

Préparation du 2-butylmalonate de diéthyle

Comment lire ce document ?

- Le protocole est écrit normalement
- *Les références au film sont écrites en italique.*
- ***Toutes les explications concernant les réactions chimiques, mécanismes, etc. sont écrites en italique gras.***
- Le mécanisme complet est présenté à la fin.

Le film :

Le film a été tourné pendant une séance de TP, il n'y a pas eu de répétitions ou de conditions particulières à cause de la présence d'une caméra.

Les chimistes filmés sont des étudiants de BTS chimiste 2^{ème} année dans les années 1990.

C'est le professeur qui filme.

On pourra être critique sur certains gestes ou oublis, mais dans l'ensemble nous ne renions rien, les opérations sont réalisées correctement.

Mode opératoire

- Dans un ballon bicol ou un réacteur équipé (réfrigérant, agitation, ampoule de coulée, thermomètre) et sec, introduire 3,45 g de sodium.

Film : le sodium est un métal mou et il se découpe facilement. Notez bien l'aspect brillant à l'endroit où l'on tranche mais cela se ternit assez vite car Na est un excellent réducteur... Il s'oxyde donc très facilement. Il ne doit pas en particulier être mis en présence d'eau.

Ce ballon bicol est notre réacteur, c'est le lieu dans lequel nous mettrons en œuvre notre transformation chimique. C'est pourquoi nous l'avons positionné en premier. Nous allons par la suite tout construire autour : introduction de produits chimiques (réactifs, solvants, ...) et positionnement d'accessoires (chauffage, réfrigérants, ...).

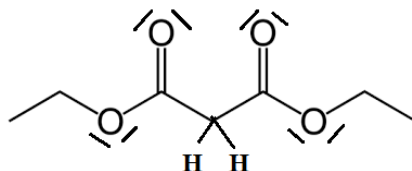
- Additionner par l'ampoule de coulée 100 mL d'éthanol absolu. La réaction étant exothermique, prévoir un dispositif de refroidissement. *Voir film*

Cette réaction préliminaire sert à fabriquer l'ion éthanolate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ qui est la base conjuguée de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Mais attention il y a un piège : la réaction de l'éthanol avec le sodium est une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle le sodium métallique Na est oxydé en ion sodium Na^+ et l'hydrogène du groupe OH de l'alcool est réduit en dihydrogène gazeux H_2 , laissant le fragment qui nous intéresse : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$. Cet ion éthanolate est une base très forte.

Film : le dégagement gazeux est bien visible, disparition progressive du sodium métallique aussi.

- Après la fin de l'addition d'alcool, laisser refroidir le contenu du ballon jusqu'à au moins 50°C. Ajouter ensuite assez rapidement (toujours par l'ampoule de coulée) 23,5 mL de malonate de diéthyle.

Malonate de diéthyle :



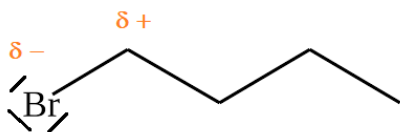
Nous avons un peu triché sur la représentation topologique : les 2 H du CH_2 central sont représentés car ils sont « acides », un de ces deux H pourra être facilement cédé à une base si elle est suffisamment forte.

C'est ce qui se produit en présence d'éthanolate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$.

On obtient alors un carbanion, c'est-à-dire une structure dans laquelle on trouve un atome de carbone chargé négativement et porteur d'un doublet non liant : c'est un très bon groupe donneur !

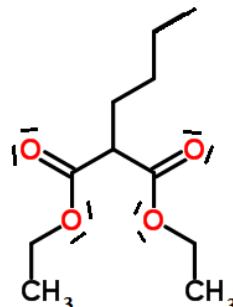
Si on met ce carbanion en présence d'une molécule dotée d'une bonne zone acceptrice (c'est-à-dire possédant un atome δ^+ , un atome dont le nuage électronique est appauvri par une liaison avec un autre atome plus électronégatif), alors il va y avoir accrochage.

