

الجمهوريّة الجزائريّة الديموقراطية الشعوبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة أبي بكر بلقايد
Tlemcen الجزائر
Université Abou Bekr Belkaid
Tlemcen Algérie

Faculté de Médecine,
Département de Pharmacie



Fascicule de Travaux Pratiques De Chimie Organique Pharmaceutique

1ère Année Docteur en Pharmacie

Proposé par :

Imane. HAMZI*

MCA. Département de Pharmacie/Faculté de Médecine

*imenehamzi13@yahoo.com

Table des matières

Avant-propos.....	03
Compte rendu et Évaluation.....	04
Calcul du rendement d'une réaction chimique.....	05
TP N°01 : Initiation et Présentation des Travaux Pratiques de Chimie Organique Pharmaceutique.....	06
TP N°02 : Stéréochimie et Modèle Moléculaire.....	18
TP N°03 : Tests des Groupements Fonctionnels et tests de solubilité.....	22
TP N°04 : Séparation par Extraction Chimique d'un Mélange de Composés de Fonctions Diverses.....	28
TP N°05 : Chromatographie sur Couche Mince Vérification de la Pureté d'un Produit.....	32
TP N°06 : Chromatographie sur Colonne : Séparation des pigments d'un extrait végétale ...	41
TP N°07 : Halogénéation par Substitution nucléophile.....	47
Bibliographie.....	50

Glossaire Des Abréviations

°C : degré Celsius

CCM : chromatographie sur couche mince

CHCl₃ : chloroforme

CH₃CN : acétonitrile

Cm : centimètre

DMF : diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

Et₂O : éther diéthylique

g, mg : gramme, milligramme

H₂O : eau

MeCN : acétonitrile

MeOH : méthanol

m : masse

min : minute

mL : millilitre

MM : masse molaire

Rdt : rendement

Rf : rapport frontale

T_a : température ambiante

T_f : température de fusion

T_{éb} : température d'ébullition

TP : travaux pratiques

UV : Ultraviolet

vis : visible

ρ : masse volumique

Avant-Propos

Ce fascicule de travaux pratiques est destiné aux étudiants de la première année des études de pharmacie, pour la matière : « Chimie Organique Pharmaceutique ».

Les principaux objectifs recherchés à travers ces travaux pratiques de chimie organique sont que l'étudiant :

- Acquière des bases suffisantes pour manipuler dans un laboratoire de chimie organique et apprenne à utiliser, en toute sécurité, le matériel et les produits chimiques.
- Apprenne à observer et à documenter les modes opératoires des expériences chimiques.
- Sache mettre en pratique les principes chimiques, lui permettant de réaliser des protocoles de synthèse organique.
- Puisse réaliser les différentes étapes lui permettant de récupérer ses produits (récupération, purification et identification). Des connaissances relatives à la purification et à la récupération des produits chimiques ainsi qu'être sensibilisé à la protection de l'environnement d'un point de vue chimique.

Nous présentons ici sept fiches techniques des travaux pratiques réalisables dans un laboratoire de chimie organique.

Compte rendu et Évaluation

Les séances des travaux pratiques se terminent toujours par une évaluation, elles se constituent de deux parties :

Évaluations de l'étudiant en cours de travail au laboratoire

Réponses aux questions sur les expériences effectuées (compte rendu).

Les comptes rendus des travaux pratiques de chimie organique pharmaceutique sont individuels. Ils doivent être remis à la fin de chaque séance de TP; ce qui nécessite de la part de l'étudiant une préparation sérieuse de la manipulation.

Présentation du compte rendu :

Les comptes rendus doivent être présentés selon le modèle suivant :

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN

Faculté de Médecine-Département de Pharmacie

Compte rendu du TP N°

Titre du TP

NOM :.....PRENOM :.....GROUPE :.....

But du T.P : Expliquer le but à atteindre au cours de la manipulation ainsi que la (ou les) méthode(s) envisagée(s).

Principe du T.P : Expliquer le concept chimique abordé.

Résultats expérimentaux : Essayer de comparer ses résultats à ceux qu'il (elle) aurait dû être obtenues et tenter d'expliquer les raisons de l'écart des résultats expérimentaux par rapport aux résultats théoriques.

Réponse aux questions : Des questions portant sur le T.P seront posées.

Conclusion : Comme tout travail, le T.P doit comporter une conclusion sur le travail effectué.

Calcul Du Rendement D'une Réaction Chimique

Le but d'une synthèse est de transformer un réactif organique A en une molécule produit B avec le meilleur rendement possible. Comment définit-on et calcule-t-on le rendement ?

Soit la réaction suivante : $\mathbf{A} + \mathbf{C} \longrightarrow 2\mathbf{B} + \mathbf{D}$

Tout d'abord, la quantité de matière initiale de A (masse molaire MM_A) que l'on introduit dans le montage, notée n_0 . Elle est précisément déterminée, en général par la pesée d'une masse m_0 de A sur une balance de précision : $n_0 = m_0 / MM_A$.

Si A est un liquide, on peut aussi réaliser une pesée, mais il est souvent plus commode de prélever un volume V_0 , par exemple avec une éprouvette ou une pipette graduée. Si ρ_A est la masse volumique de A, alors $n_0 = \rho_A \cdot V_0 / MM_A$.

La quantité de B obtenue après réaction, séparation, purification, est déterminée de la même manière est notée n_B .

La quantité maximale théorique de B n_{max} correspond à la quantité de B que l'on peut espérer obtenir si la réaction de synthèse atteint son avancement maximal.

Si le réactif limitant est A, alors dans cet exemple, la quantité maximale de B est : $n_{Bmax} = 2n_0$.

On appelle rendement de la synthèse le rapport entre la quantité de B effectivement obtenue n_B et la quantité maximale théorique n_{max} : $Rdt = (n_B / n_{Bmax}) \times 100$.

On peut aussi calculer le rendement d'une réaction chimique en effectuant le rapport entre la masse du produit obtenu m_B et celle attendue m_{Bmax} $Rdt = (m_B / m_{Bmax}) \times 100$.

TP N°01

Initiation aux Travaux Pratiques de Chimie Organique Pharmaceutique

Introduction

Cette première séance de travaux pratiques est consacrée à la description de la verrerie, du matériel et des appareils nécessaires pour la réalisation de diverses expériences dans un laboratoire de chimie organique. Les méthodes expérimentales et les techniques courantes, pour réaliser des réactions chimiques, seront expliqués aux étudiants en insistant particulièrement sur les mesures de sécurité.

1. Règles d'hygiène et sécurité au laboratoire

1.1. Vêtements

- Portez toujours une tenue de protection dans le laboratoire : une blouse blanche boutonnée longue et des chaussures fermées.



- Portez des gants, si les gants sont contaminés, ils doivent être remplacés.
 - Attachez les cheveux longs, les manches amples et les foulards.
 - Ne portez pas de gros accessoires, (bagues, bracelets ou colliers)
- Il est obligatoire de toujours porter des lunettes de sécurité dans le laboratoire :
- Ne pas porter la blouse et les gants de laboratoire en dehors des laboratoires.



Chaque manipulation comporte un certain nombre de risques propre à l'appareillage à la verrerie et aux substances chimiques. Les risques en cours sont nombreux : brûlures, coupures, explosion, intoxication, etc.

Par conséquent une conduite stricte doit être adaptée pendant les séances de T.P et les consignes suivis scrupuleusement.

1.2.Comportement général au laboratoire

- Il est strictement interdit de fumer, manger et boire dans toute l'aile du laboratoire, y compris les couloirs.
- Ne placez pas des affaires scolaires (livres, calculatrices, trousse, sacs à dos, etc.) sur les paillasses. Seul le cahier de laboratoire y sera utilisé pour l'enregistrement immédiat de vos remarques, mesures et observations.
- Ne laissez jamais une expérience en cours sans surveillance.
- Gardez votre lieu de travail toujours propre et en bon état de fonctionnement.



Retirez les produits chimiques et les instruments non utilisés de l'espace de travail.

- Nettoyer la verrerie et l'instrumentation sales.
- Rangez les produits chimiques et l'instrumentation en toute sécurité.
- Ne travaillez jamais seul dans un laboratoire.
- Les fenêtres et les portes de laboratoire doivent être toujours ouvertes



Le texte polycopié de chaque manipulation indiquera les propriétés dangereuses des produits chimiques utilisés ainsi que la façon de manipuler avec la plus grande sécurité de manière à éviter les accidents.

Si malgré tout, un accident quelconque se produit appeler immédiatement un enseignant.

1.3.Élimination des déchets

- Ne jetez jamais de déchets chimiques dans l'évier. En cas de doute, demandez conseil à vos assistants ou bien à l'ingénieur de laboratoire.
- Utilisez les conteneurs fournis pour collecter les résidus spécifiquement marqués.

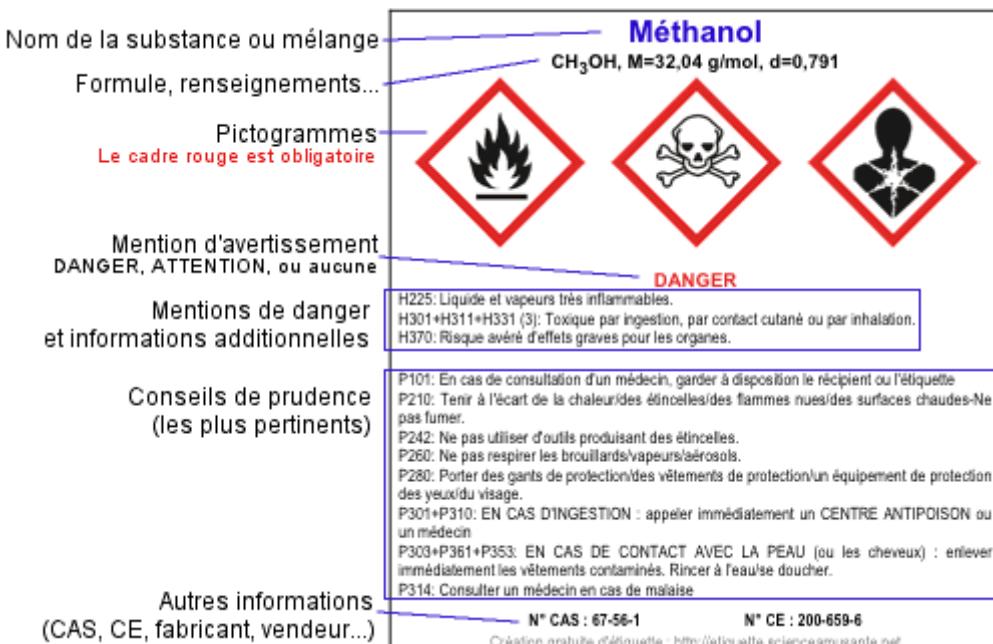


- Jetez les déchets de verre dans les poubelles de collecte prévus à cet effet et jamais dans la poubelle usuelle.



2. L'étiquette « source d'information pour l'utilisateur »

- L'étiquette inclue les informations permettant d'identifier le produit chimique
- L'étiquette permet d'identifier la nature des dangers que présente le produit et les précautions à prendre pour le manipuler, le stocker, intervenir en cas d'accident, l'éliminer en toute sécurité.

