

53^{èmes} Olympiades internationales de la chimie

TP de préparation – Chimie organique

TP O2 : Réaction haloforme

Rappel des règles de sécurité

Le port de la *blouse* est obligatoire pendant toute la durée de présence au laboratoire, ainsi que celui de *lunettes de sécurité*, même si vous possédez des verres de correction. Les lentilles de contact ne sont pas autorisées au laboratoire. Les cheveux doivent être attachés.

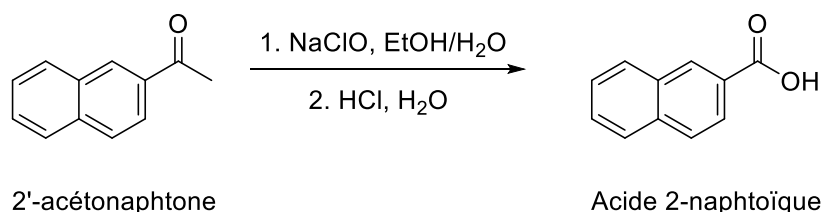
Vous ne recevrez qu'un seul avertissement en cas de non-respect de ces règles élémentaires et serez ensuite expulsé du laboratoire si vous réitérez une de ces fautes.

Le port de gants est obligatoire pour la manipulation des espèces chimiques corrosives utilisées dans ce TP.

ATTENTION : porter des gants dans des situations inappropriées peut être plus dangereux que de ne pas en porter...

But de la manipulation

Les cétones α -méthylées peuvent réagir en milieu basique avec des oxydants halogénés pour former l'haloforme correspondant (chloroforme CHCl_3 , bromoforme CHBr_3 ou iodoforme CHI_3). Cette réaction, qui peut servir de test caractéristique des cétones α -méthylées, est ici utilisée pour transformer la 2'-acétonaphtone en acide 2-naphtoïque. Dans l'expérience proposée, l'eau de Javel est utilisée comme oxydant.



Préambule

On trouvera en annexe les données de sécurité relatives à chacun des produits employés. On portera une attention toute particulière à ces données.

Les réactifs utilisés sont flaconnés et éventuellement pré-pesés, comme dans les conditions du concours international.

L'évaluation porte sur vos qualités de manipulateur (le rendement de votre synthèse, la précision de vos dosages) et **la manière avec laquelle vous respecterez les mesures de sécurité élémentaires**. Si aucune valeur n'est reportée dans les cases *valeur retenue*, aucun point ne vous sera attribué.

Quelques questions théoriques sont posées en complément, mais leur poids dans le barème de notation est relativement faible. Les résultats et les réponses aux questions seront consignés sur la feuille de rédaction jointe, dans les cadres prévus à cet effet.

Vous êtes entièrement responsables de la gestion de votre temps de travail.

Mode opératoire

I) Réaction haloforme

- 1) Dans un erlenmeyer rodé de 100 mL, transférer quantitativement 1,50 g de 2-acétonaphtone à l'aide de 10 mL d'éthanol.
- 2) Introduire un barreau aimanté, puis agiter la solution. Installer un réfrigérant à eau.
- 3) Ajouter alors 45 mL d'eau de Javel concentrée précautionneusement par le haut du réfrigérant. *Attention, l'eau de Javel concentrée est corrosive et dégage un gaz toxique au contact d'un acide.*
- 4) Porter le milieu à reflux pendant 60 minutes.
- 5) Laisser refroidir à température ambiante.
- 6) Transvaser le milieu réactionnel dans une ampoule à décanter.
- 7) Utiliser 20 mL d'acétate d'éthyle pour rincer l'erlenmeyer et les transvaser dans l'ampoule à décanter.
- 8) Procéder à l'extraction. Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer de 100 mL. Extraire de nouveau la phase aqueuse par 2 portions supplémentaires de 20 mL d'acétate d'éthyle. Combiner les phases organiques dans le même erlenmeyer.
- 9) Éliminer la phase aqueuse obtenue à ce stade. Vérifier qu'elle n'est plus oxydante à l'aide de papier iodo-amidoné. Si elle l'est, ajouter une spatulée de thiosulfate de sodium puis re-

tester jusqu'à ce que la solution ne soit plus oxydante. *La phase aqueuse peut être conservée par précaution ou jetée à l'évier ; il ne faut en revanche pas la mélanger aux phases aqueuses ultérieures.*

