

Q1. La première étape est une **addition** : addition de 2 brome sur la double liaison C=C avec diminution de la multiplicité des liaisons .

La deuxième étape est une étape d'**élimination** : on observe la perte de « H Br » et de CO₂ .

La perte de « HBr » est à comparer à la réaction de déshydrohalgénéation (ou β – élimination) vue en première année sur les monohalogénoalcanes.

La perte de CO₂ est désignée par **décarboxylation**

Q2. Protocole expérimental

Quelques remarques :

▪ Bien prendre connaissance des pictogrammes de sécurité avant de se lancer dans l'expérience .

▪ Le montage utilisé ici est celui d'un chauffage à reflux : le seul aspect qui peut être source d'interrogation est celui des points de fixation et de l'utilisation raisonnée des clips , des noix de serrage et de la pince 3 doigts mis à votre disposition .

La pince 3 doigts doit être positionnée au niveau du réfrigérant en évitant les extrémités

.....pour éviter de se reposer la question une prochaine fois , le noter sur le schéma du montage

▪ L'introduction progressive du tribromure de pyridinium **solide** doit se faire à l'aide d'un **entonnoir à solide** (col court et large)



▪ Il est impératif de noter les quantités de produits réellement utilisées afin de pouvoir déterminer les quantités de matière précisément

Attention à ne pas oublier la **pureté** des produits

Réactifs	Acide trans cinnamique	Tribromure de pyridinium
	M = 148,16 gmol ⁻¹ Pureté > 99%	M = 319,86 gmol ⁻¹ Pureté > 90 %
m	3,0796 g	6,3870 g
n	3,0796 * 0,99 / 148,16 0,0206 mol	6,3870 * 0,9 / 319,86 = 0,0179 mol

▪ La quantité de solvant n'a pas à être connue avec une très grande précision : une éprouvette graduée suffit pour le volume nécessaire .

▪ Observations expérimentales : **noter toutes les observations liées à l'évolution du mélange réactionnel** .

► La dissolution de l'acide trans cinnamique a bien nécessité de chauffer le milieu mais pas nécessairement à ébullition : le montage de chauffage à reflux n'était donc pas nécessaire .

Pour contre , si on n'avait pas utilisé ce montage , c'est-à-dire si on n'avait chauffé sans avoir adapté le réfrigérant au ballon , il aurait fallu contrôler la température pour ne pas dépasser 60° (température d'ébullition du chloroforme)

► La coloration orange s'est estompée lorsque le solide blanc finement divisé (dispersé) s'est formé .

► Au bout des 30 minutes d'agitation , la coloration orange persiste (même si elle s'est affaiblie) : on peut interpréter par la présence de tribromure en solution ...

A titre indicatif , quelques photos :

1 ^{ère} phase : obtention de la dissolution totale de l'acide : obtention d'une solution homogène incolore	Le tribromure de pyridinium se dissout totalement à condition de chauffer	En fin d'agitation : on observe bien le dépôt d'un solide blanc sur les parois et au fond du ballon
		

► Isolement du produit solide : **sous vide sur Büchner**

Rien de particulier à signaler .

Le solide a été rincé avec la solution de thiosulfate et avec le chloroforme .

Ne pas oublier de couper le vide lors de l'ajout de la solution de thiosulfate ou de chloroforme préalablement placés dans un bain de glace pour l

On obtient finalement un solide blanc .



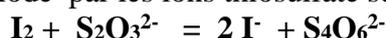
m = 2,94 g

T_f = 204°C

Banc Kofler

► La masse de solide et son point de fusion déterminé sur le Banc Köfler doivent être notés sur le compte rendu .

Q3. Le thiosulfate de sodium aurait dû être associé aux titrages iodométriques ...il s'agit de dosages redox basés sur la réaction de réduction du diiode par les ions thiosulfate selon



Le dosage est suivi par colorimétrie en présence de l'empois d'amidon comme indicateur coloré .

Dans le cadre du TP , les ions thiosulfate réagissent sur le dibrome selon une réaction analogue à la précédente . Il s'agit d'une réaction favorisée , ce qui permet bien d'éliminer le dibrome .

Q4. *La permittivité relative ϵ_r* est une caractéristique du solvant permettant de caractériser son pouvoir dissociant .

