

Chapitre IV

Partie expérimentale

IV.1. Instrumentation

IV.1.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie **IRTF** (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.¹

Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral. Pour d'autres usages de ce genre de technique, voir spectroscopie par transformée de Fourier.

IV.1.2 La RMN du carbone 13 (^{13}C ou parfois simplement appelée RMN du carbone) est l'application de la spectroscopie RMN du carbone. Il est analogue à la RMN du proton (RMN ^1H) et permet l'identification des atomes de carbone dans une molécule organique comme la RMN du proton identifie des atomes d'hydrogène. Ainsi, la RMN du ^{13}C est un outil important dans la détermination de la structure chimique en chimie organique. Seul l'isotope ^{13}C du carbone de spin 1/2, dont l'abondance naturelle n'est que de 1,1 %, n'est détectable par RMN, parce que l'isotope du carbone principal, ^{12}C , a un spin nul.²

¹ P. Griffiths et J.A. de Hasseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley-Blackwell, 18 mai 2007

² Keeler, James (2010). *Understanding NMR Spectroscopy* (2nd ed). John Wiley & Sons. p. 457

IV.1.3 Le rayonnement ultraviolet (UV), également appelé lumière noire parce qu'il n'est pas visible à l'œil nu, est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde plus courte que celle de la lumière visible, mais plus longue que celle des rayons X. Il ne peut être observé qu'indirectement, soit par fluorescence, soit à l'aide de détecteurs spécialisés.

Le nom signifie outre violet (du latin ultra : « au-delà de »), le violet étant la couleur de fréquence la plus élevée¹ de la lumière visible.³

IV.2. Protocole pour réaliser la synthèse de l'acide Bromobenzoïque en laboratoire

Dans un ballon Bicol de 250 ml on introduit environ 20 ml de soude à 1 mol/L, puis $V = 2,0$ ml de bromobenzaldehyde et, enfin, quelques grains de pierre ponce. On adapte un réfrigérant à reflux et une ampoule de coulée, dans laquelle on verse $V_1 = 60$ mL de solution de permanganate de potassium à $C=0,25$ mol/L.

À l'aide d'un chauffe-ballon placé sur un plateau à crémaillère, on porte le mélange réactionnel à ébullition douce, puis on ajoute goutte à goutte la solution oxydante. Aux premières gouttes versées, la solution est verte, puis un précipité marron de dioxyde de manganèse MnO_2 se forme. En fin d'addition, on laisse bouillir pendant environ 5 minutes. Pour réduire le permanganate introduit en excès, on ajoute quelques gouttes d'éthanol jusqu'à disparition de la teinte violacée de la phase liquide.

On retire le ballon du chauffe-ballon tout en maintenant le reflux. Après refroidissement, on filtre le mélange sur un filtre Büchner : le filtrat est limpide. On le verse alors dans un erlenmeyer contenant 10 ml d'acide chlorhydrique à 5 mol/L

L'acide benzoïque précipite ; on place l'erlenmeyer dans un bain eau-glace pour favoriser la précipitation. On filtre alors le mélange sur Büchner; le solide obtenu est rincé, puis séché à l'étuve. Une fois sec, il est pesé; on trouve $m = 2.32$ g pour l'acide benzoïque

³ J. L. Lean, E. O. Hulburt, « Comment on “Validating the solar EUV proxy, E10.7

IV.2.1 Information sur la réaction d'oxydation :

La réaction d'oxydation est lente, c'est pourquoi il est conseillé de chauffer le mélange réactionnel pendant 60 minutes au moins

IV.2.2 Information sur permanganate de potassium :

En milieu acide, l'ion permanganate MnO_4^- se réduit en ion manganèse Mn^{2+} . Malheureusement, une réaction parasite appelée « médiamutation » est susceptible de se produire entre les ions permanganate MnO_4^- en solution et les ions manganèse Mn^{2+} . Cette réaction produit du dioxyde de manganèse MnO_2 , un solide brun très peu soluble dans l'eau.

En milieu basique, l'ion permanganate MnO_4^- se réduit en dioxyde de manganèse MnO_2 .