- 10) Introduire dans l'ampoule à décanter les phases organiques combinées. Les extraire par 2 portions de 20 mL de solution de carbonate de sodium à 10 %. Récupérer les nouvelles phases aqueuses dans un erlenmeyer de 100 mL.
- 11) Fixer l'erlenmeyer et le placer dans un bain d'eau froide, sous agitation magnétique. Ajouter précautionneusement de l'acide chlorhydrique à $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à obtenir un pH voisin de 2. *Un précipité blanc apparaît.*
- 12) Prolonger le refroidissement dans un bain d'eau glacée pendant quelques minutes.
- 13) Transvaser le solide dans un entonnoir BÜCHNER garni d'un papier filtre. Rincer le solide à l'aide trois fractions de 10 mL d'eau distillée glacée. Laisser le solide sécher sous flux d'air quelques minutes.
- 14) Récupérer le produit dans une boîte de PETRI portant vos initiales et préalablement tarée (noter la tare dans le compte-rendu) et mesurer la masse de produit obtenu. Reporter cette valeur dans le compte-rendu.
- 15) Dissoudre une pointe de spatule de produit brut dans environ 1 mL d'acétone dans un tube à hémolyse pour effectuer une CCM (cf partie III).
- 16) Noter dans le compte-rendu l'aspect et la couleur du solide obtenu.

II) Purification par recristallisation de l'acide 2-naphtoïque

- 1) Procéder à une recristallisation de l'acide 2-naphtoïque obtenu dans un mélange eau/éthanol (2/8 en volume) dans l'erlenmeyer **rodé** de 50 mL.
- 2) Collecter les cristaux obtenus et les transférer dans une boîte de PETRI portant vos initiales et préalablement tarée. Reporter sur le compte-rendu les valeurs de la tare et de la masse obtenue.
- 3) Laisser sécher le produit à l'étuve et noter la masse de produit obtenu après séchage. Reporter cette valeur sur le compte-rendu.
- 4) Noter dans le compte-rendu l'aspect et la couleur du solide obtenu, ainsi que la température de fusion mesurée.

III) Analyse par chromatographie sur couche mince

- 1) Saturer la cuve d'élution avec environ 10 mL d'éluant (mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle 8/2 en volume).
- 2) Dissoudre une pointe de spatule du produit recristallisé dans environ 1 mL d'acétone dans un tube à hémolyse.
- 3) Réaliser une chromatographie sur couche mince en déposant sur la plaque de silice, à l'aide de capillaires, un échantillon de référence de l'acétonaphtone ainsi que les échantillons réalisés à l'aide du produit brut et du produit recristallisé.
- 4) Révéler la CCM sous lampe UV.
- 5) Reporter sur le compte-rendu l'allure de la plaque révélée et calculer les rapports frontaux.

Compte-rendu

I) Réaction haloforme

	Valeur	Signature
Tare du récipient utilisé pour peser le produit brut		
Masse du produit brut + récipient avant prélèvement		
Masse du produit brut + récipient – produit prélevé pour la recristallisation avant séchage		
Masse du produit brut + récipient – produit prélevé pour la recristallisation après séchage		
Rendement de la synthèse en produit brut		
Aspect du produit		
Couleur du produit		

II) Purification par recristallisation de l'acide 2-naphtoïque

	Valeur	Signature
Masse de produit utilisé pour la recristallisation		
Tare du récipient utilisé pour peser le produit recristallisé		
Masse du produit recristallisé + récipient avant séchage		
Masse du produit recristallisé + récipient après séchage		
Rendement de la recristallisation		
Rendement total de la synthèse		
Température de fusion		
Aspect du produit		
Couleur du produit		

III) Analyse par chromatographie sur couche mince

Reporter ici l'allure de la plaque CCM et faire signer, puis compléter le tableau.



Dépôt	Nombre de taches	Rapport(s) frontal(aux)
Acétonaphtone		
Produit brut		
Produit recristallisé		

Signature pour l'allure de la plaque :

Questions théoriques

- 1) Déterminer l'équation de la réaction, sachant qu'il se forme une molécule de chloroforme CHCl_3 pour chaque molécule de 2'-acétonaphtone engagée.

