ester ou un amide. Les agents acylants les plus utilisés sont les chlorures et les anhydrides d'acides.

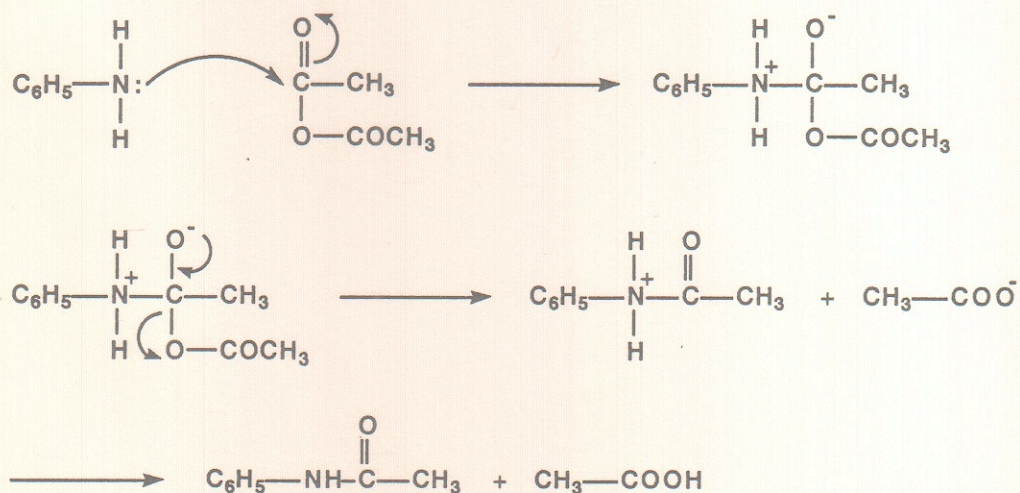
L'acétylation (fixation du groupe acétyle CH₃-CO-) de l'aniline sera réalisée à l'aide de l'anhydride acétique.



MECANISME

L'aniline joue le rôle d'un nucléophile par le doublet de l'azote. Elle réagit par attaque nucléophile d'un des groupes carbonyles de l'anhydride acétique. Il y a ensuite élimination d'une molécule d'acide.

L'ensemble de la réaction constitue une substitution d'un atome d'hydrogène du groupe amino de l'aniline par un groupe acétyle.



*2201-2
0,024 → 1,268 g*

REACTIFS

- Acétate de sodium anhydre (CH₃COONa)
- Acide acétique (CH₃COOH) (ρ=1,04 g/cm³)
- Anhydride acétique (CH₃COOCOCH₃) (ρ=1,08 g/cm³)
- Aniline (C₆H₅NH₂) (ρ=1,02 g/cm³)
- Hypochlorite de sodium (NaClO)
- Charbon actif

MATERIEL

- 1 Bécher 250 cm³
- 3 Eprouvettes : 100, 25 et 10 cm³
- 1 Firole à vide + Büchner (diamètre 7,5 cm)
- 1 Chauffe-entonnoir + 1 entonnoir
- 2 Capsules (1 plastique et 1 porcelaine)
- 2 Erlenmeyer 250 cm³
- 2 Pinces (1 bois et 1 métallique)
- 1 Bec bunsen + grille + trépied
- 1 Bain-marie

MODE OPERATOIRE

L'aniline est mise en solution dans l'acide acétique en présence d'acétate de sodium pour empêcher la protonation de l'atome d'azote.

Dans un erlenmeyer de 250 cm³ dissoudre à chaud 24 mmoles d'acétate de sodium anhydre dans 13 cm³ d'acide acétique. Ajouter tout en agitant 54 mmoles d'aniline puis laisser refroidir le milieu réactionnel. Verser alors par petites fractions, tout en agitant, 137 mmoles d'anhydride acétique (toutes les manipulations avec l'anhydride acétique seront effectuées sous la hotte, car le produit est lacrymogène). La réaction d'acétylation est exothermique; en fin d'addition laisser le milieu refroidir. Terminer par addition progressive, tout en agitant, de 100 cm³ d'eau froide, à ce moment l'acéto-nilide cristallise dans le milieu réactionnel. Les cristaux formés sont filtrés sur büchner (voir p.67) et lavés sur le filtre avec un peu d'eau froide.

Vérifier dans le filtrat que l'anhydride acétique a été utilisé en quantité suffisante, en recherchant l'aniline qui n'aurait pas été acétylée. Pour cela recueillir un peu de filtrat dans un tube à essai et verser quelques gouttes d'hypochlorite de sodium dilué, la présence d'aniline résiduelle donne une coloration violette (réaction de la mauvéine).

Le précipité obtenu est souvent légèrement coloré, une décoloration à l'aide de charbon actif sera réalisée. Pour cela le produit obtenu est placé dans un erlen de 500 ml et dissout à chaud dans 150 cm³ d'eau. En fin de dissolution, après un léger refroidissement (pour éviter une ébullition violente) ajouter une pointe de spatule de charbon actif, puis porter le milieu à ébullition pendant une dizaine de minutes. Terminer par une filtration à chaud (pour éliminer le charbon) en utilisant un chauffe-entonnoir (voir p.70). Recueillir le filtrat dans un bécher de 250 cm³. Pour effectuer cette opération correctement verser le milieu réactionnel chaud par petites quantités sur le filtre, entre temps maintenir le milieu chaud à l'aide d'un bec bunsen.

Faire très attention de ne pas faire couler de liquide sur le chauffe-entonnoir en versant la solution sur le filtre.

La cristallisation finale de l'acétanilide est réalisée en plaçant le filtrat dans un bain glacé. Les cristaux blancs obtenus sont recueillis par filtration sur büchner.

Rendre le produit obtenu dans une capsule préalablement tarée et étiquetée aux noms des étudiants. Le calcul du rendement sera déterminé la semaine suivante après avoir pesé le produit sec.

Rendement moyen 70 %.

CARACTERISATION

- Physique

- Point de fusion F = 114°C

Sa détermination n'est réalisable que si le produit obtenu est suffisamment sec.

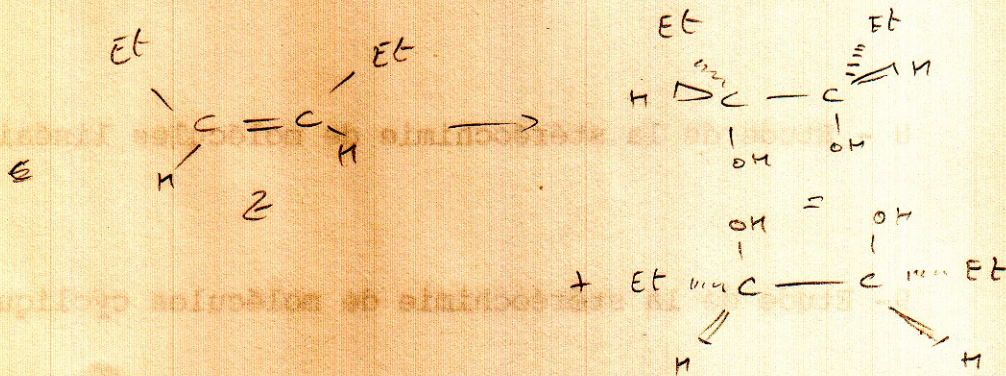
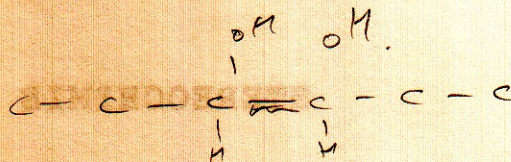
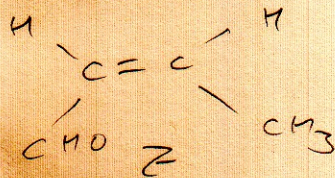
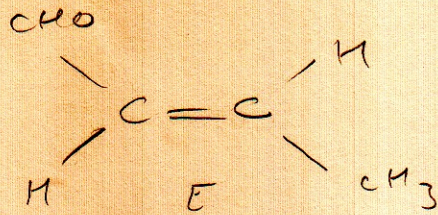
REMARQUES

L'acétanilide est utilisée pour ses propriétés anti-pyrétiques associées à un faible caractère analgésique et anti-inflammatoire. Rapidement absorbé, il est transformé dans l'organisme en N-acétyl p-aminophénol actif (paracétamol).

