

Programme - Activités expérimentales

	Capacités exigibles
Transformation chimique Transformations à chaud, à froid, à température ambiante. Contrôle et régulation de la température du milieu réactionnel.	Choisir la verrerie adaptée à la transformation réalisée et aux conditions opératoires mises en oeuvre. Réaliser le ou les montages appropriés et en expliquer le principe et l'intérêt. Choisir ou justifier l'ordre d'introduction des réactifs. Réaliser et réguler une addition au goutte à goutte. Utiliser le moyen de chauffage ou de refroidissement adéquat. Suivre et contrôler l'évolution de la température dans le réacteur. Choisir un moyen approprié pour réguler une éventuelle ébullition. Utiliser un réfrigérant, contrôler et réguler le reflux.
Suivi de l'évolution de la transformation	Mettre en oeuvre des méthodes permettant de suivre qualitativement ou quantitativement l'avancement de la transformation
Séparation et purification	Choisir ou justifier un protocole de séparation ou de purification d'un produit, sur la base de données fournies ou issues d'observations et/ou de mesures.
Séparation de deux liquides non miscibles.	Réaliser une extraction liquide-liquide. Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter. Distinguer extraction et lavage d'une phase
Séparations par distillation.	Réaliser une hydrodistillation. Réaliser une distillation fractionnée.
Séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.	Élaborer et mettre en oeuvre un protocole de séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.
Séparation d'un soluté du solvant. Séparation d'un liquide et d'un solide.	Expliquer l'intérêt de l'évaporateur rotatif. Réaliser et mettre en oeuvre une filtration simple, une filtration sous pression réduite. Choisir et justifier la méthode de filtration adaptée au système étudié.
Lavage d'un solide.	Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage, trituration, essorage.
Recristallisation d'un solide	Expliquer et mettre en oeuvre la technique de recristallisation. Justifier à l'aide de données pertinentes et/ou par l'observation le choix d'un solvant de recristallisation et la quantité mise en oeuvre
Séchage d'un liquide.	Utiliser un desséchant solide et estimer correctement, par l'observation, la quantité à utiliser.
Chromatographie sur couche mince.	Mettre en oeuvre une chromatographie sur couche mince pour l'identification d'un produit et le suivi d'une transformation. Justifier le choix de la méthode de révélation utilisée. Interpréter l'ordre d'élution des différentes espèces en relation avec leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de la phase stationnaire et de l'éluant.

I. Questions préliminaires

■ Nature des deux étapes

(elle doit se déduire uniquement de la description macroscopique de ces étapes, c'est-à-dire de leur équation bilan et de l'analyse des transformations chimiques réalisées)

Etape 1 : La liaison carbone-carbone principalement affectée par cette étape voit sa multiplicité diminuée ($\text{-C=C-} \rightarrow \text{-C-C-}$) : addition

La formule brute de B est obtenue en ajoutant Br et HO à celle de A, ce qui confirme l'addition

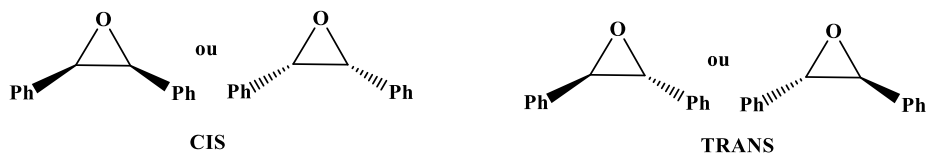
Etape 2 : la comparaison des formules des composés B et C montre une perte de Br et HO et l'apparition d'une insaturation (cycle ici) : élimination

■ Stéréoisomères de configuration de l'époxyde

2 réponses possibles à cette question :

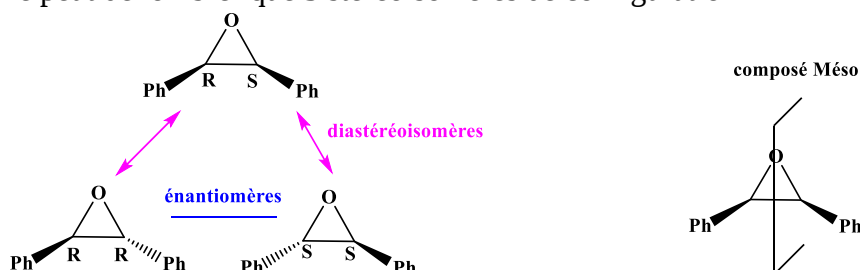
1) L'époxyde étant un cycle, on peut utiliser les termes CIS et TRANS, spécifiant la position relative des deux groupes phényle par rapport au plan contenant le cycle.

