

13  
20

Nom et Prénom du binôme :  
LONGUET Jeremy  
LE TESTU Nanon  
Section et groupe :

Nom de l'enseignant : N. Drouillard

Date où le TP a été effectué : 23/02/06

PCE groupe E

SUBSTITUTION NUCLEOPHILE :  
Préparation du chloro-tert-butane

Objectif de la manipulation : (en quelques lignes)

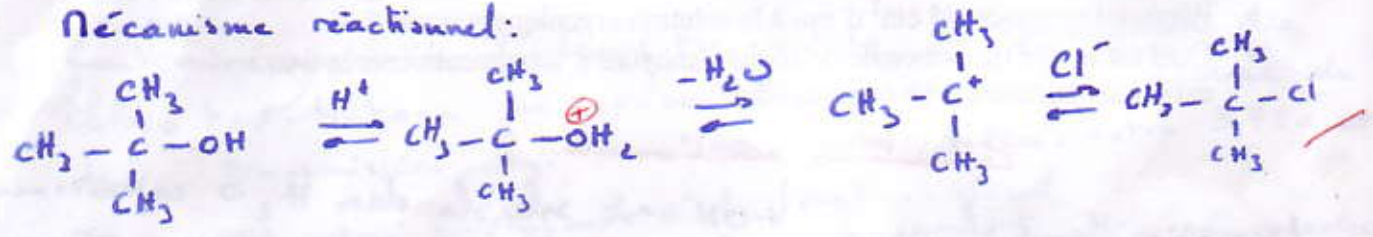
Le but est de synthétiser du chlorure de butyle tertiaire à partir du tert-butanol et de l'acide chlorhydrique. On fait ainsi appel au mécanisme de substitution nucléophile d'ordre 1.

L'équation chimique mise en jeu, suivie par le mécanisme réactionnel:

Equation de la réaction:



Mécanisme réactionnel:



Quel produit secondaire peut-il éventuellement se former et par quel mécanisme ?

Il peut éventuellement se former du 2-méthylprop-1-ène, par un mécanisme d'élimination E1.



Donner le détail du mécanisme.

Bilan de matière

Masse Molaire (réactifs et produits) .  $M((CH_3)_3C-OH) = 74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  /  $M(HCl) = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $M((CH_3)_3C-Cl) = 92,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  /  $M(H_2O) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Quantité de matière utilisée (réactifs, en masse et/ou volume)

$V((CH_3)_3C-OH) = 25 \text{ mL}$

Densité (si liquide)

$V(HCl) = 100 \text{ mL}$

$d((CH_3)_3C-OH) = 0,78$

$d(HCl) = 1,19$

Il fallait calculer les nbres de moles :  $n_{\text{HCl}} = 1,2 \text{ mol}$ ,  
 $n_{(+\text{OH})} = 0,27 \text{ mol} \Rightarrow \text{réactif limitant} = \text{alcool}$ .

Nombre de moles  
(noter quel est le réactif limitant)

le réactif limitant est HCl puisqu'il est ajouté.

Quantité de matière attendue  
(produits, en masse et/ou volume)

théoriquement,  $n_f(+\text{Cl}) = n_i(+\text{OH})$   
$$n_i(+\text{OH}) = \frac{d \times V}{M} = \frac{0,73 \times 25}{74} = 0,27 \text{ mol.}$$

**Mode opératoire** : A rédiger en faisant clairement apparaître les trois points suivants :

1) Synthèse du produit (indiquer brièvement le solvant, la température de la réaction, les conditions réactionnelles)

2) Comment est-il isolé ?

3) Sa purification

Dans le mode opératoire doit apparaître la réponse aux questions suivantes :

- Interpréter la formation progressive de deux phases non miscibles au cours de la réaction.
- Quel est le rôle du carbonate de sodium en solution aqueuse ? Ecrire la réaction correspondante.
- Pourquoi ajoute-t-on  $25 \text{ cm}^3$  d'eau à la solution organique restante ?
- Quel est le rôle du carbonate de sodium anhydre ? Comment observe-t-on expérimentalement cette constatation ?

Conditions réactionnelles ?

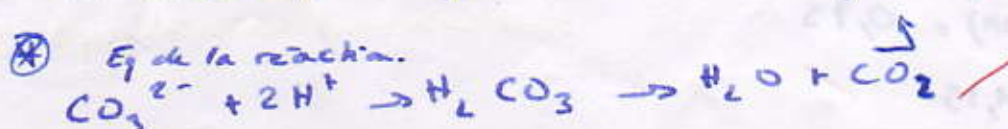
• formation de 2 phases -  $+ \text{OH}$  est soluble dans  $\text{H}_2\text{O}$  contrairement à  $+ \text{Cl}$   $\rightarrow$  le mélange devient biphasique au fur et à mesure que  $+ \text{Cl}$  se forme. La phase organique contenant  $(+\text{Cl})$  (et un peu de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) est moins dense que l'eau (phase aqueuse)  $\rightarrow$  la phase organique est au-dessus.

• le rôle du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est de "laver" la phase organique en éliminant les traces de  $\text{H}_3\text{O}^+$  contenues dans cette phase.  $\rightarrow$  neutraliser

• L'ajout d'eau à la solution organique restante a pour but d'éliminer le reste de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

• L' $\text{H}_2\text{O}$  est ensuite éliminée par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhydre qui dessèche la solution.

On constate ceci par le fait qu'en en ajoutant à la solution, une fois hydratée, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reste collé au fond de l'erlenmeyer ; et une fois la solution totalement déshydratée, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhydre reste en suspens.



Manque détails sur la purification.