Le pouvoir dissociant (c'est-à-dire le pouvoir à séparer des paires d'ions) augmente avec la valeur de ϵ_r .

La valeur de ϵ_r pour le chloroforme est plutôt faible .

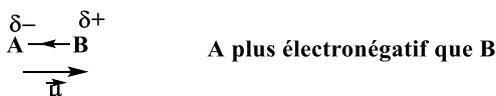
A titre indicatif quelques valeurs sont indiquées ci-dessous (cf cahier TP)

Valeurs de ϵ_r			
Solvants aprotiques			Solvants protiques
Apolaires	Polaire		
Hexane : 1,9	Pyridine : 12		Acide acétique : 6,1
Tétrachlorométhane	Acétone (propanone) : 21		Alcool tertiobutylique
Dioxane : 2,2	HMPT : 30		Ammoniac : 22
Benzène : 2,3	Nitrométhane : 36		Ethanol : 24,5
Ether éthylique : 4,3	DMF : 37		méthanol : 32,7
Chloroforme : 4,8	Acétonitrile : 38		(eau : 78)
Tétrahydrofurane : 7,6	DMSO : 47		

μ désigne le moment dipolaire .

A titre de rappels , l'existence d'un moment dipolaire pour une liaison est la conséquence de la différence d'électronégativité entre les éléments liés et des effets inductifs qui s'en suivent .

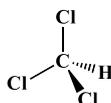
Il s'agit d'une grandeur vectorielle , sa norme s'exprime selon δ_{elA-B} et s'exprime en Debye ($1 D = 10^{-29} / 3 = 3,333.10^{-30}$ Cm)



Pour une entité moléculaire , le moment dipolaire est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes les liaisons .

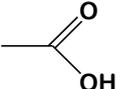
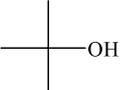
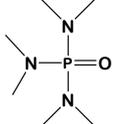
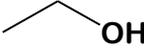
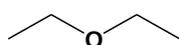
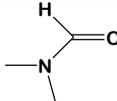
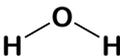
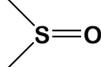
► Pour évaluer le moment dipolaire d'une molécule , il faut connaître sa géométrie , les angles entre les liaisons .

Pour le chloroforme , le carbone central a une structure VSEPR du type AX_4 , d'où une géométrie tétraédrique autour de lui . Seules les liaisons C – Cl sont polaires .



L'existence d'un moment dipolaire pour une entité moléculaire indique que le barycentre des charges positives et le barycentre des charges négatives ne sont pas confondus .

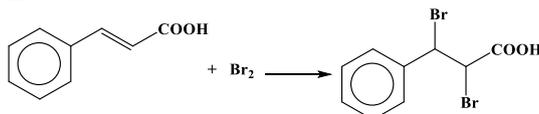
Le chloroforme est un exemple de solvant **peu polaire** , par conséquent son pouvoir ionisant est faible et il solvatera peu les ions .

Solvants apolaires ou peu polaires		Solvants polaires		Solvants protiques	
Hexane		Pyridine		Acide acétique	
Tétrachlorométhane Ou tétrachlorure de carbone	CCl ₄	Acétone Ou propanone		Alcool tertiobutylique	
dioxanne		HMPA HexaMéthylPhosphorAmide		Ammoniac	NH ₃ 
benzène		Nitrométhane	CH ₃ NO ₂	Ethanol CH ₃ CH ₂ OH ou C ₂ H ₅ OH ou EtOH	
Ether éthylique Ou éther Ou éthoxyéthane		DMF DiMéthylFormamide		Méthanol ou MeOH	CH ₃ OH
Chloroforme	HCCl ₃	Acétonitrile	CH ₃ CN	eau	H ₂ O 
Tétrahydrofurane Ou THF		DMSO DiMéthylSulfOxyde			

Q5. Rendement : pour le calculer il faut connaître

- L'équation bilan de la réaction
- Le réactif limitant .

L'équation bilan s'écrit simplement :



La réaction se fait mole à mole .

On a $n(\text{Br}_2) = n(\text{pyridinium})$ et les calculs des quantités de matière ci-dessus montrent que le tribromure de pyridinium est le réactif en défaut .