IV.2.3 Phénomène de retard à l'ébullition :

L'eau pure bout à 100°C sous la pression atmosphérique. Cependant, dans certains cas (eau pure, limpide, récipient propre, ...) en chauffant de l'eau, sa température peut aller au-delà de 100°C tout en restant à l'état liquide. Ce phénomène s'appelle le retard à l'ébullition. Dans ce cas là, une simple perturbation du système (choc, vibration, ...) peut provoquer l'ébullition brutale de l'eau avec risque d'éclaboussures, voire d'explosion. Pour prévenir ce phénomène, lors d'une synthèse, il est conseillé d'utiliser des billes de verre (ou grain de pierre ponce) pour agiter, perturber le milieu et permanence et éviter ce retard à l'ébullition.

IV.2.4 Information sur l'acide benzoïque :

-Domaines de prédominance de la forme acide ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) et de la forme basique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) en fonction du pH:

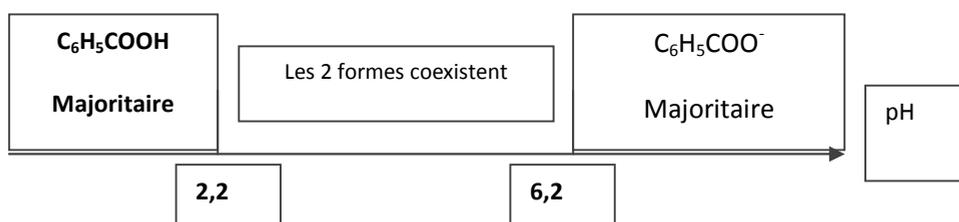


Figure IV.1 : variation du PH

IV.2.5 Solubilité de l'acide benzoïque et de l'ion benzoate dans l'eau :

	à 25°C	à 0°C
Acide benzoïque (C ₆ H ₅ COOH)	Peu soluble	Très peu soluble
Ion benzoate (C ₆ H ₅ COO ⁻)	Très soluble	Très soluble

Tableau IV.1 : Solubilité de l'acide benzoïque

IV.2.6 Caractéristiques et fiche de sécurité :

T _{fusion} (°C)	122°C
Nocif en cas d'ingestion	
Irritant pour les yeux	
Éviter le contact avec la peau	

Tableau IV.2 : Caractéristiques et fiche de sécurité

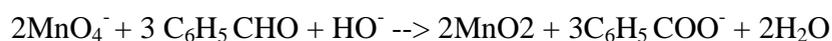
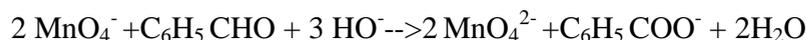
IV.3 Matériel et solutions

IV.3.1 Matériel :

- Bêchers
- Éprouvette graduée de 5 mL et de 100mL
- Dispositif de filtration sur Buchner
- Tige de verre
- Un système de filtration sous vide
- Papier pH
- un chauffe-ballon
- un bain eau-glace
- Une étuve
- un réfrigérant à reflux
- une ampoule de coulée
- Gants et lunettes
- Un erlenmeyer

IV.3.2 Solutions

- Solution de permanganate de potassium
- Bromobenzaldehyde
- Solution d'acide chlorhydrique concentrée à 2,0 mol/L
- Solution basique d'hydroxyde de sodium à 2,0 mol/L
- Cristalliseur avec de la glace

IV.4 Résultat et calculs**Les réactions des réductions et oxydations :****Réaction initiale :****Réduction excès ion permanganate :**

L'ion acétate (éthanoate) est une base : elle va réagir avec l'acide chlorhydrique ajouté pour donner l'acide éthanoïque, soluble dans l'eau alors que l'acide benzoïque formé est quasiment insoluble dans l'eau à 20°.

Cet ion acétate n'est pas gênant d'autant plus qu'il n'est ni oxydant ni réducteur dans ces conditions.

IV.4.1 Rendement de l'acide Bromobenzoïque :

En présence d'acide chlorhydrique l'ion benzoate, soluble dans l'eau conduit à l'acide benzoïque
 $C_6H_5 COO^- + H_3O^+ \rightarrow C_6H_5 COOH + H_2O$ réaction acide base.

