

Partie A : Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane



Matières premières :

2-méthyl-2-butanol

15 mL

FW = 88.15 g/mol

d = 0.805 g/mL

bp = 102 °C (760 Torr)

→ 136.98 mmol

1 éq.

HCl concentré (37% wt)

40 mL

FW = 36.08 g/mol

d = 1.20 g/mL

→ 492.51 mmol

3.59 éq.

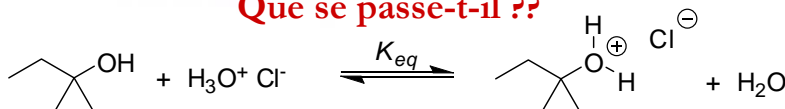
Il y a donc un large excès de H₃O⁺ Cl⁻.

Partie A : Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane

Protocole expérimental :

Les 2 produits sont agités 15 min à t.a. dans un erlen.

Que se passe-t-il ??



pKa's of Inorganic and Oxo-Acids

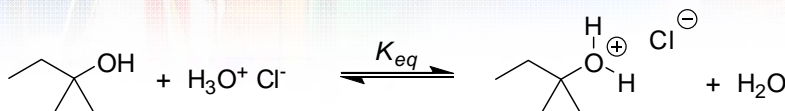
Chem 206

Substrate	pKa	H ₂ O (DMSO)	Substrate	pKa	H ₂ O(DMSO)	Substrate	pKa	H ₂ O (DMSO)	Substrate	pKa	H ₂ O (DMSO)
INORGANIC ACIDS			CARBOXYLIC ACIDS			ALCOHOLS			PROTONATED SPECIES		
H ₂ O	15.7	(32)	X-COOH			HOH	15.7	(31.2)	Ph-C(=O)OH		-12.4
H ₃ O ⁺	-1.7		X=CH ₃	4.76	(12.3)	MeOH	15.5	(27.9)	Ph-CH(OH) ₂		-7.8
H ₂ S	7.00		CH ₂ NO ₂	1.68		i-PrOH	16.5	(29.3)	Ph-CH(OH)CH ₃		-6.2
HBr	-9.00	(0.9)	CH ₂ F	2.66		t-BuOH	17.0	(29.4)	Ph-C(OH)(CH ₃) ₂		-6.5
HCl	-8.0	(1.8)	CH ₂ Cl	2.86		o-hexylCOH	24.0		Ph-C(OH)(Me) ₂		-3.8
HF	3.17	(15)	CH ₂ Br	2.86		CF ₃ CH ₂ OH	12.5	(23.5)	Ph-C(OH)(Me)CH ₃		-2.05
HOCl	7.5		CH ₂ I	3.12		(CF ₃) ₂ CHOH	9.3	(18.2)	Ph-C(OH)(Me)CH ₂ Me		-2.2
HClO ₂	-10		CHCl ₂	1.29		C ₆ H ₅ OH	9.95	(18.0)	Ph-C(OH)(Me)CH ₂ Me		-2.2
HCN	9.4	(12.9)	CCl ₃	0.65		m-O ₂ NC ₆ H ₄ OH	8.4		Ph-C(OH)(Me)CH ₂ Me		-2.2
HN ₃	4.72	(7.9)	CF ₃	-0.25		p-O ₂ NC ₆ H ₄ OH	7.1	(10.8)	Ph-C(OH)(Me)CH ₂ Me		-2.2
HSCN	4.00		H	3.77		p-OMeC ₆ H ₄ OH	10.2	(19.1)	Ph-C(OH)(Me)CH ₂ Me		-2.2
H ₂ SO ₃	1.9	7.21	HO	3.6	10.3	2-naphthol		(17.1)	Ph-C(OH)(Me)CH ₂ Me		-2.2
			C ₆ H ₅	4.2	(11.1)						
			o-O ₂ NC ₆ H ₄	2.17							
			m-O ₂ NC ₆ H ₄	2.45							
						OXIMES & HYDROXAMIC ACIDS					

3

Partie A : Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane

Que se passe-t-il ??



$$pK_a \text{ H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O} = -1.7$$

$$pK_a \text{ MeOH}/\text{MeOH}_2^+ = -2.2$$

$$K_{eq} = \frac{10^{-pK_a(\text{acide})}}{10^{-pK_a(\text{base})}} = \frac{10^{1.7}}{10^{2.2}} = 10^{-0.5} = 0.32$$

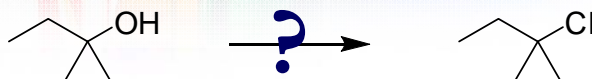
La réaction est-elle favorisée ?