STEREOCHIMIE

8 - Etude de la stéréochimie de molécules linéaires

9- Etude de la stéréochimie de molécules cycliques



8 - ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DE MOLECULES LINEAIRES

- L'étude de la stéréochimie de différentes molécules linéaires sera réalisée à l'aide des modèles SASM (voir utilisation p.59).

Les problèmes à traiter illustreront :

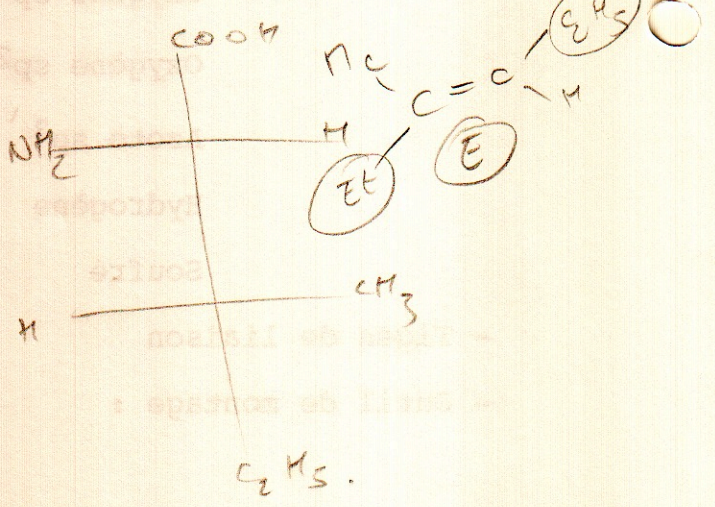
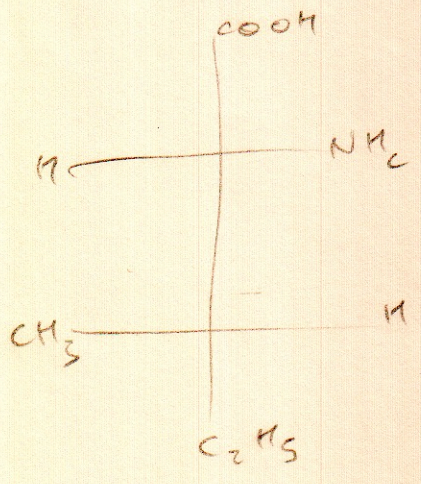
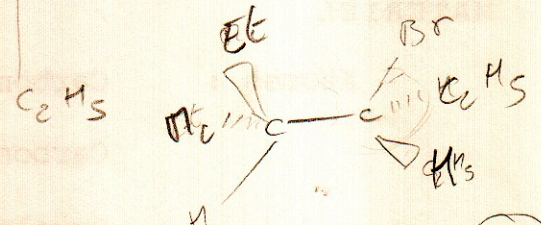
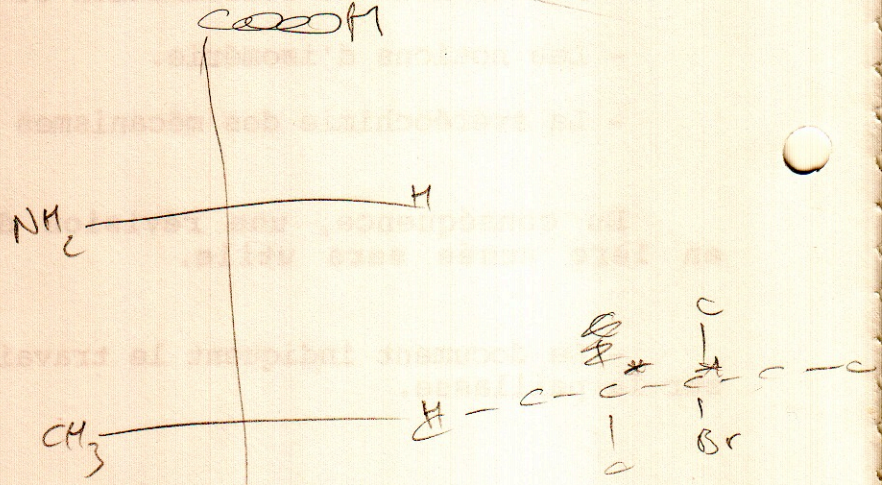
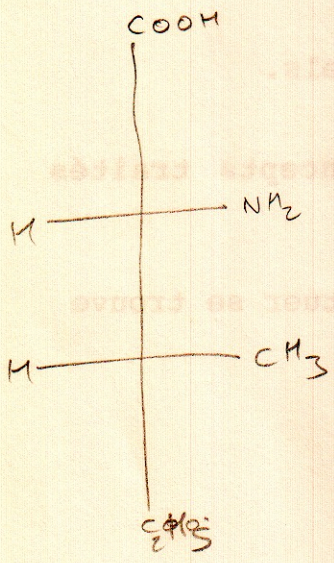
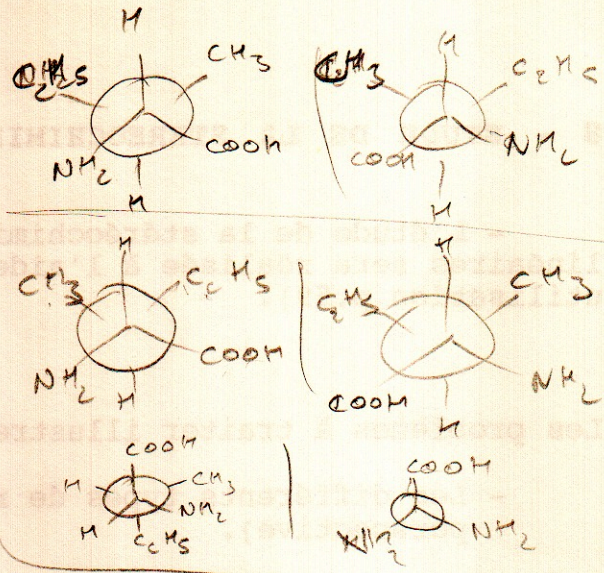
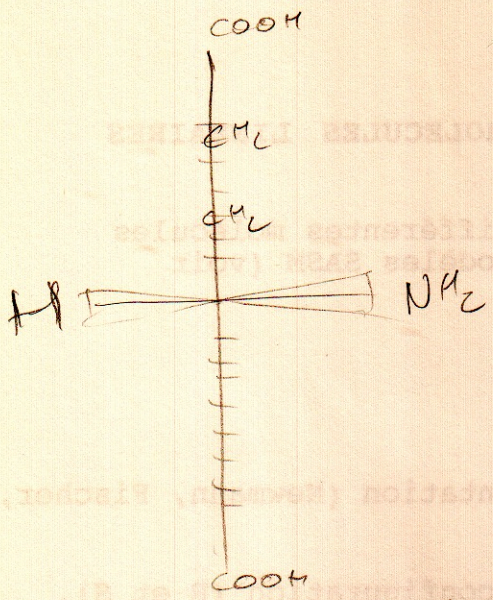
- Les différents types de représentation (Newmann, Fischer, perspective).
- Les notions de conformation et configuration (R et S).
- Les notions d'isomérisation.
- La stéréochimie des mécanismes réactionnels.