## Résultats obtenus :

1) Masse de produit final obtenu, rendement, aspect du produit (huileux, solide... + couleur éventuelle)

masse du produit final obtenu: 14,77 g. ✓  
rendement:  $r = \frac{m_f}{m_{th}} = \frac{14,77}{0,22 \times 92,5} \times 100 = 59\%$  ✓

aspect du produit: liquide huileux transparent. ✓

2) Caractérisation :

a) de structure : à partir du spectre IR du chlorure de ter-butyle que l'on comparera à celui de l'alcool ter-butyle.

Contrairement à l'alcool ter-butyle, le spectre IR du chloro ter-butane ne présente pas de bande absorbée du %age de transmission aux nombres d'onde situés entre 3750 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la fonction alcool → bonne élimination du produit. ✓  
à partir du spectre RMN  $^1\text{H}$  :

Jamais vu en cours. ✓

b) de pureté : Proposer une méthode pour vérifier la pureté du produit que vous avez obtenu.

- Température d'ébullition du produit distillé
- Chromatographie sur couche mince
- Chromatographie en phase gazeuse. ✓

**Conclusion** (critique des résultats obtenus)

Rendement pas très bon.

Bonne élimination de l'alcool. ✓

SVP - appliquez vous pour l'écriture.

16/20

Nom : LONGUET

LE TESTU

Nom de l'enseignant :

Prénom : Jeremy

Nanon

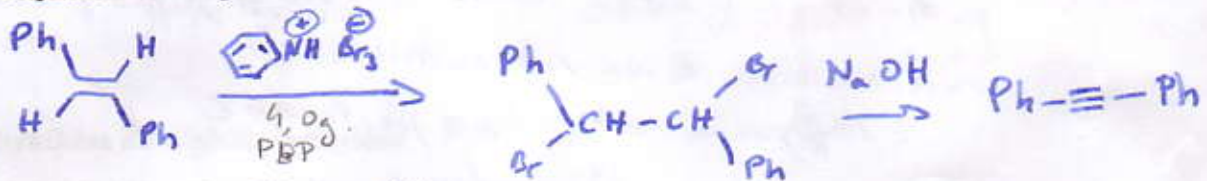
Date où le TP a été effectué : 02/03/06

### PREPARATION DU DIPHENYLACETYLENE

I - Objectif de la manipulation (en quelques lignes)

Synthèse du diphenylacetyléne en 2 étapes : en passant par le méso-dibromostilbène

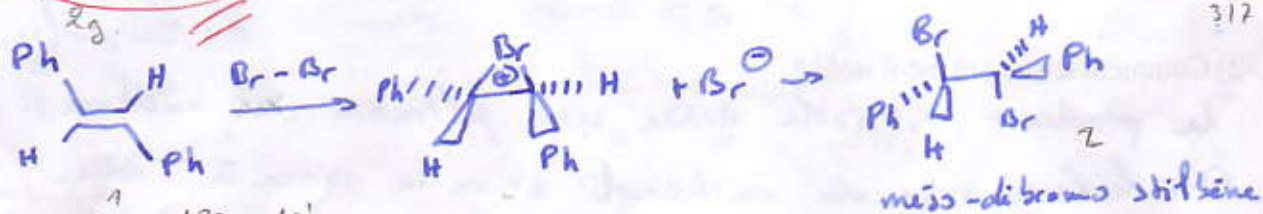
II - Equation bilan générale



A - Synthèse du méso-dibromostilbène

I - Equation bilan

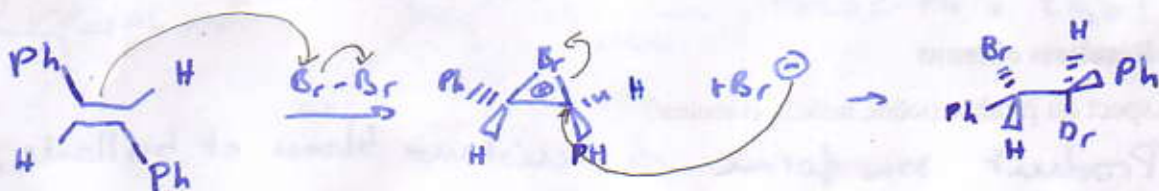
Pentabromure de bromure de pyridinium = PBP en excès.  $\rho = 317 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $n = \frac{4,0}{317} = 1,3 \text{ mol}$



$\rho_1 = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $n_1 = \frac{2,0}{180} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$\rho_2 = 338 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $m_{\text{H}} = 338 \times 1,1 \cdot 10^{-2} = 3,7 \text{ g}$

II - Mécanisme de la réaction



De quel type de réaction s'agit-il ? Indiquer la stéréochimie de cette réaction.

Il s'agit d'une réaction de double addition.  
Réaction anti.

Pourquoi le dibromostilbène est-il méso ?

Au départ la molécule est trans, mais le brome entraîne une configuration

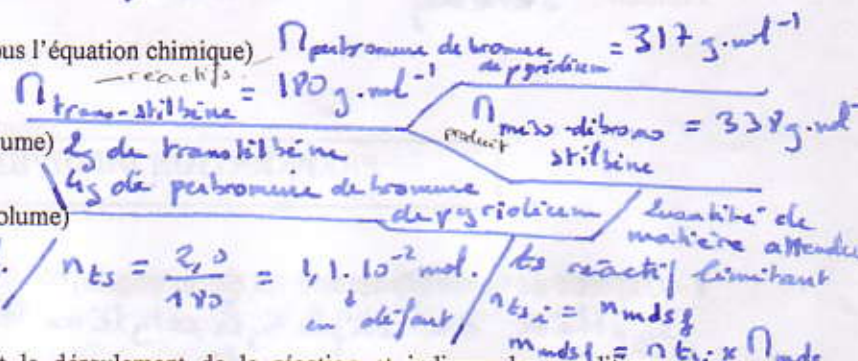
**III - Bilan de matière** (à faire directement sous l'équation chimique)

Masse molaire (réactifs et produits attendus)

Quantité de matière utilisée (en masse ou volume)

Nombre de moles

Quantité de matière attendue (en masse ou volume)



$n_{PBP} = \frac{m}{M} = \frac{4,0}{317} = 1,3 \text{ mol.}$   
 en excès

$n_{ts} = \frac{2,0}{180} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$   
 en défaut

**IV - Mode opératoire**

1) Synthèse du produit (décrire brièvement le déroulement de la réaction et indiquer les conditions réactionnelles (solvant, température de la réaction....))

