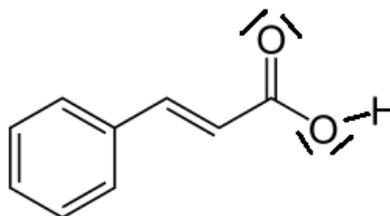


Bromation acide cinnamique, obtention de l'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque (corrigé)

L'acide cinnamique est l'acide 3-phénylpropénoïque
(le groupe phényl est le substituant cyclique C₆H₅) :



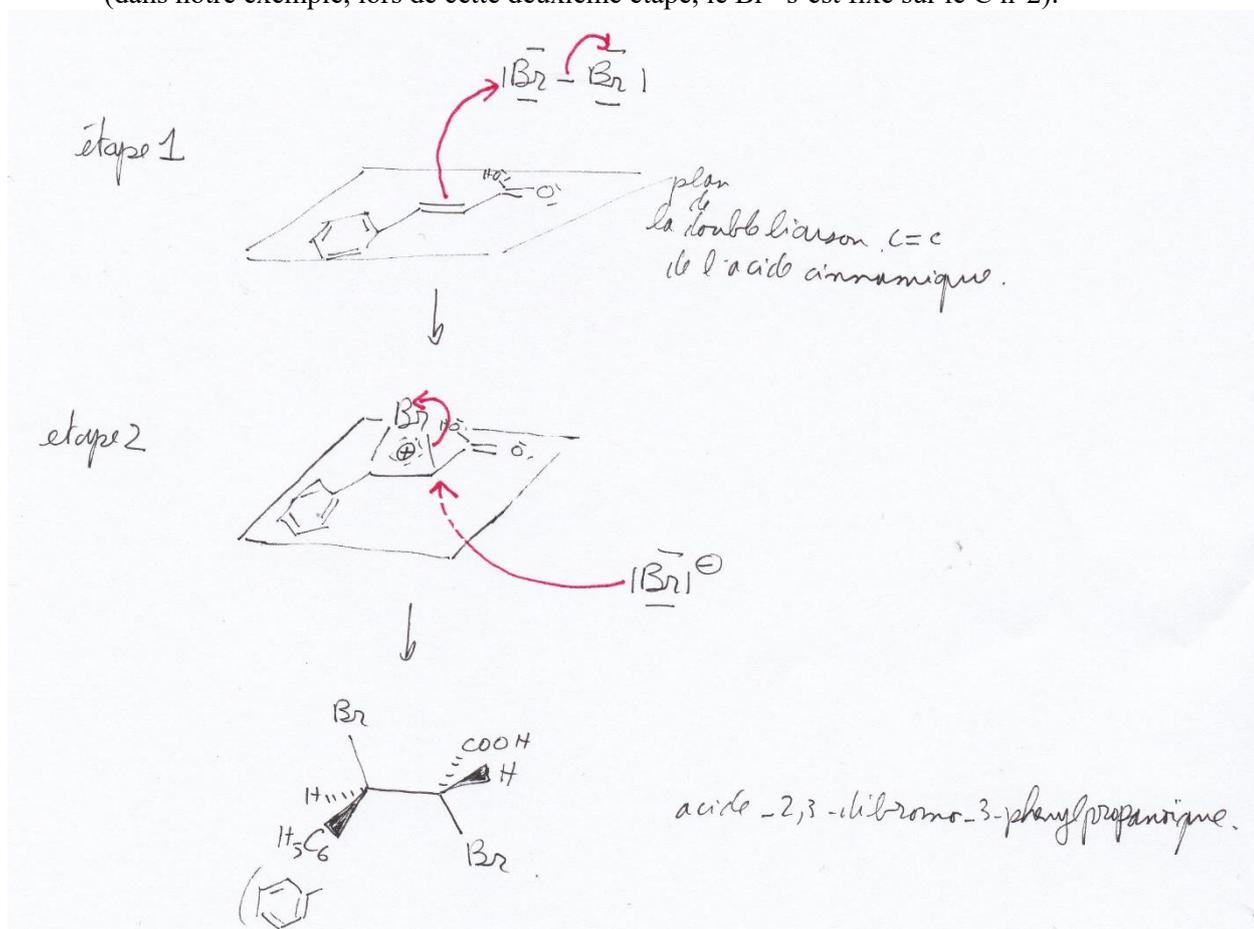
Nous remarquons que, dans la formule topologique proposée, la double liaison C=C est en configuration (E).

C'est sur ce stéréoisomère, l'acide (E)-cinnamique, que nous envisageons de réaliser une addition de dibrome Br₂, un atome de brome s'ajoutant sur chaque carbone de la double liaison qui « s'ouvre » pour permettre l'addition.