En conséquence, une révision de ces concepts traités en 1ère année sera utile.

- Le document indiquent le travail à effectuer se trouve sur la paillasse.

MATERIEL

- Atomes :	Carbone sp^3 :	16
	Carbone sp^2 :	4
	Oxygène sp^3 :	3
	Oxygène sp^2 :	2
	Azote sp^3 :	1
	Hydrogène :	30
	Soufre :	1
- Tiges de liaison		
- Outil de montage :		1



9 - ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DE MOLECULES CYCLIQUES

L'étude de la stéréochimie de différentes structures cycliques sera réalisée à l'aide de modèles FRAMEWORRK (voir utilisation p.61).

Les problèmes à étudier illustreront :

- Les différents types de conformation (chaise, bateau).
- La notion d'interconversion.
- La stéréochimie des mécanismes.

En conséquence, une révision de ces concepts traités en 2ème année sera utile.

- Le document indiquant le travail à effectuer se trouve sur la paillasse.

MATERIEL

- Atomes : carbone sp^3 (argent) 12
- carbone sp^2 (doré) 2
- Tiges de liaison
- C-C ou C=C (noir) 12
- C-H (blanche) 20
- C-OH (rouge) 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - ASPECTS THEORIQUES

I - TECHNIQUES DE SEPARATION

I-1 : Solide/liquide

La séparation d'un solide en suspension dans un liquide peut se faire soit par décantation soit par filtration.

Décantation :

Dans le cas de solides très denses ou de forte granulométrie se rassemblant donc aisément au fond du récipient on peut se contenter de laisser reposer quelques minutes et de verser doucement le liquide surnageant sans que le solide ne change de récipient.

Filtration :

On pourra utiliser diverses techniques : soit la filtration sur filtre plat ou plissé (voir p.66), soit la filtration sur Büchner (voir p.67).

I-2 : Deux liquides non miscibles

L'extraction est utilisée en synthèse pour séparer le produit désiré du mélange réactionnel en le faisant passer dans un solvant non miscible au reste du mélange. Elle repose sur la répartition d'une substance entre deux solvants non miscibles.

Quand une substance se répartit entre deux solvants non miscibles A et B, on peut démontrer que la répartition se fait de manière que les concentrations C_A et C_B du soluté dans les deux phases restent proportionnelles :

$$C_A/C_B = K \text{ (K est le coefficient de partage)}$$

Pratiquement on recourt aux solubilités. Le rapport des solubilités, sans être égal au coefficient de partage, varie cependant dans le même sens et peut donner des indications précises sur le solvant à choisir.

Choix du solvant d'extraction

Il doit être insoluble dans la solution de départ et doit donner un coefficient de partage convenable. En règle générale on choisit un solvant dans lequel le composé à extraire est très soluble.

Lorsqu'on extrait un composé organique d'une solution aqueuse, les solvants couramment utilisés sont : l'éther, dichlorométhane et acétate d'éthyle..

Réalisation de la séparation

Cette séparation est effectuée à l'aide d'une ampoule à décanter (voir p.69).

I-3 : Deux liquides miscibles

La distillation est une méthode très employée pour purifier ou séparer les liquides miscibles.

Un liquide entre en ébullition lorsque sa tension de vapeur devient égale à la pression qu'il supporte.

Dans le cas d'un corps pur, la phase liquide est en équilibre avec une phase vapeur de même composition, tandis que pour un mélange liquide elle se trouve en équilibre avec une vapeur de composition différente généralement plus riche en composé le plus volatile.

On fait appel à cette propriété pour séparer les constituants d'un mélange par distillation.

Une distillation simple consiste à vaporiser un liquide puis à condenser les vapeurs que l'on recueille (distillat). Elle n'est véritablement efficace que pour purifier un liquide contenant des impuretés non volatiles (ou très peu volatiles).

Une distillation fractionnée (ou rectification) est nécessaire pour purifier un liquide contenant des impuretés volatiles ou pour séparer les constituants d'un mélange de liquides. Elle consiste à répéter au cours de la même opération un très grand nombre de distillations grâce à une colonne à distiller.

Cette distillation fractionnée est réalisée à l'aide d'un appareil à distillation (voir p.71). Elle permet également de déterminer le point d'ébullition d'une substance liquide.

II - SECHAGE D'UNE PHASE ORGANIQUE

La plupart des séparations de liquides organiques s'effectue par extraction à partir d'une solution aqueuse. La phase organique que l'on récupère est donc nécessairement souillée de traces d'eau (eau dissoute) que l'on doit éliminer.

Il y a deux façons de sécher un solvant organique :

- effectuer une distillation
- ajouter un agent chimique desséchant. Cette méthode est plus facile et sera le plus souvent utilisée.

On utilise généralement des sels minéraux anhydres tels que Na_2SO_4 , CaCl_2 , qui réagissent avec l'eau en solution pour donner des hydrates.

En présence d'une trop grande quantité d'eau ces sels se dissolvent. Ils ne peuvent donc être utilisés que pour une phase organique soigneusement séparée.

III - TECHNIQUES DE PURIFICATION DES SUBSTANCES

III-1 : Substances liquides.

Par distillation simple ou fractionnée

III-2 : Substances solides

Par recristallisation ; cette méthode consiste à dissoudre un composé solide dans un solvant à chaud puis à le faire cristalliser à nouveau par refroidissement. Le solide est donc recristallisé.

Cette technique repose sur l'augmentation de solubilité d'un solide, dans un solvant donné, avec la température. Puisque la concentration totale des impuretés est habituellement très inférieure à la concentration de la substance à purifier, au cours du refroidissement, les impuretés resteront en solution tandis que le produit à purifier précipitera.

Le choix du solvant est important, la substance doit avoir une forte solubilité dans le solvant chaud et une faible solubilité dans le solvant froid.

IV - DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

IV-1 : Point de fusion

Le point de fusion d'un solide cristallisé est la température à laquelle les deux phases solide et liquide se trouvent en équilibre. Pour une substance pure cette température reste constante pendant toute la durée de la fusion.

La température de fusion permet d'avoir une indication sur le degré de pureté du produit considéré. En effet les impuretés entraînent un abaissement du point de fusion et un élargissement du palier de fusion.

Parmi les différentes techniques employées pour mesurer les points de fusion (banc de Kofler, tube capillaire, ...), nous utiliserons le banc de Kofler.

IV-2 : Point d'ébullition

Le point d'ébullition d'un liquide est la température à laquelle des phases liquide et vapeur sont en équilibre.

Sa détermination est réalisée en effectuant la distillation du liquide (voir p.71).

IV-3 : Indice de réfraction

Parmi les méthodes d'identification de composés, la mesure de l'indice de réfraction est une technique simple.

L'indice de réfraction d'une substance est le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide à la vitesse à laquelle la lumière se propage dans cette substance. On le détermine habituellement à 25°C avec comme source lumineuse une lampe à vapeur de sodium (raie D). Il varie légèrement avec la température puisqu'il diminue à peu près de $4 \cdot 10^{-4}$ unité par degré.