Le rendement s'exprime alors selon

$$r = 100 \frac{m/M}{n_0(\text{Br}_2)}$$

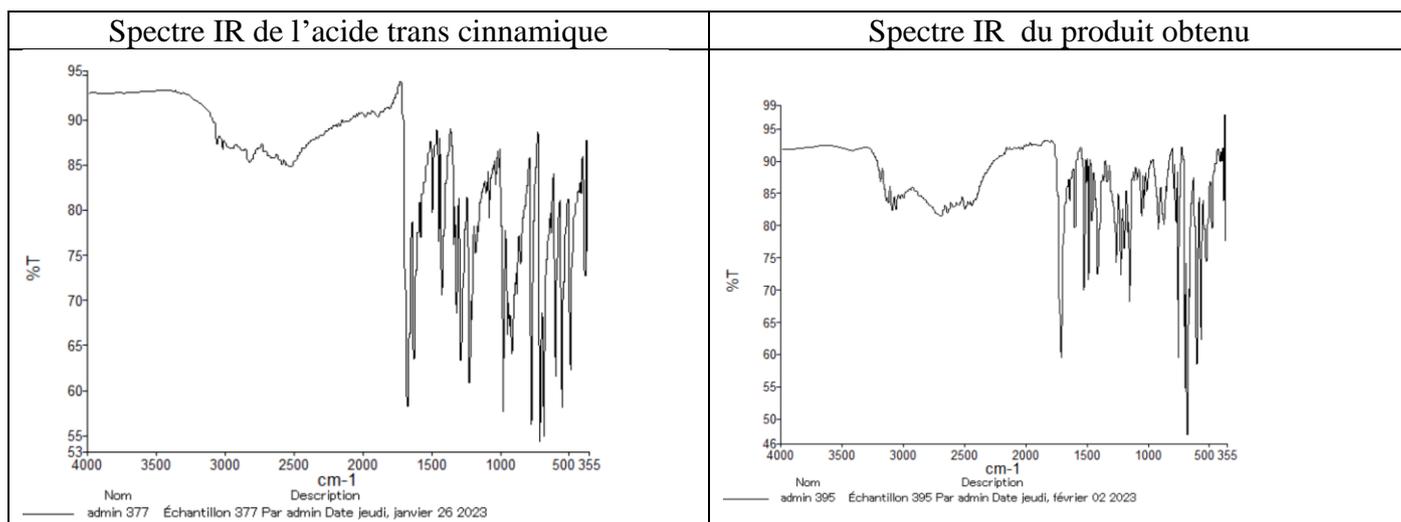
Avec $M = \text{masse molaire du produit} = M(\text{acide cinnamique}) + 2 M(\text{Br}) = 148 + 2 * 80 = 308 \text{ gmol}^{-1}$

Masse maximale pouvant être obtenue : $M n_0(\text{tribromure}) = 0,0179 * 308 = 5,5 \text{ g}$

Pour $m = 2,94 \text{ g}$ **rendement = 53 %**

Les valeurs de rendement notés sur les compte -rendu évoluent entre 24% et 94 % ...

Analyse par spectroscopie IR :



Les bandes de vibration d'élongation des liaisons C-Br se trouvent dans la zone généralement pas exploitée du spectre :

C-Br	valence	600-750	F
------	---------	---------	---

La bande de vibration de la liaison C=C n'est pas non plus facilement repérable :

C=C	valence	1625 – 1685*	m
-----	---------	--------------	---

* Valeur abaissée par conjugaison

En conclusion la spectroscopie IR n'est pas ici une méthode adaptée au suivi de la transformation .

Q6. Conformément à ci-dessus , pour optimiser la deuxième étape (élimination) il est préférable d e travailler à haute température .

Cette étape voit la « disparition » du groupe carboxyle présentant deux bandes IR caractéristiques
 Bande de vibration d'élongation de O-H autour de 3000 cm^{-1}
 Bande de vibration d'élongation de C=O autour de 1700 cm^{-1}

