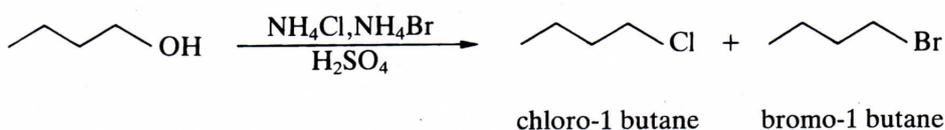


Ref : Chimie Organique Expérimentale
 M Blanchard-Desse, Bruno Fasset
 François Guyot, Ludovic Jullien
 Serge Palacin
 Hermann p 198

3) SUBSTITUTIONS COMPÉTITIVES SUR LE BUTANOL-1

§



M

- bicol de 250 ml
- réfrigérant à eau
- piège à gaz (entonnoir, tube caoutchouc, becher)
- ampoule à brome
- agitateur magnétique chauffant
- bain d'huile
- ampoule à décanter de 250 ml
- 3 bechers de 100 ml
- 3 erlenmeyers de 50 ml
- filtre papier

P

- butanol-1
- chlorure d'ammonium
- bromure d'ammonium
- glace
- acide sulfurique concentré 97 % ⚠
- chloro-1 butane
- bromo-1 butane
- solution aqueuse de soude à 5 % ⚠
- solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 %
- chlorure de calcium anhydre

L'emploi de solution concentrée d'acide sulfurique impose le port de gants et de lunettes.

Mode opératoire

Dans le bicol de 250 ml, introduire avec précaution 40 ml d'acide sulfurique concentré ⚠ sur 50 g de glace. Tout en agitant, ajouter 10,8 g de chlorure d'ammonium (0,2 mole) et 19,6 g de bromure d'ammonium (0,2 mole).

Effectuer le montage décrit p. 112 en utilisant le bicol de 250 ml. Le barboteur terminal contient une solution aqueuse de soude à 5 % ⚠ destinée à piéger les gaz acides (HCl ou HBr).

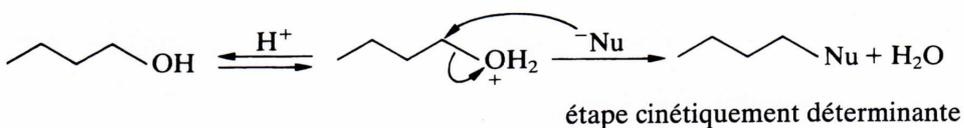
Introduire dans l'ampoule à brome 11 g de butanol-1 (0,15 mole). Ajouter l'alcool sur une période de 5 minutes puis porter à reflux pendant une heure trente minutes. Refroidir le milieu réactionnel et le transférer dans l'ampoule à décanter. Conserver la phase organique et la laver avec deux portions de 80 ml d'eau distillée puis avec 80 ml de la solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium (attention

au dégagement de CO_2). Sécher la phase organique sur chlorure de calcium anhydre dans un erlenmeyer bouché. Filtrer sur papier.

Le mélange réactionnel est analysé en chromatographie phase vapeur. Tracer tout d'abord les chromatogrammes du chloro-1 butane et du bromo-1 butane afin de déterminer leurs temps de rétention. Tracer ensuite le chromatogramme du mélange brut dans les mêmes conditions. Déterminer les proportions en chloro-1 butane et en bromo-1 butane en admettant que les aires des pics sont proportionnelles à la concentration des produits (c'est-à-dire que le coefficient de réponse du détecteur pour les deux produits est le même).

Discussion

1) Les réactions mises en jeu ici sont des substitutions nucléophiles. Les alcools primaires sont de bons substrats pour les $\text{S}_{\text{N}}2$. Néanmoins, l'ion hydroxyde étant un mauvais groupe partant, il est nécessaire de protoner l'alcool pour catalyser la réaction :



2) L'étape cinétiquement déterminante met en jeu le réactif nucléophile. Ainsi le produit qui se formera le plus rapidement sera celui issu du nucléophile le plus puissant. Dans les solvants protiques, l'ion Br^- , moins solvaté, est un meilleur nucléophile que l'ion Cl^- : ainsi le bromo-1 butane est le produit majoritaire pour une réaction cinétiquement contrôlée.

Bibliographie

G.K. Helmkamp, H.W. Johnson Jr, *Selected Experiments in Organic Chemistry*. 2^e éd., p. 59, W.H. Freeman and Company.

