

# Travaux pratiques

## Chimie organique 3

Les manipulations présentées peuvent illustrer les capacités expérimentales :

- Mesurer une température de fusion.
- Réaliser une recristallisation.
- Réaliser une filtration, un lavage pour isoler et purifier une espèce chimique.
- Mettre en œuvre une hémisynthèse à partir d'une espèce naturelle
- Réaliser un montage à reflux.
- Réaliser une synthèse mettant une réduction de cétone.
- Isoler, purifier et analyser un produit formé.
- Utiliser des banques de données pour identifier ou confirmer des structures à partir de spectres.
- Utiliser une ampoule de coulée,

### Table des matières

1. Réaction sans solvant (synthèse d'une chalcone) .....	2
2. Synthèse d'un polymère.....	4
3. Réaction de Cannizzaro .....	5
4. Synthèse de l'indigo.....	6

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

### Référence bibliographique :

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

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

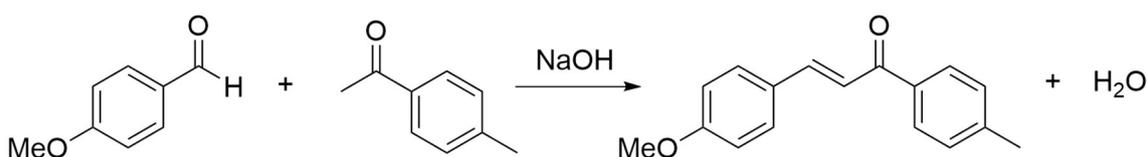
### Capacités expérimentales :

- Mesurer une température de fusion.
- Réaliser une recristallisation.
- Réaliser une filtration, un lavage pour isoler et purifier une espèce chimique.

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

**Durée :** 1 h.

### Mode opératoire :



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

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

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

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

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

**Résultats :**

Masse de produit brut de réaction :  $m = 1,50$  g soit 118 % de la masse théorique (1,26 g).  $T_f = 78$  °C. CCM. Éluant : pentane/éther 2/1. Révélation UV.  $R_f = 0,30$  (p-anisaldéhyde), 0,33 (chalcone), 0,42 (4'-méthylacétophénone).

**Purification (30 min) :**

Recristalliser le solide dans l'éthanol à 95 %. Environ 6 mL/g de produit brut.  
 $m = 0,92$  g (poudre jaune brillante).  $Rdt = 70$  %,  $T_f = 94$  °C (litt. 94-96 °C).

**Caractéristiques spectrales :**

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3003 (f), 2967 (f), 2933 (f), 2839 (f), 1655 (F), 1604 (FF), 1595 (FF), 1572 (F), 1510 (F), 1292 (F), 1252 (F), 1223 (F), 1173 (F), 1035 (F).

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

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

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

## 2. Synthèse d'un polymère

**Référence bibliographique :** *Kit polymère biodégradable*, Jeulin.

**Réactions :** Synthèse de polymères.

**Capacités expérimentales :**

- Mettre en œuvre une hémisynthèse à partir d'une espèce naturelle

**Caractérisation :** IR.

**Durée :** 2 h.

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

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

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

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

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

- a) Décrire le mécanisme réactionnel d'obtention du polymère.
- b) Justifier les conditions expérimentales utilisées
- c) Donner des exemples d'utilisation de ce polymère
- d) Justifier son caractère biodégradable

### 3. Réaction de Cannizzaro

Référence bibliographique : *Chimie organique expérimentale*, Blanchard p301

Réaction : Réaction de Cannizzaro, réaction d'oxydo-réduction

Capacités expérimentales :

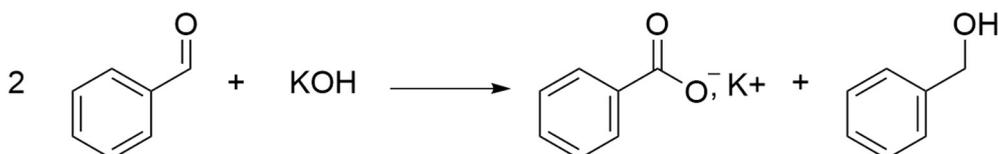
- Réaliser un montage à reflux.
- Réaliser une synthèse mettant une réduction de cétone.
- Isoler, purifier et analyser un produit formé.
- Réaliser une filtration, un lavage pour isoler et purifier une espèce chimique.
- Utiliser des banques de données pour identifier ou confirmer des structures à partir de spectres.
- Mesurer une température de fusion.

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

Durée : 2h.