On distingue alors 2 principaux types de stéréoisomères



2) On utilise la méthode générale basée sur la stéréochimie des centres stéréogènes : la présence de deux atomes de carbone asymétriques permet de prévoir au maximum 4 stéréoisomères ... mais les substituants sont identiques deux à deux : il existe un composé de type méso.

En conclusion, on ne peut dénombrer que 3 stéréoisomères de configuration



Le composé méso est facile à repérer : il est achiral (et donc superposable à son image dans un miroir) et présente un plan de symétrie

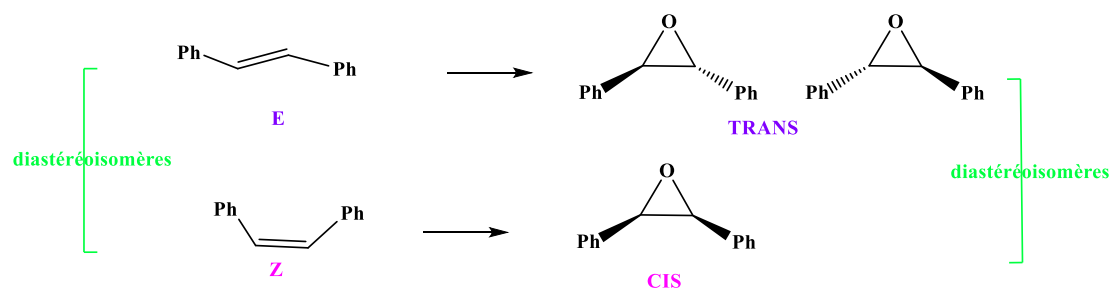
Un autre mode de représentation pour un stéréoisomère trans :



■ Stéréospécificité de la transformation globale

Rappel : une réaction est stéréospécifique si et seulement si elle est stéréosélective et si la stéréochimie des produits majoritaires est conditionnée par celle des réactifs.

Pour répondre à la question il faut donc montrer l'évolution à partir des diastéréoisomères Z et E de l'alcène.



II - 1^{ère} étape ; synthèse de la bromohydrine

IIA- Aspect expérimental

► Attention à bien consulter les pictogrammes de sécurité avant d'agir .

Un montage de chimie organique doit être sécurisé , c'est-à-dire en particulier fixé à la paillasse .

1^{ère} phase : introduction des réactifs et réaction : obtention du brut réactionnel

Observations

■ La quantité de DMSO nettement supérieure à celle des autres composés chimiques est un indicateur fort de son rôle de solvant

■ La dissolution du E-stilbène a été plus ou moins longue selon les binômes .

Faciliter cette dissolution revient à augmenter la solubilité du E-stilbène dans le solvant . Pour cela on dispose de deux moyens classiques généraux : augmenter la quantité de solvant ou augmenter la température . n'était pas

Le choix de chauffer n'était pas judicieux ici compte tenu de la suite mais comme certains ont pu constater il est efficace .

Il faut par ailleurs maintenir la 'agitation pour faciliter la dissolution du E stilbène solide .

On parvient à une solution liquide homogène incolore

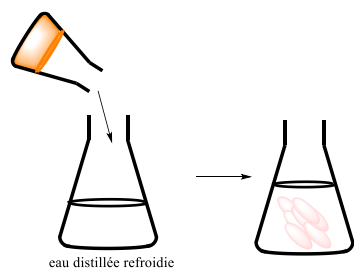
■ Le NBS est solide et de couleur jaune .

Lorsqu'il est introduit dans la solution précédente on observe une coloration orange de la solution mais elle reste homogène au bout des 30 minutes d'agitation après avoir introduit la totalité de NBS .