- 2) Déterminer la quantité de matière initiale en 2'-acétonaphtone et en ions hypochlorite ClO^- dans le milieu. En déduire le réactif limitant, la masse maximale d'acide 2-naphtoïque attendu, puis le rendement de la réaction.

- 3) Proposer un mécanisme pour cette réaction. *La réaction passe par la formation successive d'énolates.*

4) Justifier l'ordre d'élution de l'acétonaphtone et de l'acide naphthoïque.

5) Conclure quant aux puretés du produit brut et du produit recristallisé obtenus.

Données numériques

Élément	H	C	O	Cl
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,0	12,0	16,0	35,5

$M(2'\text{-acétonaphtone}) = 170,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{acide 2-naphtoïque}) = 172,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Une eau de Javel a 1 % de chlore actif libère 1 g de dichlore Cl_2 pour 100 g de solution.

Densité de l'eau de Javel à 4,8 % : $d = 1,07$

Couple redox	$\text{HClO}(\text{aq}) / \text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$
$E^\circ / \text{V} (\text{à } 25^\circ \text{C})$	1,63	1,36

$\text{p}K_a (\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$

Sécurité

- 2'-acétonaphtone : **Attention (dangereux pour l'environnement)** H302, H315, H319, H335, H411 ; P261, P273, P305+P351+P338.
- Acide 2-naphtoïque : pas d'indication particulière.
- Eau de javel concentrée : **Danger (corrosif)** H314, H400 ; P264 + P280.
- Solution de carbonate de sodium à 10 % : **Attention** H319 ; P305 + P351 + P338.
- Éthanol à 95 % : **Danger** H225 ; P210.
- Acétate d'éthyle : **Danger (facilement inflammable)** H225, H319, H336 ; P210, P261, P305+P351+P338 ; EUH066

Matériel

Par poste

Déjà présent sur chaque paillasse

- 1 agitateur magnétique chauffant
- 1 pissette d'eau distillée
- 1 pissette d'éthanol
- 1 saladier pour bain de glace
- Noix, pinces, anneau, ...

Sur les chariots

- 1 erlenmeyer rodé de 100 mL
- 1 erlenmeyer rodé de 50 mL
- 1 réfrigérant à eau adapté aux erlenmeyers de 100 mL et de 50 mL
- 2 éprouvettes de 25 mL
- 1 éprouvette de 50 mL
- 1 fiole à vide + entonnoir BÜCHNER + papiers filtre ronds + tapon
- 2 boîtes de PETRI (le bas seulement)
- 1 baguette de verre
- 3 pipettes jetables
- 1 entonnoir à solide
- 1 entonnoir à liquide
- 1 ampoule à décanter (125 mL ou 250 mL) + bouchon
- 2 erlenmeyers de 100 mL non rodés
- 1 erlenmeyer de 250 mL non rodé
- 3 béchers de 150 mL
- 2 béchers de 100 mL
- 1 plaque de CCM
- 1 cuve pour CCM + pince + capillaires
- 4 tubes à hémolyse + 1 bouchon

Matériel commun

- Balance au 1/100^{ème}
- Étuve à 80 °C
- Bancs KÖFLER
- Papier pH
- Papier iodo-amidonné

Produits

Par poste

PRODUIT	Par poste	Global
2'-acétonaphtone	1,50 g	45 g
Eau de javel à 4,8 % de chlore actif	45 mL	1,35 L
Solution de carbonate de sodium à 10 % en masse	45 mL	1,35 L
Thiosulfate de sodium	3 g	100 g
Acétate d'éthyle	70 mL	2,1 L
Eluant	15 mL	450 mL
Acétone	25 mL	750 mL
Éthanol à 95 %	pissette	

Solutions à préparer

Solution de carbonate de sodium à 10 % en masse	1,35 L au total
200 mg d'acétonaphtone dissous dans 50 mL d'acétone	4 x 10 mL (2 pour chaque salle)
Eluant (mélange éther de pétrole / acétate d'éthyle 8/2 en volume)	450 mL au total