Voilà une excellente raison d'utiliser un large excès d'acide chlorhydrique!

4

Partie A : Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane

Mécanisme de la réaction



Mécanisme de Substitution Nucléophile d'ordre 1 (S_N1)

- Implique la formation d'un carbocation tertiaire, donc relativement stable.

- Le carbocation est une espèce très réactive.

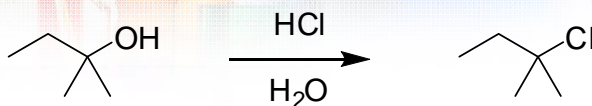
Constantes physiques du produit formé?

FW? d? mp? bp?...

5

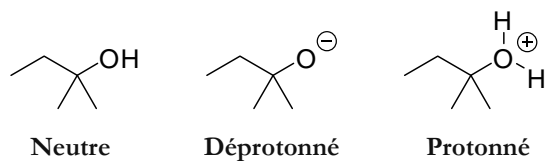
Partie A : Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane

Suivi de la réaction



1) Produit limitant ?

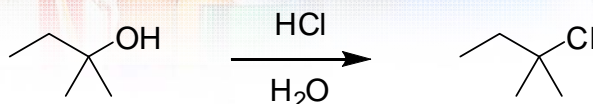
2) Sous quelle forme majoritaire se trouve-t-il dans le milieu réactionnel ?



6

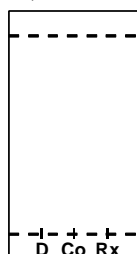
Partie A : Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane

Suivi de la réaction



3) Quelle est la nature du milieu réactionnel ?
→ H₂O (HCl conc.)

4) Mini work-up neutre



i) H₂O ii) Et₂O ou EtOAc iii) Spotter

D : CC(C)(C)C(O)C dilué dans Et₂O

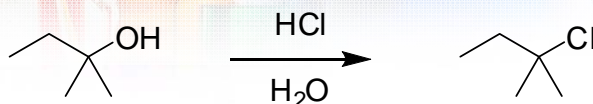
Co : Cospot produit de départ et milieu réactionnel

Rx : Milieu réactionnel après mini work-up

7

Partie A : Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane

Suivi de la réaction



5) Quels révélateurs employer pour voir CC(C)(C)C(O)C ?

Révélateurs chimiques : KMnO₄, Mo/Ce, PMA, Vaniline...?
UV ? I₂ ?

6) Dans les conditions de mini work-up choisies, que se passe-t-il avec le produit final ?

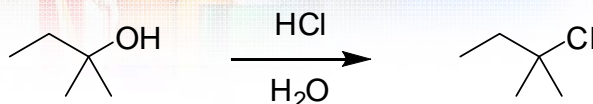
Produit organique neutre, extrait dans Et₂O.
Il sera donc présent sur la CCM !
Révélateurs (I₂) ?

7) De quoi aura l'air ma CCM ?

8

Partie A : Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane

Suivi de la réaction



Question :

Un étudiant qui n'écoute pas ce que JM raconte pendant les cours décide de suivre sa réaction avec un mini work-up basique :

i) Solution aq. sat. NaHCO_3 ii) CH_2Cl_2 iii) Spotter

Discuter de ce que ces changements provoqueront comme différences lors de son suivi de réaction.

Remarque: $\text{pH} = 8.3$ pour une solution saturée de NaHCO_3

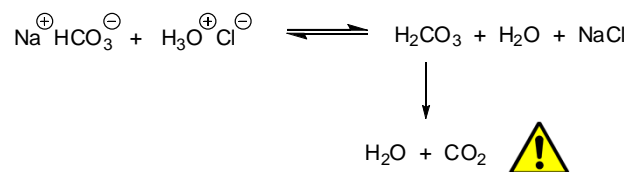
9

Partie A : Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane

La réaction est terminée : Work-up

- Ampoule à décanter
- Rincer l'erenmeyer avec H_2O (quelle idée!)
 - Pas de solvant ! Le produit final est insoluble dans l'eau!
- Décantation (phase d'en haut? phase d'en bas?)
- Retirer la phase aqueuse
- Laver la phase organique avec NaHCO_3 aq. 10% ($\text{pH} \approx 8-9$)

Quel est le rôle de ce lavage ?