Le mécanisme est détaillé ci-dessous (description puis présentation graphique avec flèches courbes).

L'addition se fait en deux fois :

- La double liaison C=C est le groupe donneur et vient attaquer la molécule de dibrome Br₂. Certes, Br₂ est une molécule parfaitement apolaire, mais les électrons externes de valence de Br sont des électrons de la 4^{ème} couche, les nuages électroniques sont gros et faciles à déformer, la molécule de dibrome est donc dite facilement polarisable : l'attaque par les électrons de C=C repousse les électrons de la liaison Br-Br, on fixe Br⁺ au-dessus (ou au-dessous) du plan que constitue initialement la double liaison C=C (dans notre exemple : au-dessus).
- La structure obtenue s'appelle un ion ponté (parce que l'ion Br⁺ fixé est très gros et n'est pas fixé sur un des carbones en particulier). L'espace est très encombré de ce côté, le Br⁻ formé dans l'étape 1 peut venir jouer le rôle de donneur et se fixer sur l'un des deux carbones, mais de l'autre côté du plan, là où c'est beaucoup moins encombré (dans notre exemple : par en-dessous). Par contre il se fixe indifféremment sur le C n°2 ou le C n°3 (dans notre exemple, lors de cette deuxième étape, le Br⁻ s'est fixé sur le C n°2).



On remarque qu'il y a 2 atomes de carbone asymétriques dans le produit obtenu (acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque). Il y a donc plusieurs stéréoisomères possibles.

Le protocole expérimental

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.

- On travaille dans un ballon bicol de 250 mL qui est tout de suite présenté sécurisé (c'est-à-dire fixé par une pince à mâchoires plates) et placé à bonne hauteur (on pourra ainsi y adapter un chauffe-ballon ou un agitateur posé sur un support élévateur en position ouverte, c'est-à-dire de telle sorte que le dispositif peut être abaissé dans l'urgence).
C'est notre réacteur, 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, ...).
- Le ballon sera équipé :
 - o D'une agitation (agitation magnétique grâce à une olive aimantée et placée dans le ballon et un agitateur intégré au chauffe-ballon ;
 - o d'un réfrigérant à reflux ;
 - o d'une ampoule de coulée (on remarque qu'elle est isobare grâce à un petit tuyau latéral, on peut donc en couler le contenu même si elle est bouchée en haut) ;
 - o d'un thermomètre.

La plupart des produits chimiques utilisés sont problématiques.

On note le travail sous sorbonne ventilée et le port de gants... On aperçoit fugitivement les lunettes de protection...

- Introduire 12 g d'acide cinnamique et 50 cm³ de chloroforme (CHCl₃, trichlorométhane), chauffer éventuellement en maintenant la température inférieure à 50°C, jusqu'à dissolution complète.

Film : on peut critiquer le fait que l'étudiant introduit les réactifs avec le chauffe-ballon encore dessous : problème si des produits chimiques tombent dans celui-ci sans que l'on s'en aperçoive et qu'ensuite on mette en chauffe.

On note toutefois l'utilisation judicieuse d'un entonnoir à solides (plastique et col large).

L'introduction du chloroforme se fait par l'ampoule de coulée.

- Laisser refroidir et additionner rapidement en 2 fois une solution de 13 g de dibrome dans 40 cm³ de chloroforme, en prenant soin d'agiter fortement et en refroidissant à la température du laboratoire (bain d'eau froide).

Il fallait prélever soi-même du dibrome pur (liquide de densité $d = 3,1$) et les mélanger au chloroforme. Le film s'attarde sur le spectaculaire prélèvement du dibrome sous une sorbonne dédiée. On note les vapeurs de Br₂ bien évacuées vers le haut.

- Après l'addition laisser la réaction se poursuivre, sans agitation, durant une 1/2 heure, à la température du laboratoire.

L'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque précipite.

- Par l'intermédiaire de l'ampoule de coulée introduire une solution de thiosulfate de sodium jusqu'à décoloration totale du précipité (agiter éventuellement). Il s'agit ici de se débarrasser de l'excès de dibrome. La réaction est une réaction d'oxydoréduction : Br₂ est réduit en Br⁻, le thiosulfate S₂O₃²⁻ est oxydé en tétrathionate S₄O₆²⁻.
- Filtrer sous pression réduite, laver le gâteau avec quelques cm³ de d'une solution de thiosulfate de sodium. Essorer. Sécher. Peser le produit humide.