L'acide Bromobenzoïque est d'autant moins soluble dans l'eau que la température est plus basse.

1. l'acide Bromobenzoïque

Rendement = masse réelle / masse théorique calculée

Masse real = **2.32 g**.

Masse théorique = **d.v**

$1.58 \times 2 = \mathbf{3.16 g}$.

Rendement = $2.32 / 3.16 = 0,73$ (73%).

Rendement après recristallisation

Masse = 0.53g. Donc

R dt = $0.53 / 3.16 = 0.167$ (16%)

IV.4.2 Chromatographie:

Une chromatographie sur couche mince (**CCM**) permet d'identifier et de séparer les constituants d'un mélange en jouant sur la différence de solubilité d'une substance entre un support fixe et une phase mobile (l'éluant).

Le révélateur (ici rayons UV) permet de rendre visible des taches initialement incolores.

L'acide Bromobenzoïque et le bromobenzaldehyde possédant un noyau benzénique peuvent absorber les rayons UV. Sur la plaque CCM sensible aux UV on observera donc des taches sombres (en éclairant avec une lampe UV) aux endroits des taches.

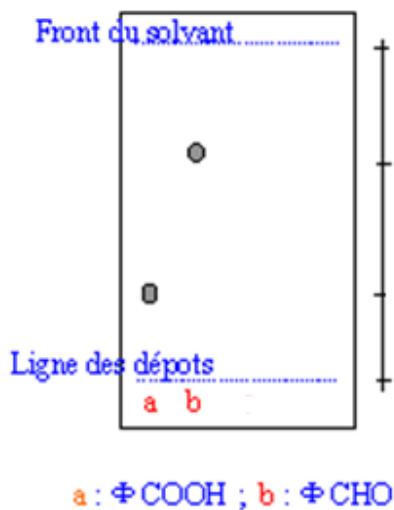


Figure IV.2 : La chromatographie sur couche mince

Calcul de R_f

$$R_f = a / d$$

$$d = 4.7 \text{ cm}$$

$$R_{f_a} = 3.5/4.7$$

$$R_{f_b} = 3.4/4.7$$

IV.4.3 spectre infrarouge:

La molécule formée devrait être la suivante:

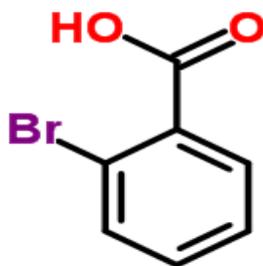


Figure IV.3 : structure d'acide 2-Bromobenzoïque.

IV.4.3.1 Matériels utilisés

- Un mortier
- Une pastilleuse
- Un spectromètre de marque **INFRALUM FT_02**.
- PC
- Logiciel

IV.4.3.2 La préparation des échantillons

La préparation des échantillons consiste à les mettre sous forme de pastilles au moyen d'une pastilleuse. Chaque pastille est préparée en dispersant un milligramme d'échantillon sec dans 250 milligramme de bromure de potassium (KBr) d'une pureté optique. Grâce à un broyage maintenu durant 15 minutes dans un mortier en agate, nous obtenons une meilleure homogénéisation.

IV.4.3.3 L'analyse

Faire l'analyse des échantillons déjà préparés, à l'aide d'un spectromètre de marque **INFRALUM FT_02** ; sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} .

On s'attend donc à voir la fonction acide et les doubles liaisons du cycle aromatique.

Les références données sont les suivantes [cm^{-1}]: 3076, 2688, 2564, 1675, 1607, 1587, 1429, 1333, 1292, 1179, 1126, 1075, 1030, 934, 812, 705, 684 et 666

Le tableau ci-dessous répertorie les pics attendu et ceux observés.