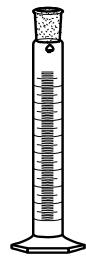


3. Principaux pictogrammes des produits chimiques dangereux

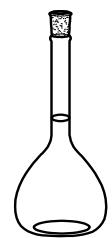
Il est essentiel de reconnaître les pictogrammes représentés sur les étiquettes des flacons des produits chimiques. Les pictogrammes sont attribués aux produits chimiques en fonction de leur classification

Pictogramme	Signification	Risques
	Inflammable	Les produits peuvent s'enflammer au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique... Mais aussi sous l'effet de la chaleur, de frottements, au contact de l'air ou encore au contact de l'eau s'ils dégagent des gaz.
	Comburant	Ces produits peuvent provoquer ou aggraver un incendie, ou même provoquer une explosion, s'ils sont en présence de produits inflammables.
	Gaz sous pression	Ces produits sont des gaz sous pression dans un récipient. Certains peuvent exploser sous l'effet de la chaleur. Il s'agit des gaz comprimés, des gaz liquéfiés et des gaz dissous
	Corrosif	Les produits corrosifs provoquent la destruction "non spécifique des tissus" (peau, muqueuses et yeux et voie digestive) par contact ou projection.
	Toxique	Ces produits empoisonnent rapidement, même à faible dose. Ils peuvent provoquer des effets très variés sur l'organisme : nausées, vomissements, maux de tête, perte de connaissance ou d'autres troubles plus importants entraînant la mort.
	CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique)	Des produits cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques (CMR) peuvent entraîner des modifications de l'ADN
	Toxique aigu	Empoisonne à forte dose Irritant pour les yeux, la peau, la gorge, le nez...etc.
	Dangereux pour l'environnement aquatique	Ces produits provoquent des effets néfastes sur les organismes du milieu aquatique (poissons, crustacés, algues, autres plantes aquatiques...).
	Explosif	Les produits peuvent exploser au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique, sous l'effet de la chaleur, d'un choc, de frottement

4. Verrerie et matériel usuels de laboratoire



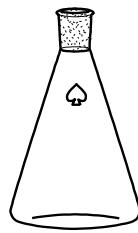
Eprouvette



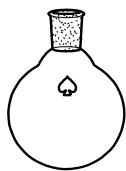
Fiole jaugée



Bécher



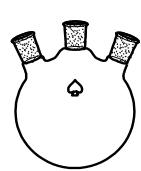
erlenmeyer



Monocol

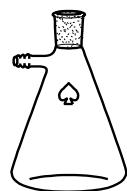


Bicol

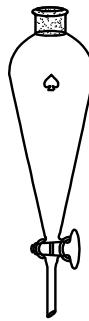


Tricol

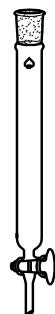
Ballons



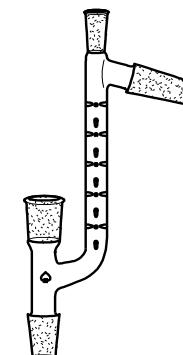
Fiole à vide



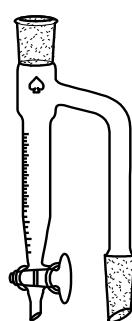
Ampoule à décanter



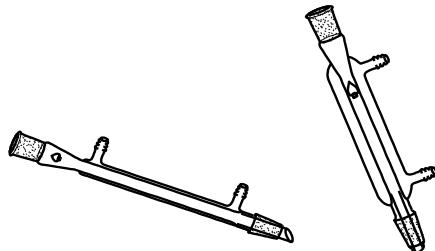
Colonne



Colonne à distiller



Dean Stark



Liebig

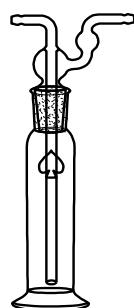


à boule



serpentin

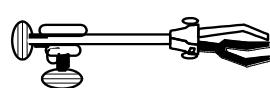
Réfrigérant



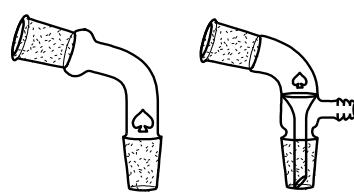
Piège



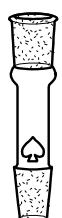
Statif



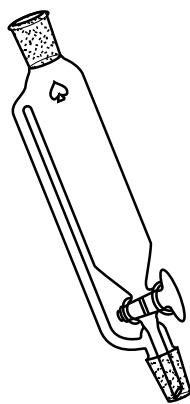
Pince



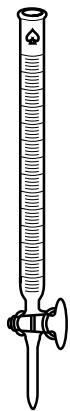
Allonges pour distillation



Raccord



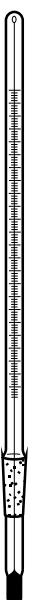
Ampoules d'addition



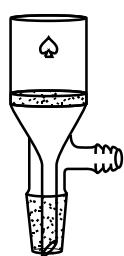
Burette



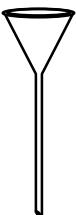
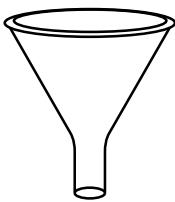
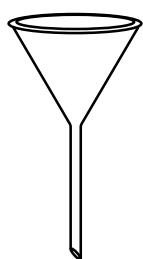
seringue



Thermomètre



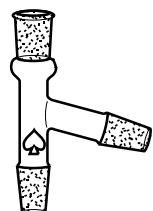
Verre fritté



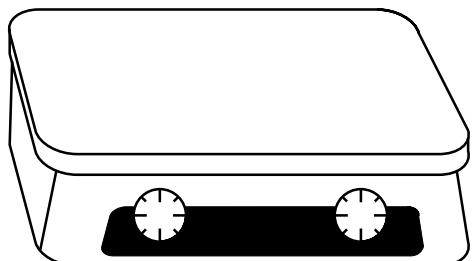
Entonnoirs



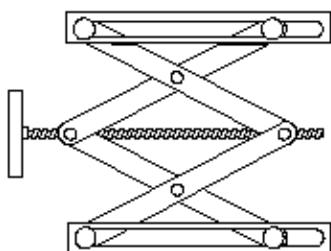
Bouchon



Tête de distillation

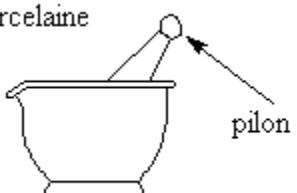


Plaque chauffante avec agitation



Support élévateur

Mortier en porcelaine



pilon

Mortier et pilon (pour broyer les solides)

5. Principales techniques utilisées au laboratoire de chimie organique

5.1.Filtration sous vide

La filtration sous vide est une technique de séparation des composants solides et liquides dans un mélange hétérogène, il est possible de récupérer le liquide (filtrat) ou le solide (résidu)

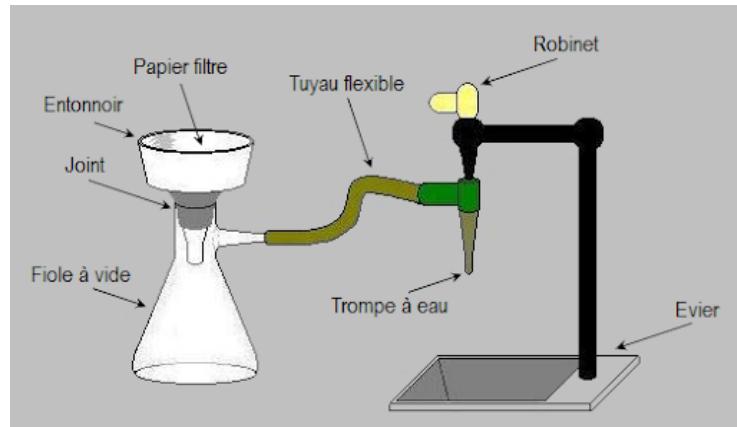


Schéma 1 : Montage de filtrations sous vide

5.2.Extraction liquide-liquide

C'est une méthode de séparation par décantation de deux liquides non- miscibles

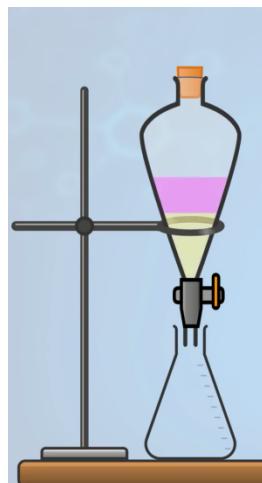


Schéma 2 : Montage d'extraction liquide/liquide

5.3.Montage de chauffage à reflux :

C'est le montage de chauffage le plus utilisé pour réaliser des synthèses chimiques à l'échelle de laboratoire.

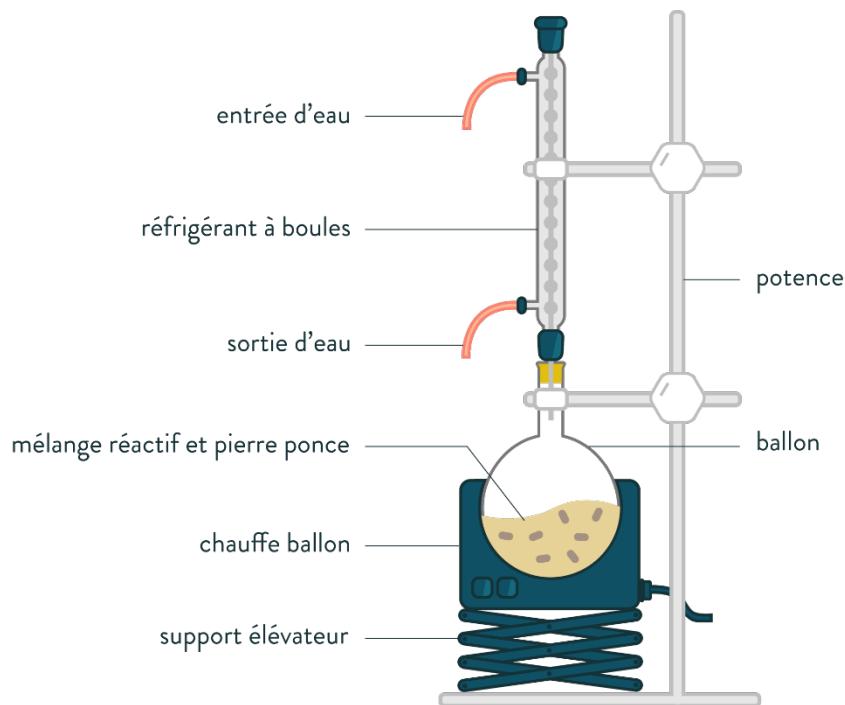


Schéma 3 : Montage de chauffage à reflux

5.4. Montages de distillation

La distillation est la principale méthode de séparation des constituants d'un mélange liquide. L'opération consiste à vaporiser le mélange puis après une succession de condensations et de vaporisations, à éliminer la vapeur finale par une dernière condensation. Les applications usuelles de la distillation sont les suivantes :

- **Elimination** d'un produit au cours d'une réaction chimique (utilisation d'un DEAN-STARK).
- **Purification** d'un solvant ou d'un réactif liquide (distillation simple (**Schéma 4**)).
- **Elimination** d'un solvant (par l'évaporateur rotatif (**Schéma 5**)).
- **Extraction** d'un composé naturel (utilisation du soxhlet).
- **Obtention** d'un ou plusieurs composés liquides après réaction chimique (distillation fractionnée (**Schéma 6**) ou sous vide (**Schéma 7**)).

