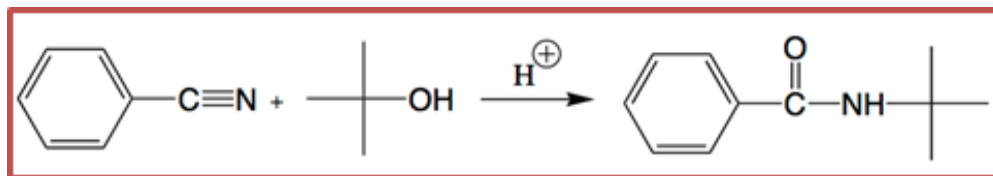


Synthèse d'un amide par la méthode de Ritter

Contexte de la séance :

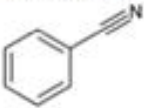

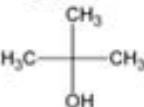






La méthode de Ritter consiste à synthétiser un amide en faisant réagir un nitrile (composé organique comportant le groupe caractéristique $\text{C}\equiv\text{N}$) avec un alcool. Nous étudierons ici plus précisément la réaction entre le benzonitrile et le 2-méthylpropan-2-ol :



Benzonitrile (2) 2-méthylpropan-2-ol (3)

N-(1,1-diméthyléthyl)benzamide (P)

Voici quelques données physico-chimiques concernant les molécules qui seront utilisées dans cette synthèse :

NOM	M (g.mol ⁻¹)	T _{éb} (°C)	T _{fus} (°C)	ρ (g.cm ⁻³)	Caractéristiques	Sécurité
Benzonitrile 	103	190,7	-12,8	1,00	liquide incolore, d'odeur caractéristique d'amande utilisé comme solvant et en tant que réactif pour la synthèse de nombreux dérivés	 H302 Nocif en cas d'ingestion H312 Nocif par contact cutané
2-méthylpropan-2-ol 	74	82	26	0,85	liquide incolore ou poudre cristalline utilisé comme solvant, dans les dissolvants pour peintures, dans le carburant pour augmenter l'indice d'octane, et comme intermédiaire dans la synthèse d'autres produits chimiques communs comme les parfums	 H225 Liquide et vapeurs très inflammables H332 Nocif par inhalation
Acide acétique ou acide éthanóïque 	60	118	17	1,0	liquide incolore, d'odeur âcre et fortement vinaigrée principal constituant du vinaigre après l'eau réactif très utilisé dans l'industrie ou les laboratoires	 H226 Liquide et vapeurs inflammables, H314 Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires P280 Porter des gants ou des vêtements de protection et un équipement de protection des yeux ou du visage
Acide sulfurique 	98	337 (déc.)	-	1,9	liquide hygroscopique, huileux, incolore, inodore utilisé dans les batteries au plomb, le traitement des minerais, la fabrication des engrais, le raffinage du pétrole, le traitement des eaux usées et les synthèses chimiques.	 H290 Peut être corrosif pour les métaux H314 Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires P280 Porter des gants ou des vêtements de protection et un équipement de protection des yeux ou du visage
Éthanol 95%	46	78	-114	0,79	liquide incolore, volatil, inflammable l'une des plus anciennes drogues récréatives, sous la forme de boisson alcoolisée dont la consommation comporte des risques pour la santé. utilisé dans les thermomètres, comme solvant et comme carburant.	 H225 Liquide et vapeurs très inflammables P 210 Tenir à l'écart de la chaleur, des étincelles, des flammes nues et des surfaces chaudes.

Réaliser le protocole expérimental décrit pages suivantes et pendant les phases d'attente, répondre aux questions.

I- La synthèse

Attention ! L'acide acétique et l'acide sulfurique sont très corrosifs : la manipulation de ces substances doit se faire avec des gants pour celui qui les manipule et des lunettes pour les deux membres du binôme

Préparer un bain eau/glacé de la façon suivante : dans un cristalliseur ou dans un bac en aluminium, verser de l'eau sur une hauteur d'environ 1 cm et y rajouter autant de glace pilée.