Film : L'intérêt de l'entonnoir Büchner associé à une fiole à vide (récipient de forme conique en verre très épais sur lequel on peut connecter une aspiration) est que l'on peut réduire fortement la pression dans la fiole à vide et ainsi réaliser une filtration très rapide : tout ce qui est versé sur l'entonnoir est, en plus de la gravité, poussé fortement par la pression extérieure (on a tendance à dire : « est aspiré »).

On récupère donc rapidement un solide sur l'entonnoir. On peut couper le « vide » (l'aspiration) et laver ce solide en le mettant en présence d'un solvant adapté (qui ne dissout pas, ou très peu notre produit et qui dissout un peu plus les impuretés restantes...). Une fois passé un temps suffisant de contact entre solide et liquide lavant, on remet en route l'aspiration.

Ensuite on presse le solide (essorage).

Ensuite on le sèche :

- Soit en le laissant à l'étuve et en le pesant régulièrement jusqu'à ce que la masse soit constante (évacuation de toute l'eau) ;
- Soit en le séchant sur papier filtre (opération assez délicate à décrire par écrit, mais assez simple à réaliser).

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

Fin du protocole :

- Recristalliser le produit brut récupéré dans un mélange éthanol / eau (proportions volumiques : 1/3 d'éthanol - 2/3 d'eau).

Le but de cette technique est de purifier notre produit. Sur le principe c'est très simple : on confronte notre produit à un solvant qui dissout très bien les impuretés mais pas le produit... On re-filtre, on re-sèche et c'est prêt... Dans la réalité cela ne peut pas se dérouler si simplement. Le protocole est assez long si on veut réussir l'opération. IL ne sera pas développé ici.

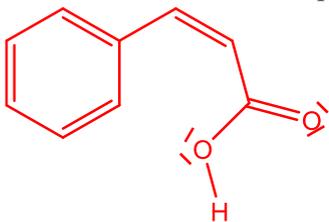
Mesurer la température de fusion du produit recristallisé

Résultats

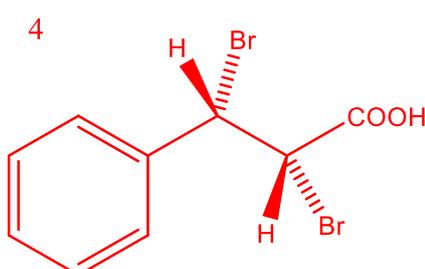
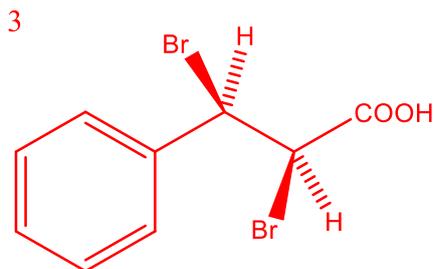
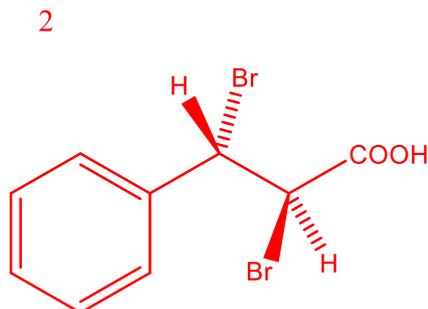
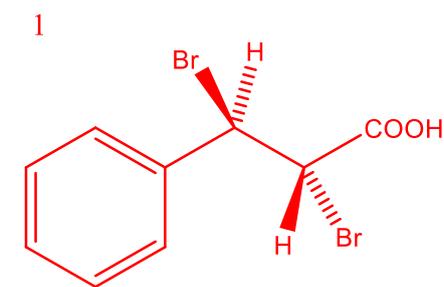
On a obtenu 16 g d'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque

Questions

- a. Ecrire la formule topologique de l'acide (Z)-cinnamique



- b. Représenter en projection de Cram les trois autres stéréoisomères de l'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque. Parmi ces 4 stéréoisomères (en tout), en désigner 2 qui sont énantiomères et 2 qui sont diastéréoisomères.



1 est le stéréoisomère de l'énoncé

1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part sont énantiomères

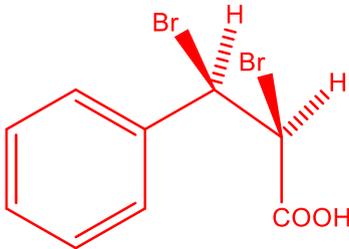
Toutes les autres relations sont des relations de diastéréoisomérisation (1 et 3, 1 et 4, 2 et 3, 2 et 4)

- c. Expliquer pourquoi en réalisant la réaction d'addition de Br₂ sur l'acide (E)-cinnamique selon le mécanisme décrit, on aurait pu indifféremment obtenir n'importe quel autre stéréoisomère de l'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque.