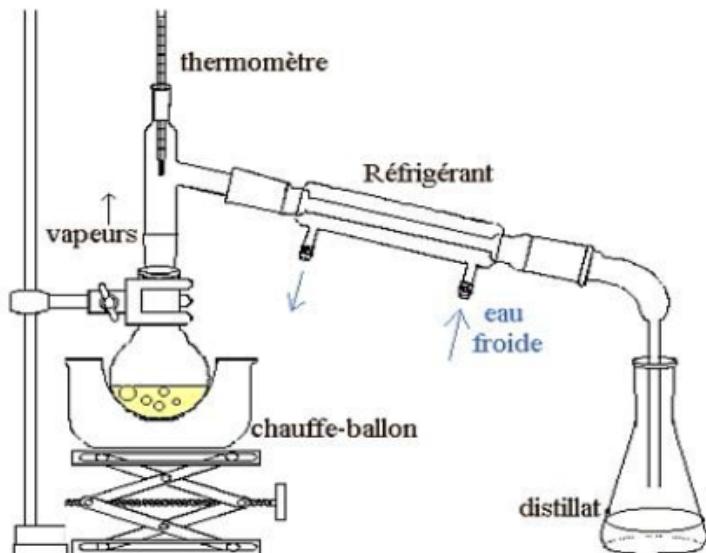


Schéma 4 : Montage de distillation simple

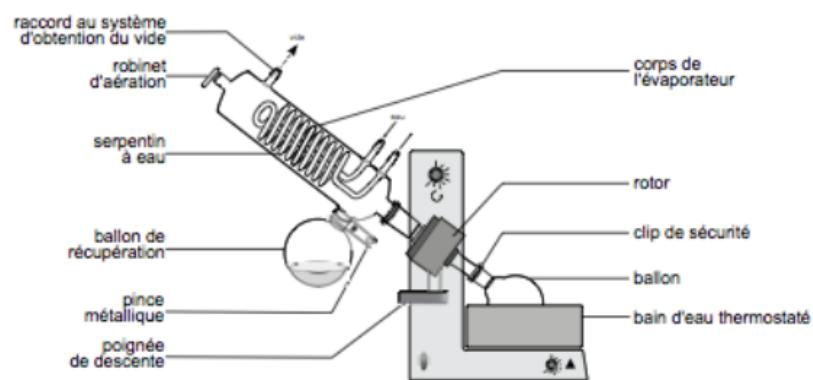


Schéma 5 : l'évaporateur rotatif

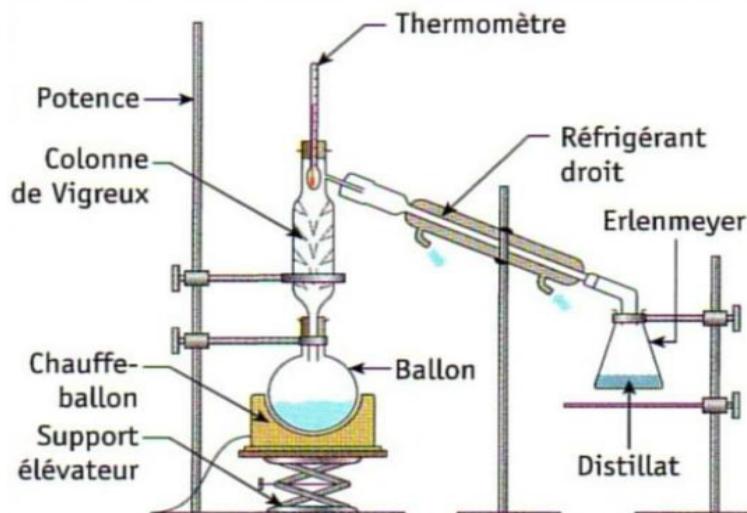


Schéma 6 : Montage de distillation fractionnée

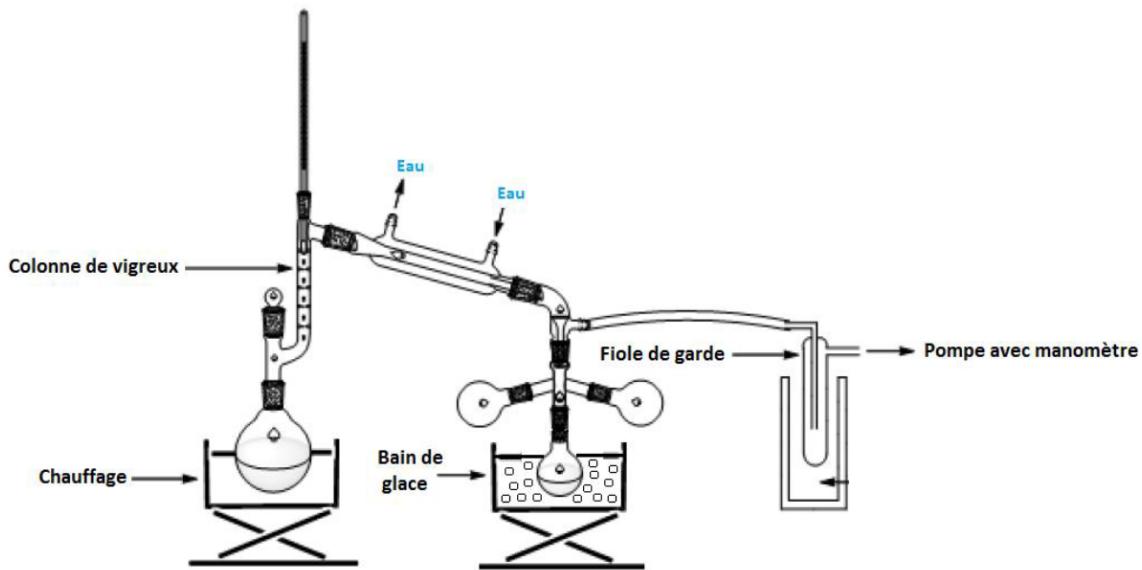


Schéma 7 : Montage de distillation sous vide

6. Analyse des produits

Après la synthèse et la purification d'un produit ; son analyse est indispensable pour contrôler sa structure et sa pureté.

Pour décrire ou vérifier la pureté d'un composé solide, on mesure sa température de fusion (appelée couramment point de fusion) à l'aide d'un **banc Köfler** (**Schéma 8**) préalablement étalonné.

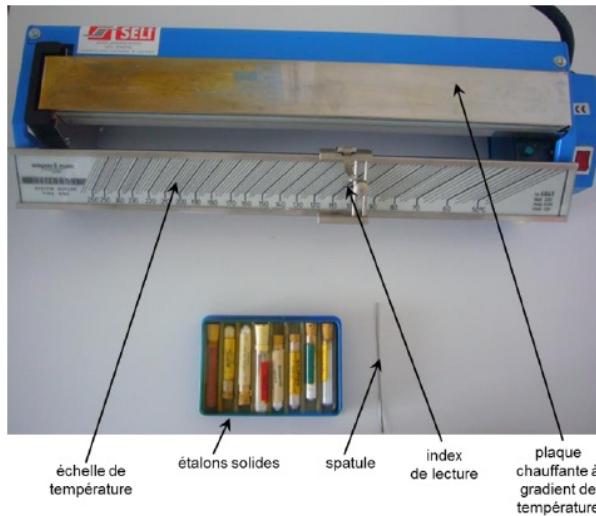


Schéma 8 : Banc Köfler

Point de fusion : Le point de fusion d'un corps représente la température à laquelle coexistent son état solide et son état liquide.

6.1.Description du banc Köfler :

Cet appareil se compose principalement de :

- Une plaque de métal chauffée par des résistances (électrique) de manière à produire un gradient de température. La température augmente de la droite (min 36°C) vers la gauche (max 250°C)
- Un curseur fixé sur le devant de l'appareil porte deux index qui déterminent respectivement une position sur la plaque chauffante et une température sur l'échelle parallèle à la plaque. L'index de température est mobile, sa position doit être déterminée en étalonnant le banc.

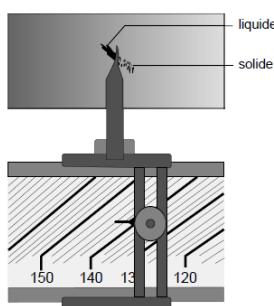


Schéma 9 : Température de fusion d'un solide à 144°C.

6.2.Mode opératoire :

- Le banc doit être allumé au moins 30 min avant utilisation placé dans un endroit à l'abri des courants d'air.
- Déposer quelques cristaux du produit à analyser sur la partie droite (partie de la plaque qui ne chauffe pas).
- Faire avancer, les cristaux déposés, lentement à l'aide d'une spatule en évitant les bords inférieurs et supérieurs de la partie métallique du banc, jusqu'à l'apparition de la fusion.
- Rabattre l'index de lecture et lire la température de fusion approximative.
- Nettoyer la plaque métallique à sec ou avec du coton imbibé d'éthanol.
- Renouveler l'opération avec un composé étalon (fournit avec le banc Köfler) dont le point de fusion se rapproche le plus du point de fusion approximatif déterminé précédemment.
- Rabattre l'index sur la zone de séparation des parties fondues et non fondues.
- Déplacer le curseur afin qu'il indique la température de fusion de l'étalon.
- Nettoyer le banc à sec ou avec très peu d'éthanol.
- Recommencer l'opération avec le produit à analyser et déterminer avec plus de précision son point de fusion.
- Nettoyer correctement le banc avec de l'éthanol.

7. Exemple de Compte rendu

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN

Faculté de Médecine-Département de Pharmacie

Compte rendu du TP N°01

Initiation aux Travaux Pratiques de Chimie Organique Pharmaceutique

NOM :.....PRENOM :.....GROUPE :.....

But du T.P :.....

Principe du T.P :.....

Réponse aux questions :

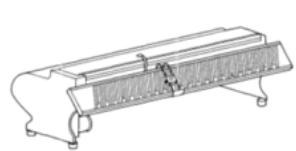
1/ Citez trois consignes de sécurités à respecter dans un laboratoire de chimie organique.

2/ Quelles sont les différentes informations que l'on peut lire sur l'étiquette d'un produit chimique ?

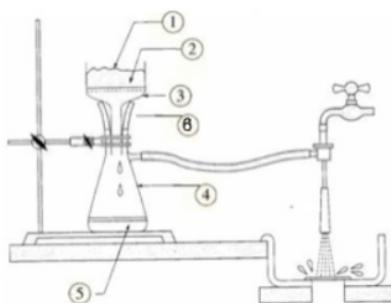
3/Donner les significations des pictogrammes suivants :



4/Nommer les pièces suivantes :



5/Légender le schéma de filtration sous vide représenté ci-dessous :



Conclusion:.....

TP N°02

Stéréochimie et Modèles Moléculaires

Introduction

La stéréochimie a pour objet l'étude des caractéristiques géométriques des molécules, c'est à dire la façon dont les atomes sont disposés les uns par rapport aux autres dans l'espace. L'étude de la géométrie des molécules peut être facilitée par l'emploi des modèles moléculaires, ces modèles moléculaires permettent de représenter les molécules en 3 dimensions et ainsi on pourra les observer et les étudier.

1. Présentation des modèles moléculaires

- Dans la boîte des modèles moléculaires, identifier les différents atomes (C, O, N, H) qui sont de couleurs différentes.
- Dans la boîte des modèles moléculaires, identifier les différents types de carbone : sp^3 , sp^2 et sp .



Les isomères correspondent à deux molécules différentes de même formule brute, certains isomères possèdent la même formule brute et la même formule développée plane, mais diffèrent les uns des autres par la façon dont certains atomes ou groupement d'atomes se situent dans l'espace les uns par rapport aux autres. Il s'agit en réalité de **stéréoisomérie**.

