

Expérience # 1

μ -méthodes : Préparation du méthylcyclohexène

1. But

Le but de l'expérience consistera à s'initier aux microméthodes en réalisant la synthèse d'un alcène par déshydratation d'un alcool ou par déshydrohalogénéation d'un halogénure d'alkyle et en déterminant la température d'ébullition d'une très petite quantité d'un liquide.

2. Théorie

La réaction étudiée sera une simple réaction d'élimination telle qu'étudiée et réalisée dans le cadre du cours *Éléments de chimie organique*. Vous devrez déterminer vous-même le(s) mécanisme(s) de formation du(des) produit(s) ainsi que le rendement de la réaction.

Les microméthodes ressemblent étrangement aux techniques conventionnelles que nous connaissons bien. La différence est que l'on peut travailler avec des quantités beaucoup plus petites (souvent inférieures à 1 g). Il est donc intéressant de travailler à petite échelle lorsque les réactifs et produits impliqués sont dangereux, dispendieux, peu disponibles, très dommageables pour l'environnement....

La figure 1 de la page suivante illustre l'exemple d'un montage pour effectuer une distillation. Évidemment, comme la quantité de produit sera restreinte, il faudra trouver des méthodes de caractérisation qui demandent peu de matière (ir, GC, HPLC, CCM, Pf...).

L'assemblage du montage est différent car les pièces sont vissées entre elles. Il faut donc s'assurer de l'étanchéité du montage en insérant un O-ring (rondelle de caoutchouc) entre le capuchon et la pièce du montage à assembler. La partie qui s'insère dans l'autre (partie interne) est la partie male (inner part ... in her ;-). L'autre partie qui reçoit la partie male (partie externe) est la partie femelle (outer part).