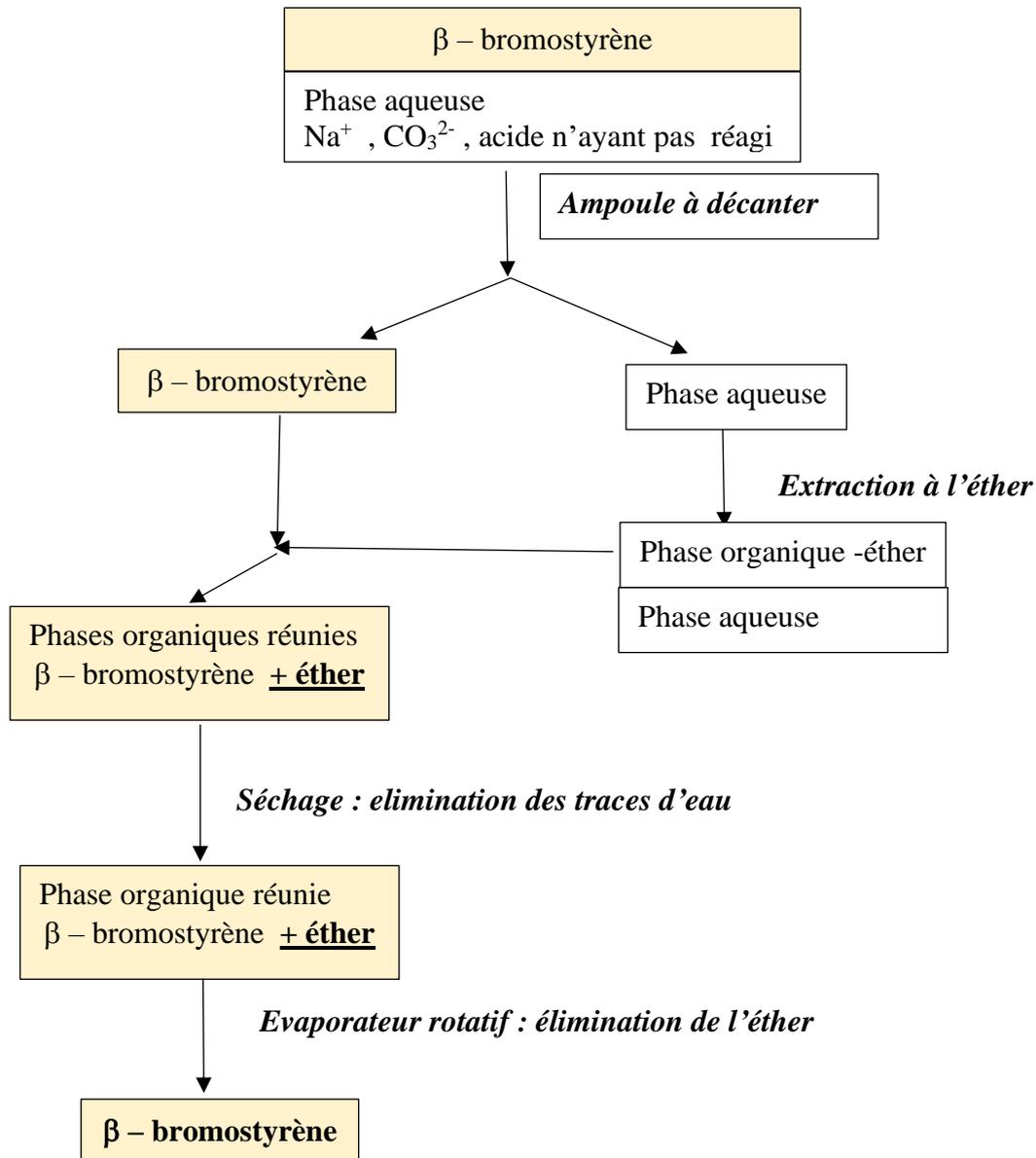
La présence ou l'absence de ces deux bandes est facilement repérable : dans ce cas , la spectroscopie peut effectivement être retenue comme méthode de suivi.

Q7. Aspect expérimental

On observe à chaud la dissolution totale des solides et lorsque le milieu réactionnel est transféré dans l'ampoule à décanter on peut sentir l'odeur du jasmin ...



Q8. Il est à noter que ce protocole n'utilise pas de solvant organique : le β -bromostyrène est brut .
 Les différentes étapes du traitement sont reprises dans le schéma :



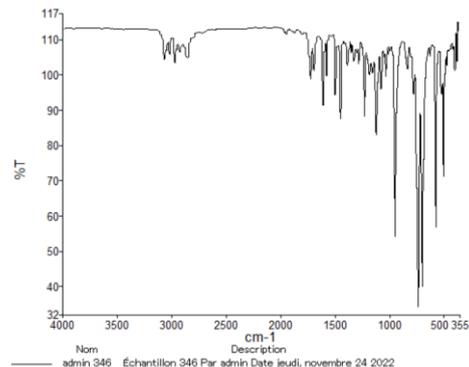
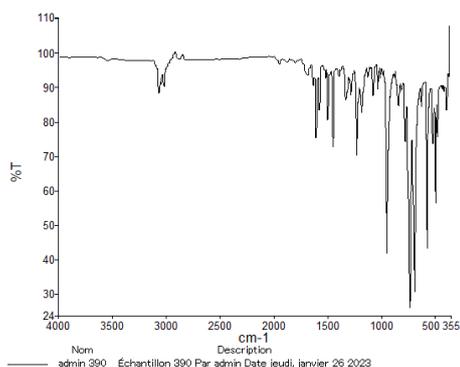
Principe de l'évaporateur rotatif : distillation sous pression réduite : le solvant , en général plus volatil que les autres espèces , est l'espèce qui est distillée en premier et est ainsi éliminé .

Q9. Aucune information présente sur les compte -rendus ...

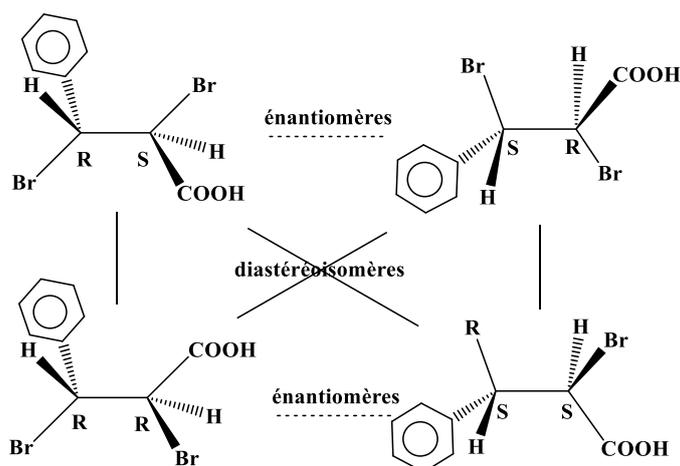
Spectres IR du produit final :

Ces spectre confirment bien la disparition du groupe carboxyle

ALEXIS :

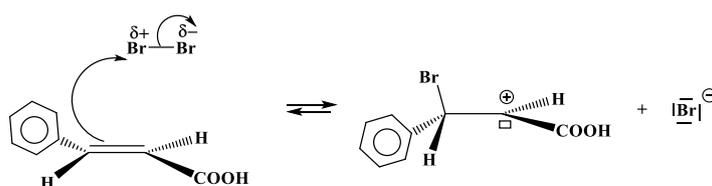


Q10 . L'acide 2,3 dibromo-3-phénylpropanoïque présente deux atomes de carbone asymétriques avec des substituants différents : on peut par conséquent observer les 4 stéréoisomères de configuration représentés ci-dessous . Les relations de stéréoisomérisme sont indiquées .

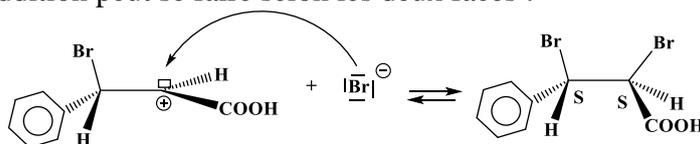


La réaction est **diastéréosélective** .

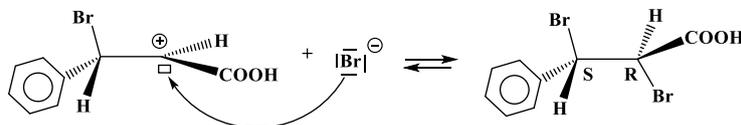
10b. Par analogie à la réaction d'hydratation , le carbocation intermédiaire ne peut résulter qu'une addition électrophile sur la double liaison :



La deuxième étape consiste en une addition nucléophile de Br^- sur le carbocation . Cependant le carbocation a une géométrie plane : l'addition peut se faire selon les deux faces :