Réfraction moléculaire :

Le réfraction moléculaire R est une grandeur caractéristique d'une substance : elle fait intervenir l'indice de réfraction n, la masse molaire M, et la masse volumique ρ de cette substance. Elle est obtenue par la formule suivante :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

Cette réfraction moléculaire peut être calculée avec une assez bonne précision à l'aide d'incrément affectés à chaque atome ou groupe d'atomes. Quelques valeurs sont reportées dans le tableau suivant :

C :	2,591
H :	1,028 (de liaison C-H)
OH :	2,553
Cl :	5,844
O _{sp} ² :	2,122

Exemple : C₂H₅-COOH

$$R_{\text{calc}} = \underset{\text{C}}{(3 \times 2,591)} + \underset{\text{H}}{(5 \times 1,028)} + \underset{\text{OH}}{2,553} + \underset{= \text{O}}{2,122}$$

$$R_{\text{calc}} = 17,588$$

La valeur expérimentale est de 17,51

V - RENDEMENT D'UNE REACTION

V-1 : Définition

Le rendement de la synthèse d'un produit est exprimé par le rapport (exprimé sur cent) entre la quantité obtenue et celle théorique prévue à l'aide de la stoechiométrie de la réaction.

$$R \% = \frac{\text{Quantité obtenue}}{\text{Quantité théorique}} \times 100$$

V-2 : Exemple de calcul

Soit la réaction :



Sa stoechiométrie prévoit qu'une mole d'alcool donne une mole d'halogénure.

Dans la manipulation il a été utilisé 0,44 mole d'alcool et une quantité d'acide bromhydrique en excès. En fin de réaction 11 g de bromobutane ont été obtenus.

Cette quantité correspond en moles à $x = 11/M$ (masse molaire du bromobutane).

Comme la quantité théorique maximum à obtenir est de 0,44 mole (tout l'alcool est transformé en halogénure), le rendement de la synthèse est donc :

$$R = (0,08/0,474) \times 100 = 18 \%$$

Ce calcul effectué avec les quantités exprimées en moles peut être fait également en utilisant les quantités exprimées en grammes.

VI- Description et utilisation des modèles moléculaires

VI-1 : Introduction

Les modèles moléculaires permettent de réaliser des représentations spatiales des molécules.

L'éventail des modèles actuels est vaste. Un inventaire permet cependant de les classer en deux grandes catégories.

Modèles compacts

Utilisés pour :

- la description générale des molécules
- les problèmes d'encombrement stérique

Modèles éclatés

Utilisés pour :

- les problèmes de stéréochimie
- les problèmes d'isomérisation

Différents modèles sont commercialisés (SASM, FRAMEWORK, DREIDING, CPK,...). Nous utiliserons les modèles SASM pour représenter les molécules linéaires et FRAMEWORK pour les composés cycliques.

VI-2 : Modèles SASM

Ces modèles sont utilisés pour réaliser des structures compactes et éclatées. Ils respectent les angles de valence et la proportionalité entre la taille des atomes et la longueur des liaisons.

Les atomes sont représentés par des calottes sphériques en bois, les liaisons étant constituées par des tubes en plastiques ou des boutons pression métalliques.

L'identification des éléments (atomes et liaisons) des modèles est faite dans les tableaux suivants.

Identification des liaisons

Pour représenter en structure éclatée l'ensemble des liaisons des molécules organiques il existe trois longueurs de tube de liaison. L'échelle de la représentation est de 5 cm/0,1 nm.

Distance entre atomes (nm)	Longueur des tubes (cm)	Nature des liaisons
0,09 - 0,11	5,2	C-H, O-H, N-H
0,12 - 0,16	7	C=O, C=N, N=N, N=O, C=C, C≡N, C-C, C-O, C-N, C-F, N-N, O-O, C=C
0,17 - 0,24	9	C-Cl, C-Br, C-I

Identification des atomes

L'identification des atomes à utiliser dans les montages est effectuée dans le tableau suivant.

Atome	Couleur	Angle des faces	Nombre de trous	Utilisation		
Carbone	Noir	109°	4	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	sp ³	carbone saturé
		120°	3	$\begin{array}{c} >C= \\ & \end{array}$	sp ²	alcènes, cétones...
		180°	2	$-C\equiv$	sp	alcynes, nitriles...
Oxygène	Bleu clair	109°	2	$-O-$	sp ³	alcools, éthers, esters...
			1	$=O$	sp	cétones, esters, dérivés nitrés
Azote	Bleu foncé	109°	3	$-N<$	sp ³	amines.....
		120°	2	$=N-$	sp ²	oximes, imines.....
		120°	3	$=N-$	sp ²	dérivés nitrés, nitrates...
Hydrogène	Rouge		1	$-H$	toutes liaisons	R-H
Fluor	Jaune paille		1	$-F$	structures	R-F
Chlore	Vert		1	$-Cl$	structures	R-Cl
Brome	Marron		1	$-Br$	structures	R-Br
Iode	Violet		1	$-I$	structures	R-I
Soufre	Jaune soufre	100°	2	$-S-$	thiols, disulfures.....	

Réalisation des montages

La première étape consiste à réaliser une représentation écrite de la formule structurale.

Dans une deuxième étape il faut choisir l'ensemble des calottes et des tubes nécessaires pour réaliser la formule.

Finalement, on procède à l'assemblage en respectant l'ordre d'enchaînement des atomes et des liaisons. Pour faciliter la fixation du tube de liaison sur la calotte sphérique on dispose d'un outil constitué d'une tige métallique terminée par une boule (blanche) (outil de montage).

La tige de l'outil est introduite dans le tube, et en faisant pression sur la boule, le tube est enfoncé dans la calotte sphérique.

VI-3 : Modèles FRAMEWORK


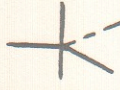
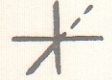
Les atomes sont représentés par des supports métalliques sur lesquels se fixent des tubes en plastique matérialisant les liaisons.

Ces modèles sont utilisés pour les structures éclatées. Ils respectent les angles de liaison et la proportionnalité des longueurs de liaison.

L'échelle de la représentation est de 2,4cm/0,1nm.

L'identification des éléments (atomes et liaisons) des modèles est faite dans les tableaux suivants.

Identification des atomes

Géométrie de l'atome	Support métallique	Nature des atomes
tétrahédrique	tétraèdre argenté 	carbone sp^3 oxygène sp^3
trigonale	bipyramide trigonale doré 	carbone sp^2 oxygène sp^2 azote sp^2
digonale	octaèdre cuivré 	carbone sp

Identification des liaisons

Les liaisons entre atomes, comportent l'atome lui-même dans le cas de l'hydrogène.

Types de liaisons	Couleur des tiges
C-C C=C	noir
C-H	noir et blanc
C-OH	rouge et blanc

Réalisation des montages

- A partir de la formule structurale, choisir l'ensemble des supports métalliques et des tiges.

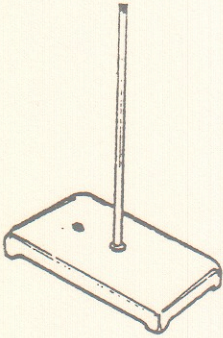
- Réaliser le montage en fixant les tiges sur les supports métalliques.

- Dans le cas des cycles ces modèles permettent de réaliser les phénomènes d'interconversion.