Leçons associées : revoir liste

Mode opératoire :



Réactifs	M (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	d	Sécurité
KOH	55,10	360		H302, H314 P280-P305 + P351 + P338-P310
Bensaldéhyde	106,12	-26	1,04	H302, H332, H319, H335 P280, P301, P310
Ether diéthylique	74,12	-116	0,713	H319 P305 + P351 + P338
HCl (conc) (37%)	36,46	-30	1,19	H290, H314, H335, P260, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310 P305+P351+P338

Dissoudre 10 g (0,18 mol) de potasse dans 10 mL d'eau dans un erlenmeyer plongé dans un bain de glace.

Après dissolution, introduire la solution dans un ballon de 50 mL. Ajouter 10 mL de benzaldéhyde (0,1 mol). Porter le mélange à reflux pendant 1h. A l'arrêt du reflux, ajouter 10 à 20 mL d'eau jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

Extraire avec 3 x 30 mL d'éther diéthylique. Sécher la phase organique sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrer et évaporer à l'évaporateur rotatif. L'huile obtenue est l'alcool benzylique.

Refroidir la phase aqueuse dans un bain de glace. Acidifier avec une solution d'acide chlorhydrique concentrée, vérifier à l'aide de papier pH. A pH = 6, un solide blanc apparaît. Filtrer le solide blanc sur verre fritté, en lavant à l'eau. Les cristaux blancs sont des cristaux d'acide benzoïque.

**Caractérisation :**

Température de fusion :  $T_f$  (acide benzoïque) = 122°C

IR : Acide benzoïque 1690  $\text{cm}^{-1}$ ; Alcool benzylique 3300  $\text{cm}^{-1}$ , 1030  $\text{cm}^{-1}$

**Questions :**

- a) Quel type de réaction est mis en jeu ici ? Mécanisme ?
- b) Comment pourrait-on purifier l'acide benzoïque ?
- c) Donner des exemples d'autres réactions de dismutation.

## 4. Synthèse de l'indigo

Référence bibliographique : JFLM tome 2, *Chimie organique et minérale*, p135

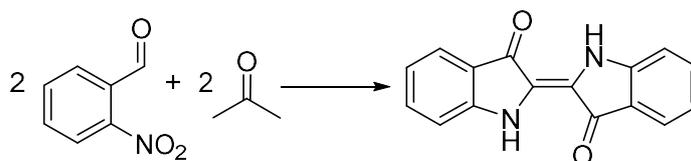
Capacités expérimentales :

- Utiliser une ampoule de coulée,
- Réaliser une filtration, un lavage pour isoler et purifier une espèce chimique

Caractérisations : IR

Durée : 1h

Mode opératoire :



Réactifs	M (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	d	Sécurité
2-nitrobenzaldéhyde	151,12	39,5	1,27	H302, H315, H319, H335 P280, P302+P352, P305+P351+P338
Acétone	58,09	-94,6	0,784	H225, H319, H336 P280, P210,
NaOH	40,00	318	-	H314 P280-P305 + P351 + P338-P310
EtOH (95 %)	46,07	-	0,789	H225 P210
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	174,11	52	-	H251, H302 P235

Synthèse : Dans un ballon tricol de 50 mL, ajouter 0,50 g de 2-nitrobenzaldéhyde (3,3 mmol) et 5 mL d'acétone (68 mmol). Refroidir dans un bain d'eau glacée. Ajouter via une ampoule de coulée, 2,5 mL de NaOH à 1 M goutte à goutte. Agiter pendant 5 min puis repasser à température ambiante. Agiter 5 min supplémentaires. Essorer le solide sur fritté et le laver avec 10 mL d'eau distillée puis 10 mL d'EtOH (95 %). Sécher à l'étuve dans un récipient taré.

Caractérisation : IR

Coloration : Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, ajouter 0,5 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 40 mL d'eau distillée et 1 pastille d'hydroxyde de sodium. Chauffer jusqu'à ébullition puis ajouter 0,1 g d'indigo. Si la solution reste verte, ajouter Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de nouveau. Boucher et refroidir le mélange.

Ajouter un morceau de coton, agiter pendant 30 s puis sortir le morceau de coton et laisser le sécher à l'air. Rincer le tissu à l'eau.

Questions :

1. Pourquoi lave-t-on le solide à l'eau puis à l'éthanol ?
2. Quelle réaction effectue-t-on lors de l'étape de coloration avant l'introduction du coton ?
3. Pourquoi doit-on boucher le milieu réactionnel ?
4. L'indigo est-il un pigment ou un colorant ? Quelle est son utilisation industrielle majeure ?