10

Partie A : Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane

La réaction est terminée : *Work-up*

- Séchage avec CaCl_2 anhydre.... Pourquoi ? Pourquoi pas MgSO_4 ?
- Filtration
- Calcul du rendement en produit brut
- Spectres RMN ^1H et IR du produit final brut
- Analyse par chromatographie en phase gazeuse



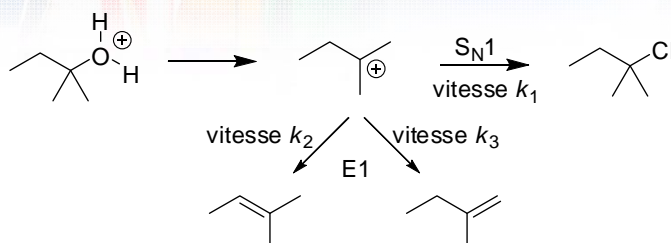
Le chromatogramme montre la présence de deux produits minoritaires...?

Quels sont-ils? D'où viennent-ils?

11

Partie A : Synthèse du 2-chloro-2-méthylbutane

Mécanisme : compétition $\text{S}_{\text{N}}1$ vs E1



Dans le cas présent, k_1 est beaucoup plus grand que k_2 et k_3 car Cl^- est plus *nucléophile* que *basique*.

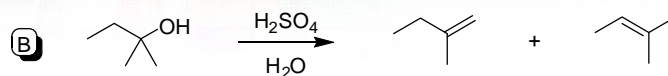
Les produits d'élimination seront-ils visibles sur CCM ?

Comment être sûr que les produits secondaires observés sur le CPV sont vraiment les produits d'élimination E1 ?

12

Partie B : Synthèse des 2-méthylbutènes

Synthèse du 2-méthyl-1-butène et 2-méthyl-2-butène



Matières premières :

2-méthyl-2-butanol

9 mL

FW = 88.15 g/mol

d = 0.805 g/mL

→ 82.19 mmol

1 éq.

H_2SO_4 6 M

14 mL

→ 84 mmol

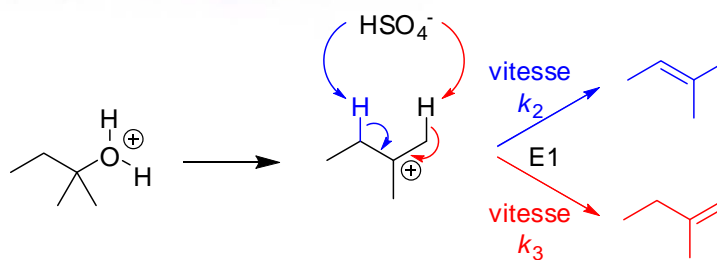
1.02 éq.

13

Partie B : Synthèse des 2-méthylbutènes

Que se passe-t-il ??

Mécanisme : compétition $\text{S}_{\text{N}}1$ vs E1



Dans le cas présent, HSO_4^- est une *espèce non-nucléophile* mais qui possède un caractère *basique*.

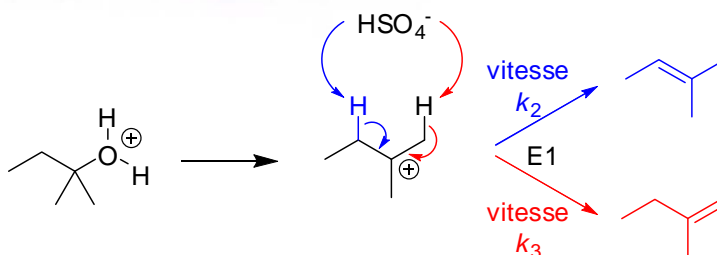
La réaction d'élimination d'ordre 1 (E1) est donc la seule réaction observée.

14

Partie B : Synthèse des 2-méthylbutènes

Que se passe-t-il ??