-Ajouter ensuite 20,55 g de 1-bromobutane (ampoule de coulée) en 15 min environ. **Voilà la molécule accepteuse !**
1-bromobutane :

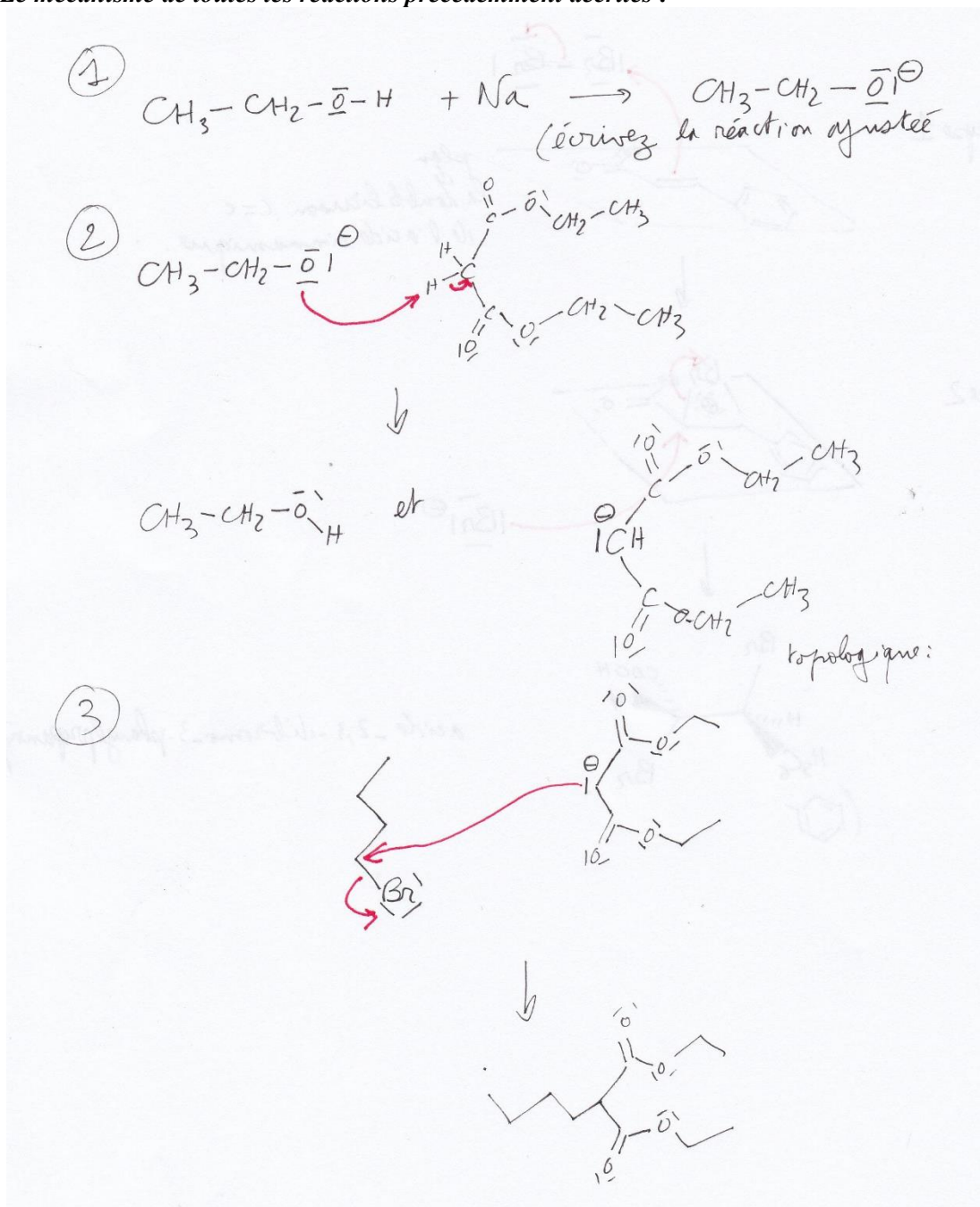


-Porter à reflux pendant deux heures.

On obtient le produit cherché : le 2-butylmalonate de diéthyle :



Le mécanisme de toutes les réactions précédemment décrites :



Les opérations qui suivent sont des opérations de séparation, de purification et d'analyse.

- Evaporer l'éthanol à l'évaporateur rotatif.

L'évaporateur rotatif : il permet d'évaporer rapidement l'éthanol qui était en fort excès car il jouait aussi le rôle de solvant. Le montage est sous pression réduite, ainsi la température d'ébullition de l'éthanol est encore abaissée. On comprend quel parcours ont réalisé les vapeurs d'éthanol lorsque l'on voit l'éthanol se recondenser dans la partie haute (au niveau du serpentín verdâtre...) et retomber dans un gros ballon collecteur. La température n'ayant pas nécessité d'être très élevée (environ 40-50 °C suffisent) le chauffage est doux et ce fait à l'aide du gros bain d'eau à droite.