E-stilbène seul		Ajout de NBS		Aspect apres 30 minutes
				

2^{ème} phase : traitement du brut réactionnel en vue d'isoler la bromhydrine

Observations



On observe la formation d'un solide (mousseux) initialement de couleur jaune puis la couleur s'estompe .



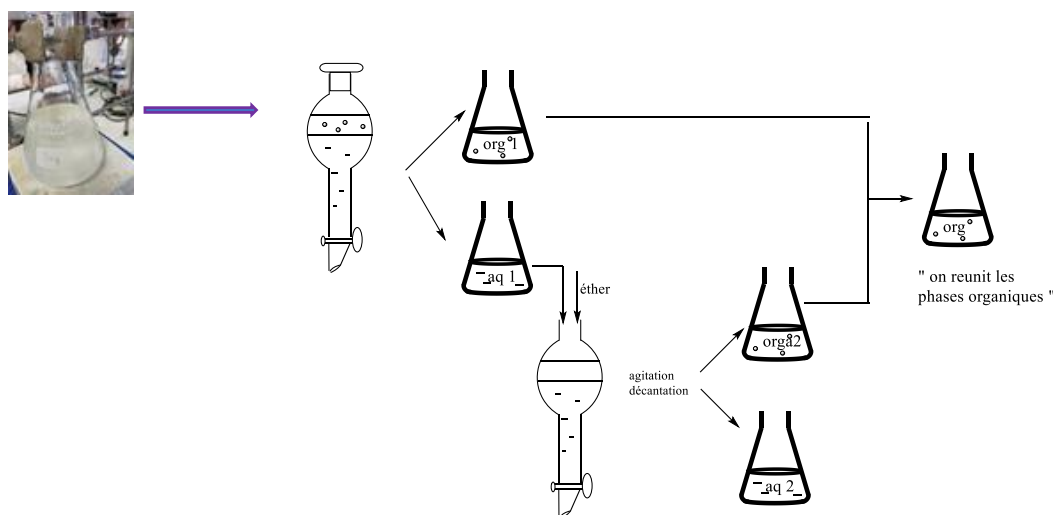
Extraction : cette opération a pour but d'entraîner le produit d'intérêt dans une phase différente de celle où il se trouve initialement .

Le solvant extracteur (l'éther) est choisi de telle sorte que le produit d'intérêt y soit bien soluble et idéalement les autres espèces chimiques n'y sont pas solubles . Ainsi on isole le produit d'intérêt.

Dans le cadre du TP , lors de l'ajout de 20 mL d'éther dans l'erenmeyer précédent , on constate -apres agitation - la disparition du solide et l'apparition de deux phases liquides distinctes :



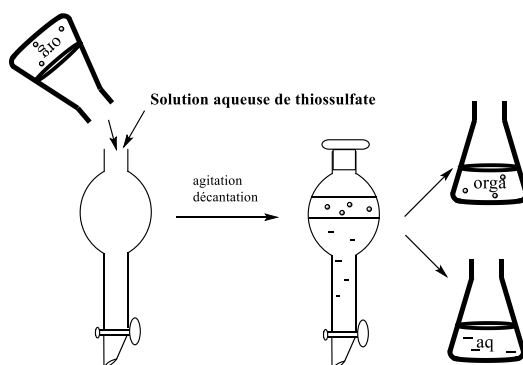
Le contenu de l'erenmeyer a été ensuite transvasé dans une ampoule à décanter , ce qui a permis de séparer les deux phases . Une nouvelle extraction a été réalisée avec 20 mL d'éther.



L'éther est moins dense que l'eau : la phase organique étherée est au dessus.

Lavage : cette opération a pour but d'éliminer des impuretés de la phase où se trouve le produit d'intérêt. Ce sont les impuretés qui changent de phase .

Contrairement à l'extraction le produit d'intérêt ne change pas de phase .

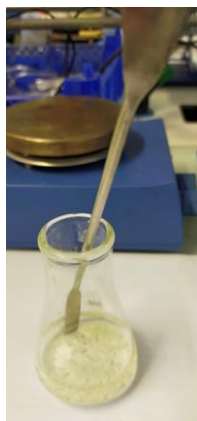


Séchage sur sulfate de magnésium : cette opération a pour objectif d'éliminer les traces d'eau restées en phase organique .

Elle consiste à ajouter du MgSO_4 solide dans la phase orga progressivement jusqu'à ce qu'il forme une couche solide dure et cassante . (à vérifier à l'aide d'une spatule)

On doit aussi observer que la phase organique devient de plus en plus limpide .

(la présence d'eau dispersée dans la phase organique est à l'origine de son aspect trouble)



Elimination du solvant : à l'aide de l'évaporateur rotatif :

► ► Ne pas oublier de peser le ballon à vide , avant de le remplir avec la phase organique séchée .

A l'issue de cette phase on recueille un liquide visqueux qui finalement se solidifie .

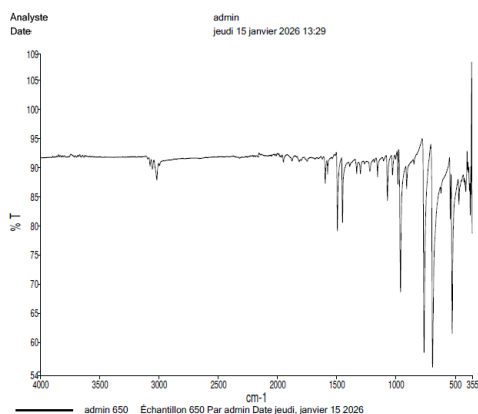
On obtient un solide

Mesure du point de fusion

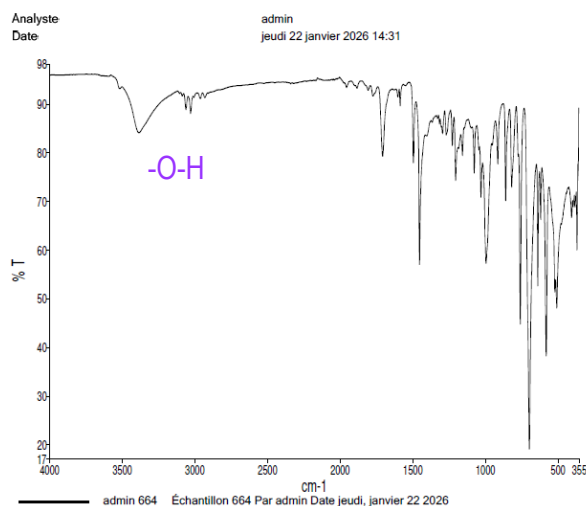
Valeur tabulée : entre 70 et 90 °

Spectres IR

Spectre IR du stilbène :

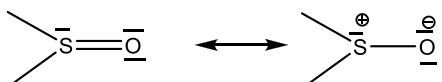


Spectre IR de la bromhydrine



II-B Approche mécanistique

QB1. Le DMSO est un solvant polaire *aprotique* dont les deux formes mésomères sont indiquées ci-dessous



Pour expliquer la très forte valeur du moment dipolaire, il faut considérer que la deuxième forme mésomère a une très forte contribution.

L'encombrement des deux groupes méthyle au niveau du soufre rend la solvation des anions très difficiles (ce qui renforcera leurs propriétés nucléophiles, d'où l'utilisation du DMSO pour favoriser un mécanisme S_N2).

A l'inverse on observe une bonne solvation des cations au niveau de l'oxygène.

QB2. B : 2-bromo-1,2-diphényléthan-1-ol

Spectre IR : la bande la plus caractéristique est celle à 3400 cm^{-1} attribuable à la liaison O-H

Spectre RMN¹H

Abscisse, δ : déplacement chimique

CDCl_3 : chloroforme deutéré, solvant dans le lequel est solubilisé le composé B et associé à un déplacement chimique caractéristique, $\delta = 7,25\text{ ppm}$

300MHz : fréquence « de l'appareil », elle s'identifie à la fréquence de résonance du proton isolé et vérifie la relation de Larmor :

$$\nu_H = \frac{\gamma_H}{2\pi} B_{\text{ext}}$$

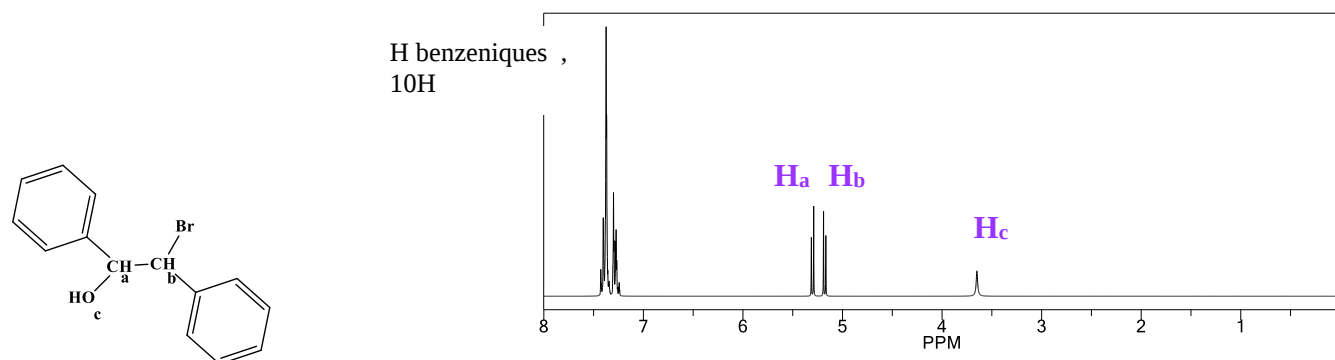
Interprétation du spectre

On distingue principalement 4 signaux.

Le signal autour de 7 – 7,4 ppm est attribuable aux protons benzeniques.

Le proton H_a est couplé à 1 H_b et réciproquement d'où les deux doublets.

On retrouve un singulet élargi à la base pour le proton du groupe hydroxyle.



QB3. Calcul du rendement : il est défini par :

$$\text{rendement} = \frac{\text{quantité de produit obtenu}}{\text{quantité de produit que l'on obtiendrait si la réaction était totale}} \times 100$$

Pour déterminer la quantité maximale au dénominateur, il faut connaître le réactif limitant

	Quantité introduite	Caractéristiques	Quantité introduite en moles
E-stilbène	2,00 g	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ $M = 180\text{ g mol}^{-1}$	0,011
NBS	4,0 g	$\text{C}_4\text{H}_4\text{BrNO}_2$ $M : 178\text{ g mol}^{-1}$	0,022

La réaction se fait mole à mole , le E-stilbène est le réactif limitant .

Le produit B a pour formule brute $C_{14}H_{13}BrO$ soit une masse molaire de $M = 277 \text{ g mol}^{-1}$

alors $m_{\max} = 0,011 * 277 = 3,05 \text{ g}$ et rendement = 100 m / 3,05

QB4 . Le dibrome est liquide .



Danger

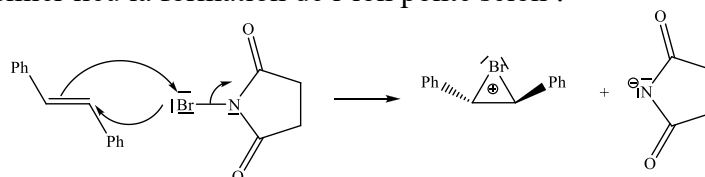
- H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux
- H330 - Mortel par inhalation
- H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques

Masse molaire $M = 160 \text{ g mol}^{-1}$; masse volumique à 20°C : $3,14 \text{ g cm}^{-3}$

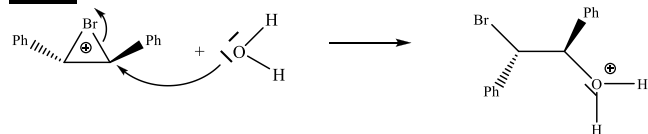
Quantité équivalente : $0,022 * 160 = 3,52 \text{ g}$, il aurait fallu prélever 1,1 mL

N est plus électronégatif que Br d'où une polarisation $N(\delta^-) - Br(\delta^+)$

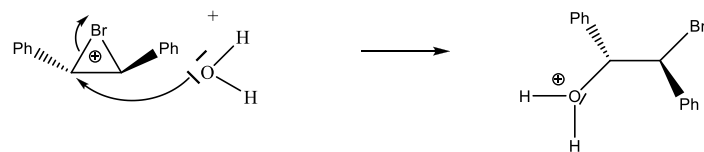
QB5. On envisage en premier lieu la formation de l'ion ponté selon :



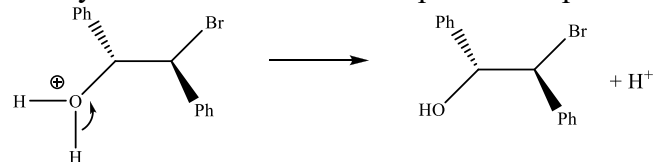
Par contre dans le milieu on n'a pas le Br^- , on cherche donc une autre **espèce nucléophile : il s'agit de l'eau** .



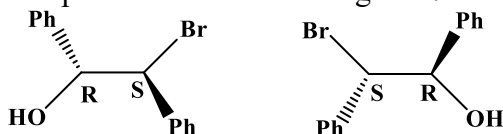
OU



L'alkyloxonium se stabilise en perdant un proton . Ainsi par exemple :

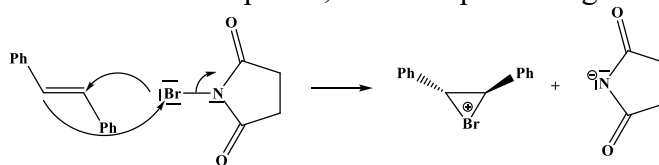


Finalement à l'issue de la première étape on obtient un mélange de :

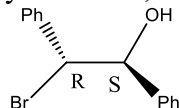


Il s'agit du même composé !

Par ailleurs au niveau de la formation de l'ion ponté, on aurait pu envisager :



Après addition de l'eau et stabilisation de l'alkyloxonium, on obtiendra alors



Conclusion : Les deux ions ponté ont la même probabilité de se former : on obtient donc finalement un mélange de



Ces deux composés sont énantiomères

En d'autres termes on obtient un mélange racémique .

Un intermédiaire carbocation n'aurait pas conduit à la stéréosélectivité observée compte tenu de sa planéité .

III - 2^{ème} étape ; formation de l'époxyde

QC1. Rappels

La chromatographie est une méthode analytique basée sur la différence d'affinité des espèces vis-à-vis de deux phases : une phase **fixe** et une phase **mobile** .

L'affinité est à relier à la polarité .

Dans le cas de la chromatographie sur couche mince ,

- ◆ la phase fixe est la silice déposée sur un support(tel que une plaque de verre ou de l'aluminium)
- ◆ La phase mobile est l'éluant . c'est un solvant ou un mélange de solvants qui migre le long de la plaque par capillarité . Lors de la migration il entrainera plus ou moins les composés organiques .

Mise en œuvre d'une CCM : On procède en trois étapes :

1^{ère} étape : dépôt des échantillons sur la plaque de silice .

On matérialise la ligne de dépôt par une ligne tracée au crayon à environ 1 cm du bord inférieur de la plaque . On utilise un tube capillaire pour déposer les taches des échantillons ; les taches ne doivent pas avoir un trop grand diamètre .

Si l'échantillon est liquide , il peut être déposé directement ou en solution .

Si l'échantillon est solide , on réalise au préalable une solution de l'espèce dans un solvant organique puis on dépose une tache de cette solution .

Dans le cas du TP , on a réalisé une solution de la bromhydrine dans le dichlorométhane .

2^{ème} étape : Elution

Dans la cuve de chromatographie , introduire quelques mL de l'éluant , fermer la cuve et attendre quelques instants afin que la cuve soit saturée en vapeurs d'éluant .

L'éluant utilisé est un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle dans les proportions 20 / 1 .

L'éther de pétrole est apolaire , l'acétate d'éthyle est polaire . Globalement l'éluant est apolaire ; il entrainera préférentiellement les espèces apolaires

On place la plaque de silice dans la cuve de chromatographie : la ligne de dépôt doit se trouver au dessus du niveau de l'éluant .

Laisser alors l'éluant migrer le long de la plaque .

Lorsque l'éluant est arrivé à environ 1 cm du bord supérieur de la plaque , retirer la plaque de la cuve et **repérer ,en traçant une ligne le niveau ,auquel est parvenu l'éluant : cette ligne constitue le front du solvant . Ceci sera nécessaire si on doit évaluer le rapport frontal**

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par l'espèce}}{\text{distance parcourue par l'éluant}}$$

3^{ème} phase : révélation .

Laisser sécher la plaque avant de la révéler .

Il existe différentes méthodes de révélation selon la nature des composés organiques analysés :

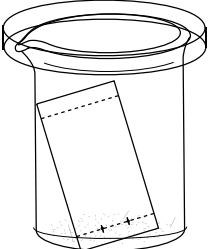
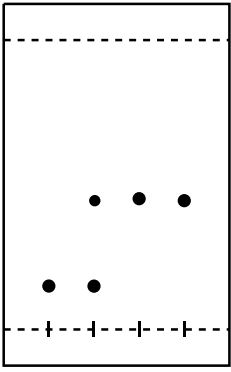
si le composé absorbe dans l'UV , on peut révéler simplement aux UV , ce qui consiste à placer la plaque sous une lampe UV , les taches apparaîtront .

Pour de nombreux composés , on peut utiliser la révélation à l'iode . Cela consiste à placer la plaque dans une cuve saturée en vapeurs violettes de diiode . Ce dernier oxyde les composés et il apparaît des taches colorées .

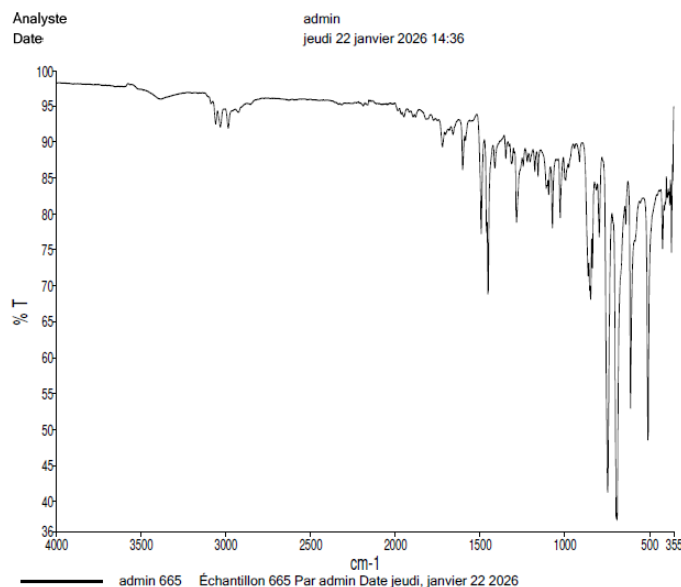
Lors de ce TP , on a utilisé la révélation aux UV , les plaques de silice ont été traitées pour .

QC2. Pas de remarque particulière sur l'aspect expérimental .

Suivi par CCM :

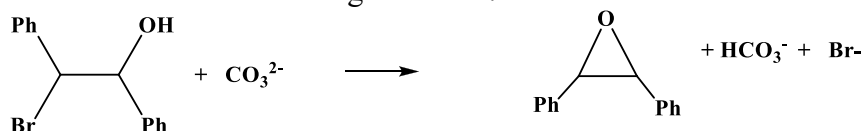
Dépôt des échantillons à différents instants	Elution	Révélation sous lampe UV
	 ► Repérer le front de l'éluant	
R_f de la bromhydrine : 0,05 R_f du produit obtenu : 0,40		

On obtient finalement un produit solide blanc dont le spectre IR est indiqué ci-dessous . On note en particulier la disparition de la bande large associée à -O-H .