On distingue différents types d'isomérie :

2. Isomérie de conformation

On rappelle que les isomères de conformations sont obtenus par libre rotation autour d'une liaison simple σ . Cette libre rotation, autour des liaisons simples, permet d'envisager

plusieurs conformères pour une molécule donnée. Certains conformères sont plus stables que d'autres pour différentes raisons.

1°/ A l'aide des modèles moléculaires construire et observer les différentes conformations des molécules suivantes :

- Butane
- 2-aminoéthanol
- 2-bromoéthanol
- 1,2-dibromoéthane

2°/ A l'aide des modèles moléculaires construire les molécules suivantes et observer les différentes conformations **chaise et bateau**, ainsi que les liaisons axiales et équatoriales :

- Cyclohexane
- 1,3-diméthyl cyclohexane
- 2-aminocyclohexan-1-ol

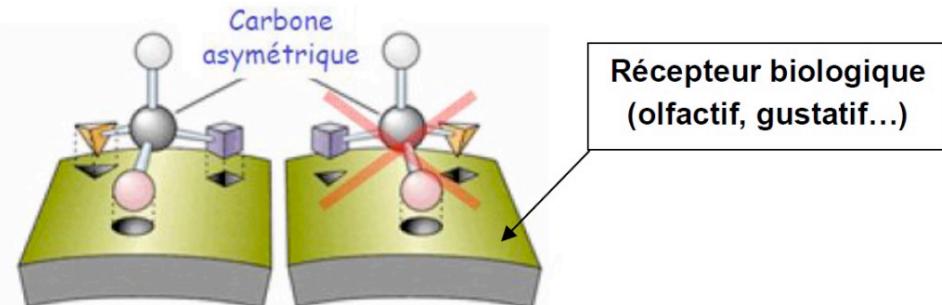
3. Isomérie géométrique (CIS/TRANS ou Z/E)

On rencontre ce type de géométrie dans les molécules éthyléniques (Alcènes) et les molécules cycliques.

- Construire la molécule de 1,2-dichloroéthylène et indiquer ces diastéréoisomères géométriques.

4. Isomérie optique

Deux isomères optiques possèdent les mêmes propriétés physico-chimiques mais diffèrent par leur pouvoir à faire dévier la lumière polarisée (pouvoir rotatoire). Des isomères optiques risquent d'avoir des propriétés biologiques différentes.



Explication du principe de fonctionnement d'un polarimètre.

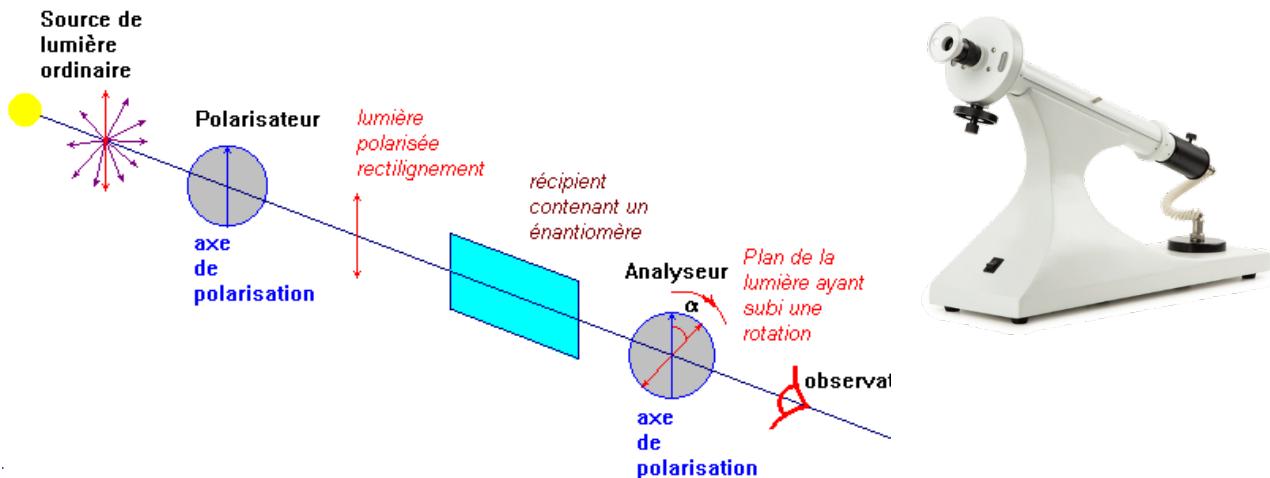


Schéma d'un polarimètre

A l'aide des modèles moléculaires :

- Construire la molécule d'Acide 2-hydroxypropanoïque (Acide lactique). La molécule est-elle chirale ? Si oui, montrer les différents énantiomères.
- Construire la molécule de 2,3,4-trihydroxybutanal. Mettre en évidence les différents stéréoisomères (érythrose et thréose).
- Construire les différents stéréoisomères du 1,2-cyclobutanediol.

5. Exemple de Compte rendu

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN
Faculté de Médecine-Département de Pharmacie
Compte rendu du TP N°02
Stéréochimie et Modèles Moléculaires

NOM : PRENOM : GROUPE :

But du T.P :

Principe du T.P :

Réponse aux questions :

1/ Représentez en projection de Newman, la conformation la plus stable du :2-chloroéthanol et 1,2-dichloroéthane.

2/ Représenter la forme chaise la plus stable du 1,2-diéthyl cyclohexane.

3/ Représenter les molécules suivantes :

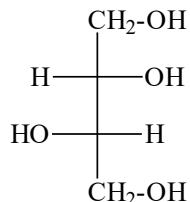
- (2E, 4E) 2-iodo-3-mercaptopropanoïque hexa-2,4-dienal
- L'acide (E,E,Z) deca-3,5,8-trienoïque

4/ Représenter selon la projection de Fischer :

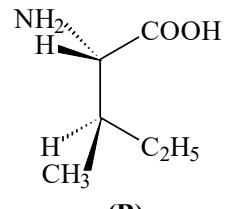
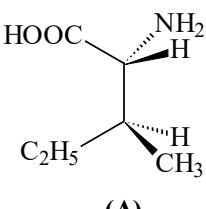
- L'acide 2-aminopropanoïque, de configuration absolue (R).
- Le 2,3-Dihydroxybutanodial de configuration relative méso

6°/ Cochez la(les) réponse(s) juste(s) :

- Le composé suivant est :
 - de configuration relative erythro
 - de configuration relative thréo
 - de configuration relative méso
 - de série D
 - de série L



- Les 2 structures (A) et (B) ci-dessous représentent :
 - 2 conformères
 - 2 énantiomères
 - 2 stéréoisomères
 - 2 diastéréoisomères
 - aucune de ces propositions



Conclusion:

TP N°03

Tests des Groupements Fonctionnels et Tests de Solubilité

Introduction

On appelle groupement fonctionnel ou fonction chimique, un atome ou groupe d'atomes qui caractérise une famille de composés organiques. La famille qui possède le même groupement fonctionnel va avoir des propriétés et une réactivité similaire.

Il est possible de mettre en évidence la présence d'une fonction par un test chimique. Ce test caractéristique d'une fonction utilise une réaction rapide, simple et si possible sélective. La plupart du temps, le test est positif si l'on observe, visuellement, un changement :

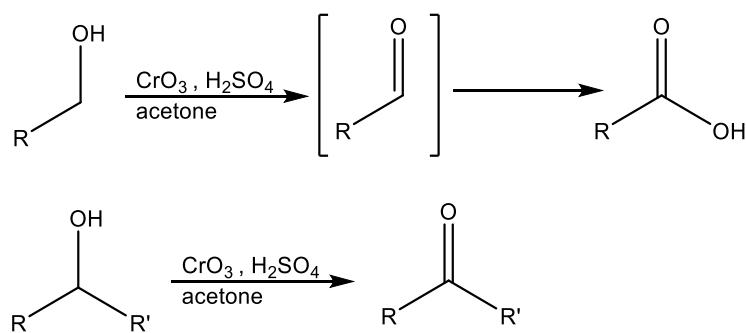
- apparition ou disparition de couleur.
- formation d'un précipité.

1. Tests des groupements fonctionnels

1.1. Caractérisation des alcools

1.1.1. Test de Jones (alcools I^{aires} et II^{aires})

Principe : Le réactif de Jones est préparé à partir du CrO₃ et d'acide sulfurique (H₂SO₄) dans l'acétone. Ce test permet de distinguer entre un alcool primaire ou secondaire (**qui s'oxydent**) et un alcool tertiaire (**qui ne s'oxyde pas**). Au cours de la réaction, le chrome oxyde l'alcool primaire ou secondaire pour former un aldéhyde, une cétone ou un acide selon la réaction suivante :



Manipulation :

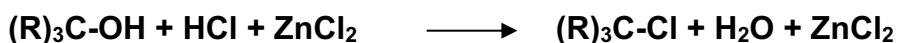
- Verser 1 ml d'acétone dans un tube à essais et ajouter 5 gouttes d'éthanol ou 0,02g d'alcool à tester lorsque celui-ci est un solide.
- Ajouter quelques gouttes du réactif de Jones et agiter. Observer.

- Si l'alcool est primaire ou bien secondaire une couleur bleue apparaîtra, si l'alcool est tertiaire, la couleur orange persistera. Les aldéhydes donnent aussi un test positif avec ce réactif.

1.1.2. Test de Lucas (alcools IIIaires)

Principe :

Le réactif de Lucas est une solution de $ZnCl_2$ dans l'acide chlorhydrique concentré. Ce test permet de distinguer entre un alcool tertiaire et un alcool primaire ou secondaire. Le réactif de Lucas réagit avec les alcools tertiaires selon une SN1 pour former des dérivés chlorés non miscibles et qui forment une **couche d'apparence huileuse** (phase insoluble ou émulsion).



Manipulation :

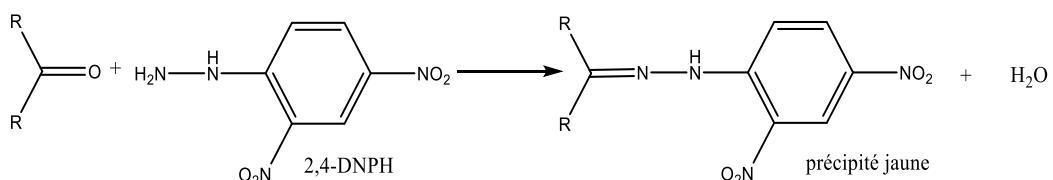
- Introduire 4 à 5 gouttes du tertio-butanol dans un tube à essai, ajouter 1 ml du réactif de Lucas puis agiter vigoureusement. Observer.
- La réaction est très rapide avec les alcools tertiaires. Si le temps requis est d'environ 5 minutes, l'alcool est secondaire. Par contre avec les alcools primaires le temps de la réaction est très long.

1.2. Caractérisation des aldéhydes et cétones

1.2.1. Test à la 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine)

Principe :

Ce test permet de déterminer la présence d'un groupe carbonyle. La 2,4-DNPH réagit avec les groupements carbonyles des fonctions aldéhydes ou cétones en formant **un précipité jaune-orangé** selon le bilan réactionnel suivant :



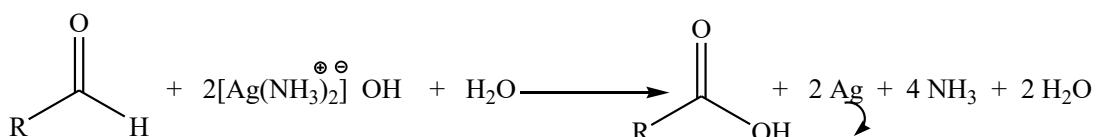
Manipulation:

- Dans un tube à essais dissoudre 0,2 g ou 5 gouttes d'échantillon (Acétone) dans 1 ml de méthanol.
- Ajouter 2 ml du réactif de 2,4-DNPH, mélanger. Laisser reposer et observer la présence d'un précipité.

