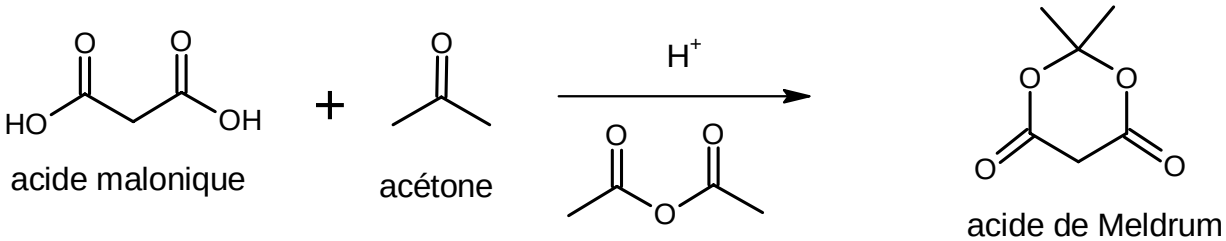
TP 1(6 MAI) ET 2 (13 MAI)

Synthèse de l'acide de Meldrum



acide malonique + acétone → anhydride acétique → acide de Meldrum

Attendus pendant le TP :

Phase 1 :

Proposer un montage tenant compte de la forte réactivité de l'anhydride acétique avec l'eau. Appeler l'examinateur pour valider le schéma et avant d'introduire réactifs et solvants.

Phase 3 :

Proposer un montage pour réaliser la recristallisation à deux solvants. Appeler l'examinateur avant la mise en route de la recristallisation.

Mode opératoire

Réalisées en séance 1 de deux heures (6 mai)

Phase 1

En maintenant la température à 20°C, grâce à un bain de glace, mélanger 9,0 g d'acide malonique avec 10,4 mL d'anhydride acétique. Sous agitation ajouter 9 gouttes d'acide sulfurique pur, puis ajouter goutte à goutte 7 mL de propanone (acétone) . Laisser réagir sous agitation (température toujours maintenue autour de 20°) pendant 40 minutes.

Phase 2

Refroidir pendant 25 minutes dans un bain glace : sel dans les proportions 2/3 : 1/3 . Placer un thermomètre dans ce mélange glace sel, et noter la température. Filtrer le solide obtenu sur Büchner. Laver à l'eau glacée.

Réalisées en séance 2 de deux heures (13 mai)

Phase 3

Utiliser la méthode de recristallisation à 2 solvants pour recristalliser le produit : dissoudre le produit à température ambiante dans une quantité minimale d'acétone, puis le faire précipiter par addition d'eau glacée (environ deux fois plus que d'acétone). Finir la recristallisation dans un bain glace / sel.

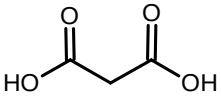
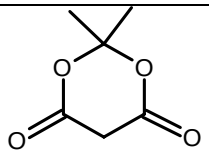
Phase 4

Identifier le produit grâce au banc Köffler. Réaliser une CCM pour vérifier la pureté du produit (plaque de silice, éluant : acétate d'éthyle, révélation à l'UV)

Compte rendu :

1.

Remplir le tableau suivant :

Composé	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Quantité introduite (réactif) ou maximale attendue (produit) (g ou mL)	Quantité de matière correspondante (mol)
			
			

2.

Reporter et analyser les résultats obtenus.

3.

Répondre aux questions suivantes :

a. Donner le bilan de la réaction entre l'anhydride acétique et l'eau. En donner le mécanisme.
b. Quel est le rôle de l'anhydride acétique dans cette synthèse ?
c. Montrer que l'un des atomes d'oxygène de chaque fonction acide carboxylique est légèrement nucléophile. Proposer un mécanisme pour la réaction de synthèse de l'acide de Meldrum, par analogie avec l'acétalisation en catalyse acide.
d. Quel est l'intérêt du mélange glace /sel utilisé pendant la phase 2 ?
e. Rappeler le principe d'une recristallisation ordinaire.
f. La méthode de recristallisation à deux solvants employée ici suppose l'utilisation d'un bon et d'un mauvais solvant. Identifier chacun d'eux dans la recristallisation de la phase 3, en justifiant. Pourquoi ne faut-il pas rajouter trop d'eau ? Pourquoi cette méthode est-elle particulièrement adaptée ici ?
g. L'acide malonique est relativement hygroscopique . Définir "hygroscopique".

Pour vérifier la pureté de l'acide malonique, on a procédé au dosage d'un échantillon de 0,1531 g d'acide malonique, que l'on a mis en solution dans 20 mL d'eau, par de la soude titrée à 0,100 $mol.L^{-1}$. On a procédé à un dosage pH-métrique qui a fourni la courbe reproduite page suivante.

h. Déduire de cette courbe le pourcentage d'acide malonique dans l'échantillon analysé, et les valeurs des pK_A de l'acide malonique.
i. Rappeler l'appareillage nécessaire au tracé d'une telle courbe. Quel indicateur coloré auriez-vous choisi pour procéder à un dosage colorimétrique ? (voir données ci-dessous)
j. Justifier par le calcul les valeurs lues des pH aux équivalences.
k. Proposer un protocole précis pour réaliser une solution tampon molaire, de pH = 6, à partir d'acide malonique et de soude solide.