Disposer ce bain eau/glacé sur un agitateur magnétique.

Dans un erlenmeyer rodé, introduire dans l'ordre sous la hotte :

- $V_1 = 30$ mL d'acide éthanóique (dispensette) ;
- $V_2 = 5,0$ mL de benzonitrile (dispensette) ;
- $V_3 = 12$ mL de 2-méthylpropan-2-ol (éprouvette graduée).

Rajouter un barreau aimanté dans l'erlenmeyer puis placer l'ensemble dans le bain eau/glacé préparé précédemment.

Fixer l'erlenmeyer à une potence.

Adapter une ampoule de coulée isobare et vérifier que son robinet est fermé.

!!! ATTENTION !!! Dans un bécher, aller chercher $V_4 = 10$ mL d'acide sulfurique sous la hotte puis les verser dans l'ampoule de coulée.

!!! ATTENTION !!! Rincer immédiatement le bécher ayant servi au prélèvement de l'acide sulfurique avec de l'eau du robinet.

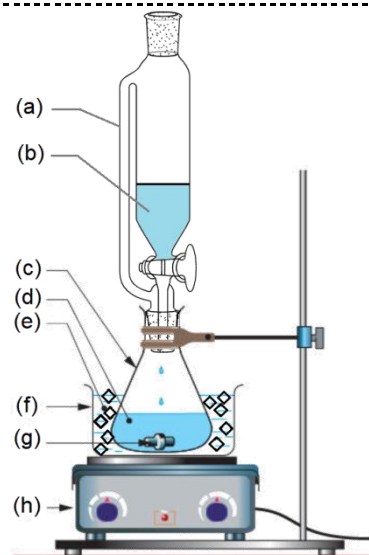
Mettre en marche l'agitateur magnétique puis ouvrir TRES LENTEMENT le robinet de l'ampoule de coulée de façon à verser l'acide sulfurique GOUTTE A GOUTTE.

Une fois l'acide sulfurique intégralement introduit, attendre quelques minutes puis retirer le bain eau/glacé (ne pas le jeter). Maintenir l'agitation pendant 10-15 minutes à température ambiante.

En attendant, verser environ 100 mL d'eau distillée dans un grand bécher et placer celui-ci dans le bain eau/glacé.

Une fois les 10-15 minutes écoulées, verser l'intégralité du contenu de l'erlenmeyer dans le bécher contenant 100 mL d'eau refroidie puis remuer quelques secondes avec une baguette de verre.

Laisser reposer et si aucun solide n'apparaît au bout d'une minute, « gratter » le fond du bécher avec la baguette de verre.



- Dans le protocole, on fait réagir un volume $V_2 = 5,0$ mL de benzonitrile (masse volumique $\rho_2 = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$; masse molaire $M_2 = 103 \text{ g.mol}^{-1}$) avec un volume $V_3 = 12$ mL de 2-méthylpropan-2-ol (masse volumique $\rho_3 = 0,85 \text{ g.mL}^{-1}$; masse molaire $M_3 = 74 \text{ g.mol}^{-1}$) Calculer les quantités de matière n_2 et n_3 correspondantes et en déduire le réactif limitant.
- Dans cette synthèse, on introduit l'acide éthanóique sert de solvant. Son volume doit-il être introduit avec précision ?
- Dans cette synthèse, l'acide sulfurique permet d'accélérer la réaction. Comment qualifie-t-on une telle espèce ? Son volume doit-il être introduit avec précision ?
- Le flacon de 2-méthylpropan-2-ol était dans un cristalliseur rempli d'eau tiède. Proposer une explication.
- Indiquer la signification des légendes (a) à (h) du schéma du montage ci-dessus.
- Pourquoi les premières étapes sont-elles réalisées dans un bain eau/glacé ?
- Pour une pression de 1 bar, le produit P synthétisé a une température de fusion de 137°C et une température d'ébullition de 293°C . Sous quel état physique se trouvera-t-il à température ambiante ?
- Si le produit P apparaît sous forme solide au contact de l'eau froide, que cela suggère-t-il sur sa solubilité dans l'eau froide ?