1.2.2. Test au réactif de Tollens

Principe : Le test au réactif de Tollens, également connu sous le nom de test du miroir d'argent, sert à mettre en évidence la présence d'une fonction aldéhyde. C'est une solution aqueuse contenant un complexe d'argent ammoniacal sous la forme $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

L'aldéhyde s'oxyde facilement en acide carboxylique. L'agent oxydant : Ag^+ est réduit en argent métallique $\text{Ag}^{(0)}$ qui se dépose sur les parois du tube sous forme de **miroir d'argent**.

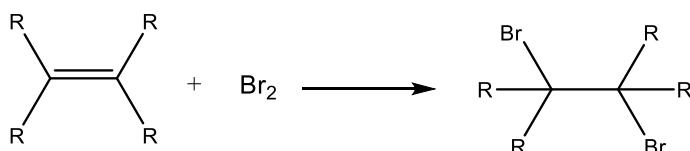


Manipulation :

Ajouter lentement 2 ml du réactif de Tollens à 1ml de d'aldéhyde (benzaldéhyde). Agiter le mélange réactionnel et laisser reposer pendant 10mn. Si rien ne se passe, chauffer à 40°C pendant 5 minutes et observer la formation du miroir d'argent.

1.3. Caractérisation des alcènes (Test au dibrome Br_2 dans le dichlorométhane)

Principe : C'est un test chimique servant à caractériser les composés organiques insaturés. Dans ce test, il y a **décoloration de la solution de dibrome** (rouge). La molécule de Br_2 s'additionne sur la double liaison pour former un composé dibromé selon la réaction suivante :

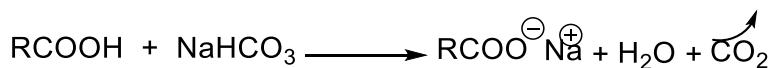


Manipulation:

Dans un tube à essais dissoudre 1 ml ou 0,2g d'échantillon dans le CH_2Cl_2 . Ajouter quelques gouttes d'une solution de Br_2 en agitant. Observer la disparition de la couleur rouge.

1.4. Caractérisation des acides carboxyliques (Test avec une solution de NaHCO_3)

Principe : Ce test permet l'identification d'une fonction Acide Carboxylique, c'est une **réaction acido-basique** entre un l'acide carboxylique « RCOOH » et la base « NaHCO_3 ».



Manipulation :

- Introduire, dans un tube à essais, 2 ml d'une solution de NaHCO_3 .

- Ajouter quelques gouttes de l'échantillon (acide acétique) et agiter fortement.
Observer.

Certains acides carboxyliques de masse moléculaire élevée (plus de 6 atomes de carbones) peuvent ne pas être solubles dans les solutions de NaHCO₃ dans ce cas il est possible d'ajouter un peu de méthanol pour faciliter la dissolution.

2. Identification des groupements fonctionnels d'une substance organique inconnue

Afin d'identifier les groupes fonctionnels d'une substance organique inconnue, réaliser les tests décrits précédemment. Le changement d'aspect de la solution de départ permet conclure à la présence d'un groupement fonctionnel.

Manipulation :

- Introduire, dans un tube à essais, 2 ml d'une solution inconnue.
- Réaliser les tests décrits précédemment. En fonction des résultats obtenus, conclure quant à la nature du composé inconnu.

3. Tests de solubilité

Principe :

L'étude de la solubilité d'un composé organique permet d'avoir des informations générales et utiles sur ce composé, tel que :

- **Présence d'un groupement fonctionnel** : la solubilité d'une substance dans l'eau révèle la présence d'un groupement polaire possédant une fonction -OH (alcool ou acide).
- **Longueur de la chaîne carbonée** : généralement les composés ayant moins de 6 atomes de carbone sont solubles dans l'eau, alors que les homologues supérieurs de la série sont insolubles.

Manipulation:

Les composés à étudiés sont : acide acétique, acide benzoïque, éthanol, benzaldéhyde et acétate d'éthyle. Dans les solvants suivants : le cyclohexane, l'acétone et l'eau.

- Introduire 4 à 5 gouttes ou une pointe de spatule du composé à tester dans un tube à essai propre.

- Ajouter ensuite 3 ml d'eau distillée par portions. Agiter après l'ajout de chaque portion et noter toutes les observations.
- Répéter le test avec l'hexane et l'acétone. Observer ce qui se passe dans chaque cas (changement de couleur, effervescence, émulsion...).

Données :

Composé	Masse molaire g·mol ⁻¹	Densité g/ml	Pictogramme de sécurité
Acide benzoïque	122.12	1,27	
Acide acétique	60.05	1,05	
Benzaldéhyde	106.12	1,04	
Cyclohexanone	98.14	0,94	
tert-Butanol	74.12	0,78	
Acétone	58.08	0,78	
Cyclohexane	84.16	0,77	
Acétate d'éthyle	88,11	0,90	
Éthanol	46.07	0,79	
Dichlorométhane	84.93	1,33	

4. Exemple de Compte rendu

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN

Faculté de Médecine-Département de Pharmacie

Compte rendu du TP N°03

Tests des Groupements Fonctionnels et Tests de Solubilité

NOM :.....PRENOM :.....GROUPE :.....

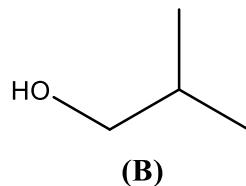
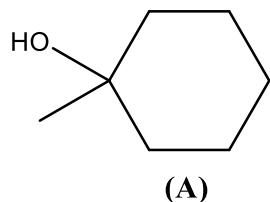
But du T.P :.....

Principe du T.P :.....

Résultats expérimentaux :.....

Réponse aux questions :

1/ Nommer un test qui permet de distinguer entre les composés suivants :

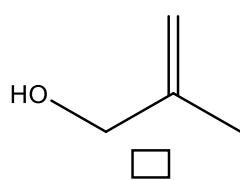
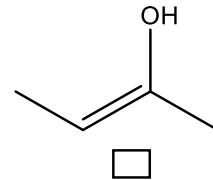
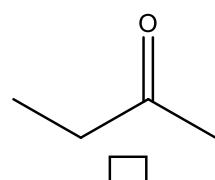
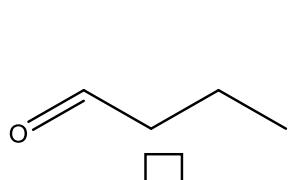


2/Pour identifier une molécule (A) de formule brute C₄H₈O, on réalise les tests suivants :

La réaction du composé (A) avec 2,4-DNPH donne un test positif

La réaction du composé (A) avec le Réactif de Tollens: donne aussi un test positif

- Quel groupe fonctionnel a-t-on mis en évidence ? (justifier)
- Proposez une formule semi développée pour la molécule (A) parmi les propositions suivantes



3/ Donner le bilan de la réaction du Cis 2-butène avec le brome.

4/ Classer les solvants suivants par ordre de polarité croissante : DMSO (CH₃-SO-CH₃); cyclohexane (C₆H₁₂); dichlorométhane (CH₂Cl₂); méthanol (CH₃-OH)

Conclusion:.....

TP N°04

Séparation d'un Mélange de Composés par Extraction Liquide/liquide

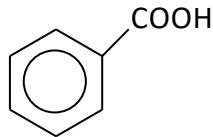
Introduction

Les réactions en chimie organique conduisent généralement à des mélanges qu'il faut séparer. L'une des méthodes de séparation les plus fréquemment utilisée au laboratoire de chimie organique est **l'extraction Liquide-Liquide**.

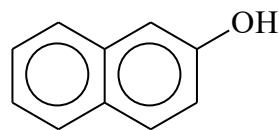
Un mélange de 2 composés peut être séparé grâce à un liquide extracteur (solvant d'extraction) dans lequel l'un des 2 composés est très soluble et l'autre insoluble.

1. Principe

Cette séparation est basée sur la différence d'acidité entre 2 composés à séparer. Il s'agit de l'Acide benzoïque et du β -naphtol.



Acide Benzoïque



β -naphtol

La différence de pKa entre ces 2 composés (pKa acide Benzoïque = 4,2 et pKa β -naphtol = 9,51) permet de les séparer en solubilisant sélectivement le sel de sodium de l'acide benzoïque.

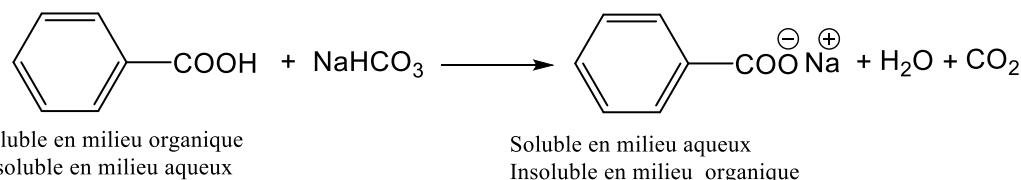
L'acide benzoïque forme avec une base faible (carbonate de sodium Na_2CO_3) un sel que l'on solubilise dans l'eau. Le β -naphtol ne réagit pas avec le carbonate de sodium et reste dans la phase organique. Après séparation des 2 phases, chaque produit peut être récupéré indépendamment.

2. Manipulations

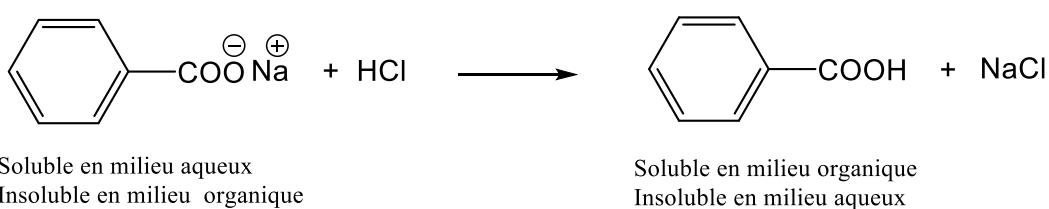
On dispose d'une solution d'acétate d'éthyle qui contient 2g de β -naphtol et 3g d'acide benzoïque.

2.1. Séparation de l'acide benzoïque

- Verser la solution contenant les produits à séparer dans une ampoule à décanter et ajouter 15 ml d'une solution de NaHCO_3 à 10%, agiter plusieurs fois, diriger le robinet de l'ampoule vers une paroi (attention aux projections sur les voisins ou sur les documents) et ouvrir doucement le robinet pour dégazer, ceci afin d'éviter les surpressions produites par la libération de CO_2 (formé lors de la réaction de neutralisation).



- Remettre l'ampoule sur le support et laisser décanter quelques minutes, recueillir la phase aqueuse dans un bêcher de 250 ml.
- On traite ainsi 4 fois la phase organique avec la solution de NaHCO_3 à 10%. La dernière fraction est recueillie séparément dans un erlen et on vérifie par addition d'une solution de HCl, qu'il n'y a pas de précipité d'Acide Benzoïque.
- Après avoir rassemblé les 3 autres fractions, on ajoute goutte à goutte une solution concentré d'acide chlorhydrique jusqu'à obtenir un pH voisin de 1 (vérification à l'aide de papier pH).