Mécanisme : compétition S_N1 vs E1

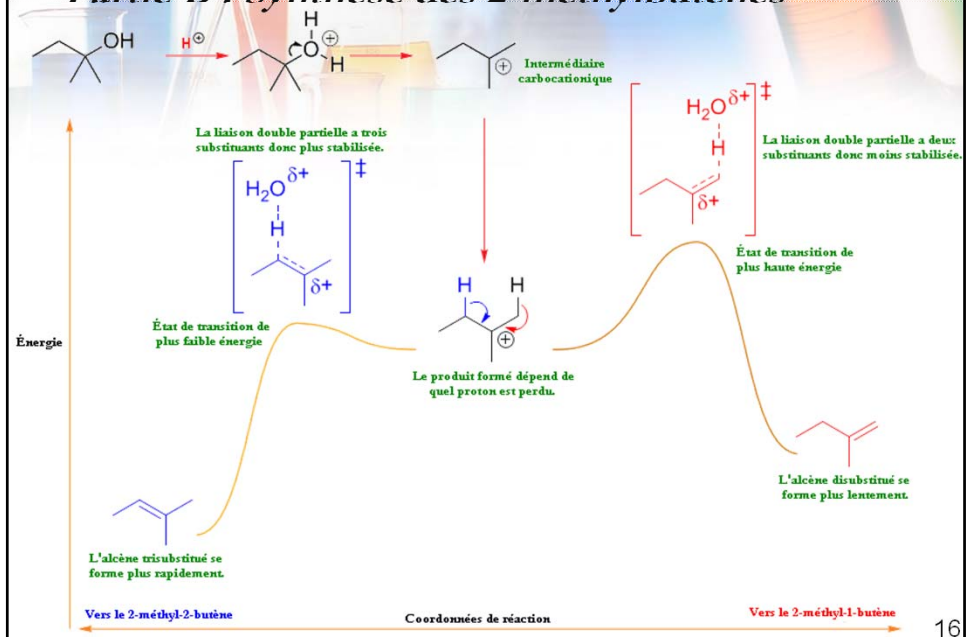


Comment prévoir le ratio des deux produits d'élimination ?

→ Notion de produit cinétique vs produit thermodynamique

15

Partie B : Synthèse des 2-méthylbutènes



Partie B : Synthèse des 2-méthylbutènes

Produit thermodynamique :

Le produit le plus *stable* est formé préférentiellement

Produit cinétique :

Le produit dont l'état de transition le plus bas est formé préférentiellement.
Il faut aussi tenir compte du facteur statistique.

Parfois, les deux paramètres vont dans le même sens, mais parfois ils travaillent en sens contraire.

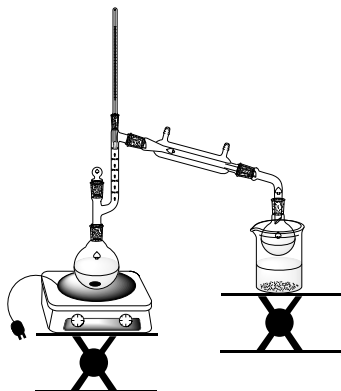
Comment le savoir...? Expérimentalement !

17

Partie B : Synthèse des 2-méthylbutènes

Protocole expérimental :

Dans un montage à distiller monopièce, les produits sont mélangés et les alcènes sont distillés (30-43 °C) hors du mélange réactionnel.



Pourquoi ? Pensez à une procédure classique d'extraction liquide-liquide...

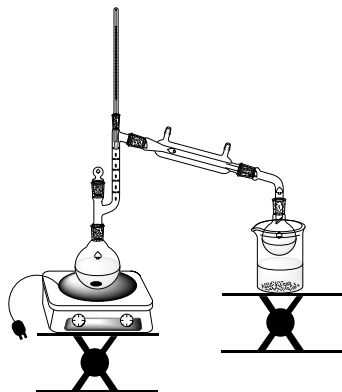
- Lavage de la ph. org. avec NaOH aq.
- Séchage avec Na_2SO_4 anhydre
- Rendement brut médiocre... pourquoi ?

18

Partie B : Synthèse des 2-méthylbutènes

Protocole expérimental :

Dans un montage à distiller monopièce, les produits sont mélangés et les alcènes sont distillés (30-43 °C) hors du mélange réactionnel.



Suivi de réaction ?

Calcul du rendement en produit brut? pur?

Analyse par CPV

Spectre IR et RMN ¹H du mélange