II- Isolement du brut réactionnel

Mettre en place un dispositif de filtration sur bûchner puis isoler le solide en l'utilisant comme indiqué ci-dessous :

- Mettre en place un papier filtre puis le mouiller avec un peu d'eau distillée ;
- Verser le mélange de liquide et de solide à séparer ;
- Ouvrir la trompe à eau afin de former le vide, le liquide est alors aspiré à travers le filtre ;
- Laisser ensuite sous vide quelques secondes pour essorer au maximum le solide ;
- Couper la trompe à eau.

Rincer le solide se trouvant sur l'entonnoir bûchner en procédant comme indiqué ci-dessous :

- Rajouter environ 30 mL d'eau froide sur le solide puis triturer délicatement l'ensemble avec une spatule ;
- Ouvrir la trompe à eau afin de former le vide, le liquide est alors aspiré à travers le filtre ;
- Laisser ensuite sous vide quelques secondes pour essorer au maximum le solide ;
- Couper la trompe à eau.
- Répéter l'opération une ou deux fois (30 mL d'eau froide, triturer, ouvrir puis couper la trompe à eau).

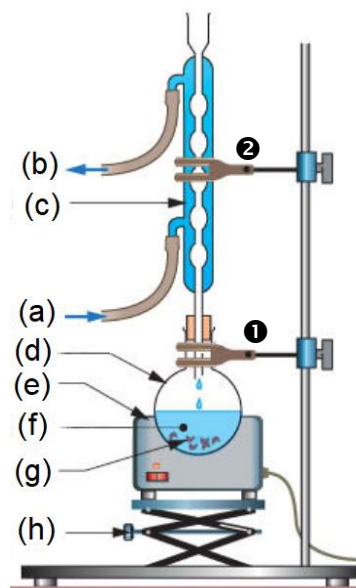
Récupérer le solide obtenu et le placer dans un ballon rodé de 100 mL.

- Quelles espèces élimine-t-on à priori lors de ces diverses étapes de rinçage ?
- Pourquoi ne faut-il pas réaliser ces étapes de rinçage avec un volume d'eau trop important ?

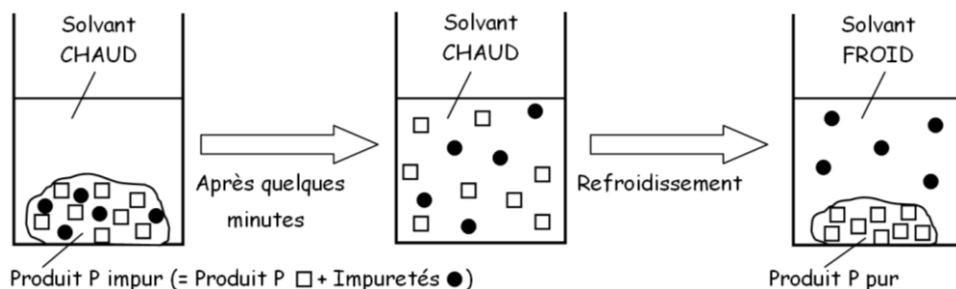
III- Purification par recristallisation

Le solide obtenu n'est pas pur : cela signifie qu'il ne contient pas uniquement l'espèce P mais aussi des impuretés. Pour éliminer ces dernières, on réalise une purification par recristallisation en suivant le protocole ci-dessous.