- L'acide benzoïque qui a précipité est filtré, lavé à l'eau et essoré sur un entonnoir fritté.
- Sécher le solide obtenu et le peser.
- Calculer le rendement de l'extraction.

2.2.Séparation du β -naphtol

Le β -naphtol peut être récupéré par évaporation du solvant organique selon :

- La phase organique (récupérée dans la 1^{ère} partie) est placée dans une ampoule à décanter, puis lavée avec 15 ml d'eau.

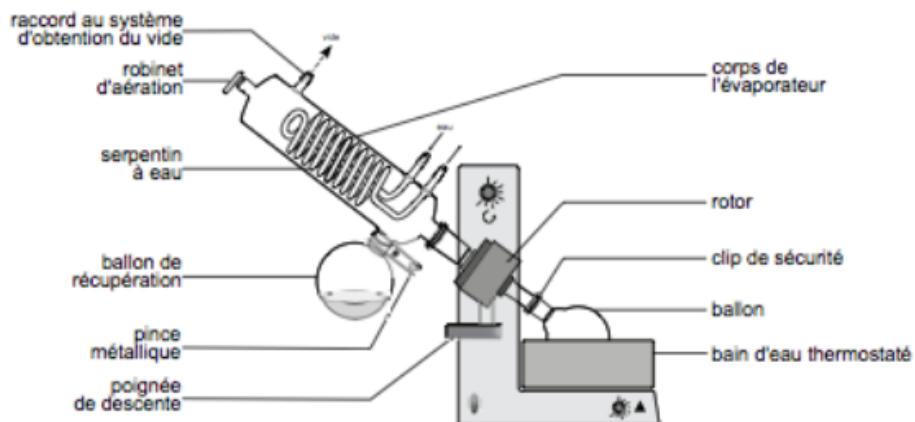
- Après séparation des 2 phases, la phase organique est séchée sur MgSO₄. Une fois le desséchant filtré, on évapore l'acétate d'éthyle à l'évaporateur rotatif.
- Le β-naphtol est récupéré et mis à sécher dans l'étuve, puis pesé.

2.3.Évaporateur rotatif

Pour réaliser rapidement l'évaporation d'un solvant volatile, il est plus utile de remplacer l'appareil de distillation simple sous pression ordinaire par un évaporateur rotatif. (Une description plus complète de l'appareillage et de son fonctionnement se fera au cours de ce TP).

Les avantages de l'utilisation d'un évaporateur rotatif :

- Commodité de mise en service.
- Distillation rapide.
- Possibilité de distiller de grandes quantités.
- Pas de point de surchauffe du résidu (pierre ou capillaire inutile).
- Pas d'éjection dans le cas d'un résidu solide ou pâteux.
- Possibilité d'évaporer à sec.



3. Exemple de Compte rendu

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN

Faculté de Médecine-Département de Pharmacie

Compte rendu du TP N°4

Séparation d'un Mélange de Composés par Extraction Liquide/liquide

NOM :.....PRENOM :.....GROUPE :.....

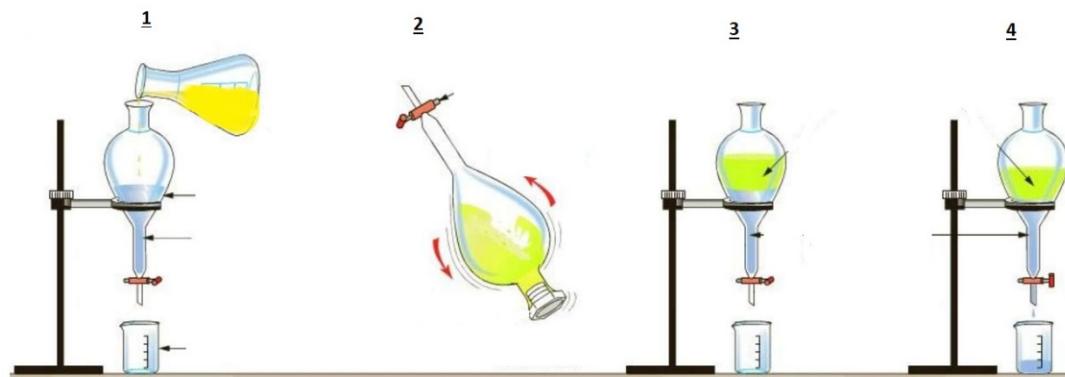
But du T.P :.....

Principe du T.P :.....

Résultats expérimentaux :.....

Réponse aux questions :

- 1/Donner les résultats obtenus et calculer le rendement d'extraction :
- 2/Donner l'exemple de deux solvants non-miscibles et deus solvants miscibles
- 3/Comment récupère-t-on l'acide benzoïque qui précipite en phase aqueuse ?
- 4/Nommer les différentes étapes d'extraction liquide-liquide schématisée si dessous



Etape 1 : Etape 2 : Etape 3 : Etape 4 :

6/Quelle est le rôle du desséchant ajouté à la phase organique, en fin d'extraction ?

7/Écrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu dans l'ampoule. Quel est le gaz qui se dégage ?

Conclusion:.....

TP N°05

Chromatographie sur Couche Mince : Vérification de la Pureté d'un Produit

Introduction

La chromatographie est une technique d'analyse et/ou de séparation des différentes substances d'un mélange. Dans une chromatographie, les divers constituants d'un mélange migrent le long d'une phase fixe (couche mince) à des vitesses différentes, permettant ainsi leur séparation. Ce phénomène est basé sur la différence d'affinité entre les substances qui constituent le mélange, vis à vis des deux phases :

- L'une est la **phase stationnaire** (ou **fixe**),
- l'autre est la **phase mobile** (appelée **éluant**),

L'éluant entraîne les substances le long de la phase fixe par capillarité. La substance migre plus ou moins rapidement selon la nature des interactions qu'elle a avec le support et l'éluant.

Dans un but pratique la chromatographie permet :

- d'analyser qualitativement un mélange par comparaison avec des corps purs de référence (étalon).
- de vérifier de la pureté d'une substance.
- de suivre l'évolution d'une réaction chimique.

1. Principe de la technique

La base théorique de cette méthode repose principalement sur des interactions de type électrostatique/ liaison hydrogène. L'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité. En outre, chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. Cette vitesse dépend d'une part, des forces électrostatiques retenant le composant sur la phase stationnaire et, d'autre part de sa solubilité dans la phase mobile, l'action de rétention de la phase stationnaire étant principalement contrôlée par des phénomènes d'adsorption. Généralement, en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composants polaires.

2. Choix des conditions opératoires

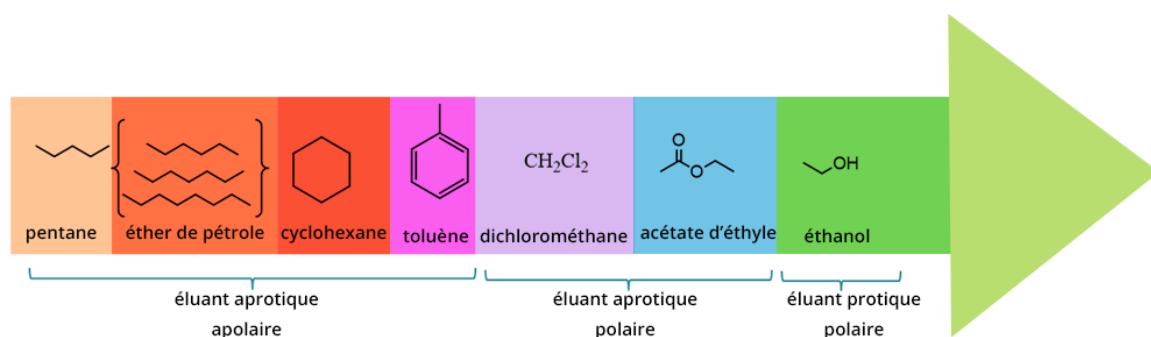
2.1.Choix du support

Il existe deux supports principaux : **Silice** et **Alumine**. Les supports sont généralement étalés en fine couche sur une plaque de verre, d'aluminium ou de plastique.

2.2.Choix de l'éluant

Le choix de l'éluant est essentiel. Il n'est pas toujours donné avec le mode opératoire et il est important de bien le choisir. L'éluant est souvent un mélange de plusieurs (2 ou 3) solvants dans des proportions bien précises.

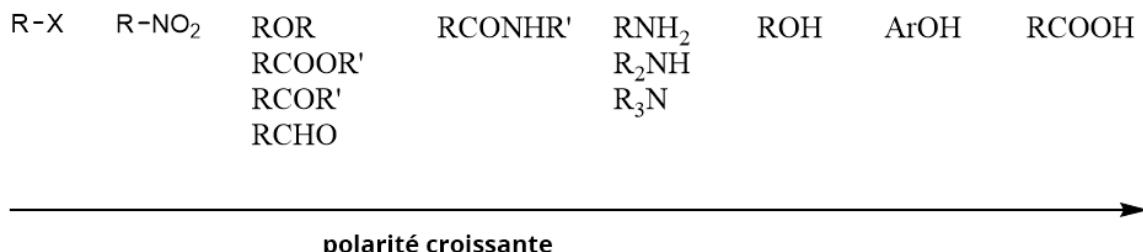
On a vu que le choix dépendait de la **polarité**. Voici le classement des principaux solvants par caractère polaire croissant.



Exemples de mélanges usuels de solvants utilisés en CCM :

- Ether de pétrole / éther diéthylique
- Cyclohexane / acétate d'éthyle
- Dichlorométhane / éthanol

A titre indicatif, la polarité relative des principales familles de molécules organiques, est donnée, ainsi par ordre croissant de polarité, on a :



Polarité des principaux groupements fonctionnels

2.3. Que faire quand on n'a aucune information pour réaliser la CCM ?

1. Le choix initial, par défaut, de la phase stationnaire est : la silice.
2. Le choix de l'éluant (phase mobile), se fait au début par un solvant (ou mélange de solvants) apolaire et en augmentant graduellement la polarité jusqu'à avoir des Rf entre 0,2-0,7.

Exemple : Tester un éluant avec un mélange de solvants :

- Ether de pétrole (apolaire) et d'acétate d'éthyle (polaire) dans des proportions 100-0, 75-25, 50-50, 25-75, etc. Affiner ensuite avec un solvant plus polaire si nécessaire (acide acétique).

3. Réalisation d'une CCM

La CCM se déroule en trois étapes : préparation de la cuve, préparation de la plaque, et élution.

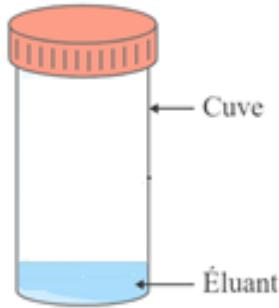
3.1. Préparation des Capillaires

Les capillaires sont généralement des tubes très fins en verres. Ils permettent de déposer sur les plaques de chromatographie des microgouttelettes d'échantillon.

Ils sont fabriqués, en étirant, après chauffage, des tubes en verres ou des pipettes pasteur.

3.2. Préparation de la cuve

Une cuve de chromatographie se compose d'un récipient et d'un couvercle. Le couvercle sert d'une part à éviter l'évaporation du/des solvant(s) mais surtout à réaliser la CCM en atmosphère saturée (pression de vapeur saturante du solvant), de façon à avoir des valeurs reproductibles.