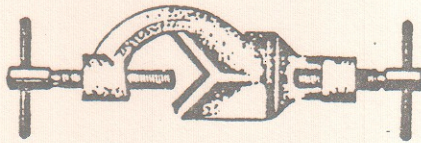
B- ASPECTS PRATIQUES

I- MATERIEL DE LABORATOIRE

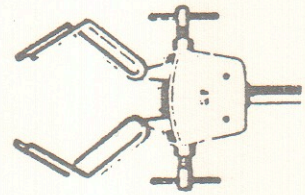
I-1 : Matériel de paillasse



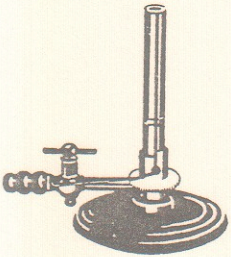
statif



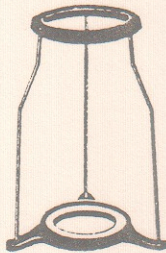
noix



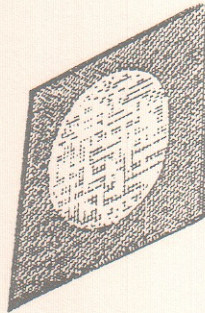
pince



bec bunsen



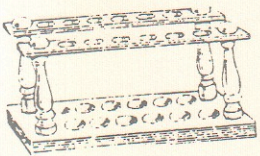
trépied



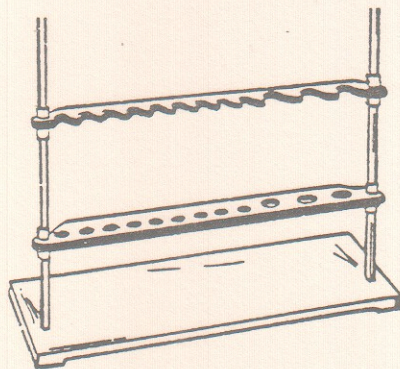
grille



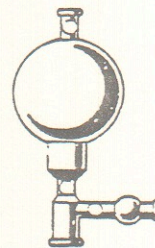
pince en bois



portoir pour tubes



portoir pour pipettes

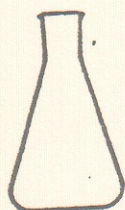


propipette

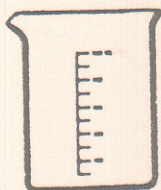


VERT

capuchon pour pipette

I-2 : Verrerie de paille

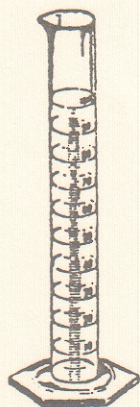
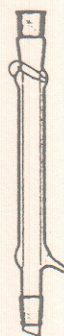
erlen



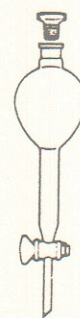
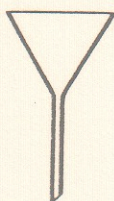
bécher



ballon

capsule
porcelaineéprouvette
graduéefiolle à vide
et büchner

réfrigérant

ampoule
à décanter

entonnoir



tube à essai



flacon

pipette
graduée

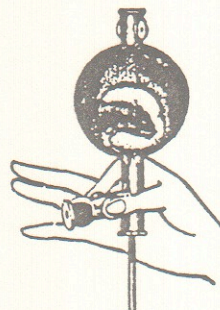
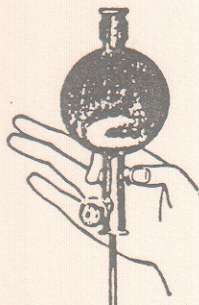
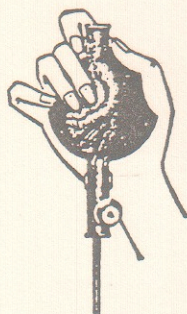
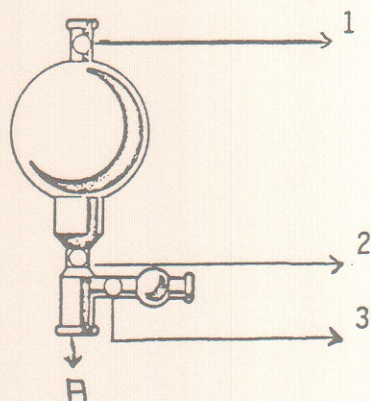
II- UTILISATION DU MATERIEL

II-1 : Utilisation d'une propipette

Ces poires d'aspiration servent à prélever des liquides par l'intermédiaire d'une pipette.

Utilisation :

- 1°- Vider la poire en appuyant en 1.
- 2°- Introduire la pipette en A.
- 3°- La pipette trempant dans le liquide, appuyer en 2 de manière à ce que le liquide monte dans la pipette.
- 4°- Pour faire descendre le liquide appuyer en 3.
- 5°- Après usage, faire rentrer l'air par 1.



II-2 : Utilisation d'une trompe à eau

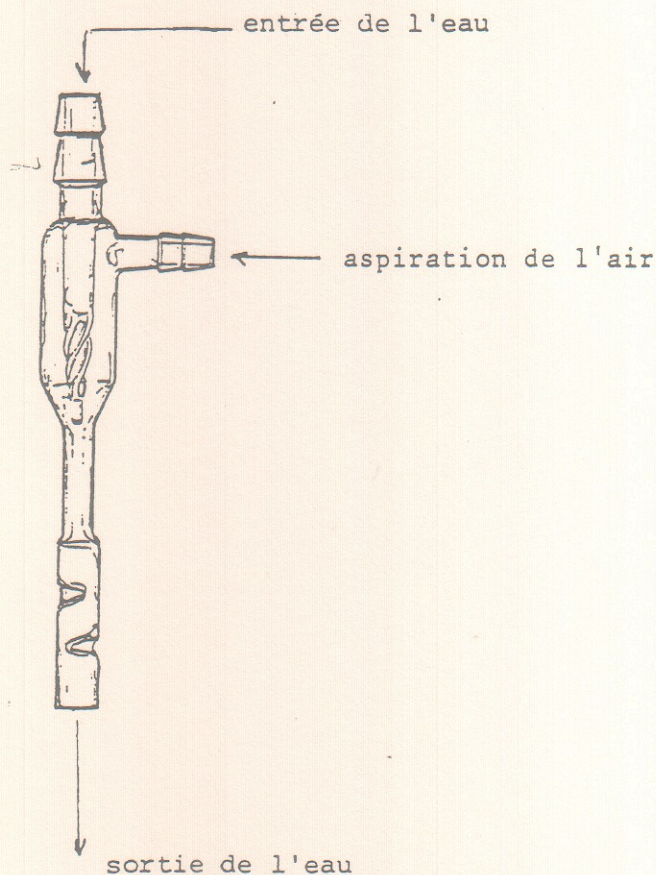
Elle permet d'obtenir un vide de l'ordre de 13 mm de mercure.

Elle est utilisée dans la filtration sur Büchner.

Elle se branche directement sur un robinet. La tubulure latérale est reliée à l'enceinte dans laquelle on veut faire le vide par l'intermédiaire d'un tuyau en caoutchouc à paroi épaisse (tuyau à vide).

Le robinet doit être ouvert complètement. Un jet d'eau est alors projeté dans l'orifice d'un petit entonnoir. Le courant d'eau entraîne progressivement l'air contenu dans l'enceinte et crée une dépression dans l'ensemble du système.

Lorsqu'on ferme le robinet, l'eau a tendance à refouler par la tubulure latérale et à pénétrer dans le système sous vide. Pour éviter ceci il suffit de "casser le vide" avant de fermer le robinet en débranchant le tuyau de caoutchouc.



II-3 : Séchage d'une solution organique

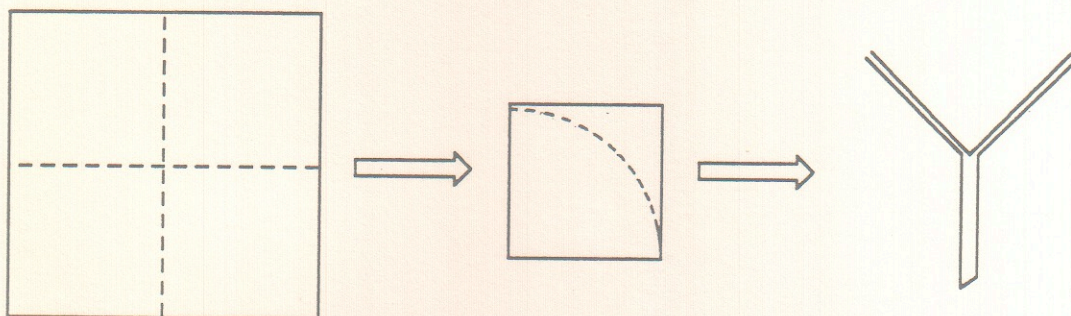
Ajouter l'agent deshydratant (Na_2SO_4 ou MgSO_4) en petite quantité au liquide à sécher. Laisser en contact, en agitant pendant 5 à 10 minutes. Décanter ou filtrer pour éliminer le sel.