Liaison	Pic attendu [cm^{-1}]	Pic observé [cm^{-1}]
(=C-H) élongation	3000-3150	3000-3150 3021 (moyen) et 2927 (petit) deux pics se démarquant du reste de l'étalement
(C=C) élongation	1600	1604 (petit)
(H-Ph) élongation	900-700	-
(C=O)	1700	1695 (moyen)
(C-O) élongation	1320-1220	Trois pics petits: 1318, 1288, 1226
(O-H) déformation	1400-1430 et 910	(1452) 1416 (petit) 1417 (petit)
(O-H) élongation	3000-2500	3250-2575 (étalement faible) dû aux liaisons hydrogènes
Finger print		Pics très forts entre 794 et 670
Composé aromatique disubstitué	(en position ortho) 770-730	
C-Br Élongation	500-750	Pics très forts

Tableau IV.3 : Interprétation IR (acide 2-Bromobenzoïque)

Le produit formé semble bien avoir une liaison O-H et une liaison C=O. Il est étonnant de constater que la liaison H-Ph ne sortent pas, elles sont peut-être déplacées entre 1176 et 1026, car il semble peu probable que le cycle aie été transformé par le permanganate. Les pics apparaissant à 2341 est difficile à expliquer car selon les tables générales rien, à part les alcynes n'absorbe ici or, il est très peu probable que la réaction aie formé un alcyne.

IV.4.4 Spectre RMN:

Sur ce spectre devrait apparaître les protons du cycle ainsi que celui de l'acide. Le spectre du proton (^1H) a été fait dans le CDCl_3 et à une fréquence 400 MHz, les mesures de déplacement chimique sont en ppm. Le spectre présente un doublet à 8.12 ppm, un triplet à 7.62 ppm, un autre triplet à 7.49 ppm, un singlet à 7.26 ppm, plusieurs tous petits pics entre 7.26 et 1.25 ppm. A 1.25 ppm apparaît un singlet puis un à 0 ppm. Les pics à 7.26 et 1.25 ppm peuvent être attribués au chloroforme et à l'eau, celui à 0 ppm à la référence, à savoir le tétraméthylsilan ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). En premier lieu étudions les intégrales: Le doublet à 8.12 ppm donne une intégrale environ égale à 2 (1.9783) ce qui indique que le signal est donné par une position ortho ou méta (deux positions ortho ou méta par cycle donc deux fois plus d'hydrogènes que sur une position para). Le triplet à 7.62 ppm donne une intégrale de 1.0000 il y a donc un proton sur ce carbone et la position est unique sur le cycle, il s'agit de la position para. Le triplet à 7.49 ppm a une intégrale d'environ 2 (2.0316) la position est donc double sur le cycle, elle peut être ortho ou méta.

Regardons ensuite la forme des pics: Le doublet (8.12 ppm) indique que l'hydrogène n'a qu'un voisin ($n + 1 = 2$ avec n : les nombres de voisins avec un couplage équivalent) ce signal devrait être celui de l'hydrogène de la position ortho, seul à n'avoir qu'un seul hydrogène voisin. Les triplets à 7.62 ppm et 7.49 ppm indiquent que leurs hydrogènes ont deux hydrogènes voisins avec des couplages identiques. Ces deux signaux seraient dus aux positions para et méta.

De ces deux premières observations nous tirons donc: La position ortho devrait être donnée par le doublet à 8.12 ppm, la position méta devrait être donnée par le triplet à 7.49 ppm et la position para par le triplet à 7.62 ppm. Tournons-nous maintenant vers les déplacements chimiques: Les structures de résonance sont les suivantes:

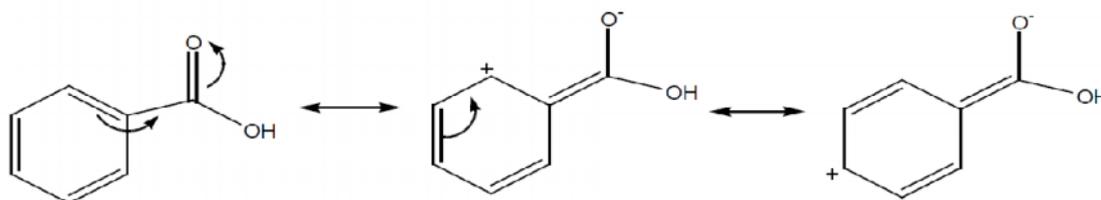


Figure IV.4 : Les structures de résonance d'acide 2-Bromobenzoïque.