On verse 2g de transstilbene dans le ml d'acide acétique glacial en chauffant au bain marie on ajoute ensuite 4g de pentabromure de pyridine que l'on mélange en agitant; on obtient après chauffage par filtration des cristaux blancs de meso dibromostilbene.  
 le chauffage au bain marie ne dépasse pas 60°C

2) Comment le produit est-il isolé ?

Le produit est isolé grâce une filtration sur buchner.  
 On le lave avec du méthanol et on le rince à l'eau.

**V - Résultats obtenus**

1) Aspect du produit (solide, huile.... et couleur)

Produit sous forme de cristaux blancs et brillants, inodores.

2) Masse

masse de meso-dibromo stilbene obtenue: 3,4g.  
 (mds) (balance peu précise)

3) Rendement (détailler le calcul)

On a transstilbene en défaut. D'après l'équation de la réaction on a autant de moles de produit formé que moles initial de transstilbene

$m_{mds} = 3,4g.$

$r = \frac{(m_{mds} / M_{mds}) \times 100}{n_{ts}} = \frac{(3,4 / 338)}{1,1 \cdot 10^{-2}} \times 100 = 91\%$

au méso.

#### 4) Caractérisation

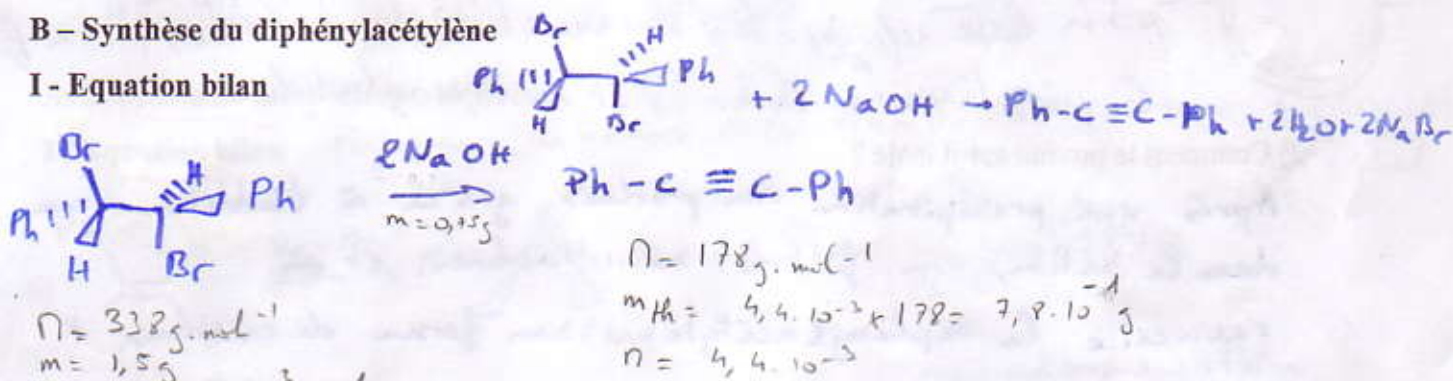
Point de fusion . théorique : 240°C  
 . expérimental : 232°C

#### VI - Conclusion

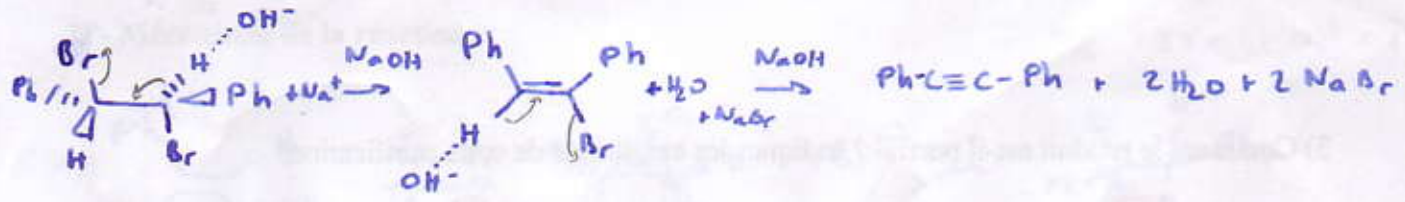
Il est plus que probable que nous ayons formé le dibromo-stilbène, les point de fusion expérimental étant légèrement (moins de 5%), plus bas que le point de fusion théorique peut avoir lieu à cause qu'il reste quelques légères impuretés dans le produit. → problème de calibration sur borne KOFLER

#### B - Synthèse du diphénylacétylène

##### I - Equation bilan



##### II - Mécanisme de la réaction



De quel type de réaction s'agit-il ?

Il s'agit ici d'un enchaînement de 2 éliminations (E<sub>2</sub>):  
 les protons H<sup>+</sup> de la molécule sont captés par les ions OH<sup>-</sup>  
 mais en solution par la double et les atomes de brome se  
 dissocient de la molécule et forme une liaison avec Na.

### III - Bilan de matière (à faire directement sous l'équation chimique)

Masse molaire (réactifs et produits attendus) /

Quantité de matière utilisée (en masse ou volume) /

Nombre de moles /

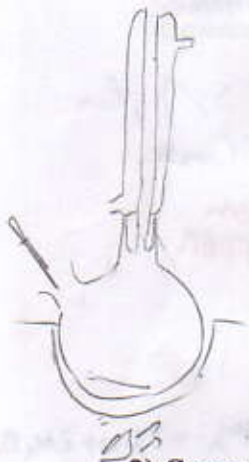
Quantité de matière attendue (en masse ou volume) /

### IV - Mode opératoire

1) Synthèse du produit (décrire brièvement le déroulement de la réaction et indiquer les conditions réactionnelles (solvant, température de la réaction...))