Données pK_A de quelques indicateurs colorés :

	Bleu de bromophénol	pourpre de bromocrésol	phénolphtaléïne	jaune d'alizarine
pK_A	4,2	6	9,6	11

Données sur les réactifs, solvants et produits

Acide malonique (acide propanedioïque)

Masse molaire : 104,06 g.mol^{-1} d = 1,67

Température de fusion : 135°C

Hygiène et sécurité :

H319

P305 + P351 + P338

Acétone (propanone) :

Masse molaire : 58,08 g.mol^{-1} d = 0,79

Température d'ébullition : 56°C

Hygiène et sécurité :

H225 , H319 , H336

P210 ; P280 ; P304+P340+P312 ; P305+P351+P338 ; P337+P313 ; P403+P235

Anhydride acétique (anhydride éthanoïque)

Masse molaire : 102 ,09 g.mol^{-1} d = 1,08

Température d'ébullition : 139 °C

Hygiène et sécurité :

H226 , H302 , H314 , H330

P210 ; P260 ;P280 ; P304+P340+P310 ; P305+P351+P338 ; P370+P378

Acide de Meldrum (2,2-Dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione)

Masse molaire : 144,1 g.mol^{-1}

Température de fusion : 94-95°C (décomposition)

Hygiène et sécurité :

H315 , H319 , H335

P261 ; P280 ; P271

Acide sulfurique (H_2SO_4)

Hygiène et sécurité :

H314

P260 ; P264 ; P280 ; P304+P330+P331 ; P303+P361+P353 ;

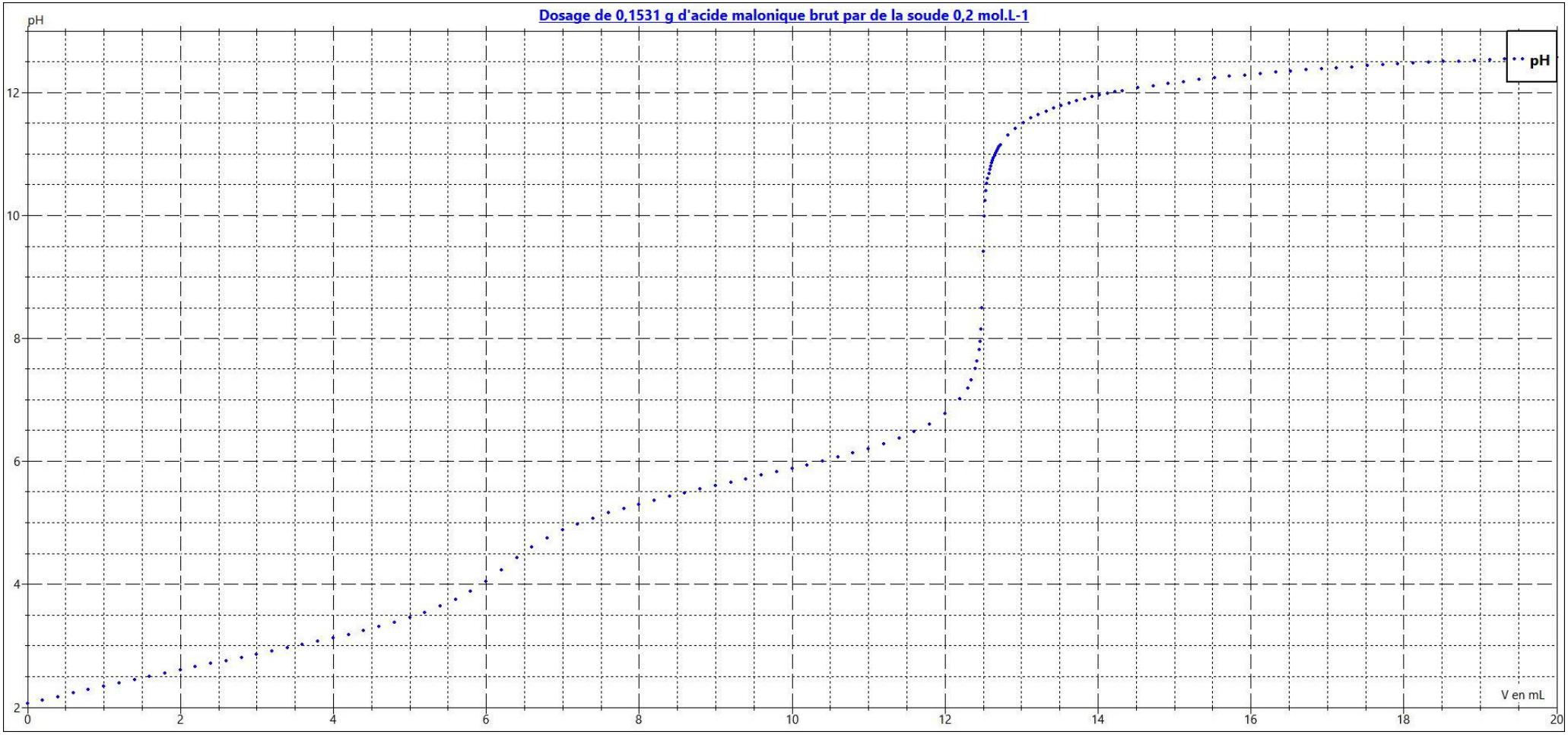
P304+P340 ; P305+P351+P338 ; P310 ; P363

Acétate d'éthyle (éthanoate d'éthyle)

Hygiène et sécurité :

H225 , H319 , H336

P210 ; P240 ; P305+P351+P338


Dosage de 0,1531 g d'acide malonique brut par de la soude 0,2 mol.L-1
pH
pH
V en mL
12
10
8
6
4
2
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20