CPV : Colonne SE 30 2 mètres

Injecteur : 170 °C

Détecteur : 250 °C

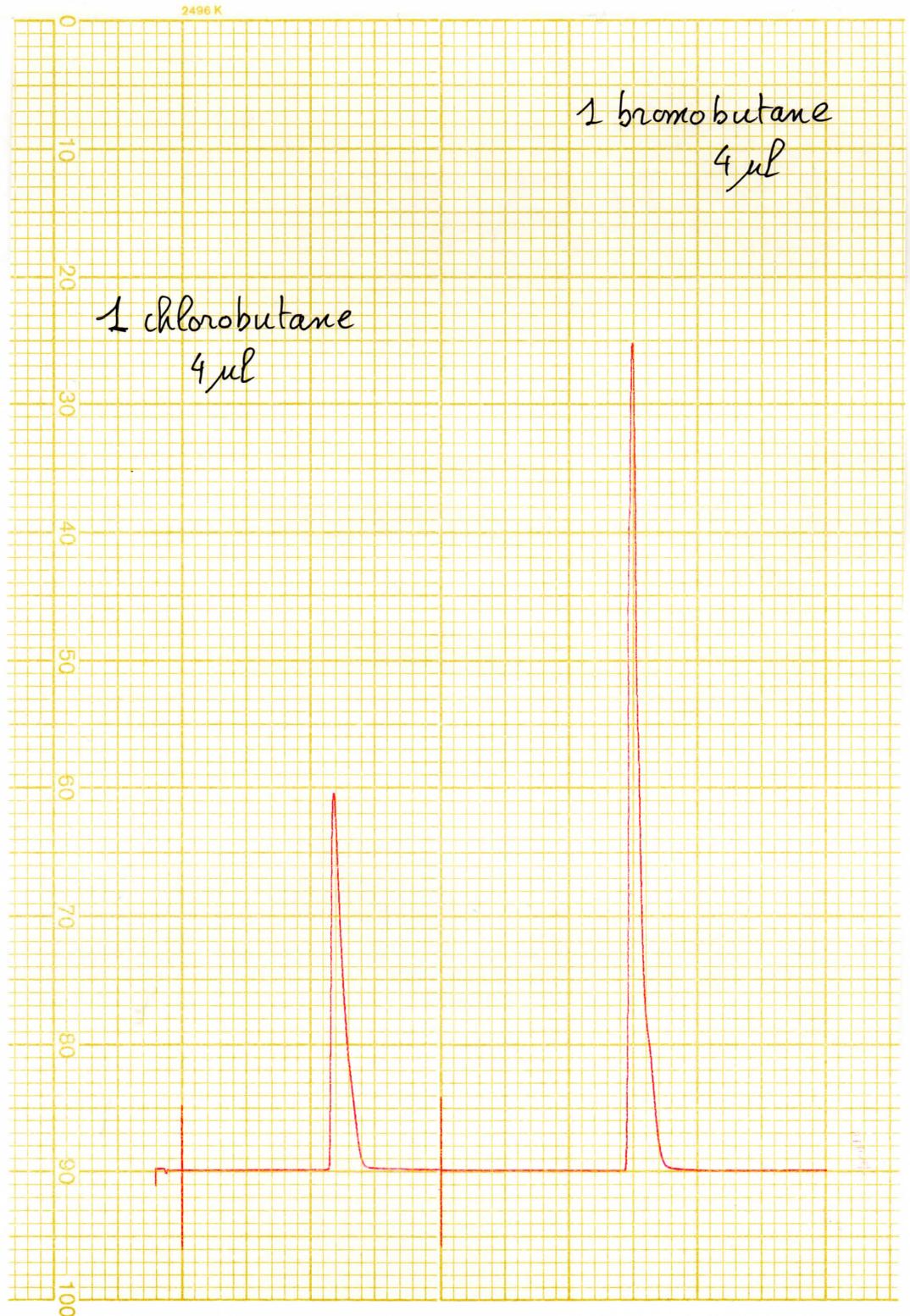
Four : 135 °C

Gaz Vecteur : N₂ 1,5 bar

Sensibilité : 1

Atténuation : 256

Traceur : calibre 2 mV
papier : 3 cm/min



mélange final
4 μ l