Dans un ballon bicol, on introduit 0,7g de pastilles de soude que l'on fait chauffer dans du triéthylène glycol. Une fois solubilisé, le dibromostilbène peut être mis dans la solution. Attention à ne pas trop augmenter la température ( $< 165^{\circ}\text{C}$ )

Après des 23 sjs de NaBr, on poursuit le chauffage 5 minutes puis on laisse refroidir à température ambiante, on ajoute de l'eau, puis on filtre le précipité 4/10 sur Buchner : c'est du Diphenylacétylène.



2) Comment le produit est-il isolé ?

Après une précipitation du produit grâce à l'addition d'eau dans le ballon, on filtre sur Büchner et on recueille le diphenylacétylène sous forme de cristaux.

3) Comment le produit est-il purifié ? Indiquer les conditions de cette purification.

Le produit est purifié en réalisant l'épuration A après avoir étendu les restes de cristaux dans une solution alcool-eau (1-1).

### V - Résultats obtenus

1) Aspect du produit (solide, huile.... et couleur)

Gros cristaux orange brillants inodores / la couleur peut se traduire le fait que le mélange est un peu marbré en Teq. et se trouve dans un blanc à terre.

2) Masse

$m_{\text{diphénylacétylène}} \text{ obtenue} = 0,6 \text{ g.}$

3) Rendement (détailler le calcul)

D'après l'éq de la réaction  $n_{\text{m.d.s.i}} = n_{\text{diphénylacétylène}}$

$$r = \frac{n_{\text{d.f.}} \times 100}{n_{\text{m.d.s.i}}} = \frac{(0,6 / 178)}{4,4 \cdot 10^{-3}} \times 100 = 77\%$$

4) Caractérisation

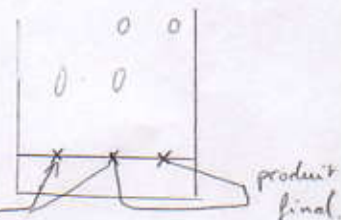
a) Point de fusion après purification (comparaison avec le point de fusion théorique. Conclusion ?)

Point de fusion du brut :  $62^\circ\text{C.}$  }  $\rightarrow$  Le produit formé est le bon  
 valeur théorique :  $60^\circ\text{C} - 62^\circ\text{C}$  } la pureté qui subsiste  
 ou une  $T^\circ$  de fusion  $> 62^\circ\text{C.}$

b) Chromatographie sur couche mince (Indiquer les conditions d'éluion, les conditions de révélation et le  $R_f$  de chaque produit).

- Dilution du produit dans du toluène
- éluant : heptane / toluène : 90/10
- Révélation par U.V.

$\chi_{\text{support brut}} = \frac{3,9}{7,5} = 0,51$      $\chi_{\text{diphénylacétylène}} = \frac{8}{7,5} = 0,84$



Conclusion : (le produit est-il pur ? pourquoi ?)

Le produit obtenu est pur car une seule tâche apparaît  
 Il n'y a pas de trace des réactifs initiaux oui

c) I.R.

VII - Conclusion générale

Le fait que l'on obtienne deux tâches différentes nous caractérise bien deux espèces chimiques différentes. L'isole (transstilbene) est plus dense que l'isotac (~~transstilbene~~) ~~transstilbene~~ perylacétylène qui est moins dense, plus haut sur la couche le silicium. Nous n'avons bien caractérisé si les deux solides p. nous étions demandés

Nom et Prénom du binôme :  
Longuet Jeremy  
Le Testu Nathan

Nom de l'enseignant :

Section et groupe :

Date où le TP a été effectué : 9/03/06.

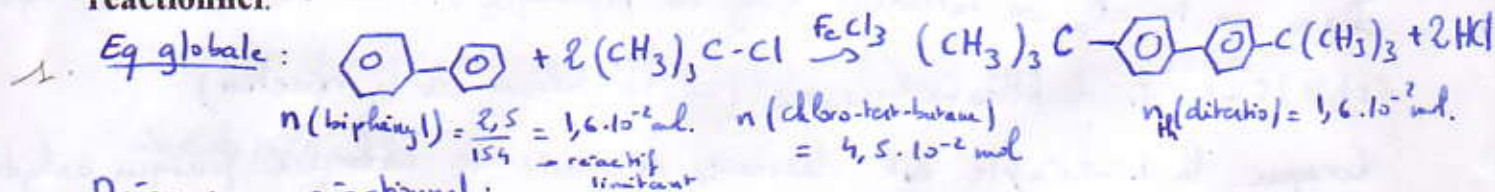
PCE groupe E

**Exemple d'Alkylation de Friedel et Crafts :  
Préparation du 4,4'-di tert-butyl- biphenyle.**

**Objectif de la manipulation :** (en quelques lignes)

On effectue la réaction entre le chloro-tert-butane et le biphenyle pour donner du 4,4'-di-tert-butyl-biphenyle.