- 🌀 Développer un support élévateur pour que sa plate-forme se situe à une vingtaine de centimètres de hauteur.
- 🌀 Disposer un chauffe-ballon sur la plate-forme du support élévateur.
- 🌀 Disposer le ballon dans le chauffe-ballon et le fixer fermement à une potence via la pince ❶ : c'est cette pince qui soutiendra tout le montage.
- 🌀 Recouvrir le solide d'un minimum d'éthanol (maximum 30 mL) puis rajouter 3 grains de pierre ponce.
- 🌀 Disposer un réfrigérant à boules sur le col du ballon sans oublier de graisser les parties rodées.
- 🌀 Placer la pince ❷ sans la serrer autour du réfrigérant à boules (cette pince est juste là pour empêcher le réfrigérant de trop bouger et permet de soulever l'ensemble du montage en cas de besoin). Mettre un clip bleu ou vert entre le col du ballon et le réfrigérant.
- 🌀 **NE PAS METTRE EN ROUTE LA CIRCULATION D'EAU** dans le réfrigérant : celui-ci est simplement utilisé comme réfrigérant à air avec une plus grande surface de contact avec l'air que celui-ci.
- 🌀 Allumer le chauffe-ballon puis attendre la dissolution complète du solide (si celui-ci ne dissout pas malgré l'ébullition, rajouter quelques millilitres d'éthanol par le haut du réfrigérant).
- 🌀 Une fois la dissolution complète, éteindre le chauffe-ballon, le débrancher puis baisser le support élévateur.
- 🌀 Laisser refroidir l'ensemble à température ambiante : au bout de quelques minutes, des cristaux en aiguille apparaissent.
- 🌀 Réutiliser le dispositif de filtration sur Büchner pour isoler le produit obtenu (ne pas oublier de le rincer au moins une fois).
- 🌀 Peser une boîte de Pétri vide (ou une coupelle en aluminium) : $m_A = \text{_____}$;
- 🌀 La remplir avec le solide obtenu puis peser de nouveau : $m_B = \text{_____}$;



- ❧ 11- Indiquer la signification des légendes (a) à (h) du schéma du montage ci-dessus.
- ❧ 12- Comment appelle-t-on le type de montage mis en place pour réaliser la purification par recristallisation ? Expliquer le rôle des différents éléments (e), (c) et (g).
- ❧ 13- Compléter le texte à trous ci-dessous expliquant le **principe de la PURIFICATION par RECRISTALLISATION** :



Dans un premier temps, le produit P impur est placé dans un solvant qu'on chauffe ; dans notre cas, le solvant choisi est Dans ce **solvant chaud**, à la fois le **produit P** et les **impuretés** se car leur solubilité dans le solvant chaud est

Lors du refroidissement, seul cristallise (précipite) car sa solubilité dans le **solvant froid** est ; en revanche, restent dissoutes en solution car leur solubilité dans le solvant froid est Le solide obtenu contient donc uniquement