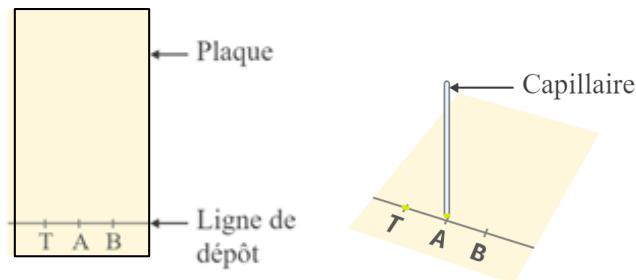
- Préparer l'éluant en respectant les proportions du mode opératoire.
- Mettre quelques ml de l'éluant au fond de la cuve, sa hauteur ne doit pas dépasser 5 mm, puis fermer le couvercle.
- Eventuellement placer un papier filtre verticalement dans la cuve de façon à saturer l'atmosphère en vapeur de solvant.

3.3. Préparation de la plaque

Prenons l'exemple d'une plaque sur laquelle 3 taches sont à disposer.

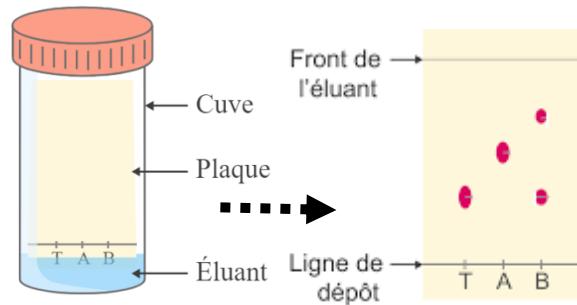
- Découper une plaque aux dimensions raisonnables 8 cm / 5 cm.
- Tracer au crayon, délicatement, un trait à 1 cm du bas de la plaque.
- Sur ce trait marquer 3 petits points distincts (séparés approximativement d'1 cm) où seront déposées les taches.
- Déposer à l'aide d'un capillaire (ou pipette Pasteur), sur les points tracés au préalable, les solutions dans lesquelles sont dissoutes les substances à analyser.

Attention : les gouttes doivent être les plus petites possibles (microgouttelettes) et éviter de toucher la plaque avec les doigts.



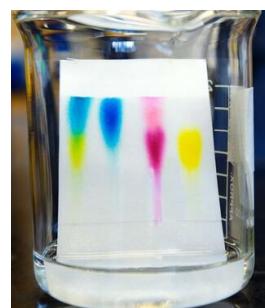
3.4. Elution

- Placer la plaque dans la cuve, fermer et laisser l'éluant migrer par capillarité.
- Arrêter l'élution lorsque l'éluant arrive à **1cm du bord supérieur** de la plaque, c'est le **front du solvant**.
- Sortir la plaque de la cuve, et tracer délicatement au crayon le front du solvant
- Sécher correctement la plaque et l'analyser.



3.5. Révélation

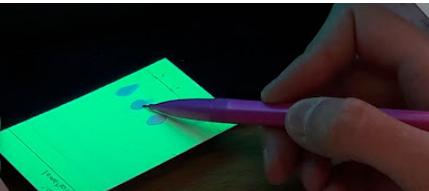
Certains composés sont colorés (absorbent donc dans le domaine du visible « à la lumière naturelle »), ils apparaissent spontanément, sous forme de « spot » colorés,



Mais la plupart des composés sont incolores dans le domaine du visible. Il existe, alors différentes méthodes pour les révélés :

3.5.1. Révélation avec la lampe UV

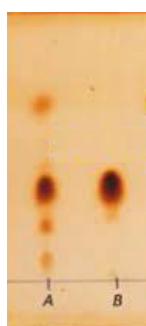
- En plaçant la plaque sous une lampe UV (à la fréquence convenable), elle apparaît (à cause des produits de révélation) de couleur verdâtre. Les tâches, quant à elles apparaissent de couleurs sombres (parfois fluorescente), c'est ce qui permet de les révélés. Tant que la plaque est sous la lampe UV et que les tâches sont visibles, on les entoure délicatement au crayon.

	
Lampe UV 365 nm – 254 nm	Révélation d'une CCM sous UV

3.5.2. Révélation au diiode

La révélation au I_2 est dû à l'interaction de celui-ci avec de nombreux composés organiques. Les tâches, au contact des vapeurs de I_2 , se colorent en jaune-marron.

Dans un flacon avec couvercle, contenant quelques cristaux d'iode, placer la plaque à révéler et attendre quelques instants, les tâches apparaissent d'elles mêmes.



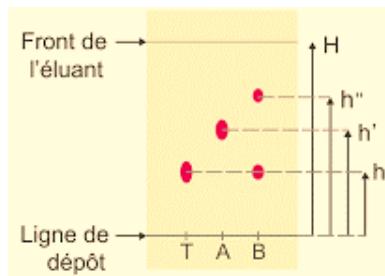
D'autres techniques de révélations sont aussi utilisées, en fonction de la nature des substituants à révéler.

4. Calculs et interprétations

La hauteur de la tâche (ou spot), sur la plaque de CCM, est caractéristique d'une substance. On lui attribue une valeur, le Rf (**Rapport frontal**).

Le Rf est le rapport entre la distance parcourue par le composé et la distance parcourue par l'éluant : $\mathbf{Rf = h / H}$

Le rapport frontal (Rf) n'a pas d'unité; il est, par définition, inférieur ou égal à 1.



Le Rf est caractéristique d'une substance pour un éluant et un support donné. Cette valeur servira à décrire un produit.

5. Manipulation

Effectuer la C.C.M. de l'acide benzoïque, et du β -naphtol selon les étapes décrites au paragraphe III. Trouver le bon éluant, donner le Rf des produits et conclure.

Données :

Composé	Masse molaire g·mol ⁻¹	Densité g/ml	Pictogramme de sécurité
Acide benzoïque	122.12	1,27	
β -naphtol	144.17	1,22	
Cyclohexane	84.16	0,77	
Acétate d'éthyle	88,11	0.90	

6. Exemple de Compte rendu

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN

Faculté de Médecine-Département de Pharmacie

Compte rendu du TP N°05

Chromatographie sur Couche Mince : Vérification de la Pureté d'un Produit

NOM :.....PRENOM :.....GROUPE :.....

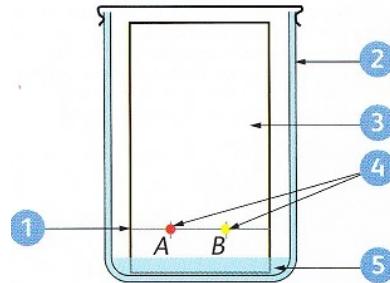
But du T.P :.....

Principe du T.P :.....

Résultats expérimentaux :.....

Réponse aux questions :

1/Nommer les légendes du schéma ci-dessous :



2/ Pourquoi la hauteur de l'éluant doit-elle être inférieure à 1 cm ?

3/Cocher la ou les bonne(s) réponse(s)

3.1/Lors de la réalisation d'une chromatographie, il est indispensable que :

- La ligne de dépôt soit au-dessus de l'éluant
- L'éluant soit au-dessus de la ligne de dépôt
- La cuve soit stable
- La cuve soit aérée

3.2/Pour révéler les tâches incolores sur un chromatogramme, on peut utiliser :

- Un laser.
- Un révélateur chimique comme une solution de permanganate de potassium.
- Une lampe à ultraviolets (UV)
- Une lampe à infrarouges (IR)
- Un révélateur chimique comme une solution de méthanol

3.3/Le rapport frontal (Rf) :

- Est toujours supérieur à 1
- A pour unité le centimètre
- N'a pas d'unité
- Est le même pour une espèce chimique quelque soit l'éluant
- Est toujours inférieur à 1

3.4/Dans une chromatographie sur couche mince, l'éluant est :

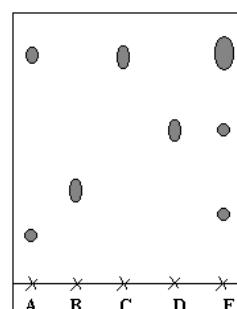
- La phase mobile qui migre à travers la phase fixe
- Une plaque d'aluminium recouverte d'une couche de gel de silice
- Un révélateur comme des rayons ultraviolets
- Une espèce chimique extraite d'un mélange naturel
- le mélange solvant et substance

3.5/La chromatographie est une méthode d'analyse chimique permettant :

- L'identification d'une espèce chimique
- L'analyse quantitative d'un mélange
- La détermination de la structure exacte d'une molécule
- La séparation d'un mélange d'espèces chimiques
- La détermination de la masse des espèces chimiques

3.6/d'après le schéma de la plaque CCM ci-dessous on peut conclure que :

- A est un mélange des produits E et C
- Le Rf du produit C est supérieur à 1
- E est un mélange des produits A, D et C
- C et D sont des produits purs
- A est un produit pur



Conclusion:.....

TP N°06
Chromatographie sur Colonne :
Séparation des pigments d'un extrait végétale

Introduction

La chromatographie, en plus d'être une technique d'identification, est aussi et surtout une technique de séparation. Les substances chimiques, de par leur différence d'affinité pour certains supports, vont pouvoir être séparé ou purifié. Une phase mobile (éluant), entraîne, à des vitesses différentes, les substances à séparer le long d'une phase stationnaire.

1. Principe de la technique de CPL

On dispose d'un grand nombre de modes de chromatographie. La technique présentée ici est la chromatographie sur colonne (appelée aussi **La Chromatographie en Phase Liquide (CPL)**). Elle utilise une phase stationnaire le plus souvent silice ou alumine introduite dans une colonne en verre. L'échantillon, dissous dans un solvant, est déposé en haut de la colonne. La séparation des espèces chimiques est obtenue par écoulement continu d'une phase mobile (éluant), à travers la colonne (voir schéma explicatif). La séparation est basée sur les différences de vitesses d'entraînement des substances contenant l'échantillon vers le bas de la colonne. Ces vitesses dépendent de la capacité d'adsorption de l'espèce par la phase stationnaire, et de la solubilité de cette espèce dans l'éluant.

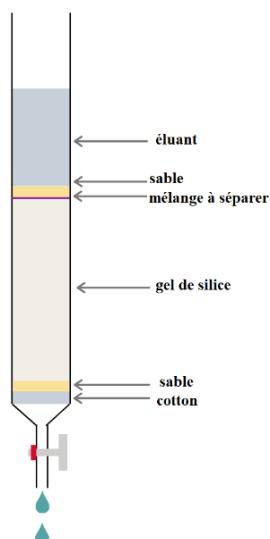


Schéma d'une chromatographie sur colonne

La chromatographie sur colonne (CPL) sert à:

- ✓ Purifier un produit de réaction.
- ✓ Séparer des substances contenues dans un mélange homogène.

2. Conditions opératoires

2.1. Choix de la phase stationnaire

La phase fixe ou phase stationnaire est généralement de la silice ou de l'alumine, on parle de chromatographie en mode normale

2.2. Choix de l'éluant

Le choix de l'éluant est important c'est souvent un mélange de deux ou trois solvants. Dans un premier temps, il est nécessaire de réaliser une chromatographie sur couche mince de la substance composé à séparer afin de trouver le « bon éluant » qui sera utilisé pour la chromatographie sur colonne. L'éluant migre (descend le long de la colonne) par gravité.

L'élution peut se faire selon deux modes :

Élution en mode isocratique : la composition (donc la polarité) de l'éluant reste constante tout au long de l'analyse chromatographique.

Élution en mode gradient : L'élution se fait selon un gradient de solvant polaire, en faisant varier les proportions de solvant composant l'éluant

2.3. Réalisation d'une chromatographie sur colonne.

La réalisation d'une colonne impose de respecter certaines règles qui permettront une séparation efficace.

- Placer tout d'abord un morceau de coton au fond de la colonne que l'on recouvre d'éluant, afin d'éliminer l'air emprisonné dans le coton.
- Rajouter environ un demi-centimètre de sable au-dessus du coton, afin que la silice (ou l'alumine) ne puisse pas s'écouler de la colonne. On considérera ici que le sable n'a pas de propriétés adsorbant.

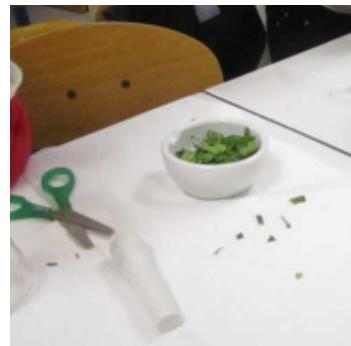
- Préparer une solution hétérogène (suspension de silice dans l'éluant) et la verser lentement dans la colonne (éviter les bulles d'air). S'assurer que la silice forme une couche uniforme qui constituera la phase stationnaire. Vérifier que phase stationnaire ne s'assèche pas.
- Rajouter, de nouveau, un demi-centimètre de sable en tête de colonne au-dessus de la surface de silice. Cette couche permet de réaliser des dépôts et d'ajouter de l'éluant sans perturber la surface de silice.
- Déposer délicatement la solution contenant le mélange à séparer en haut de colonne à l'aide d'une pipette Pasteur, sans toucher la surface du sable.
- Ouvrir le robinet jusqu'à ce que le niveau du liquide arrive au niveau de la silice. Rajouter quelques millilitres d'éluant puis ouvrir de nouveau le robinet en faisant attention de ne pas dépasser le niveau de la silice.
- Continuer d'éluer avec précaution à la pipette Pasteur ou en versant avec une éprouvette.
- Recueillir les différentes fractions dans plusieurs récipients différents.
- Contrôler, par CCM (dans le cas où le produit n'est pas coloré), les fractions pour récupérer le produit attendu.

3. Manipulation : Séparation de pigments de Chlorophylle

La photosynthèse se déroule dans des structures, appelées chloroplastes, situées dans les feuilles ou les tiges. Dans ces chloroplastes se situent les pigments que nous allons séparer par chromatographie sur colonne en utilisant comme phase stationnaire la silice (SiO_2).

Préparer l'extrait alcoolique selon les étapes suivantes :

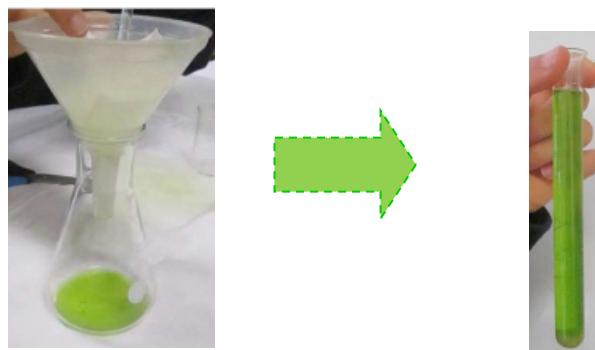
- Couper avec un ciseau des feuilles de blettes (plante source de chlorophylle).



- Broyer les feuilles coupées en ajoutant un peu d'éthanol.



- Filtrer sur papier filtre et récupérer le filtrat.



Effectuer la chromatographie sur colonne sur un extrait alcoolique de feuilles de blettes selon les étapes décrites précédemment (partie III).

- Déposer délicatement en haut de la colonne, avec une pipette Pasteur, la solution alcoolique.
- Eluer avec de l'éthanol selon le mode décrit précédemment.
- Récupérer les différents pigments présents.
- Conclure.

4. Exemple de Compte rendu

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN

Faculté de Médecine-Département de Pharmacie

Compte rendu du TP N°06

Chromatographie sur Colonne : Séparation des pigments d'un extrait végétale

NOM :.....PRENOM :.....GROUPE :.....

But du T.P :.....

Principe du T.P :.....

Résultats expérimentaux :.....

Réponse aux questions :

- 1/ Dessiner la CCM de l'extrait alcoolique des feuilles de blettes
- 2/ Quelle est la couleur du deuxième composé extrait ? Proposer une méthode pour l'identifier
- 3/ Cocher la ou les bonne(s) réponse(s)

3.1 La séparation par chromatographie sur colonne est basée sur :

- La différence des vitesses d'entraînement des substances contenues dans l'échantillon.
- La masse de chaque substance contenue dans l'échantillon
- Le volume de l'éluant utiliser.
- La quantité du mélange à séparer

3.2 L'éluant migre grâce à :

- La gravité
- La capillarité
- La polarité
- La masse

3.3. Dans la séparation par chromatographie sur colonne :

- Les substances sont séparées dans le même ordre qu'en CCM
- Les substances sont séparées dans l'ordre inverse à celui de la CCM
- L'ordre de séparation de substituants déponds de la polarité de l'éluant
- La séparation des substances est aléatoire

4.4/ Lorsque la molécule à séparer est polaire :

- Elle s'accroche à la phase stationnaire
- Elle migre facilement
- Elle est difficilement entraînée par l'éluant
- Elle n'établit pas des interactions électrostatiques avec la phase fixe

Conclusion:.....

TP N°07

Halogénéation par Substitution nucléophile

Introduction

La préparation des halogénoalcanes aliphatiques ou alicyclique se fait généralement par substitution nucléophile, en remplaçant le groupe hydroxyle d'un alcool par un halogène. Les réactifs les plus utilisés pour ce genre de préparation sont :

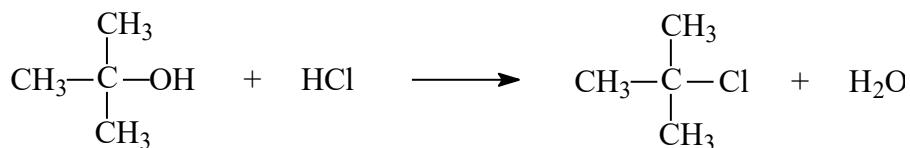
Les halogénures d'hydrogène H-X (HCl ou HBr) : $\text{R-OH} + \text{H-X} \longrightarrow \text{R-X} + \text{H}_2\text{O}$

Le chlorure de thionyle (SOCl₂) : $\text{R-OH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{R-X} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$

Le pentachlorure de phosphore (PCl₅) : $\text{R-OH} + \text{PCl}_5 \longrightarrow \text{R-X} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$

La préparation d'un **Chloroalcane**, à partir d'un **Alcool**, s'effectue à température ambiante si l'alcool est tertiaire ou à chaud si l'alcool est primaire ou secondaire.

Ainsi le tertiobutanol réagit avec l'acide chlorhydrique, à température ambiante, pour donner le chlorure de tertiobutyle, selon l'équation suivante :



1. Données :

Composé	Masse molaire	Densité	T _f ou T _{éb}	Solubilité dans l'eau	Pictogramme de sécurité
Tertiobutanol	74,12 g·mol ⁻¹	0,78 g/ml	81-83 °C	Miscible	
Acide chlorhydrique	36,45 g·mol ⁻¹	1,17 g/ml	60 °C (solution de HCl à 35,2 %)	Miscible	
Carbonate de sodium	105,98 g·mol ⁻¹	2,53 g/ml	851°C	Soluble	
Chlorure de tert butyle	92,57	0.85 g/ml	50-52°C	Peu Soluble	

2. Mode Opératoire

2.1. Réaction

- Dans une ampoule à décanter, introduire successivement 10 ml d'alcool tertiobutylique et 40 ml d'acide chlorhydrique concentré (à manipuler sous la hotte).
- Agiter vigoureusement l'ampoule, après l'avoir hermétiquement bouché, pendant 2 minutes. Pensez à ouvrir, de temps à autres, le robinet pour dégazer (Faites attention à ne pas orienter l'ampoule vers une autre personne).
- Retirer le bouchon et laisser la réaction s'achever pendant 15 mn en agitant de temps en temps.
- Laisser décanter quelques minutes, puis éliminer la couche aqueuse.
- Introduire dans l'ampoule à décanter, une solution aqueuse à 10% de carbonate de sodium (10 ml). Agiter, en dégazant au fur et à mesure (attention à la surpression), puis éliminer de nouveau la phase inférieure aqueuse.
- Laver la phase organique, jusqu'à pH neutre avec 20 ml d'eau à chaque fois (vérifier avec le papier pH). Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer bien sec et sécher la phase organique avec du Na₂CO₃ anhydre ; agiter jusqu'à l'obtention d'une phase organique limpide.
- Filtrer et récupérer le filtrat. Faire une pesée du produit brut.

2.2. Purification (Distillation)

- A l'aide d'un montage de distillation à pression ordinaire, distiller le produit brut obtenu ; Teb = 51°C (se débarrasser des premières gouttes et ne pas distiller à sec).

2.3.Calcul de rendement

- Peser le produit récupérer après distillation.
- Calculer le rendement net de la réaction.

2.4.Analyse

- Réaliser une CCM pour contrôler la pureté du produit final.

3. Exemple de Compte rendu

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN

Faculté de Médecine-Département de Pharmacie

Compte rendu du TP N°07

Halogénéation par Substitution nucléophile

NOM :.....PRENOM :.....GROUPE :.....

But du T.P :.....

Principe du T.P :.....

Résultats expérimentaux :.....

Réponse aux questions :

- 1/ Donner le mécanisme de la réaction de substitution nucléophile.
- 2/ Comment distinguer la phase organique de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter.
- 3/ Pourquoi ajoute-t-on une solution de carbonate de sodium ?
- 4/ Expliquer le dégagement gazeux observé dans l'ampoule à décanter. Ecrire l'équation de la réaction.
- 5/ Doit-on distiller le produit (Chlorure de tertbutyle) sous pression réduite. Pourquoi ?

Conclusion:.....

Bibliographie

- [1] Vogel's. Textbook of Practical Organic Chemistry. 5th edition.
- [2] S.Bienz, Basic Laboratory Course in Chemistry, 1 (2019).
- [3] P. Baillargeon, J. Roby et S.Roberge. Chimie organique expérimentale (Cégep de Sherbrooke 2013).
- [4] Colin Baker (1 January 2007). The silver mirror test. Royal Society of Chemistry.
<https://edu.rsc.org/exhibition-chemistry/the-silver-mirror-test/2020077.article>
- [5] Peter Hughes (1 November 2010). Two-step bromine attack. Royal Society of Chemistry.
<https://edu.rsc.org/feature/two-step-bromine-attack/2020267.article>
- [6] G. Zweig, R.B. Moore, J. Sherma, Chromatography, Anal. Chem. 42 (1970) 349–362.
<https://doi.org/10.1021/ac60287a011>.
- [7] D. Lewis, Aspirin A curriculum resource for post-16 chemistry and science courses Aspirin (2nd edition), R. Soc. Chem. (2003) 1–32. <http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/000/045/Aspirin.pdf>.
- [8] Nadia Walchshofer (2009). Halogénoalcanes ou halogénures d'alkyle. unspf. http://untori2.crihan.fr/unspf/2009_Lyon_Walchshofer_Halog%C3%A9noalcanes/2009_Lyon_Walchshofer_Halog%C3%A9noalcanes_Cours.pdf
- [9] <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/ORGANIQU.htm>
- [10] <http://www.ostralo.net/materieldelabo/chapitres/usuel.htm>
- [11] <https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/Pages/repertoire-toxicologique.aspx>
- [12] <http://thedoc777.free.fr/pageverre2.htm>