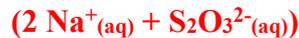
Le premier brome se fixe indifféremment au-dessus ou au-dessous du plan de la double liaison C=C (ce n'est pas plus encombré d'un côté que de l'autre parce que c'est plan, justement)

Ça fait déjà 2 solutions qui en deviennent 4 selon que l'autre brome qui arrive obligatoirement par l'autre côté, s'accroche au carbone 2 ou au carbone 3. 4 solutions qui mèneront aux 4 stéréoisomères précédents.

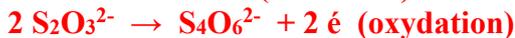
- d. Représenter (en projection de Cram) le stéréoisomère de l'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque présenté dans le mécanisme dans une conformation dans laquelle les deux atomes de brome sont éclipsés.



- e. Ecrire la formule de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium



- f. Ecrire la demi-équation de réduction du dibrome en bromure, écrire la demi-équation d'oxydation du thiosulfate en tétrathionate et écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction mise en œuvre lorsque l'on verse des ions thiosulfate dans une solution de dibrome.



- g. Que vaut le rendement de la synthèse ?

$$\text{Quantité de matière apportée en acide cinnamique} : \frac{12}{148} = 8,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Quantité de matière apportée en dibrome} : \frac{13}{160} = 8,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Les proportions sont stœchiométriques (la réaction se faisant mole à mole)

On peut donc théoriquement obtenir $8,1 \times 10^{-2}$ mol de produit, soit une masse :

$$m_{\text{théor}} = 8,1 \times 10^{-2} \times 306 = 24,8 \text{ g}$$

$$\text{obtenant } m = 16 \text{ g, le rendement est } r = \frac{m}{m_{\text{théor}}} = \frac{16}{24,8} = 0,65 \text{ (65 \%)}$$

- h. Quels sont les trois avantages d'un montage à reflux ?

- **Permet de travailler à chaud (facteur cinétique)**
- **Sans perte de matière (les vapeurs formées à l'ébullition se recondensent dans le conduit intérieur du réfrigérant).**
- **Le montage reste à la pression atmosphérique (le réfrigérant est ouvert en haut).**

- i. Pourquoi veille-t-on à ne pas dépasser 50 °C ?

Même si le réfrigérant est une bonne sécurité, il faut éviter de faire bouillir le chloroforme. Etant assez volatil, il n'est pas exclu que malgré la recondensation, des vapeurs puissent s'échapper par le haut du réfrigérant (certes l'ensemble est sous hotte, mais il faut faire tendre les risques vers zéro)

- j. Pourquoi lave-t-on le solide restant sur l'entonnoir (le gâteau) avec une solution de thiosulfate de sodium ?

A nouveau pour se débarrasser d'éventuelles traces de Br₂ (entre le jaune et le brun clair)

- k. Rappeler la signification des initiales « CMR ».

Cancérigène

Mutagène

Reprotoxique

1. Comment s'appelle l'appareil utilisé pour mesurer les températures de fusion au lycée ? Expliquer son principe de fonctionnement et son utilisation en quelques mots.

Un banc Kofler

La longueur du banc désigne la direction d'un gradient de température entre environ 50 °C et 250 °C.

Le banc ne peut pas être juste partout à la fois. On l'étalonne préalablement avec un solide qui fond dans la même zone de température que le produit à tester. L'étalonnage se fait selon un protocole qui est le même que celui de la mesure.

Mesure :

- **on dépose quelques grains ou cristaux du solide et on les dispose en une ligne dont la direction est tant que possible la même que du gradient de température.**
- **On fait avancer cette ligne vers les températures supérieures.**
- **Lorsque le produit fond on repère sur la ligne la frontière entre zone fondue et zone encore solide.**
- **On utilise les repères disponibles pour lire la valeur de la température de fusion (avec une incertitude de ± 2 °C)**

On nettoie le banc avec un tissu non imbibé de solvant en poussant liquides et solides vers les basses températures (nettoyage au solvant une fois que toutes les mesures ont été réalisées).

Données

Dibrome : 160 g.mol⁻¹, fortement toxique pour l'organisme ainsi que pour l'environnement, corrosif.

Acide cinnamique : 148 g.mol⁻¹, irritant possible

Acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque : 306 g.mol⁻¹

Chloroforme : CMR avéré, température d'ébullition sous pression normale : 61 °C