

## Consignes de sécurité

1. Par mesure d'hygiène, il est interdit de manger dans le laboratoire.
2. Le port de la blouse 100% coton est obligatoire. La blouse doit être de longueur raisonnable et à manches longues.
3. Les étudiants doivent toujours manipuler debout. Aucun objet ne doit encombrer les paillasses.
4. Les tabourets ou les chaises doivent être rangés sous les paillasses afin de ne pas encombrer les allées.
5. Pour chaque manipulation présentant un risque, le port des lunettes de protection et de gants en latex est impératif. Les cheveux longs doivent être attachés derrière la tête.
6. Toute manipulation de produits chimiques présentant un risque doit être réalisée sous une hotte ventilée, avec vitres protectrices.
7. Le pipetage à la bouche est interdit. Utiliser les propipettes.
8. IL est interdit de regarder de près les récipients contenant des liquides en ébullition.
9. Ne pas respirer le contenu d'un récipient pour l'identifier à son odeur.  
Reboucher tout flacon immédiatement après usage.
10. Ne jamais prendre de produits solides avec les doigts, utiliser une spatule.
11. Utiliser des verreries résistantes aux hautes températures (verrerie Pyrex) lorsqu'il faut chauffer.
12. Éviter de faire subir des chocs thermiques à la verrerie (ne pas refroidir brutalement un récipient chaud).
13. Les pictogrammes de sécurité doivent être connus.

 T : Toxique	 T+ : Très toxique	 Xn : Nocif	 Xi : Irritant	 F : Facilement inflammable
Tue !	Tue !	Empoisonne !	Pique !	Flambe !
 F+ : Extrêmement inflammable	 O : Comburant	 C : Corrosif	 E : Explosif	 N : Dangereux pour l'environnement
Flambe !	Fait flamber !	Ronge !	Explose !	Pollue !

14. Les paillasses doivent être nettoyées au cours de la séance et laissées parfaitement propres et sèches en fin de séance.

15. Il est impératif de se laver soigneusement les mains après manipulation.

16. Il est recommandé de ne jamais jeter dans les éviers de laboratoires, les produits à risque : Verser les solutions dans les flacons de récupération prévus à cet effet.

### **Les premiers soins aux victimes d'accident :**

#### *1. En cas de projection cutanée :*

- Rincer la peau longuement et abondamment à l'eau claire jusqu'à ce que le produit soit éliminé.
- Attention, ne pas chercher à neutraliser les produits acides ou basiques.