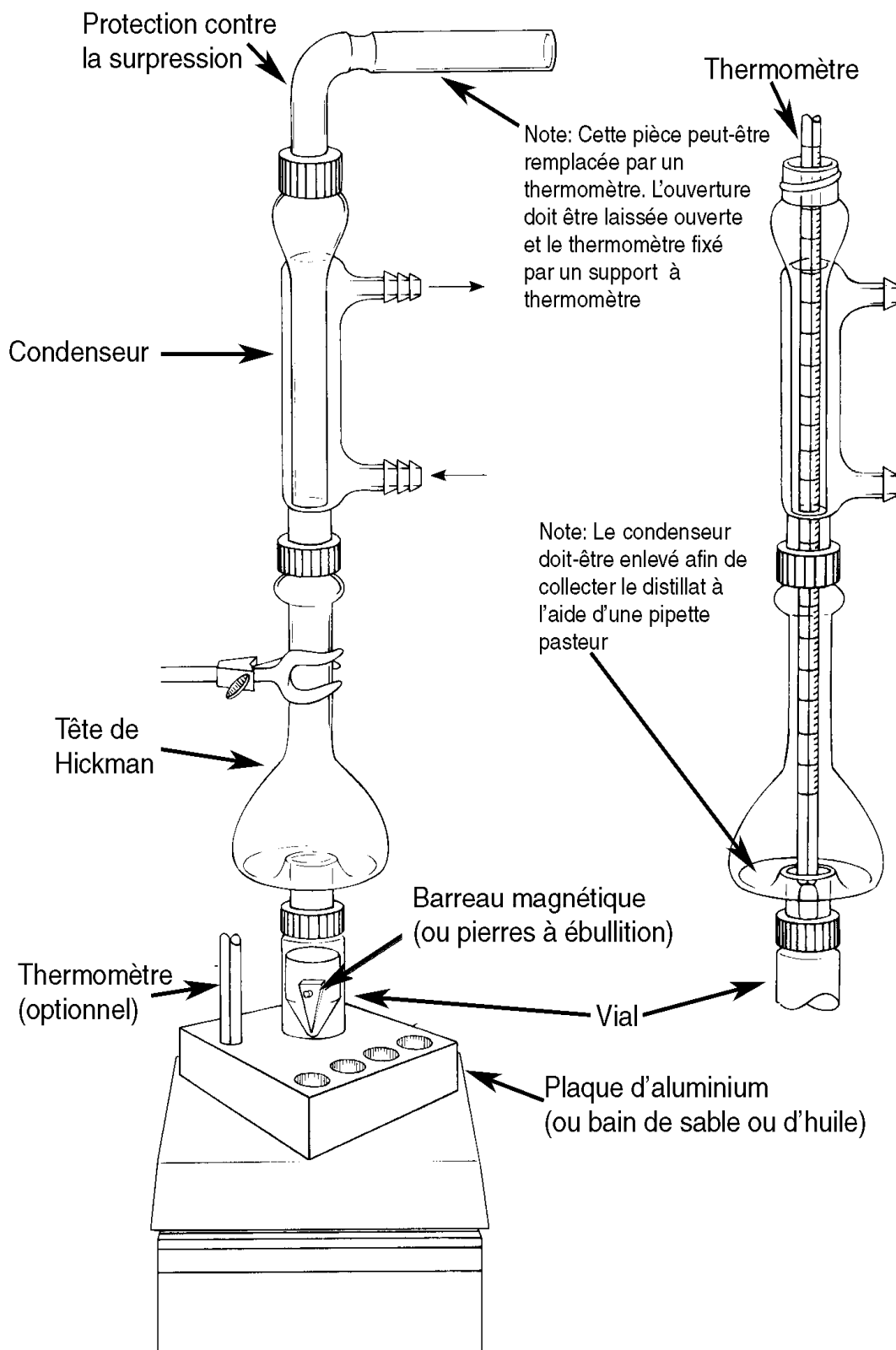


Figure 1. Montage pour effectuer une microdistillation

3. Mode opératoire

3.1 À partir d'un alcool

1. Effectuez le montage d'un microsysteme à distillation (figure 1) sous la hotte. Un thermomètre est utilisé en ajoutant une jonction en Y avant le tube de garde (afin de conserver une protection contre la surpression). Le ballon (idéal dans ce cas ☺) ou le vial (terme anglais pour fiole) de 5 mL utilisé devra préalablement être propre, sec et pesé précisément.
2. Ajoutez environ 1,5 mL de ___-méthylcyclohexanol à la fiole à distillation et pesez à nouveau. Notez qu'il est aussi possible de tarer le contenant et d'ajouter exactement environ la masse correspondante au 1,5 mL...
3. Ajoutez 0,40 mL d'acide phosphorique concentré ainsi que 6 gouttes d'acide sulfurique concentré. Mélangez adéquatement et ajoutez 1-2 pierres à ébullition.
4. Remplacez la fiole sur le système et commencez à chauffer doucement au début en utilisant un contenant de sable ou un bloc de chauffage à la place d'une mante chauffante. Contrôlez la température lors de la distillation (vous devrez déterminer la température d'ébullition du(des) produit(s)).
5. À chaque fois que la capacité de la tête de Hickman est atteinte, soulevez le condenseur et le thermomètre afin de recueillir le distillat à l'aide d'une pipette pasteur. Notez que si la tête de Hickman est munie d'un embout à prélèvement, il est beaucoup plus facile d'ouvrir cet embout et d'effectuer le prélèvement. Transférez ce distillat dans une petite fiole cylindrique à fond conique (5 mL). Continuez la distillation jusqu'à la fin de la réaction (il ne devrait rester que la partie acide dans la fiole utilisée pour distiller).
6. Rincez la tête de Hickman en ajoutant 1,0 mL d'une solution saturée de NaCl avec une pipette pasteur (la même que celle utilisée pour le transfert) et ajoutez le tout à la fiole de récupération du distillat.
7. À l'aide de la pipette pasteur, enlevez au maximum la couche aqueuse (bas). Avec une pipette propre, transférez la couche organique dans un vial à fond conique **sec** (3 mL) auquel vous ajoutez une microspatule de sulfate de sodium anhydre. Insérez un bouchon et agitez légèrement. Laissez reposer pendant 10 minutes.
8. Pendant ce temps, pesez un vial et son bouchon, transférez le distillat asséché (sans l'agent asséchant ☺) dans celui-ci et pesez à nouveau.
9. Déterminez la température d'ébullition exacte de votre produit à l'aide d'un appareil à point de fusion Gallenkamp.

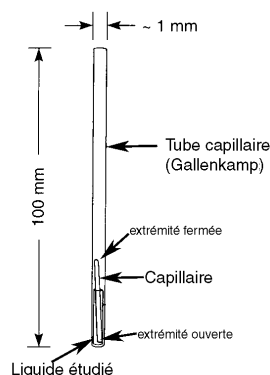


Figure 2. Montage pour déterminer le point d'ébullition avec un Gallenkamp

- a) Étirez un capillaire dont le diamètre est suffisamment petit pour être inséré dans un tube à point de fusion (à l'aide d'un brûleur et d'une pipette). Coupez plusieurs sections d'au moins 5 cm (vous en aurez besoin pour d'autres expériences).
- b) Fermez une extrémité en la portant à la flamme en effectuant une rotation constante du capillaire entre les doigts jusqu'à ce que l'ouverture soit fermée (d'un seul côté ☺).
- c) À l'aide d'une seringue ou d'une pipette étirée, ajoutez environ ½ cm de liquide dans le tube à point de fusion du Gallenkamp.
- d) À l'aide d'une lame coupez le capillaire préparé à une longueur de 1 cm. La coupure doit-être droite.
- e) Insérez le capillaire dans le tube de façon à ce que la partie ouverte soit orientée vers le fond. Si nécessaire poussez avec un fil métallique.
- f) Placez le tube dans l'appareil à point de fusion et chauffez à vitesse moyenne au début et lente à la fin jusqu'à ce que plusieurs bulles se dégagent **rapidement** du capillaire inversé.
- g) Arrêtez le chauffage et observez attentivement. La température d'ébullition est celle observée lorsque le capillaire se remplit du liquide étudié.

10. Si le temps le permet, obtenez le spectre ir de votre produit

4. Cahier de laboratoire

1. Titre de l'expérience
2. But
3. Principes à retenir
 - Collez ou dessinez le schéma des montages.
 - Écrivez les étapes qui vous permettront de reproduire l'expérience (les manipulations) en fin de session. Cette étape peut être effectuée pendant que vous réalisez l'expérience.
4. Données et observations

5. Rapport de laboratoire

1. Page titre
2. Équations et mécanismes (2 pts)
3. Données et observations (3 pts)
4. Résultats (2 pts)
5. Discussion (max ½ page) (3 pts)