II-4 : Réalisation d'une filtration

II-4-1 : Filtration sur filtre plat

Le papier filtre carré est plié en quatre surfaces égales, coupé en rond avec des ciseaux et placé dans un entonnoir de taille adéquate. On l'humecte avant emploi pour assurer son adhérence aux parois (pour ceci on utilise un liquide correspondant au solvant).

Pour recueillir le précipité, on attend que le solide soit à peu près sec, on déplie délicatement le filtre et on râcle le précipité avec une spatule.

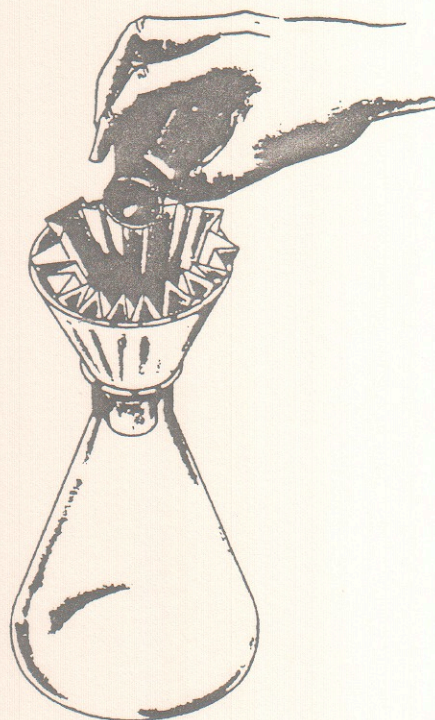
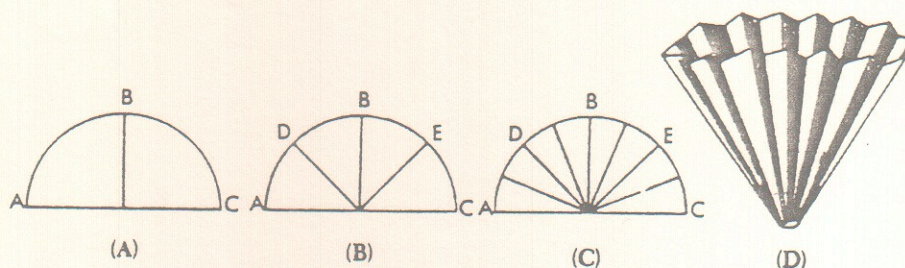


II-4-2 : Filtration sur filtre plissé

Il permet une filtration plus rapide (surface de filtration plus grande). La récupération du solide est plus difficile qu'avec un filtre rond, on l'utilise donc généralement quand la partie intéressante à recueillir est le filtrat.

Etendre un papier filtre rond sur votre table de travail et le plier en deux puis en quatre. Ouvrir la dernière pliure et amener les points A et C sur B. Marquer la pliure. Ouvrir le demi-cercle, amener A sur E en marquant la pliure ; ouvrir le demi-cercle et amener A sur D en marquant la pliure. Faire de même en amenant C sur D et E.

Le papier doit maintenant avoir l'apparence de celui de la figure (C). Dans chacun des 8 secteurs précédemment obtenus faire au milieu un pli inverse à ceux déjà marqués (comme un accordéon) pour former une sorte d'éventail. En ouvrant suivant le premier pli (AC) on obtient un filtre plissé.



II-4-3 : Filtration sur Büchner

Elle est utilisée dans les cas où la filtration sur filtre rond ou plissé serait trop longue.

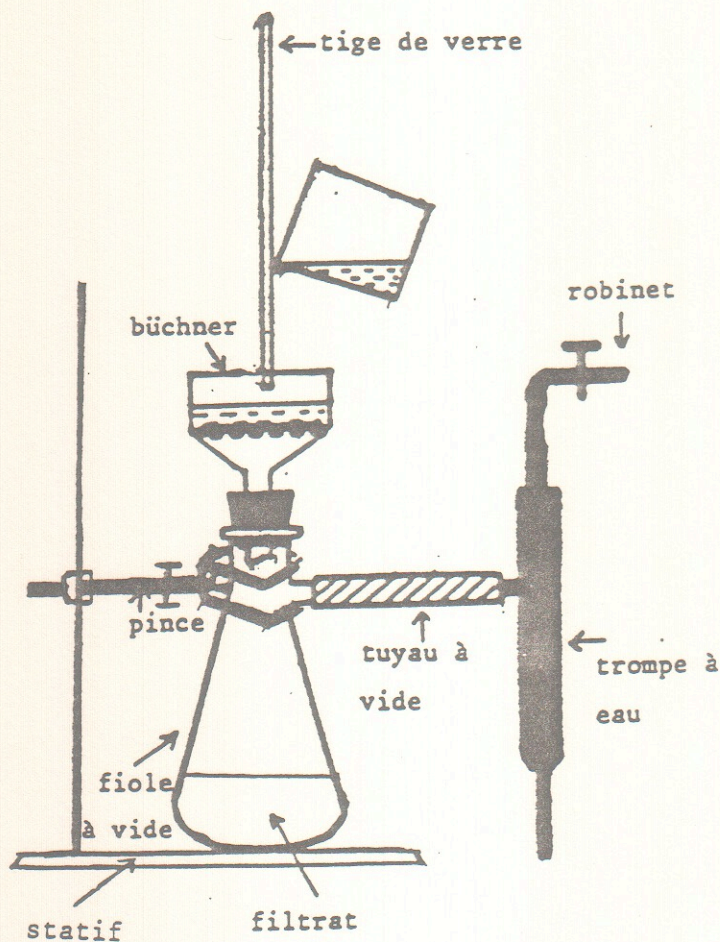
Un Büchner est une sorte d'entonnoir cylindrique en porcelaine muni d'une plaque grossièrement perforée sur laquelle on place un filtre rond découpé dans du papier filtre. Le filtre doit avoir un diamètre très légèrement inférieur au diamètre du Büchner (il ne doit pas remonter sur les bords).

Le Büchner est placé sur une fiole à vide reliée à une trompe à eau (voir p.65). L'étanchéité entre le Büchner et la fiole à vide est assurée par un cône en caoutchouc.

Le vide créé par la trompe à eau permettra l'aspiration de la phase liquide à travers le filtre. La filtration aura lieu après avoir mouillé le filtre avec le solvant de filtration et s'être assuré qu'il adhère parfaitement (aspirer un peu de solvant à travers le filtre).

Fixer la fiole à vide avec une pince. Relier la trompe à eau (p.65) à la fiole à vide. Ouvrir le robinet alimentant la trompe. Verser les deux phases à séparer en opérant comme indiqué sur le schéma.

Lorsque la filtration est terminée, débrancher la trompe à eau avant de fermer le robinet.



II-5 : Recristallisation

1- Placer le solide à recristalliser dans un erlen. Ajouter le solvant chaud (température légèrement inférieure au point d'ébullition) de manière à dissoudre le solide. Ajouter un très léger excès de solvant.

2- Si la solution est très colorée ajouter une très petite quantité de charbon animal. Chauffer à ébullition pendant quelques minutes.