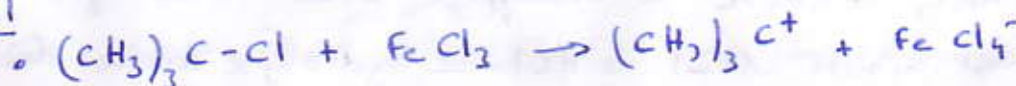
L'(ou les) équation(s) chimique(s) mise(s) en jeu, suivie(s) par le mécanisme réactionnel:



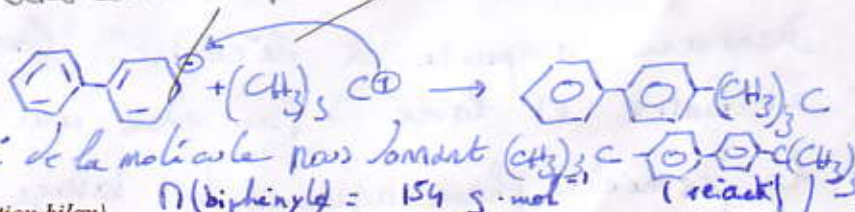
Mécanisme réactionnel :



étape 1



Le mouvement des e<sup>-</sup> se fait toujours du site donneur en e<sup>-</sup> vers le site accepteur d'e<sup>-</sup> et donc se finit :



**Bilan de matière** (à faire sous l'équation bilan)

Masse Molaire (réactifs et produits)

Quantité de matière utilisée (réactifs, en masse et/ou volume)

Densité (si liquide)

Nombre de moles

(noter quel est le réactif limitant)

$n(\text{chloro-tert-butane}) = 32,5 \cdot \text{mol}^{-1}$  (réactif)

$m(\text{biph}) = 2,5\text{g}$       $V[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}] = 5\text{ml}$

$d(\text{chloro-tert-butane}) = \frac{4,5 \cdot 10^{-2} \times 92,5}{5} = 0,83$       $d = \frac{m \times n}{V}$

2. Quantité de matière attendue (produits, en masse et/ou volume)

$$m_{\text{H}_2} (\text{dibutyl}) = n_i (\text{biphényl}) \times n (\text{dibuto})$$

$$= 1,6 \cdot 10^{-2} \times 266 = 4,3 \text{ g.}$$

**Mode opératoire :** A rédiger en faisant clairement apparaître les trois points suivants :

- 1) Synthèse du produit (indiquer brièvement le solvant, la température de la réaction, les conditions réactionnelles)
- 2) Comment est-il isolé ?
- 3) Sa purification

Dans le mode opératoire doit apparaître la réponse aux questions suivantes :

- Pourquoi le solvant de la réaction doit être sec ?
- Pourquoi faut-il effectuer une hydrolyse acide du milieu réactionnel ? Quelle est la réaction mise en jeu.
- Pourquoi la première phase aqueuse de lavage est-elle colorée ?

" Ne pas mettre de "on" dans le compte rendu = tout au passif.

Dans un triquet, on introduit 4,5g de biphényle, 5ml de chloro-tert-butane

et 15ml de dichlorométhane sec ( $\rightarrow$  le solvant de la réaction)

Lorsque le biphényle est dissout, on ajoute le chlorure ferrique anhydre. Le solvant doit être sec afin de ne pas hydrater le chlorure ferrique.

(le matériel aussi doit être sec). La solution est noire-violette.

A environ 40°C, on arrête le chauffage et on laisse refroidir le mélange, auquel est ajouté 10ml de HCl  $\rightarrow$  hydrolyse acide du milieu

réactionnel qui permet d'éliminer le catalyseur de la réaction  $\text{FeCl}_3$  selon la réaction:

$$\text{FeCl}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{FeCl}_3 + \text{HCl}$$

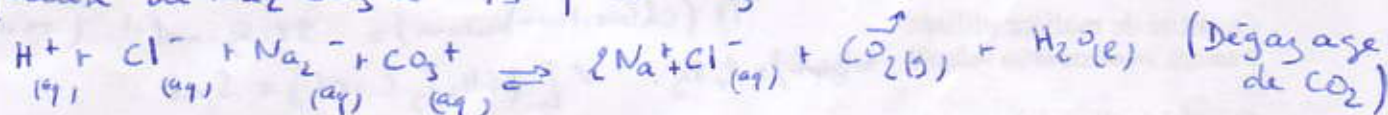
$$\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cl}^-$$

Dans une ampoule à décanter, la phase organique (inférieure)

est isolée et lavée 3 fois avec une solution aqueuse de HCl à 10%.

La première phase aqueuse de lavage est colorée car elle contient

encore des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Dernier lavage avec 20ml d'une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 5% pour éliminer HCl restant:



Séchage de la solution avec  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  et filtrage avec papier filtre ds un ballon de 100 ml.

Avec l'évaporateur rotatif, le dichlorométhane s'évapore. Un solide jaunâtre reste collé aux parois.

## Résultats obtenus :

1) Masse de produit final obtenu, rendement, aspect du produit (huileux, solide... + couleur éventuelle)

1)  $m_{\text{produit brut}} = 2,2 \text{ g}$  cristaux jaunâtres, brillants  
Après recristallisation  $m_{\text{produit net}} = 0,22 \text{ g}$  cristaux blancs, brillants.  
rendement :  $r = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{th}}} \times 100 = \frac{0,22}{4,3} \times 100 = 5,1\% ?$

2) Caractérisation :

a) de pureté : point de Fusion :

$PF_{\text{af}} = 124^\circ\text{C}$

$PF_{\text{th}} = 129^\circ\text{C}$

b) de structure : à partir du spectre RMN  $^1\text{H}$  :

Sont observés à  $7,5 \text{ ppm}$  une augmentation du nombre de protons caractéristique du groupement phenol, et à  $1,3 \text{ ppm}$  une ~~augmentation~~ l'apparition du signal caractéristique du groupement  $\text{CH}_3$ .

**Conclusion** (critique des résultats obtenus)

nous obtenons un très mauvais rendement mais le point de fusion caractéristique <sup>obtenu</sup> est semblable à celui du produit de référence. Cependant, ceci nous amène à dire que le solide est très pur. Le color blancâtre des cristaux est elle aussi ~~non~~ <sup>non</sup> nous amène à penser que le produit est très pur.