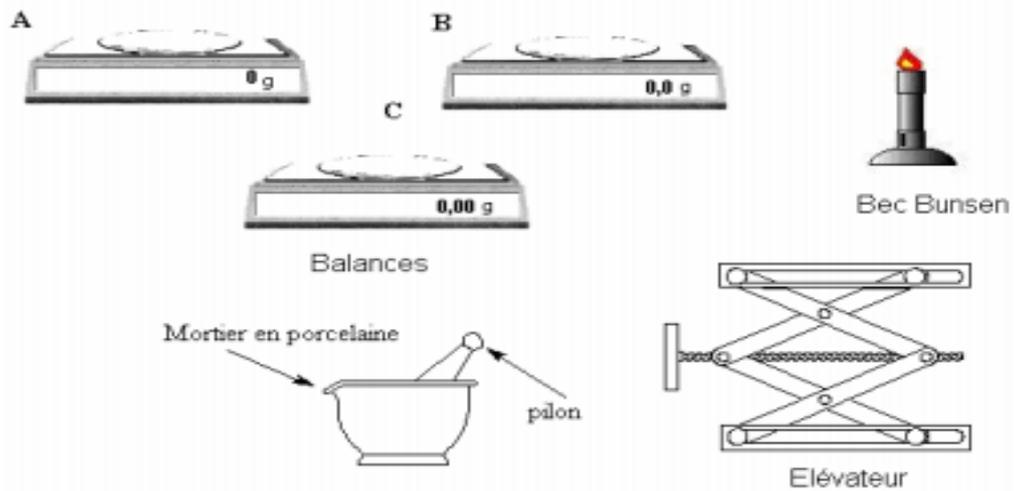
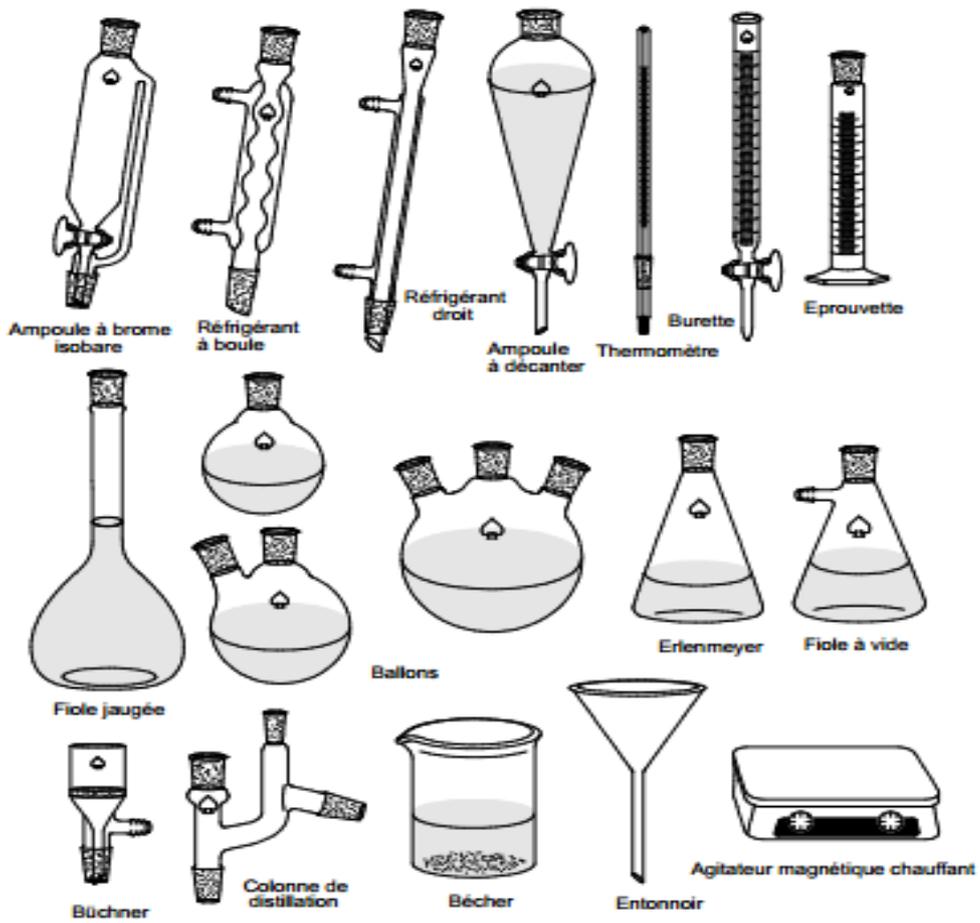
#### *2. En cas de projection oculaire :*

- Rincer immédiatement et abondamment à l'eau froide.
- Consulter systématiquement un ophtalmologue.

#### *3. En cas d'ingestion accidentelle :*

- En cas d'ingestion, rincer la bouche. Boire un verre d'eau.
- En cas d'inhalation de vapeurs (Eau de Javel, Brome...), amener la personne dans un endroit aéré.

## Matériel de Laboratoire



## Compte rendu de TP en chimie organique

Pour rédiger un compte rendu de TP structuré, clair et scientifiquement correct, l'étudiant doit suivre certaines règles de présentation, qui sont résumées ci-dessous :

### 1. Introduction

Historique concernant la molécule ou la réaction étudiée, ses propriétés...

### 2- Mode opératoire

- L'étudiant doit décrire les différentes étapes qu'il a suivi pour pouvoir réaliser sa synthèse (reflux, changements de couleur, cristallisation, décantation, filtration, lavage, recristallisation, distillation...). Il doit montrer qu'il a bien compris le travail qu'il a entrepris au laboratoire.
- Il doit pouvoir expliquer clairement la manipulation qu'il a réalisée (sans recopier le recueil de TP que nous lui donnons), de manière à ce que quiconque puisse reproduire l'expérience, à la seule lecture de son compte rendu.
- Il est préférable de décrire la manipulation par des schémas afin d'éviter les redites et les explications inutiles.