IIID – Analyse de la deuxième étape :

8. L'équation bilan de la transformation envisagée s'écrit :



Quantités de matière

	Quantité introduite	Caractéristiques	Quantité introduite en moles
Produit B (bromhydrine)	1,0 g	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrO}$ $M = 277 \text{ g mol}^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$
K_2CO_3	1,0 g	$M : 138 \text{ g mol}^{-1}$	$7,24 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$

Le produit C a pour formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ soit une masse molaire de $M = 196 \text{ g mol}^{-1}$

La masse maximale que l'on peut recueillir est $m_{\text{max}} = 3,6 \cdot 10^{-3} \cdot 196 = 0,70 \text{ g}$

QD2 . Le premier dépôt à gauche correspond à la bromhydrine .

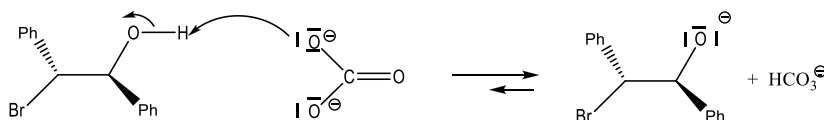
Pour les dépôts suivant , on observe l'apparition d'une deuxième tache que l'on associe à l'époxyde .

Au bout de 20 minutes , la tache relative à la bromhydrine n'apparaît pas : elle a été totalement consommée , on peut arrêter l'agitation et procéder aux étapes de traitement.

QD3.L'époxyde résulte d'une réaction de substitution nucléophile intramoléculaire , le nucléophile est un ion alcoolate résultant de la réaction acido-basique entre le groupe OH de la bromhydrine et l'ion carbonate .

L'ion alcoolate est un meilleur nucléophile que l'alcool :

1^{ère} étape :



La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime selon : $K^{\circ} = \frac{K_a(\text{ROH} / \text{RO}^{-})}{K_a(\text{HCO}_3^{-} / \text{CO}_3^{2-})}$

Pour le couple $\text{ROH} / \text{RO}^{-}$, on a un pKa de l'ordre de 15-16

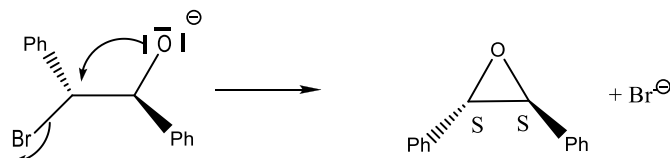
Pour le couple $\text{HCO}_3^{-} / \text{CO}_3^{2-}$, on a pKa = 10,3

On a donc une constante d'équilibre de l'ordre de $K^{\circ} = 10^{-5}$: la réaction n'est pas favorisée .

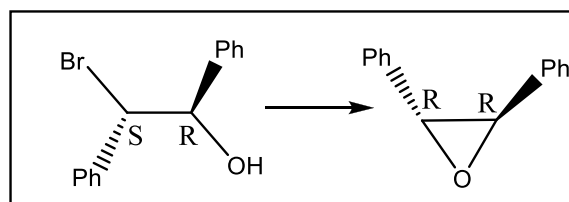
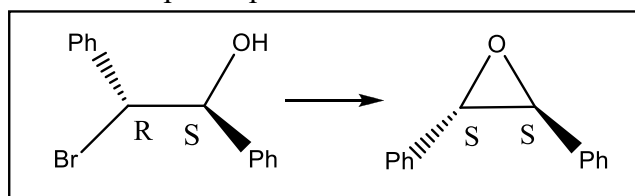
Pour déplacer la réaction dans le sens de formation de l'époxyde , on introduit la base en excès .

L'utilisation d'une base plus forte aurait provoqué une réaction compétitive d'élimination (qui aurait conduit à un énol)

2^{ème} étape : La réaction de SN intramoléculaire se produit selon un mécanisme SN₂ : on observe donc l'inversion de Walden , d'où



Ces deux étapes se produisent sur l'autre énantiomère . Finalement on a



On obtient un mélange racémique d'époxyde .

Dans la littérature on trouve

Température de fusion (époxyde trans) = 65 -67 °C

Température de fusion (époxyde cis) = 38-40°C