Suite Note Opératoire

Enfin, on effectue une recristallisation avec pour solvant, 7 ml d'éthanol à 95% par gramme de produit obtenu, puis filtrage sur Büchner avec toujours de l'éthanol comme solvant.

Nom et Prénom du binôme :

LONGUET Jeremy  
LE TESTU Nathan

Section et groupe :

PCE groupe E

Nom de l'enseignant :

12/70

Date où le TP a été effectué :

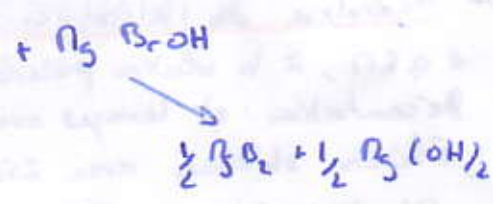
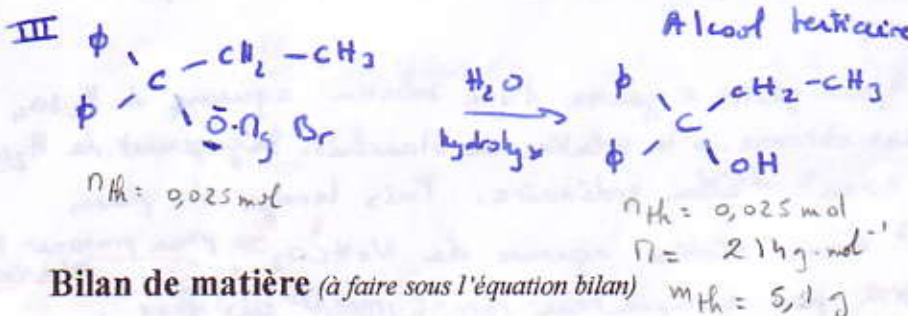
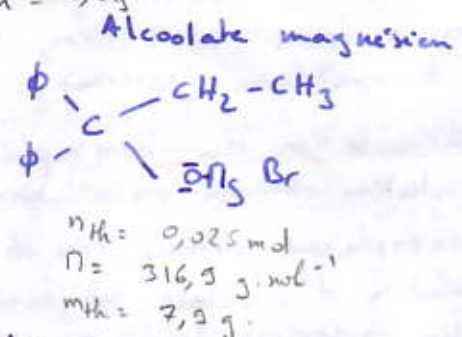
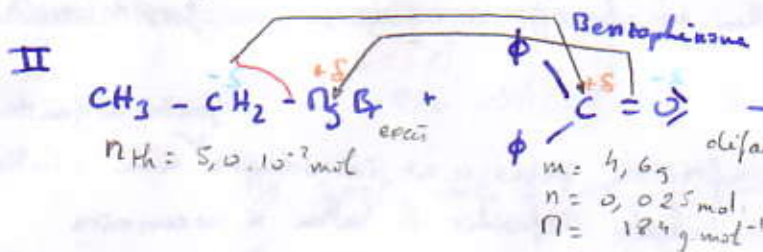
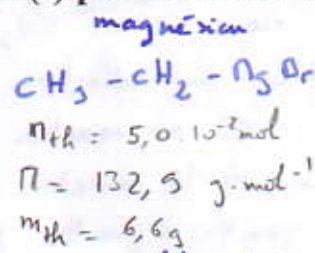
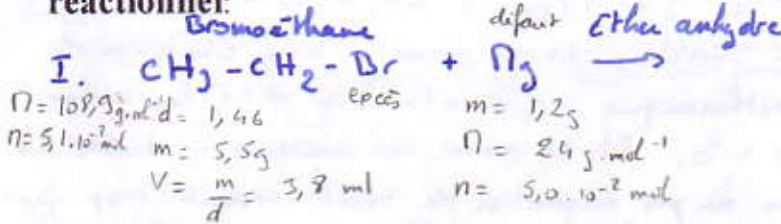
16/03/06

**Exemple de synthèse magnésienne :**  
**Préparation du 1,1-diphényl-propan-1-ol.**

**Objectif de la manipulation :** (en quelques lignes)

Le but est de produire un alcool tertiaire (Le 1,1-diphényl-propan-1-ol) à partir d'un composé organomagnésien.

L'(ou les) équation(s) chimique(s) mise(s) en jeu, suivie(s) par le mécanisme réactionnel:



**Bilan de matière** (à faire sous l'équation bilan)

Masse Molaire (réactifs et produits) /

Quantité de matière utilisée (réactifs, en masse et/ou volume) /

Densité (si liquide) /

Nombre de moles (noter quel est le réactif limitant) /

Quantité de matière attendue (produits, en masse et/ou volume) /

**Mode opératoire :** A rédiger en faisant clairement apparaître les trois points suivants :

- 1) Synthèse du produit (indiquer brièvement le solvant, la température de la réaction, les conditions réactionnelles)
- 2) Comment est-il isolé ?
- 3) Sa purification

Dans le mode opératoire doit apparaître la réponse aux questions suivantes :

- Quelles précautions particulières faut-il prendre pour cette synthèse ? ✓
- Pourquoi faut-il ajouter de l'acide sulfurique dilué dans le mélange réactionnel lors de l'hydrolyse de l'alcoolate ? Ecrire les équations des réactions qui se produisent.
- Lors de l'hydrolyse de l'alcoolate les phases étherées sont lavées par une solution de bicarbonate de sodium. Pourquoi ?

### I Préparation du magnésium.

A partir du bromoéthane<sup>rn</sup> et de magnésium, dans de l'éther anhydre (solvant), il y a production de magnésium. Le solvant doit être anhydre sinon, le produit réagit avec l'eau:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-H} + \text{H}_2\text{Br(OH)}$   
Lors de la réaction, la solution se trouble, et on observe une ébullition du solvant (Téb = 35° et réaction exothermique, d'où ébullition de l'éther anhydre).  
→ température de la réaction: ± 40°C. Il est aussi nécessaire d'introduire le bromoéthane goutte à goutte pour ne pas engendrer de bouillonnement trop fort.  
Pour parfaire la réaction, le ballon est chauffé à reflux, une fois l'introduction du bromoéthane terminée. BT!