Le film s'arrête à ce stade de la synthèse.

- Dans le milieu réactionnel obtenu, ajouter 60 ml d'eau. Le produit précipite. C'est pour cela que nous avons enlevé une bonne partie de l'éthanol : pour rendre le produit insoluble lors d'un ajout massif d'eau et provoquer sa précipitation (formation du solide au sein d'un liquide dans lequel il n'est plus soluble).
- Filtration, séchage, pesée n°1, recristallisation, filtration séchage pesée n°2 (non détaillé, on l'aura compris).

Résultat :

Nous obtenons 19 g du bon produit.

Questions:

- 1) A quoi servent les sortes de billes qui flottent à la surface du bain chauffant de l'évaporateur rotatif ?

A faire en sorte que l'eau qui sert de bain chauffant ne s'évapore pas trop pendant toute la durée d'utilisation de l'évaporateur (cela peut durer plusieurs heures).

- 2) Ecrire l'équation d'oxydoréduction entre le sodium et l'éthanol.



Notez bien que les trois réactions successives se font toujours mole à mole :

- Le sodium réagit avec l'éthanol :
- L'éthanolate réagit avec le malonate de diéthyle
- Le carbanion issu du malonate réagit avec le 1-bromobutane.

- 3) Calculer les quantités de matière de chaque espèce apportée (y compris l'éthanol), vérifier que les réactifs ont été apportés à chaque fois dans les proportions stœchiométriques (sauf l'éthanol qui doit être en large excès), en déduire la quantité maximum théorique de produit attendu et, en comparant avec la quantité effectivement obtenue, calculer le rendement de votre travail.

Na : $3,45/23 = 0,15 \text{ mol}$

Malonate de diéthyle : $23,5 \times 1,05/160 = 0,15 \text{ mol}$

Bu-Br : $20,55 / 137 = 0,15 \text{ mol}$

Les réactions se font toutes mole à mole. Les quantités de matière apportées sont égales, les proportions sont stœchiométriques.

Pour l'éthanol (100 mL) : $100 \times 0,8 / 46 = 1,7 \text{ mol} \dots$ Large excès.

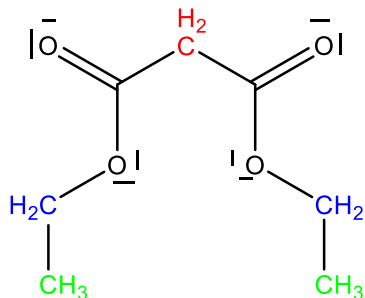
On peut envisager la formation de 0,15 mol de produit, soit une masse théorique $m_{\text{théor}} = 0,15 \times 216,3 = 32,4 \text{ g}$

On a obtenu $m = 19 \text{ g}$ de produit.

Le rendement est $r = \frac{m}{m_{théor}} = \frac{19}{32,4} = 0,59$ (59 %)

4) Interpréter le spectre de RMN_(H) du malonate de diéthyle :

- Un triplet de 6 H équivalents à 1,3 ppm
- Un singulet de 2 H équivalents à 3,4 ppm
- Un quadruplet de 4 H équivalents à 4,2 ppm



- Les 2 H en rouge sont équivalents. Sur les C voisins du C de ce CH₂, pas d'H, donc pas de couplage, leur signal est un singulet. Le voisinage avec les deux groupes C=O justifie le déplacement chimique 3,4 ppm.
- Les H en bleu sont équivalents. Sur les C voisins des C de ces CH₂, il y a 3 H, donc 3 couplages, leur signal est un quadruplet. Le voisinage avec les deux groupes OC=O justifie le déplacement chimique 4,2 ppm.
- Les 6 H en vert sont équivalents. Sur les C voisins des C de ces CH₃, il y a 2 H, donc 2 couplages, leur signal est un triplet. Ces H sont les plus éloignés des groupes déblindants, cela justifie le déplacement chimique 1,3 ppm.

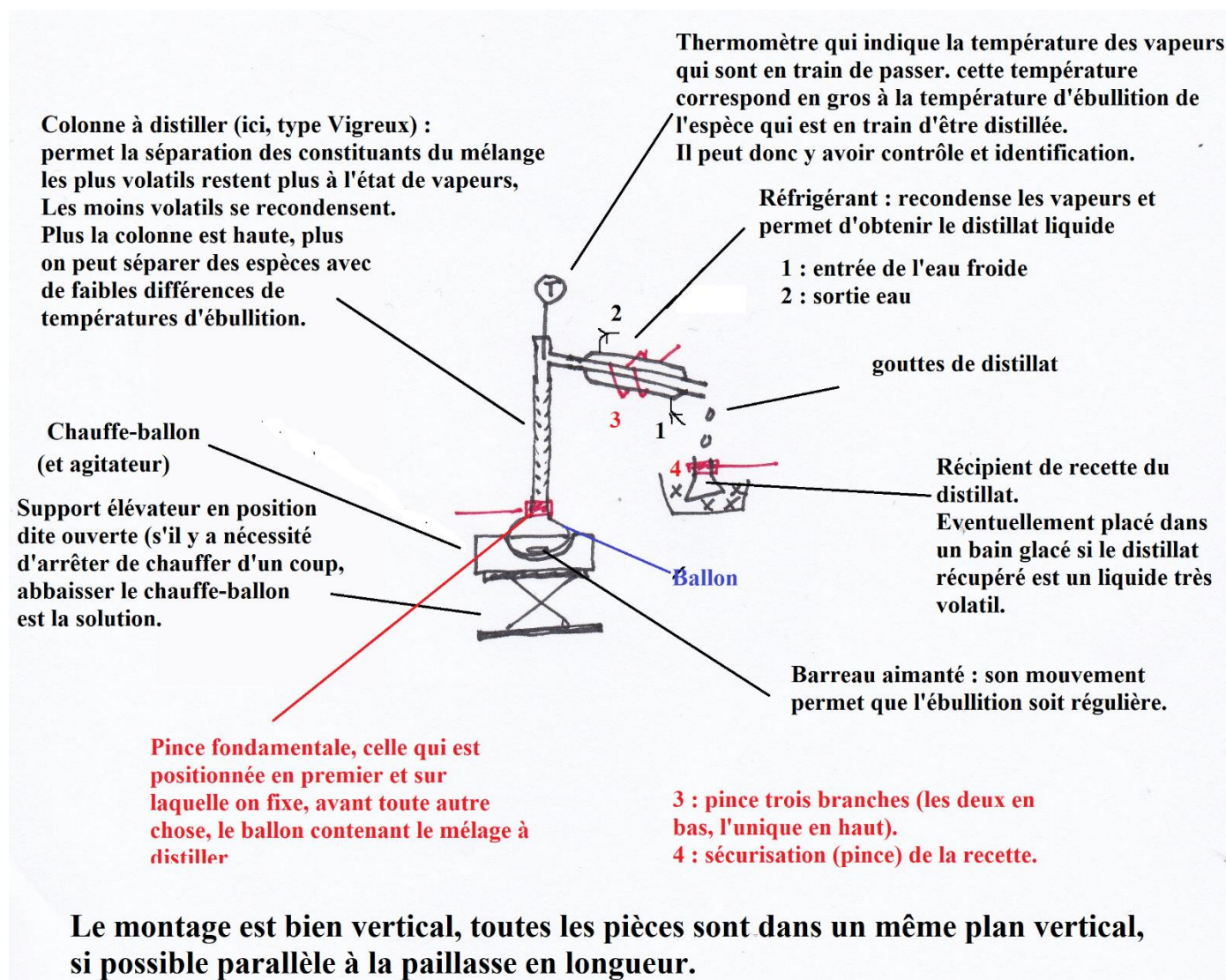
5) Pourquoi porte-t-on à reflux ? Pourquoi pendant 2 heures ?

Parce que la réaction est lente... Très lente...

Dernière question page suivante...

- 6) Une des opérations de séparation (non décrite dans le protocole) était une distillation fractionnée. Réaliser le schéma annoté du montage de distillation fractionnée.

Désolé pour le schéma à la main, mais il y a toujours quelque chose qui me déplaît sur les schémas les plus courants trouvés sur internet (n'oubliez pas le lien que j'ai donné vers un blog BTS chimiste)



Données :

2-butylmalonate de diéthyle : $216,3 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_{\text{eb}} = 119 \text{ }^{\circ}\text{C}$, irritant (yeux, peau et voies respiratoires)

Malonate de diéthyle : 160 g.mol^{-1} irritant (yeux, peau et voies respiratoires). Densité 1,05

1-bromobutane : 137 g.mol^{-1}

Ethanol : 46 g.mol^{-1} , densité 0,8

Sodium : 23 g.mol^{-1} , tenir à l'abri de toute humidité (y compris celle de vos mains)