Les positions ortho et para sont donc légèrement déblindées et donc apparaissent à un plus grand déplacement chimique. La position ortho apparaît au déplacement chimique le plus haut en raison du fait qu'elle est la plus proche de la fonction et donc statistiquement la plus encline à avoir une

charge partielle positive par rapport à la position para. Le tableau ci-dessous donne les déplacements chimiques attendus et observés pour les trois positions:

Position	calculé [ppm]	observé [ppm]
ortho	8.12	8.12
méta	7.45	7.49
para	7.54	7.62

Tableau IV.4 : déplacement chimique ortho, méta et para.

IV.4.5 Mesure de point de fusion

Principe du banc Kofler : il s'agit d'une plaque métallique présentant un gradient de température relativement régulier, les hautes températures étant à gauche du banc.

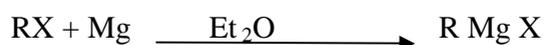
Etalonnage du banc : on prend un solide étalon (une référence) dont on connaît exactement la température de fusion, que l'on choisi proche du domaine de température de la mesure que l'on compte réaliser ultérieurement. On étalonne le banc en plaçant une pointe de spatule de cette référence du côté droit du banc (basse température), et on la déplace vers la gauche jusqu'à observer la fusion du solide. On étalonne le banc en positionnant la pointe du curseur au niveau de la limite de fusion, et on déplace le repère du curseur au niveau des graduations sur la valeur de la température de fusion de l'étalon. Après nettoyage du banc, on procède alors à la lecture en procédant de manière identique avec le solide étudié.

La température de fusion après recristallisation : entre 142-146 °C;

Valeur théorique T fus = 147 °C

IV.5 Préparation du réactive du grignarde

Les organomagnésiens iodés, bromés et chlorés sont obtenus la plupart du temps par insertion du magnésium dans la liaison carbone-halogène, en présence d'un solvant donneur d'électrons, le plus souvent un éther comme l'éthoxyéthane ou le THF anhydre.



X désigne I, Br, Cl. La synthèse des organomagnésiens fluorés nécessite une procédure spécifique.

Le dessin ci-dessous représente un montage classique pour la synthèse d'un composé organomagnésien. Le ballon tricol est surmonté d'un réfrigérant ascendant (à gauche) muni d'un tube desséchant à CaCl_2 afin d'éviter l'entrée d'air humide dans le dispositif.

Le dérivé halogéné ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ bromo ethylene) est introduit par l'ampoule de coulée isobare située à droite. Un agitateur mécanique. (Au centre) permet d'améliorer le contact entre les réactifs.

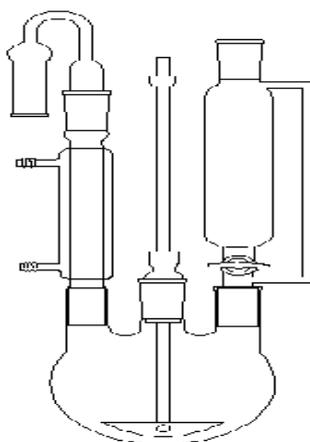


Figure IV.5 : montage classique pour la synthèse.

L'ensemble du dispositif est surélevé par rapport à la paillasse de façon à pouvoir intervenir sous le ballon. Les différents éléments sont fixés au support vertical à l'aide de pinces. Le tube qui surmonte le réfrigérant contient du chlorure de calcium.

Le support élévateur permet de placer un bain-marie pour augmenter la température du ballon en début de réaction. On peut, si c'est nécessaire, le remplacer rapidement par un cristalliseur d'eau froide pour évacuer plus rapidement la chaleur si la réaction devient trop rapide.

Pour cette synthèse du magnésien du bromo propylène j'ai utilisé de l'éther séché.

Avec un dérivé bromé primaire comme le bromo propylène la réaction s'effectue très facilement si les différents réactifs sont bien secs. Au bout de quelques minutes l'ébullition de l'éther devient vigoureuse.

Le magnésium en tournures, conservé à l'étuve, est introduit dans le ballon puis immédiatement recouvert d'éther anhydre. Une petite quantité du dérivé halogéné contenu dans l'ampoule est introduit dans le ballon. Après une courte période d'induction, la réaction démarre. De petites bulles traduisent l'ébullition du solvant.