### II Condensation du benzophénone.

La solution obtenue précédemment est refroidie, puis y est introduite <sup>goutte à goutte.</sup> une solution de benzophénone dissous dans de l'éther anhydre. Refroidir le ballon si nécessaire.  
La solution d'alcoolate magnésium obtenue passe du noir au violet foncé, puis s'éclaircit et enfin redevient blanc et noir.

### III Hydrolyse de l'alcoolate.

Ajour goutte à goutte d'une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 N, à la solution précédemment obtenue → la solution se blanchit. Dégageant de  $\text{H}_2(\text{g})$ .  
Décantation et lavage avec 20 cm<sup>3</sup> d'éther ordinaire. Puis lavage de phases étherées obtenues avec 25 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  <sup>pour protoner la solution.</sup>

**Résultats obtenus:** Purification par évaporateur rotatif immédiatement cristallisé avez vous

1) Masse de produit final obtenu, rendement, aspect du produit (huileux, solide... + couleur éventuelle)

Produit final obtenu sous forme de petits cristaux blancs.

M<sub>obtenue</sub>: 10,4 g

$$r = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{th}}} \times 100 = \frac{10,4}{5,1} \times 100 = 204\% \rightarrow \text{Problème! le solide obtenu}$$

2) Caractérisation:

a) de pureté: point de Fusion :

PF<sub>th</sub> = 95°C / 96°C.

Remarque: n'est pas tout pur!  
du  $\text{H}_2$  n'a pas été dissout d'après observation.

b) de structure : à partir du spectre RMN  $^1\text{H}$  :

→ tableau

On observe aux alentours de 7,1 ppm la trace de groupements  $\text{ArH}$ ; la présence aux alentours de 2,34 la marque spécifique d'un groupement  $\text{CH}_3$  et la marque du groupement  $\text{CH}_2$  autour de 1,0-0,8. La marque vers 2,2 ppm correspondant au groupement  $\text{OH}$

Rq : Quelle méthode spectroscopique aurait pu nous permettre rapidement de voir si la réaction a eu lieu ?

Le spectre IR nous aurait permis de voir si la réaction a eu lieu - → pic

**Conclusion** (critique des résultats obtenus)

on obtient un rendement excédentaire : l'éther ne s'est peut être pas totalement évaporé au moment de la pesée, ceci peut aussi être due à la présence de  $\text{H}_2\text{O}$  au milieu de notre 1,1 diphénylpropan-1-ol

sèche la solution?

14/20

Nom et Prénom du binôme :

LONGUET Jeremie  
LE TESTU Nathan

Section et groupe :

PCE groupe E

Nom de l'enseignant :

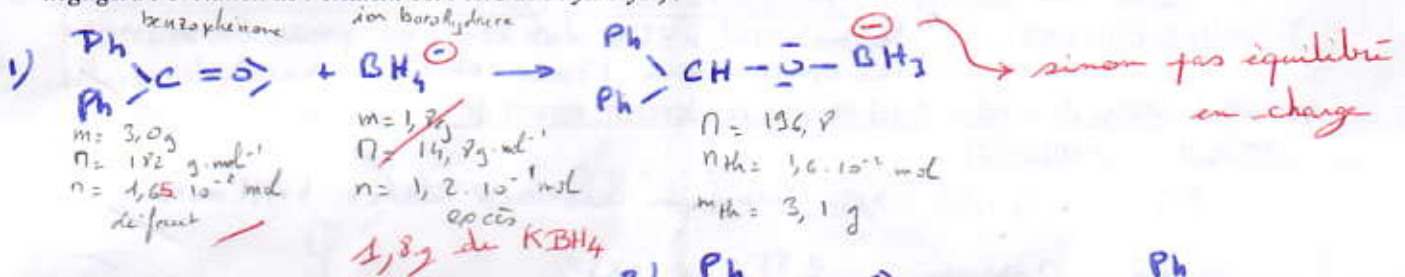
Date où le TP a été effectué : 23/03/06

## REDUCTION DE LA BENZOPHENONE EN BENZHYDROL

**Objectif de la manipulation :** (en quelques lignes)

Réduire la fonction carbonyle ~~de la~~ benzophénone par du borohydrure métallique pour obtenir une fonction alcool secondaire → du benzhydrol.  
puis vérification de la pureté du produit obtenue par CCFI.

L'équation chimique mise en jeu dans le cas de la réduction et de l'hydrolyse (on négligera l'évolution de l'élément bore lors de l'hydrolyse):



**Bilan de matière**

(à faire directement sous l'équation chimique)

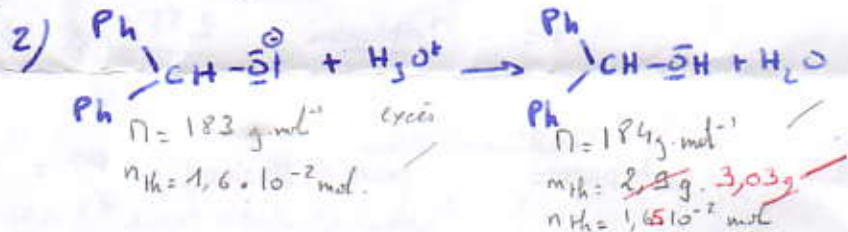
Masse Molaire (réactifs et produits) ,

Quantité de matière utilisée ,  
(réactifs, en masse et/ou volume)

Densité (si liquide)

Nombre de moles ,  
(noter quel est le réactif limitant)

Quantité de matière attendue ,  
(produits, en masse et/ou volume)



**Mode opératoire :** A rédiger en faisant clairement apparaître les trois points suivants :

- 1) Synthèse du produit (indiquer brièvement le solvant, la température de la réaction, les conditions réactionnelles) ✓
- 2) Comment est-il isolé ? (retrouver les différentes étapes dans le poly et utiliser des mots clés comme extraction, lavages, décantation, filtration sur Büchner....)
- 3) Sa purification (recristallisation, distillation....)