3- Filtrer de préférence avec un entonnoir à filtration chaude, pour éliminer les impuretés insolubles et éventuellement le charbon animal.

4- refroidir la solution lentement à la température ambiante ; puis dans la glace.

5- Filtrer sur Büchner.

6- Laver les cristaux avec une très petite quantité de solvant froid. Sécher sur Büchner.

II-6 : Utilisation d'une ampoule à décanter

La poser sur son support. Avant de commencer, vérifier que le bouchon et le robinet rodés s'adaptent parfaitement à leurs logements respectifs.

Verser la solution dans l'ampoule à décanter (attention le robinet doit être fermé). Ajouter une certaine quantité de solvant. L'ampoule à décanter doit être tenue avec les deux mains, l'une tenant le bouchon, l'autre le robinet. Retourner l'ampoule lentement et ouvrir le robinet (lorsqu'il est en haut) de manière à laisser échapper les gaz présents. Ceci est particulièrement important quand on utilise des solvants à faible point d'ébullition (éther) ou si une solution acide est neutralisée par une solution de bicarbonate de sodium (dégagement de CO_2). Puis agiter de manière à ce que les deux liquides non miscibles soient en contact intime (la distribution, à l'équilibre, du soluté entre les deux solvants est ainsi rapidement atteinte). Ne pas oublier d'ouvrir le robinet de temps en temps (ampoule renversée) pour éviter une surpression à l'intérieur de l'ampoule. Après plusieurs agitations (2 à 3 minutes d'agitation vigoureuse suffisent généralement), placer l'ampoule sur son support.

Attendre jusqu'à ce que les deux couches soient complètement séparées. Enlever le bouchon. Faire écouler la couche inférieure en ouvrant le robinet. Verser la couche restante par le haut de l'ampoule (pour éviter sa contamination par du produit restant dans le robinet).

REMARQUES

Généralement la couche inférieure correspond au solvant de plus grande densité et la couche supérieure au solvant de plus faible densité ; mais la nature et la concentration du soluté peuvent parfois inverser les densités relatives des deux solvants. Donc en cas de doute conserver les deux couches.

On peut démontrer que, disposant d'une quantité limitée de solvant, le rendement sera meilleur si on procède par extractions successives (c'est-à-dire que la quantité de solvant doit être partagée en plusieurs fractions et non utilisée en une seule fois).

II-7 : Utilisation d'un chauffe-ballon et d'un chauffe-entonnoir

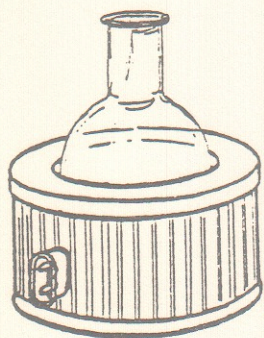
Ces deux appareils sont constitués de résistances électriques isolées placées dans des tissus de verre et d'amiante. L'ensemble est entouré d'un boîtier en aluminium.

- La partie chauffante a une forme demi-sphérique dans le cas du chauffe-ballon et de structure cônique avec un orifice inférieur dans le cas du chauffe-entonnoir. Ce dernier est fixé sur un support pour permettre l'utilisation de l'entonnoir.

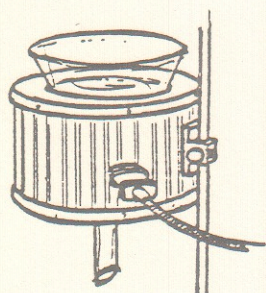
- Un régulateur extérieur permet de régler la température dans la partie chauffante. Ce régulateur peut-être de deux types :

- Type rhéostat - il y a variation de l'intensité du courant électrique.
- Type simmerstat - il y a variation du temps de passage du courant électrique.

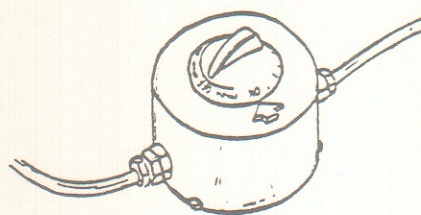
L'utilisation, du chauffe-ballon pour chauffer le milieu réactionnel contenu dans un ballon et du chauffe-entonnoir pour chauffer l'entonnoir et son filtre avant de réaliser une filtration à chaud, nécessite un réglage du régulateur. En raison de l'inertie des appareils il est nécessaire d'attendre environ cinq minutes entre chaque modification de réglage.



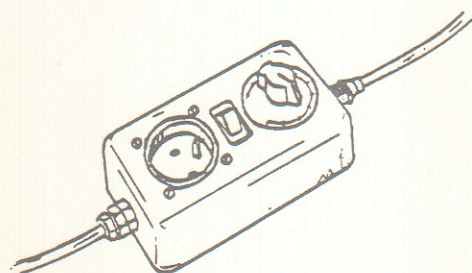
Chauffe-ballon



Chauffe-entonnoir



Rhéostat

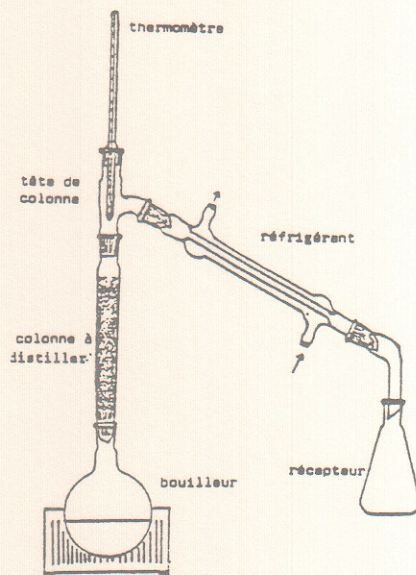


Simmerstat

II-8 : Utilisation de l'appareil à distiller

II-8-1 : Description de l'appareil

Les différentes parties de l'appareil sont indiquées sur le schéma suivant.



II-8-2: Utilisation de l'appareil

Les produits à distiller sont introduits dans le bouilleur avec quelques grains (2 ou 3) de pierre ponce pour réguler l'ébullition. Le bouilleur est fixé au bas de la colonne à distiller puis placé dans le chauffe-ballon.

L'étanchéité des raccords entre les différentes parties de l'appareil (tête de colonne, thermomètre, réfrigérant) est vérifiée. La circulation d'eau dans le réfrigérant est réalisée à l'aide de tuyaux souples reliant d'une part le robinet de l'alimentation d'eau à la base du réfrigérant (entrée de l'eau), d'autre part le sommet du réfrigérant (sortie de l'eau) à l'évacuation de l'eau (évier). Le récepteur est ensuite placé à la sortie du réfrigérant.

L'alimentation électrique du chauffe-ballon est raccordée à la prise de courant. La montée en température du bouilleur est effectuée en agissant sur le système de réglage du régulateur. Une élévation lente de la température doit être réalisée pour effectuer une distillation correcte.

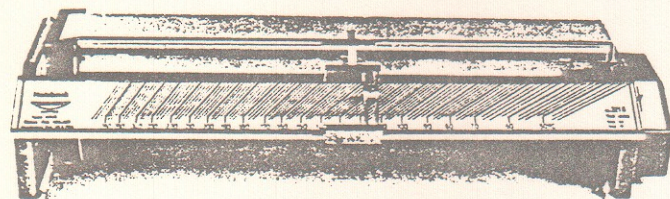
La surveillance de la distillation doit être constante. Observer tout d'abord l'ébullition du liquide dans le bouilleur, puis l'échauffement de la colonne à distiller, puis l'obtention des premières vapeurs qui viennent se condenser à la base du thermomètre et enfin la formation des premières gouttes de liquide dans le réfrigérant puis leur écoulement dans le récepteur.