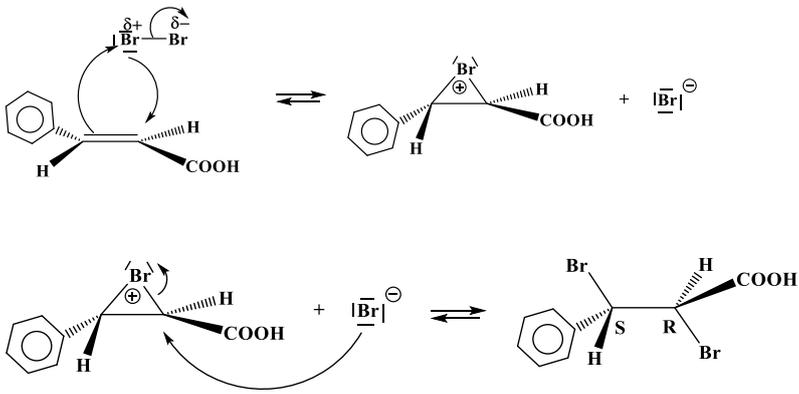


Ou

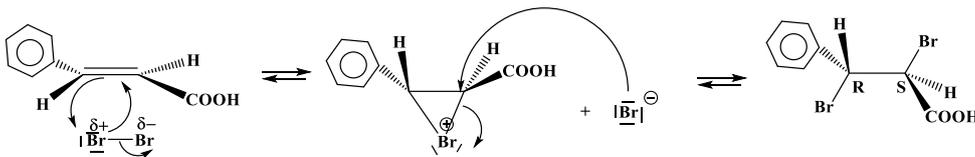


Ainsi , si on passe par un intermédiaire carbocation , la réaction ne peut pas être diastéréosélective. Ce mécanisme n'est pas correct .

10c. Par analogie à la réactivité d'un époxyde , l'addition nucléophile de Br^- ne peut se faire qu'à l'opposé du cycle : **Addition ANTI**



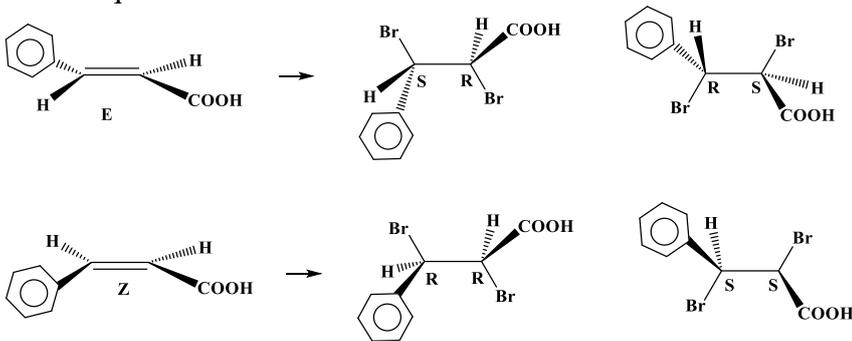
On peut aussi envisager :



En conclusion , la stéréosélectivité ANTI de la réaction est bien observée si on passe par un intermédiaire de type ion ponté .

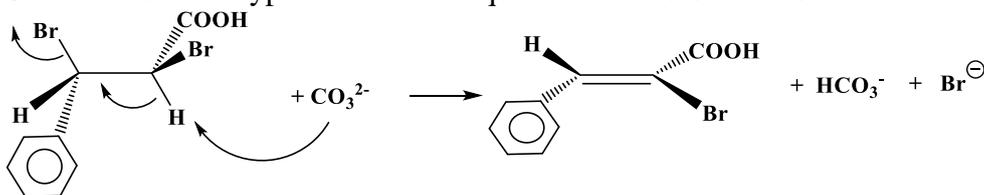
10d. Rappels : *une réaction stéréospécifique est une réaction stéréosélective pour laquelle la stérochimie des produits dépend de celle des réactifs .*

Pour répondre à la question il faut donc envisager la réaction sur les stéréoisomères Z et E de l'acide cinnamique .



Q11. Mécanisme de la deuxième étape

Un mécanisme de type E2 nécessite que les liaisons C-Br et C-H soient antipériplanaires :



Mécanisme réel :

Les ions carbonate ont des propriétés basiques : ils réagissent d'abord sur l'acide carboxylique selon :