Introduire dans un tricol de 250 cm<sup>3</sup>, <sup>\*</sup> surmonté d'un réfrigérant à boules, 3g de benzophénone qui est dissous à froid dans 50 ml d'alcool éthylique <sup>(solvant)</sup> avec agitation. <sub>d = 0,79.</sub> Prelever précieusement de la solution dans un petit tube pour CCI ultérieure. ✓

Ajout de 1,2g de K<sub>2</sub>H<sub>7</sub> dans le tricol → la réduction <sup>de la</sup> benzophénone s'effectue; elle est accélérée par un chauffage à 40°C pendant 1/4 d'heure avec agitation. Second précieusement pour CCI. ✓ <sub>avant reflux du solvant.</sub>

Chauffage au reflux du solvant (T<sub>eb</sub> alcool éthylique = 78,5°C) pendant 1/2 heure. ✓  
→ suite et fin de la réduction de benzophénone. Troisième précieusement pour CCI, après avoir enlevé la calotte chauffante. Procéder aux 2 CCI, avec une goutte de chaque précieusement sur chacune des plaques, plongées dans 2 éluants différents: un mélange acétate d'éthyle / heptane 5-95 et heptane pur. ✓

Refroidir le tricol dans un bain d'eau glacée, transvaser son contenu dans un becher, et le rincer par fractions successives d'un total de 60 ml d'une solution aqueuse de HCl à 5%. ✓

### Résultats obtenus :

\* le matériel utilisé doit être sec pour éviter une réaction entre l'eau et l'ion borohydrure. ✓

1) Masse de produit final obtenu, rendement, aspect du produit (huileux, solide... + couleur éventuelle)

Produit final sous forme de cristaux blancs brillants. ✓

$$r = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{th}}} = \frac{2,96}{3,3} \times 100 = 90\%$$

2) Caractérisation :

a) de pureté :

point de Fusion :

PF = 66°C

PF<sub>th</sub> = 66°C / 68°C ✓

ccm : Donner les R<sub>f</sub> (« Retention Factor ») des deux composés en fonction de l'éluant. Comparer les valeurs et discuter l'influence de l'éluant.

• mélange acétate d'éthyle / heptane: <sup>5-95</sup>

R<sub>f</sub> benzophénone = 0,3

R<sub>f</sub> benzhydrol = 0,09. ✓

• heptane pur. R<sub>f</sub> bonzo = 0,04

R<sub>f</sub> benzhy : 0,02.

	0	0	0
	0	0	0
1	2	3	

← front de l'éluant  
heptane pur  
AcOEt 5/1

- le mélange acétate d'éthyle / heptane <sup>5-95</sup> est le bon éluant car les espèces ont suffisamment migrées. ✓ + séparation des produits  
On remarque qu'il y a 2 taches pour le produit obtenu  
→ il reste des réactif. ✓

b) de structure : à partir du spectre IR du benzhydrol que l'on comparera à celui de la benzophénone.

Il est possible de lire sur les spectres IR :

- de  $\varphi - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - \varphi$  la présence autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  d'un pic caractéristique de la fonction cétone, non présent dans le spectre du benzhydrol.

- de  $\varphi - \overset{\overset{H}{\mid}}{C} - \overset{\overset{OH}{\mid}}{O}$  la présence aux alentours de  $3500\text{ cm}^{-1}$  d'un pic caractéristique de groupement OH non présent dans le spectre de Benzophénone.

**Questions diverses :**

1) Sous quelle forme se présente l'hydrure ? Comment détruit-on l'excès de ce réactif ?

l'hydrure se présente ici sous la forme d'un borohydrure et d'un sel de ionique  $KBH_4$ .

*Destruction ?*

2) Il s'agit d'une réaction de réduction. On peut donc en déduire que les espèces benzophénone/diphénylméthanol constitue un couple oxydo-réducteur. Ecrire la demi équation rédox liée à ce couple.



**Conclusion** (critique des résultats obtenus)

Nous obtenons un rendement excellent 97% pour un produit relativement pur si l'on s'en réfère à son point de fusion théorique  $\rightarrow$  mais il reste du réactif en CCM.

la CCM nous apprend : la présence d'un réactif (Benzophénone) à l'origine ; la présence de produit et de réactifs (Benzhydrol) lors de la première CCM intermédiaire, la présence de beaucoup plus de produit que de réactif tendant vers l'absence des réactifs à la fin de la réaction.

1 Heptane  
55

2) <sup>isolation</sup> Il y a hydrolyse → précipitation du benzhydrol suivant la réaction 2).  
L'excès du borohydrure est décomposé selon la réaction:  $2\text{H}_2\text{O} + \text{BH}_3 \rightarrow \text{HBO}_2 + 3\text{H}_2$   
Filtration sur büchner du benzhydrol en lavant avec de l'eau (puisque  $\text{H}_2\text{O}$  est produit de la réaction).

3) Purification par recristallisation  
Le solide obtenu est dissous <sup>à chaud</sup> dans un minimum du mélange eau éthanol 1-1 (20ml), dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant à bords.  
- filtration à chaud sur entonnoir (pour enlever les petites ponce). + filter paper  
A froid (sous 10°C), les cristaux sont filtrés <sup>sur</sup> Büchner, essorage. et les impuretés non solubles à chaud  
Séchage entre 2 feuilles de papier filtre.