### 3. Mécanisme de la réaction

Ecrire l'équation bilan de la transformation pour chaque réaction étudiée, accompagnée du mécanisme détaillé.

### 4. Rendement d'une synthèse :

Le rendement d'une synthèse est le rapport entre la quantité de matière de produit obtenue expérimentalement et la quantité de matière théoriquement attendue.

$$\text{Rdt} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}} \times 100$$

Le rendement est inférieur à 100%, car il peut y avoir des réactions secondaires, qui consomment inutilement les réactifs et il peut y avoir des pertes dans chaque étape de la manipulation (lors de la séparation, la purification, le séchage...).

### 5. Questionnaire :

L'étudiant doit répondre aux questions posées sur le recueil de TP.

### 6. Conclusion :

## Les étapes d'une synthèse en chimie organique

Une synthèse organique se déroule toujours en 3 étapes :



### 1. Réaction de synthèse

C'est l'étape où la réaction étudiée, a lieu :

- ❖ Dans un solvant choisi
- ❖ Pendant un temps déterminé
- ❖ A une température fixe

### 2. Séparation & purification des produits

Cette étape consiste à isoler (séparer) et à purifier les produits formés.

1) En fin de réaction, on sépare le produit formé :

- ❖ des réactifs 1 et 2 qui n'auraient pas réagi,
- ❖ des produits secondaires formés
- ❖ du solvant de réaction

Pour cela, de nombreuses techniques sont employées, on utilise :

- ❖ l'extraction liquide-liquide (décantation), pour les liquides
- ❖ la filtration (souvent sous vide sur Büchner), pour les solides
- ❖ l'évaporateur rotatif (ou la distillation) pour l'évaporation du solvant

2) Après cette séparation, on purifie le produit formé :

- ❖ Si le produit formé est un liquide, on procède à une distillation; si c'est un solide, à une recristallisation.

#### Recristallisation

Les substances cristallisées, que l'on recueille, à l'état brut, à la fin d'une réaction, contiennent généralement des impuretés. Une recristallisation sert à purifier un produit brut obtenu lors d'une synthèse.

Faire recristalliser une substance brute, consiste dans les cas les plus simples à la dissoudre dans la quantité minimum d'un solvant choisi, à son point d'ébullition et à laisser refroidir la solution qui donne des cristaux purs.

La purification des solides par recristallisation est basée sur leurs différences de solubilité dans un solvant bien choisi. Celui-ci doit :

- ❖ Etre chimiquement inerte vis-à-vis du produit à recristalliser
- ❖ Dissoudre les impuretés facilement à froid et très difficilement à chaud.
- ❖ Dissoudre le produit à recristalliser totalement à chaud et très peu à froid.
- ❖ Donner facilement, les cristaux du produit.

### 3. Analyse & Identification des produits

L'analyse a pour but de s'assurer que le produit que l'on obtient :

- ❖ est bien le produit attendu
- ❖ qu'il est pur.

Pour identifier un produit et vérifier sa pureté, on mesure :

- ❖ son point de fusion si c'est un solide,
- ❖ son indice de réfraction si c'est un liquide,

Puis on compare les résultats aux données de la littérature.

Si les conditions du laboratoire le permettent on peut utiliser, l'analyse spectroscopique (UV, IR, RMN...), qui est un outil incontournable pour établir la structure d'un produit.

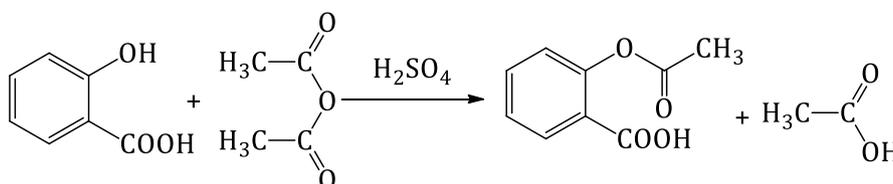
## ACÉTYLATION DE L'ACIDE ORTHOHYDROXYBENZOÏQUE

*"Préparation de l'aspirine "*

Dénomination commune de l'acide acétylsalicylique, de formule  $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-CH}_3$ , l'aspirine est un analgésique et un antipyrétique remarquable. En effet, grippe, rhume, fièvre, migraine, douleurs diverses sont les maux que de plus de 100 ans elle permet de soulager. Ce médicament, déjà ancien, reste le plus vendu dans le monde.