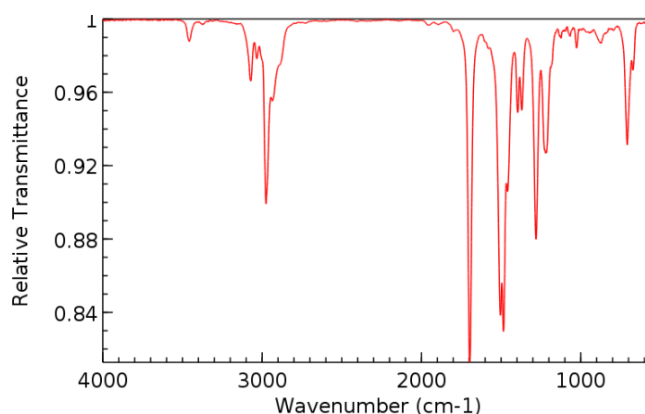
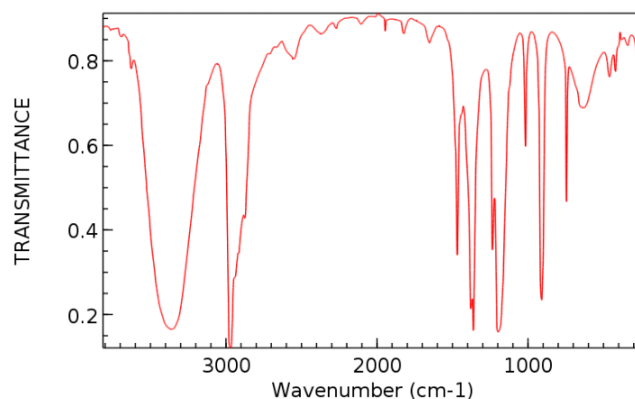
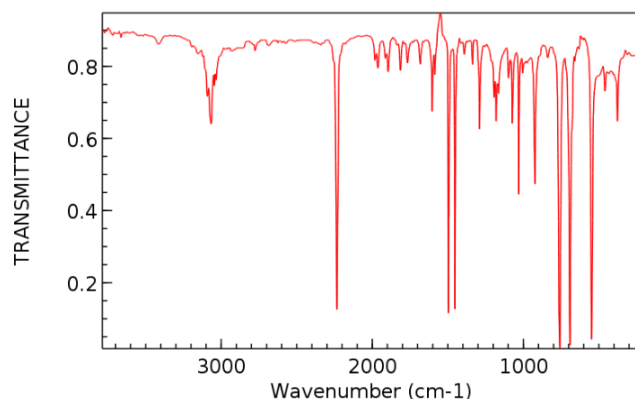
- ❧ 14- Exploiter les valeurs de n_2 , n_3 , m_A et m_B pour calculer le rendement η de votre synthèse.
- ❧ 15- En réalité, votre rendement est plus faible car le produit obtenu est humide. Quel dispositif pourrait-on utiliser pour le sécher ?

IV- Caractérisation du produit

- 🌀 Caractériser le produit obtenu par la méthode de votre choix.

- ❧ 16- Indiquer la méthode utilisée et conclure.

- 17- On peut également réaliser un spectre infrarouge du composé P. Celui est l'un des trois spectres infrarouges représentés ci-dessous, les deux autres correspondant aux deux réactifs utilisés pour la synthèse. Attribuer chaque spectre à un composé en repérant clairement les bandes caractéristiques dans chacun.



Spectroscopie Infra-Rouge

Table des nombres d'onde des vibration de valence et de déformation

Liaison	Nature	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité
O-H alcool libre	élongation	3580-3670	F, large
O-H alcool lié	élongation	3200-3400	F, large
N-H amine	élongation	3100-3500	m
N-H amide	élongation	3100-3500	f
C-H (C_{digonal})	élongation	3300-3310	
C-H (C_{trigonal})	élongation	3000-3100	m ou f
C-H aromatique	élongation	3030-3080	m
C-H ($C_{\text{tétraonal}}$)	élongation	2800-3000	m
C-H aldéhyde	élongation	2750-2900	F
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	M
$\text{C}\equiv\text{C}$; $\text{C}\equiv\text{N}$	élongation	2100-2250	F à m; large
$\text{C}=\text{O}$ (anhydride)	élongation	1700-1840	F ou m
$\text{C}=\text{O}$ (chlorure d'acyle)	élongation	1770-1820	F ; 2 bandes
$\text{C}=\text{O}$ (ester)(*)	élongation	1700-1740	F
$\text{C}=\text{O}$ (aldéhyde et cétone)(*)	élongation	1650-1730	F
$\text{C}=\text{O}$ (acide)(*)	élongation	1680-1710	F
$\text{C}=\text{O}$ (amide)	élongation	1650-1695	F
$\text{C}=\text{C}$	élongation	1625-1685	F
$\text{C}=\text{C}$ aromatique	élongation	1450-1600	m (3 ou 4 bandes)
N=O	élongation	1510-1580 et 1325-1365	F ; 2 bandes
N-H amine ou amide	déformation	1560-1640	F ou m

F: fort, m : moyen; f: faible ;
 (*) : abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison