

**EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE  
- Pratique expérimentale -**

Durée : 6 heures

Coef. : 7

**SUJET N°4****DIFFERENTES METHODES DE BROMATION**

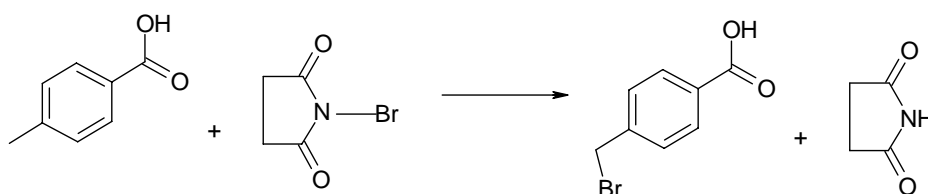
**Les trois synthèses sont indépendantes.  
Il est recommandé de les mener en parallèle si possible**

On se propose d'effectuer :

- la bromation de l'acide 4-méthylbenzoïque par la N-bromosuccinimide ;
- la bromation du (*E*)-1,2-diphényléthène par le tribromure de pyridinium ;
- la bromation du propan-2-ol par l'acide bromhydrique.

**I. Mode opératoire****1. Synthèse de l'acide 4-(bromométhyl)benzoïque**

L'acide 4-(bromométhyl)benzoïque est obtenu par réaction de la N-bromosuccinimide avec l'acide 4-méthylbenzoïque selon la réaction suivante :

**1.1. Synthèse du produit brut**

- Dans un bicol de 100 mL, muni d'un système d'agitation, introduire, avant de graisser les rodages, 3,40 g d'acide 4-méthylbenzoïque, 4,50 g de N-bromosuccinimide et 0,2 g de peroxyde de benzoyle.
- Ajouter 30 mL de 1,2-dichloroéthane ; terminer le montage à reflux.
- Porter à reflux en maintenant l'agitation pendant une heure.
- Vérifier que la réaction est terminée par un test au papier ioduroamidonné. Ce test doit être négatif, sinon poursuivre le reflux.
- Refroidir le réacteur dans un bain d'eau glacée, puis filtrer sur büchner.
- Laver le gâteau avec trois fois 10 mL de pentane.
- Transférer le solide obtenu dans un récipient contenant 50 mL d'eau et agiter vigoureusement la suspension.
- Filtrer à nouveau et laver une dernière fois avec 10 mL de pentane.
- Essorer, sécher sur papier filtre, puis à l'étuve jusqu'à masse constante.
- Déterminer la masse  $m_1$  de produit brut obtenu.

## 1.2. Analyse du produit brut par chromatographie sur couche mince (CCM)

Réaliser la chromatographie sur couche mince :

- Éluant : cyclohexane / acétone (1 V/ 2V)

Dépôt 1 : produit brut à 1 % dans l'éther diéthylique

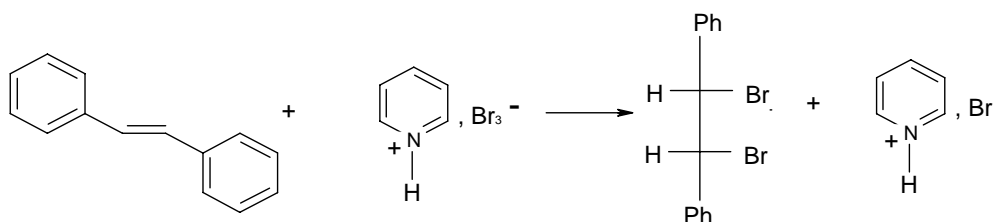
Dépôt 2 : produit commercial à 1 % dans l'éther diéthylique

Dépôt 3 : acide 4-méthylbenzoïque commercial à 1 % dans l'éther diéthylique

- Révélation : lampe UV (254 nm)

## 2. Synthèse du 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane

La bromation du stilbène ou 1,2-diphényléthène est réalisée à l'aide du tribromure de pyridinium selon la réaction suivante :



Le tribromure de pyridinium est un solide inodore, non volatil, qui, en présence d'un accepteur de dibrome, se dissocie pour libérer une molécule de dibrome.

- Dans un bicol de 100 mL convenablement équipé, introduire 2,50 g de (*E*)-stilbène et 30 mL d'acide acétique glacial.
- Chauffer doucement, juste pour dissoudre le stilbène.
- Ajouter ensuite, par petites portions, en maintenant la température inférieure à 70 °C, 4,50 g de tribromure de pyridinium.
- Chauffer à nouveau, sans dépasser 70 °C, en agitant pendant 30 minutes.
- Refroidir le réacteur dans un bain d'eau froide.
- Si le milieu réactionnel est encore orangé, ajouter un peu d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium à 10 % jusqu'à décoloration.
- Vérifier la disparition du dibrome par un test au papier ioduroamidonné. Ce test doit être négatif, sinon poursuivre l'addition d'hydrogénosulfite de sodium.
- Refroidir dans un bain d'eau glacée et filtrer sur büchner.
- Laver le gâteau avec un peu d'éthanol.
- Essorer, sécher sur papier filtre, puis à l'étuve jusqu'à masse constante.
- Déterminer la masse  $m_2$  de produit brut obtenu.
- Mesurer la température de fusion du produit synthétisé.

### 3. Synthèse du 2-bromopropane

La bromation du propan-2-ol se fait à l'aide d'une solution d'acide bromhydrique concentré

#### 3.1. Synthèse du produit

- Dans un bicol de 250 mL convenablement équipé, introduire 12,0 g de propan-2-ol et 100 mL d'acide bromhydrique à 48 %.
- Chauffer doucement à une température inférieure à 50 °C pendant 15 minutes.
- Modifier le montage afin de faire une hydrodistillation et recueillir tout le distillat qui passe à une température inférieure à 75 °C.
- Transvaser le distillat dans une ampoule à décanter, puis ajouter 30 mL d'acide chlorhydrique concentré et récupérer la phase organique.
- Laver ensuite cette phase organique à l'eau, puis avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 % et enfin à l'eau.
- Sécher sur chlorure de calcium anhydre.
- Rectifier ensuite le 2-bromopropane. Recueillir le produit pur dans un flacon taré.
- Déterminer la masse  $m_3$  de produit pur.

#### 3.2. Analyse du produit purifié par chromatographie en phase gazeuse

L'analyse quantitative sera faite par la méthode de la normalisation interne (voir page 11/11). Un chromatogramme de référence (étalon) est fourni par le centre d'examen.

Les conditions seront précisées par le centre d'examen le jour de l'épreuve.





## II. Données et sécurité

(toutes les températures de changement d'état sont données sous une pression de 1,013 bar)







### 1. Synthèse de l'acide 4-(bromométhyl)benzoïque

Nom	Données	Sécurité		
Acide 4-méthylbenzoïque	M = 136,15 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>fus</sub> = 180 – 182 °C Pureté 98 % Peu soluble dans l'eau chaude. Soluble dans l'éthanol, l'éther diéthylique et les solvants chlorés. Insoluble dans le pentane.		R : 2 S : 22-24/25	
N-bromosuccinimide	M = 177,99 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>fus</sub> = 174 – 179 °C Pureté 99 % Soluble dans le pentane et les solvants chlorés.		R : 22-36/37/38 S : 26-36-37/39	
Acide 4-(bromométhyl)benzoïque	M = 215,05 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>fus</sub> = 223 – 226 °C Peu soluble dans l'eau et le pentane. Soluble dans l'éthanol et l'éther diéthylique. Insoluble dans les solvants chlorés.		R : 36/37/38 S : 26-36	
Peroxyde de benzoyle	M = 242,33 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>fus</sub> = 105 °C Se décompose par chauffage. Pureté 97 %		R : 2-20/21/22-42/43 S : 15-26-27-36/37/39	
Succinimide	M = 99,09 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>fus</sub> = 121 – 124 °C Soluble dans l'eau, l'éther diéthylique et les solvants chlorés. Légèrement soluble dans l'éthanol. Insoluble dans le pentane.		R : 36/37/38 S : 26-36	
1,2-dichloroéthane	M = 88,1 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 77 °C ; d = 0,90 n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,3720			R : 11-45-66-36/37/38 S : 16-26-36/37/39-23
Éther diéthylique	M = 74,1 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 35 °C Point éclair < - 40 °C			R : 12-19-22-66-67 S : 9-16-26-33
Acétone	M = 58,1 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 56 °C Point éclair < - 20 °C			R : 11-36-66-67 S : 9-16-26
Pentane	M = 72,2 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 36 °C Point éclair : - 49 °C			R : 12-51/53-65-66-67 S : 9-16-29-33-61-62
Cyclohexane	M = 84,2 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 81 °C Point éclair : - 18 °C			R : 11-38-50/53-65-67 S : 9-16-33-60-61-62

## 2. Synthèse du 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane

Nom	Données	Sécurité	
(E)-stilbène	M = 180,25 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>fus</sub> = 121 – 124 °C Légèrement soluble dans l'acide acétique		R : 22-37/39 S : 22-36/39
Tribromure de pyridinium	M = 319,84 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>fus</sub> = 135 - 137 °C Soluble dans le méthanol.		R : 34-37 S : 26-36/37/38-45
(R,S)-1,2-dibromo-1,2-diphényléthane	M = 340,07 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>fus</sub> = 240 °C Très peu soluble dans le méthanol.		R : 36/37/38 S : 26-27-37/39
(±) 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane	T <sub>fus</sub> = 112 °C Soluble dans le méthanol		
Acide acétique	M = 60,05 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>fus</sub> = 17 °C T <sub>eb</sub> = 117 – 118 °C d = 1,05		R : 10-35 S : 2-23-26-45
Ethanol	M = 46,07 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 78,5°C d = 0,79 Très soluble dans l'eau		R : 11

## 3. Synthèse du 2-bromopropane

Nom	Données	Sécurité	
Propan-2-ol	M = 60,1 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 82 °C d = 0,78 Azéotrope avec l'eau : T <sub>eb</sub> = 80 °C		 R : 11-36-67 S : 7-16-24-26
Acide bromhydrique	M = 80,9 g.mol <sup>-1</sup> 48 % en masse d = 1,49		R : 34-37 S : 7/9-26-36/37/39-45
Acide chlorhydrique	M = 36,5 g.mol <sup>-1</sup> 32 % en masse d = 1,16		R : 34-37 S : 7/9-26-36/37/39-45
2-bromopropane	M = 123,0 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 59 – 60 °C d = 1,31 Azéotrope avec le propan-2-ol : T <sub>eb</sub> = 58 °C		 R : 60-11-E48/20/66 S : 53-16-45

### Potentiels standard

Couples redox	E°(V)
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	1,08
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	0,53
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,05

### III. Questions

#### 1. Synthèse de l'acide 4-(bromométhyl)benzoïque

- 1.1. Expliquer le test de fin de réaction utilisé : écrire l'équation de la réaction ayant lieu quand il est positif.
- 1.2. Préciser le rôle du 1,2-dichloroéthane.
- 1.3. Donner la composition du gâteau et celle du filtrat lors de la première filtration.
- 1.4. A quoi sert le lavage au pentane ? Quelles précautions doit-on prendre lorsque l'on utilise ce composé ?
- 1.5. Pourquoi faut-il laver à l'eau avec une agitation vigoureuse ? Quelle est l'impureté que l'on cherche à éliminer lors de ce lavage ?
- 1.6. Déterminer la masse théorique de produit attendu, en expliquant le raisonnement suivi ; en déduire le rendement en produit brut de la synthèse.
- 1.7. Analyser la CCM et conclure quant à la pureté du produit préparé.

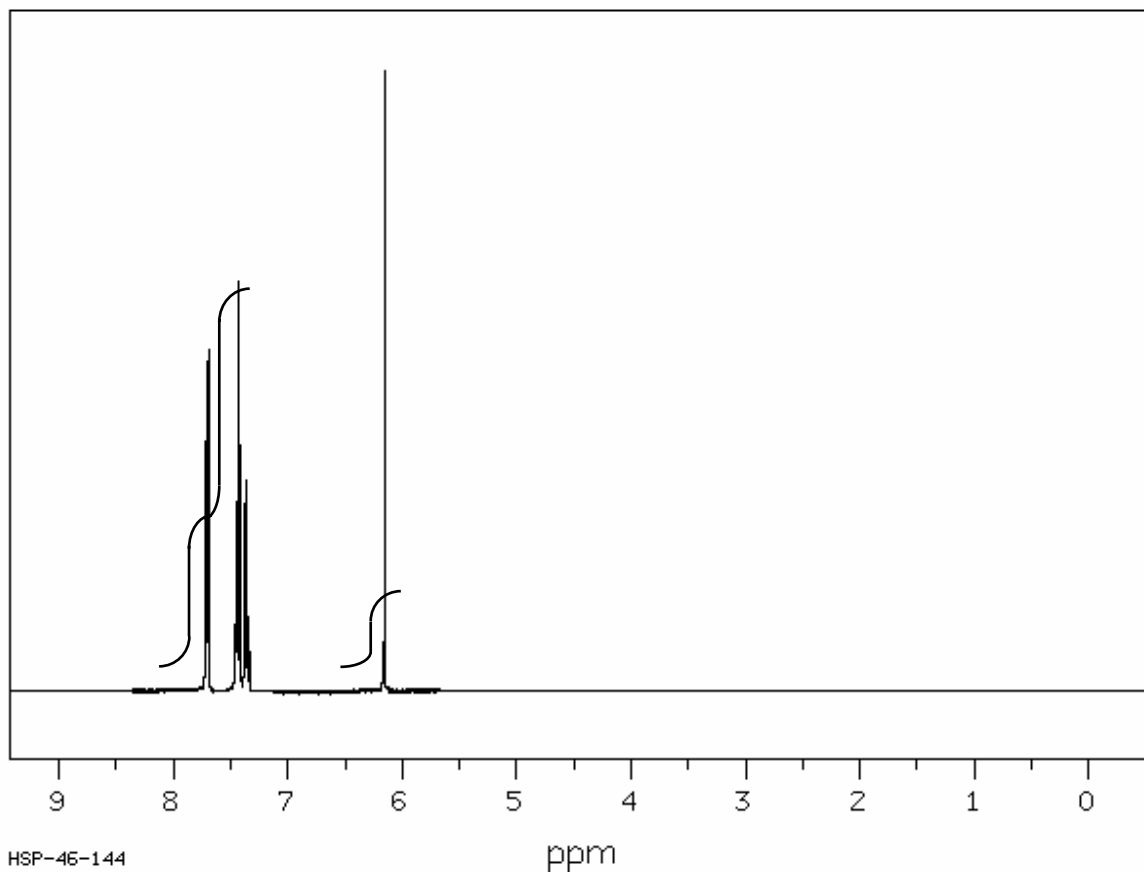
#### 2. Synthèse du 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane

- 2.1. Expliquer l'utilité du traitement à l'hydrogénosulfite de sodium. Ecrire l'équation de la réaction correspondante.
- 2.2. Déterminer la masse théorique de produit attendu et le rendement en produit brut de la synthèse.
- 2.3. A l'aide des analyses effectuées, indiquer quel stéréoisomère du 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane est obtenu par bromation du (*E*)-stilbène.
- 2.4. Quelle impureté cherche-t-on à éliminer par le lavage à l'éthanol ?
- 2.5. Exploiter rapidement le spectre RMN du proton du 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane donné page 7/11.

#### 3. Synthèse du 2-bromopropane

- 3.1. Écrire l'équation de la réaction de synthèse.
- 3.2. Déterminer la masse théorique de produit attendu et le rendement de la synthèse.
- 3.3. Pourquoi chauffe-t-on d'abord au reflux sans distiller ?
- 3.4. Quel composé cherche-t-on à éliminer lors du lavage à l'hydrogénocarbonate ?
- 3.5. Analyser le chromatogramme réalisé en CPG, en déduire la pureté du produit préparé ainsi que le rendement corrigé de la synthèse ; compléter la feuille de résultats.
- 3.6. Comparer les spectres IR fournis (page 8/11) du propan-2-ol et du 2-bromopropane en faisant apparaître les différences les plus significatives.

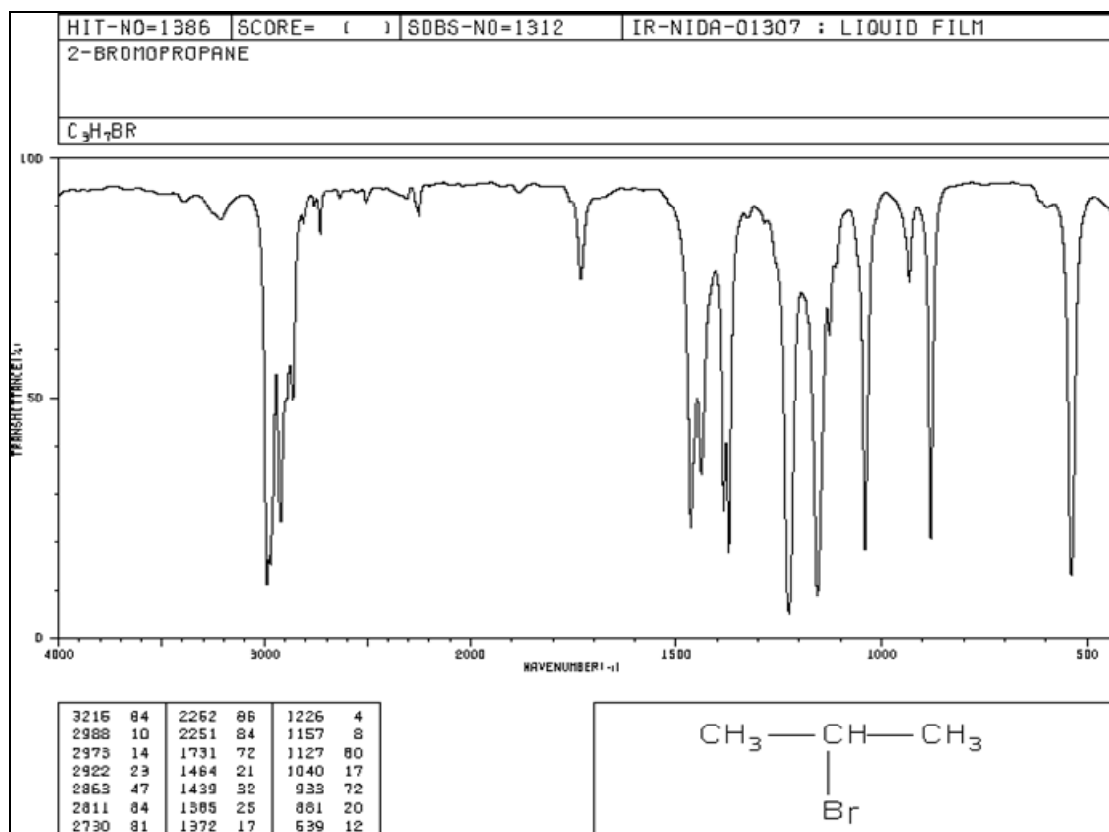
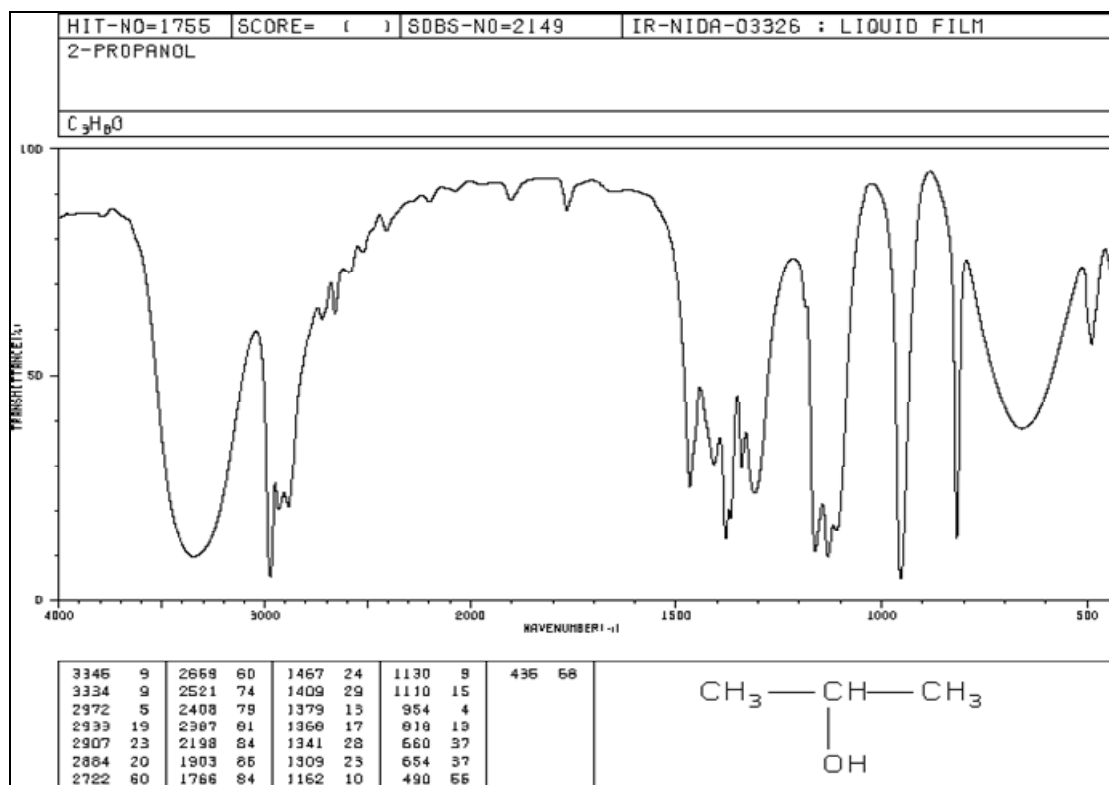
## Spectre de RMN du proton du 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane



### Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

Type de proton	$\delta$ / ppm	Type de proton	$\delta$ / ppm
$>C(\text{cycle})=CH_2$	4,6	-CO-OH	8,5-13
$>C=CH_2$	5,3	$>C=C-OH$	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C $\equiv$ C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
$>C=CH-CO-$	5,9	Ar-NH	3,0-5,0
-CH=C-CO-	6,8	R-CO-NH-	5,0-8,5
R-CHO	9,9	CHCl <sub>3</sub>	7,2
Ar-CHO	9,9	H <sub>2</sub> O	$\approx$ 5,0
H-CO-O-	8,0	Ar-CHBr-C	5,5-6,5
H-CO-N<	8,0		

## Spectres IR du propan-2-ol et du 2-bromopropane



Tous les spectres ont été tirés de

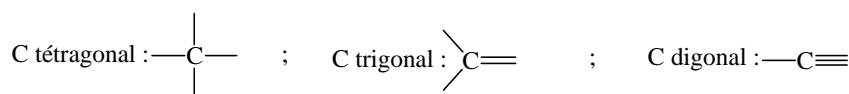
[http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)



**SPECTROSCOPIE INFRAROUGE**  
**Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation.**

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C <sub>di</sub> -H	Élongation	~ 3300	m ou f
C <sub>tri</sub> -H	Élongation	3030-3100	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C <sub>tet</sub> -H	Élongation	2850-2970	F
C <sub>tri</sub> -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750 1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	abaissement de ~ 20 à 30 cm <sup>-1</sup> si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO <sub>2</sub> ) conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C <sub>tet</sub> -H	Déformation	1430-1470	F
C <sub>tet</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tet</sub> (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C <sub>tet</sub> -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C <sub>tri</sub> -O-C <sub>tri</sub> (anhydrides)	Élongation	1020-1220	m
C-N	Élongation	1000-1250	F
C-C	Élongation	1000-1040	F
C-F	Élongation	960-970	F
C <sub>tri</sub> -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation	670-730	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>tri</sub> -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C <sub>tri</sub> -H aromatique 1,2,3 trisubstitué	Déformation	770-800 et 685-720	F et m ; 2 bandes
1,2,4 trisubstitué	Déformation	860-900 et 800-860	F et m ; 2 bandes
1,3,5 trisubstitué	Déformation	810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes
C <sub>tet</sub> -Cl	Élongation	600-800	F
C <sub>tet</sub> -Br	Élongation	500-750	F
C <sub>tet</sub> -I	Élongation	≈ 500	F

F : fort ; m : moyen ;  
f : faible



**1. Préparation de l'acide 4-(bromométhyl)benzoïque**

Masse d'acide 4-bromométhylbenzoïque :	$m_1 =$
Rendement en brut de la première synthèse :	$R_1 =$
Aspect du produit	

**2. Préparation du 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane**

Masse de 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane :	$m_2 =$
Rendement en brut de la deuxième synthèse :	$R_2 =$
Température de fusion	$T_F =$
Aspect du produit	

**3. Préparation du 2-bromopropane**

Masse de 2-bromopropane :	$m_3 =$
Rendement de la troisième synthèse :	$R_3 =$
% de pureté en CPG	%
Rendement corrigé de la troisième synthèse :	$R'_3 =$
Aspect du produit	

**CCM** (joindre la plaque avec la copie en notant le numéro de poste dessus)

## CPG : Méthode de la normalisation interne

Calcul du **coefficient de réponse relatif** :  $K_{RBr/ROH} = \frac{K_{RBr}}{K_{ROH}} = \frac{m_{RBr} \cdot A_{ROH}}{m_{ROH} \cdot A_{RBr}}$

Calcul du **pourcentage massique** :  $x_{RBr} \% = \frac{K_{RBr/ROH} \cdot A'_{RBr}}{K_{RBr/ROH} \cdot A'_i + A'_{ROH}} \times 100$

CPG	$K_{RBr/ROH}$	Chromatogramme de référence			Chromatogramme du mélange		
		$t_r / \text{min}$	$A_i$	% $m_i$	$t_r / \text{min}$	$A'_i$	% $m_i$
RBr							
ROH							