Au cours d'une séance de travaux pratiques, de réaliser la synthèse de l'aspirine (acide acétylsalicylique) à partir d'acide salicylique et d'anhydride acétique. C'est par ce procédé que la synthèse de l'aspirine a été réalisée pour la première fois en 1897 par le chimiste allemand Hoffmann

L'aspirine possède une fonction ester. Cette fonction dérive de la fonction acide carboxylique et est présente dans les principes actifs de très nombreux médicaments.

**Mode opératoire**

Dans un ballon posé sur l'agitateur magnétique, placer un barreau magnétique puis dissoudre 2g d'acide salicylique dans 4 ml d'anhydride acétique. Ajouter lentement 5 gouttes de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Lorsque l'addition est terminée, le mélange est chauffé dans un bain d'huile à  $50^\circ\text{C}$ , poursuivre l'agitation pendant 20mn. Refroidir dans un bain d'eau froide, puis verser dans un bécher contenant 20 ml d'eau froide et agiter environ 30mn jusqu'à la formation d'un solide sous forme de suspension.

Filtrer puis rincer avec de l'eau glacée et laisser sécher sur le filtre.

**Recristallisation :**

L'aspirine obtenue impure doit être purifiée. C'est le but de la recristallisation.

On dissout l'aspirine dans 2 mL d'éthanol chaud, puis on ajoute environ 15 mL d'eau chaude. On laisse refroidir lentement le liquide. De belles aiguilles apparaissent. L'aspirine purifiée cristallise lentement. Après filtration et lavage du précipité à l'eau glacée, on l'essore. Après séchage dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$ , on obtient d'aspirine pure.

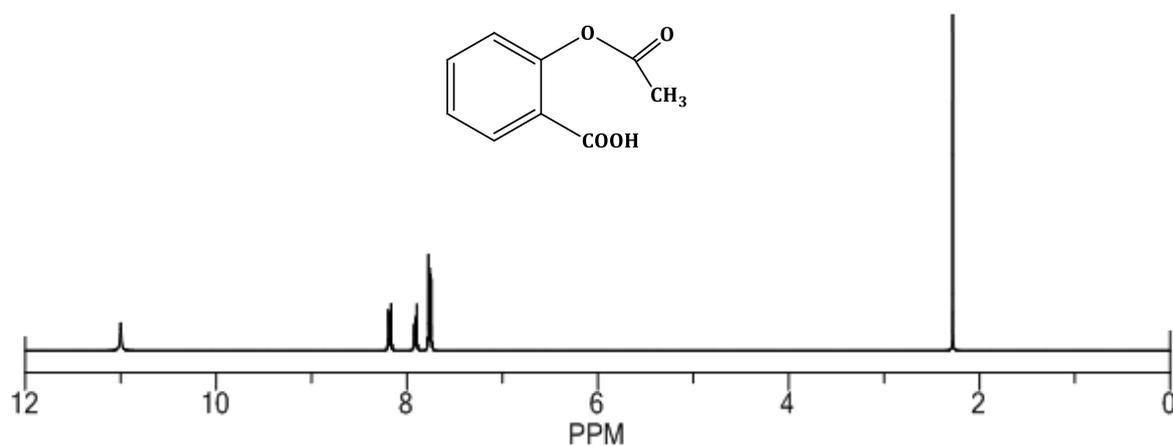
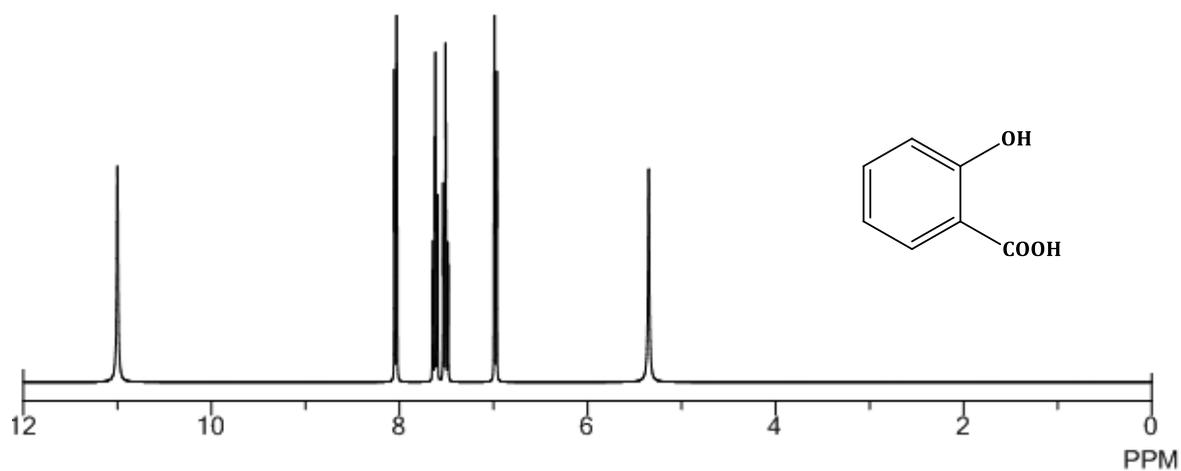
**Questions**

- 1- Citer les activités pharmacologiques de l'aspirine
- 2- C'est quoi les excipients et le principe actif dans un comprimé d'un médicament
- 3- Pourquoi utilise-t-on l'anhydride acétique de préférence à l'acide acétique? Quel autre réactif pourrait-on utiliser à la place de l'anhydride éthanoïque ?

## Travaux pratiques de chimie organique

- 4- Explique pourquoi nous avons utilisé  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 5- Calculer le rendement
- 6- Pourquoi le mélange obtenu ont-il lavé avec de l'eau froide après l'échauffement.
- 7- C'est quoi les excipients et le principe actif dans un comprimé d'un médicament
- 8- Etudie le spectre RMN.

### Les spectres RMN 1H

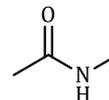


## SYNTHÈSE D'UNE AMIDE

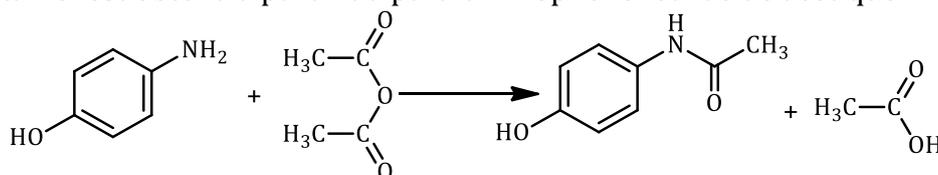
*"Préparation du paracétamol"*

Le paracétamol (ou para-acétylaminophénol) se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques. En revanche, il est dépourvu d'action anti-inflammatoire et ne présente pas les contre-indications de l'aspirine. On trouve cette substance organique dans le Doliprane ou l'Eferalgan

Le paracétamol contient le groupe caractéristique amide:



Le paracétamol est obtenu à partir du para-aminophénol et l'acide acétique.

**Mode opératoire**

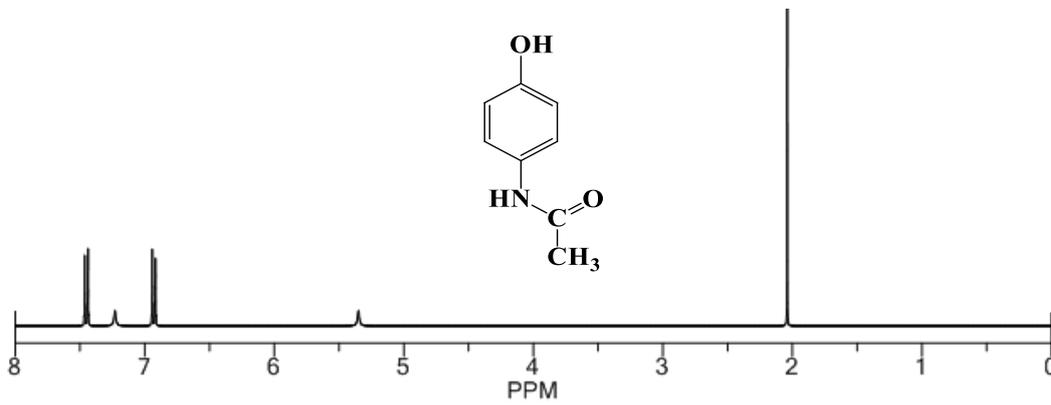
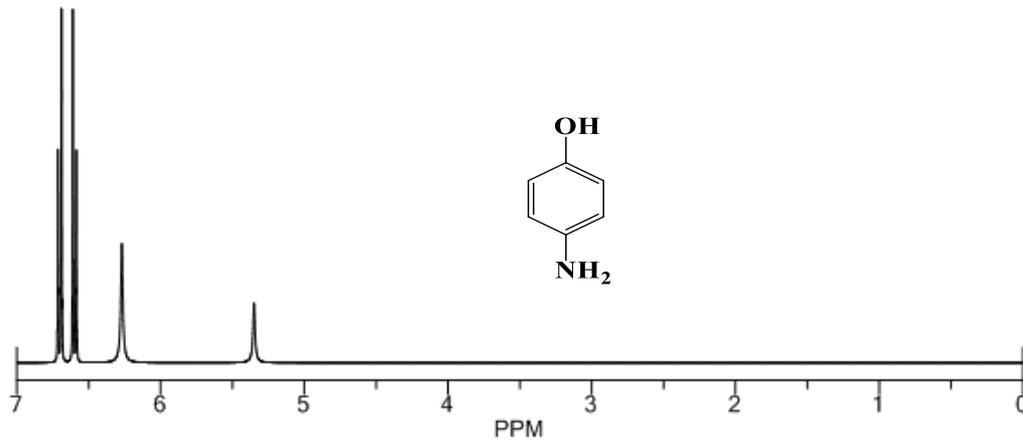
Introduire dans un ballon posé sur l'agitateur magnétique 0,5 g de 1-amino-4-hydroxybenzène (para aminophénol) et 2 équivalent d'anhydride acétique. Ajouter des gouttes de l'acide acétique. Le mélange est chauffé dans un bain d'huile à 50°C. Après 30min d'agitation magnétique, ajouter 20 ml d'eau distillée et agiter environ 15mn. Filtrer les cristaux sur Büchner, puis sécher à l'étuve (80°C) sur un verre de montre préalablement pesé, pendant 30 minutes.

Après séchage, peser la masse de paracétamol fabriqué

**Questions**

- 1- Citer les activités pharmacologiques de l'aspirine
- 2- Justifier le rôle de l'eau en ce protocole.
- 3- Calculer la masse maximale de paracétamol que l'on peut espérer obtenir, puis déterminer le rendement de la synthèse. Commenter.
- 4- Rappeler le but de la recristallisation
- 5- Étudie le spectre RMN.

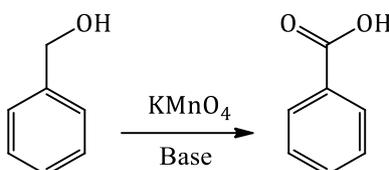
Les spectres RMN 1H



**SYNTHÈSE DE L'ACIDE BENZOÏQUE***"Synthèse d'un conservateur alimentaire (E210) "*

L'acide benzoïque  $C_6H_5-COOH$  est utilisé comme conservateur (E 210) dans l'industrie agroalimentaire. Il est trouvé à l'état naturel en petite quantité (jusque 0,05%) dans certains fruits (baies, myrtilles, airelles, ...), les clous de girofle, certaines plantes, ainsi qu'en abondance dans la gomme benjoin

Au laboratoire, on peut préparer l'acide benzoïque à partir de l'alcool benzylique  $C_6H_5-CH_2OH$ .

**Mode opératoire**

Placer dans un ballon bicol muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant 2 mL d'alcool benzylique, 20 mL de  $NaOH_{aq}$  ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ), puis additionner 60 mL de  $KMnO_4_{aq}$  ( $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ) gouttes à gouttes et porter le milieu à reflux pendant une demi-heure.

Refroidir la solution et ajouter 5 à 10 mL d'éthanol, puis filtrer l'oxyde de manganèse formé. Ajouter environ 8 mL d'acide chlorhydrique concentrée au filtrat pour précipiter l'acide benzoïque. Filtrer, sécher et peser le produit.

**Questions :**

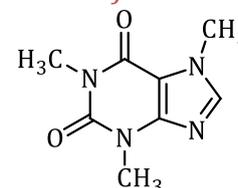
- 1- Détailler le mécanisme réactionnel.
- 2- écrire et équilibrer l'équation de cette réaction ?
- 3- Pourquoi ajoute-t-on de l'éthanol ? Justifier ?
- 4- Donner l'intérêt de l'utilisation de HCl concentré
- 5- Calculer le rendement de cette synthèse.
- 6- Comment peut-on confirmer la formation du produit final en infrarouge et en RMN 1H.

## EXTRACTION DE LA CAFÉINE DE THÉ

La caféine est un alcaloïde présent dans le café, le thé, la noix de cola, et dans certaines boissons de synthèse.

La molécule présente dans sa structure deux cycles diazotés dont un aromatique, ainsi que deux groupements amides.

*Structure de la caféine*



### Mode opératoire

L'extraction de la caféine de thé se déroule selon les étapes suivantes :

- **Extraction liquide-solide**

Amener à ébullition 100mL d'eau distillée dans un bécher sur plaque chauffante, dès l'ébullition retirer le bécher de la plaque chauffante, plonger les feuilles de thé et agiter pendant 1 à 2 mn avec la baguette de verre. On filtre le matériel végétal et on l'essore bien. Refroidir le bécher dans un bain de glace. Rajouter 6 g de carbonate de sodium ( $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ ) pour assurer que la solution soit basique ou neutre pour éviter que l'acide réagisse avec la caféine.

- **Extraction liquide-liquide**

A l'aide d'une ampoule à décanter et avec 2-3 proportions de 20mL de dichlorométhane, on fait une extraction (agité modérément pour minimiser la formation d'émulsions). Pour réduire l'émulsion à la surface de séparation, on peut faire tourner doucement une baguette de verre dans l'émulsion. Récupérer la phase organique et sécher avec le sulfate de sodium.

- **Elimination du solvant**

Evaporer le dichlorométhane à l'aide de l'évaporateur rotatif. On obtient un solide légèrement verdâtre (présence d'impuretés, notamment de pigments comme la chlorophylle)

### Questions :

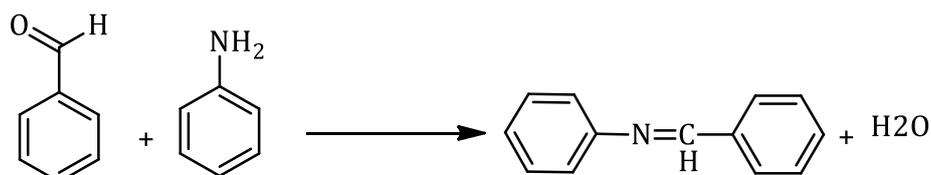
- 1- Expliquer l'ajout du carbonate de calcium.
- 2- Lors de la décantation l'agitation vigoureuse provoque la formation des émulsions, expliquer ?
- 3- Comment peut-on vérifier la pureté du produit résultant ?
- 4- Donner un protocole de purification de la caféine.
- 5- Citer quelques utilisations thérapeutiques de la caféine.

## SYNTHÈSE D'UNE IMINE

*(Base de Schiff)*

Les amines aromatiques se condensent généralement avec les aldéhydes ou les cétones pour donner des imines (appelées aussi bases de Schiff).

Notre imine est préparée par « condensation » du benzaldéhyde avec l'aniline. Le mélange d'aniline et de benzaldéhyde anhydres donne un précipité de N-phénylphénylméthanimine, selon la réaction suivante :

**Mode opératoire**

Dans un ballon, introduire 1 équivalent de Benzaldéhyde et 1 équivalent l'aniline. Ajouter des gouttes de l'acide acétique. Le mélange est chauffé dans un bain d'huile à 80°C environ 15 min.

La Recristallisation :

- Verser le produit brut dans un erlenmeyer sec, en ajoutant 10 mL d'éthanol absolu. Chauffer.
- Laisser revenir à température ambiante puis refroidir dans un bain de glace. Le produit cristallise et les impuretés restent en solution. Filtrer sous vide le solide obtenu (le filtrat est jaune et le produit pur blanc).

**Questions**

- 1- Donner le mécanisme de la réaction.
- 2- Calculer le rendement
- 3- Donner l'intérêt de l'utilisation de l'acide acétique
- 4- Etudie le spectre RMN