On peut accroître la vitesse de départ en élevant la température avec un bain-marie. La réaction étant exothermique elle est rapidement auto-entretenu à la température de reflux du solvant.

Lorsque la réaction a démarré, le dérivé halogéné introduit goutte à goutte à partir de l'ampoule de coulée.

Lors de la préparation des organolithiens et des organomagnésiens, on limite cette réaction parasite en ajoutant le dérivé halogéné goutte à goutte et en travaillant le métal en excès.

Le magnésium disparaît complètement en fin de réaction si les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques. Avec du magnésium ultra pur, la solution est incolore. Le plus souvent on obtient un mélange gris foncé à cause des impuretés du métal.

IV.6 Traitement de solution

Dans ampoule à décanter nous ajoutons 50 ml l'acétate d'éthyle sur la solution préparée précédemment pour sépare les deux phases organique et aqueuse répété cette opération 3 fois.

IV.6.1 Rendement d'ortho propylène acide benzoïque :

Rendement = masse réelle / masse théorique calculée

Masse real = **2.93 g**.

Rendement = $2.93 / 4 = 0,73$ (73%).

IV.6.2 Le spectre infrarouge:

La molécule formée devrait être la suivante:

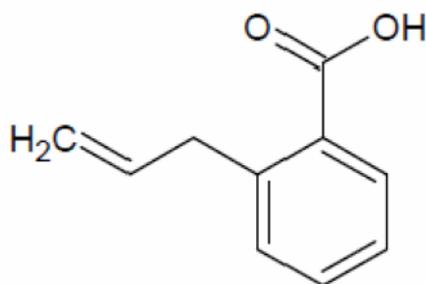


Figure IV.6 : la structure d'ortho propylène acide benzoïque.

Liaison	Pic attendu [cm^{-1}]	Pic observé [cm^{-1}]
(=C-H) élongation	3000-3150	3000-3150 3021 (moyen) et 2927 (petit) deux pics se démarquant du reste de l'étalement
(C=C) élongation	1600	1604 (petit)
(H-Ph) élongation	900-700	-
(C=O)	1700	1695 (moyen)
(C-O) élongation	1320-1220	Trois pics petits: 1318, 1288, 1226
(O-H) déformation	1400-1430 et 910	(1452) 1416 (petit) 1417 (petit)
(O-H) élongation	3000-2500	3250-2575 (étalement faible) dû aux liaisons hydrogènes
Finger print		Pics très forts entre 794 et 670
Composé aromatique disubstitué	(en position ortho) 770-730	
Bande D'absorption C=C	1500	Pics Moyen

Tableur IV.5 : Interprétation IR (d'ortho propylène acide benzoïque)

IV.6.3 Spectre RMN

La forme des pics: Le doublet (8.12 ppm) indique que l'hydrogène n'a qu'un voisin ($n + 1 = 2$ avec n : les nombres de voisins avec un couplage équivalent) ce signal devrait être celui de l'hydrogène de la position ortho, seul à n'avoir qu'un seul hydrogène voisin. Les triplets à 7.62 ppm et 7.49 ppm indiquent que leurs hydrogènes ont deux hydrogènes voisins avec des couplages identiques. Ces deux signaux seraient dus aux positions para et méta.

De ces deux premières observations nous tirons donc: La position ortho devrait être donnée par le doublet à 8.12 ppm, la position méta devrait être donnée par le triplet à 7.49 ppm et la position

para par le triplet à 7.62 ppm. Tournons-nous maintenant vers les déplacements chimiques: Les structures de résonance sont les suivantes:

Il y a quatre groupes de protons équivalents :

- les 3 H du groupe méthyle -CH₃
- le H sur le deuxième atome de carbone double liaison
- le H sur le premier atome de carbone de la double liaison
- le H sur le premier atome de carbone de la double liaison.

Les deux protons sur le premier atome de carbone ne sont pas équivalents car leur Environnement diffère du fait de l'impossibilité de rotation autour de la double liaison.

IV.6.3 Mesure de point de fusion La température de fusion après recristallisation : entre 146-148°C.