II-9 : Utilisation du banc de Kofler

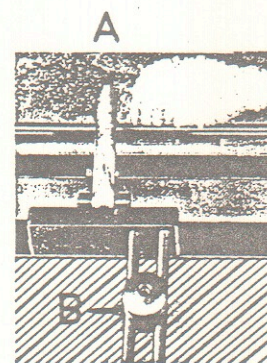
II-9-1 : Principe de fonctionnement

Une platine métallique est chauffée par une résistance électrique de telle sorte qu'il se crée un gradient de température entre les deux extrémités.

II-9-2 : Description



Banc chauffant de Kofler 50 à 260 °C



Les index A et B sont mobiles : A horizontalement le long de la platine et B verticalement.

II-9-3 : Utilisation

Faire chauffer l'appareil au moins 40 minutes avant utilisation.

Etalonnage de l'appareil

Choisir des substances étalons dont les points de fusion sont proches de celui à mesurer.

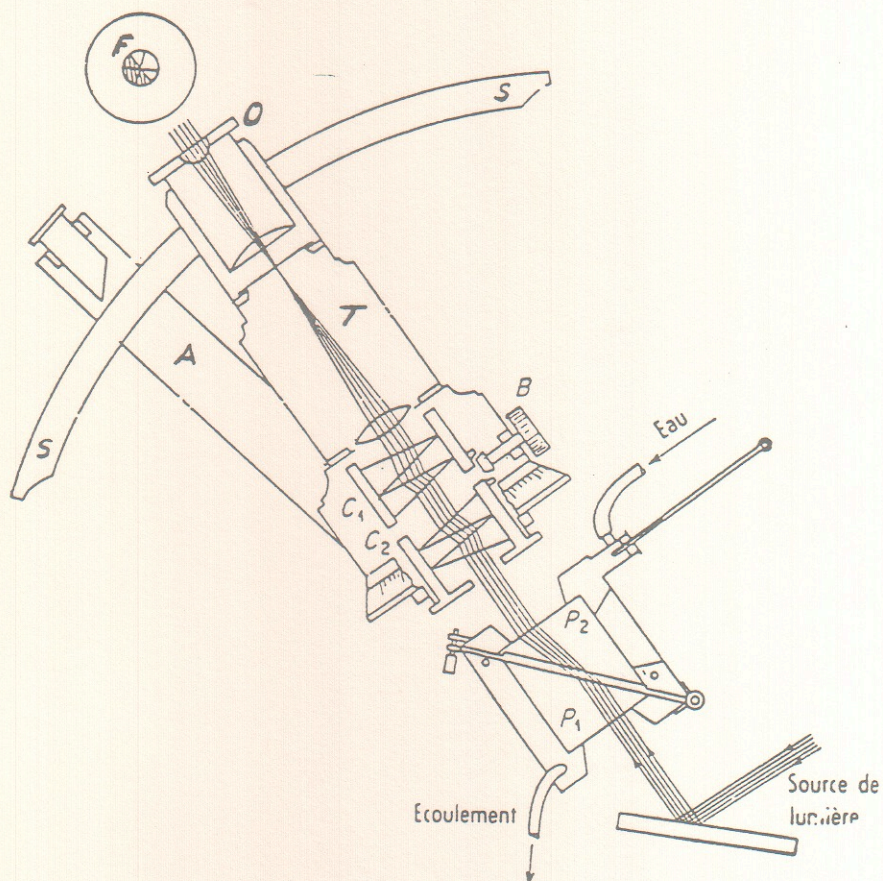
Déposer quelques cristaux sur la platine, les déplacer lentement sur celle-ci jusqu'à trouver la zone de fusion. Placer l'index A sur la ligne de démarcation entre la phase liquide et la phase solide. Déplacer l'index B de telle sorte qu'il indique la température de fusion du produit étalon sur l'échelle graduée. Ne pas toucher l'index B.

Mesure du point de fusion inconnu

Déposer quelques cristaux sur le platine et cherchez la zone de fusion. Placer l'index A face à celle-ci et lire la température correspondante sur l'échelle face à l'index B.

II-10 : Utilisation du réfractomètre d'Abbe

II-10-1 : Schéma descriptif



II-10-2 : Utilisation

Pour déterminer un indice de réfraction, on utilise le réfractomètre d'Abbe (voir schéma). Celui-ci est formé de deux prismes P_1 (prisme à surface dépolie) et P_2 (prisme d'indice de réfraction connu) entre lesquels on dépose quelques gouttes de substance à analyser. Un bras A, qui incline l'ensemble portant le prisme par rapport au tube d'observation T, est déplacé de telle sorte que la ligne de séparation entre les plages claire et sombre observées dans l'oculaire O soit amenée à l'intersection des fils du réticule. On lit alors directement la valeur de l'indice de réfraction sur l'échelle S.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	0
PRECAUTIONS A PRENDRE.....	1
DEROULEMENT D'UNE SEANCE.....	2
MANIPULATIONS.....	3
- <u>REACTIONS D'ADDITION</u>	4
1- Synthèse de l'hydrobenzoïne.....	5
2- Synthèse de l'hydrazobenzène.....	10
- <u>REACTIONS D'ELIMINATION</u>	15
3- Synthèse du 2-méthylbut-2-ène.....	16
- <u>REACTIONS DE SUBSTITUTION</u>	21
4- Synthèse de l'acide benzoïque.....	22
5- Synthèse de la benzyldèneaniline.....	27
6- Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane.....	31
7- Synthèse de l'acétanilide.....	36
- <u>STEREOCHIMIE</u>	41
8- Stéréochimie de molécules linéaires.....	42
9- Stéréochimie de molécules cycliques.....	47

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	52
A - ASPECTS THEORIQUES.....	53
I- <u>TECHNIQUES DE SEPARATION</u>	53
I-1- Solide-liquide.....	53
I-2- Liquides non miscibles.....	53
I-3- Liquides miscibles.....	54
II- <u>SECHAGE D'UNE PHASE ORGANIQUE</u>	55
III- <u>TECHNIQUES DE PURIFICATION DES SUBSTANCES</u>	55
III-1- Substances liquides.....	55
III-2- Substances solides.....	55
IV- <u>DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES</u>	56
IV-1- Point de fusion.....	56
IV-2- Point d'ébullition.....	56
IV-3- Indice de réfraction.....	56
V- <u>RENDEMENT D'UNE REACTION</u>	57
VI- <u>DESCRIPTION ET UTILISATION DES MODELES MOLECULAIRES</u>	58
VI-1- Introduction.....	58
VI-2- Modèle SASM.....	59
VI-3- Modèle FRAMEWORK.....	61

B- ASPECTS PRATIQUES.....	62
I- <u>MATERIEL DE LABORATOIRE</u>.....	62
I-1- Matériel de pailleasse.....	62
I-2- Verrerie de pailleasse.....	63
II- <u>UTILISATION DU MATERIEL</u>.....	64
II-1- Utilisation d'une propipette.....	64
II-2- Utilisation d'une trompe à eau.....	65
II-3- Séchage d'une solution organique.....	66
II-4- Réalisation d'une filtration.....	66
II-4-1- Filtration sur filtre plat.....	66
II-4-2- Filtration sur filtre plissé.....	66
II-4-3- Filtration sur Büchner.....	67
II-5- Recristallisation.....	68
II-6- Utilisation d'une ampoule à décanter.....	69
II-7- Utilisation d'un chauffe-ballon et d'un chauffe- entonnoir.....	70
II-8- Utilisation de l'appareil à distiller.....	71
II-9- Utilisation du banc de Kofler.....	72
II-10- Utilisation du réfractomètre d'Abbe.....	73