

T.P Synthèse en mini chimie.

Passage d'une cétone en alcool, synthèse de l'hydrobenzoïne à partir du benzile.

Le T.P est tiré directement du document d'accompagnement de 1^{ère} S, les quantités de réactif ont été divisées par 5.

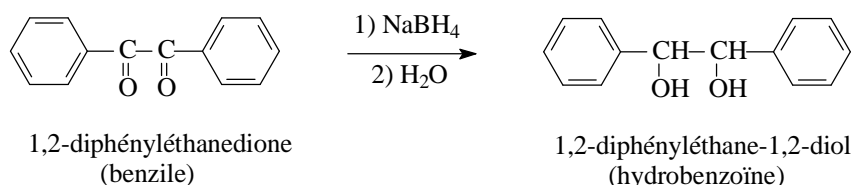
I. Objectifs

- Effectuer une réaction de réduction pour passer de la fonction cétone à la fonction alcool, réaction inverse de la réaction d'oxydation ménagée d'un alcool secondaire en cétone.
- Déterminer le rendement d'une synthèse organique.
- Réaliser un reflux, une cristallisation, une filtration sous vide, le séchage d'un solide.
- Mesurer une température de fusion avec un banc Kofler ou un tube de Thiele , **si le lycée est équipé.**

II. Transformation réalisé

La transformation de la 1,2-diphényléthanedione ou benzile en 1,2-diphényléthane-1,2-diol ou hydrobenzoïne est réalisée en utilisant comme réducteur, le tétrahydroborate de sodium (ou borohydrure de sodium), NaBH_4 .

L'équation de la réaction de réduction associée à cette transformation est:



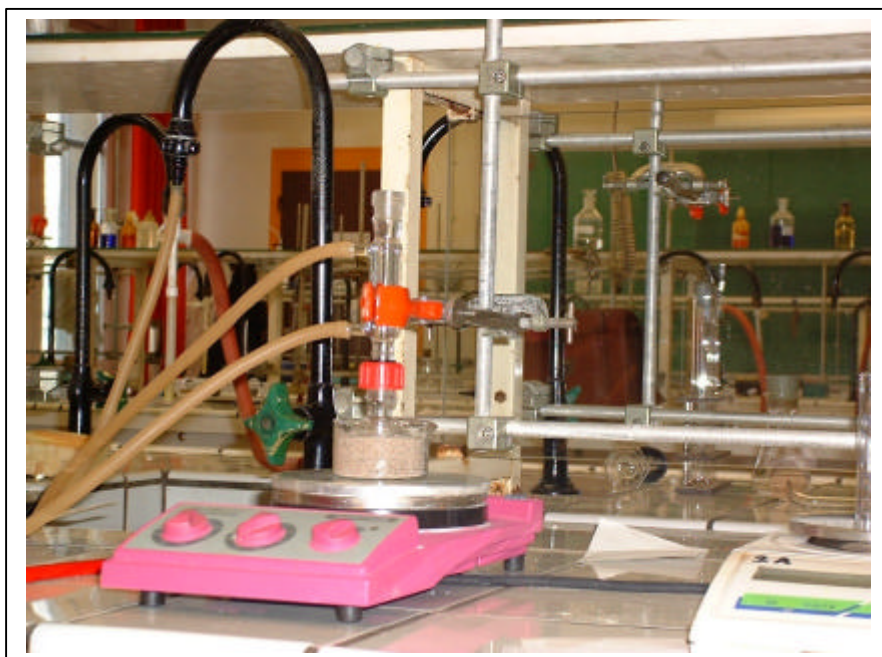
III. Données

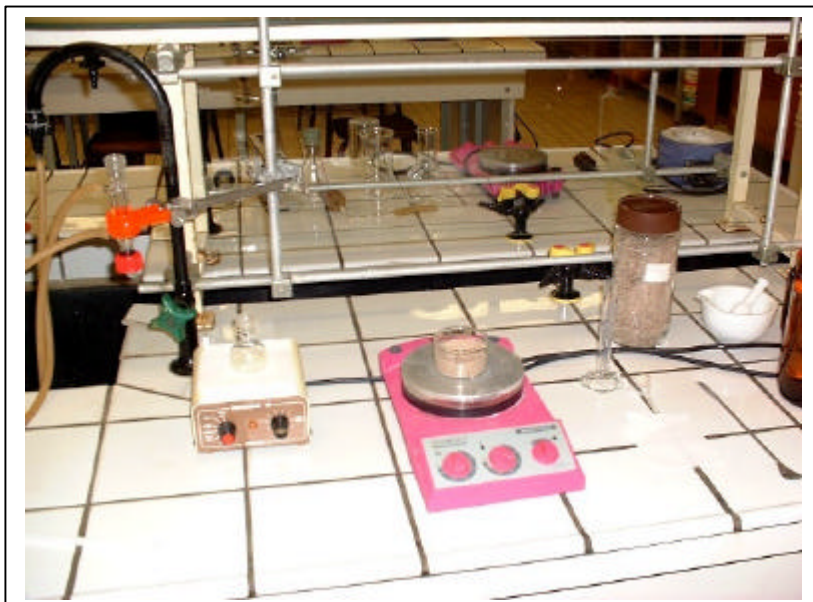
- Benzile : $M = 210,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $q_{\text{fus}} = 94-95 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 1,013 bar ; R : 36, S : 26-36.
- Hydrobenzoïne : $M = 214,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $q_{\text{fus}} = 137-139 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 1,013 bar.
- Tétrahydroborate de sodium : R : 14/15-34 , S : 7/8-26-36/37/39-45

Questions préliminaires :

1. Vérifier les valeurs des masses molaires du benzile et de l'hydrobenzoïne.
2. Chercher la signification des codes R et S et en déduire les conditions de sécurité à respecter lors de la manipulation de ces espèces.

IV. Dispositif expérimental utilisé





V. Manipulation

a. Réduction

- Introduire dans le ballon de 25 mL parfaitement sec, quelques billes de verre ou grains de pierre ponce, 0,4 g de 1,2-diphényléthanedione (benzile) avec un entonnoir à solide et 5 mL d'éthanol à 95° avec une éprouvette graduée.
- Mettre le ballon dans le cristalliseur contenant du sable et lui adapter un réfrigérant à boules. Chauffer à l'aide d'une plaque chauffante doucement le mélange jusqu'à dissolution du benzile.
- Laisser refroidir à température ambiante après avoir enlevé le chauffe-ballon. La solution étant refroidie, enlever le réfrigérant et placer un agitateur magnétique sous le ballon.
- Ajouter, à l'aide d'un entonnoir à solide, 0,1 g de tétrahydruroborate de sodium, NaBH_4 , en poudre et agiter à température ambiante pendant 10 minutes. La solution initialement jaune doit se décolorer.

b. Hydrolyse

Ajouter 6 mL d'eau distillée puis porter le mélange réactionnel à reflux pendant 5 minutes.

c. Isolement du produit

Laisser refroidir, puis ajouter 10 mL d'eau distillée glacée dans le ballon.

Verser le contenu du ballon dans un becher parfaitement propre.

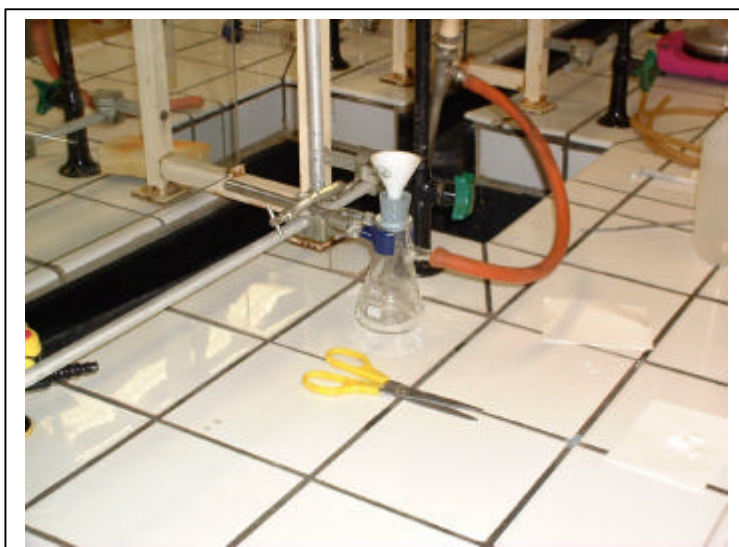
Attendre la cristallisation dans un bain : eau + glace pilée.

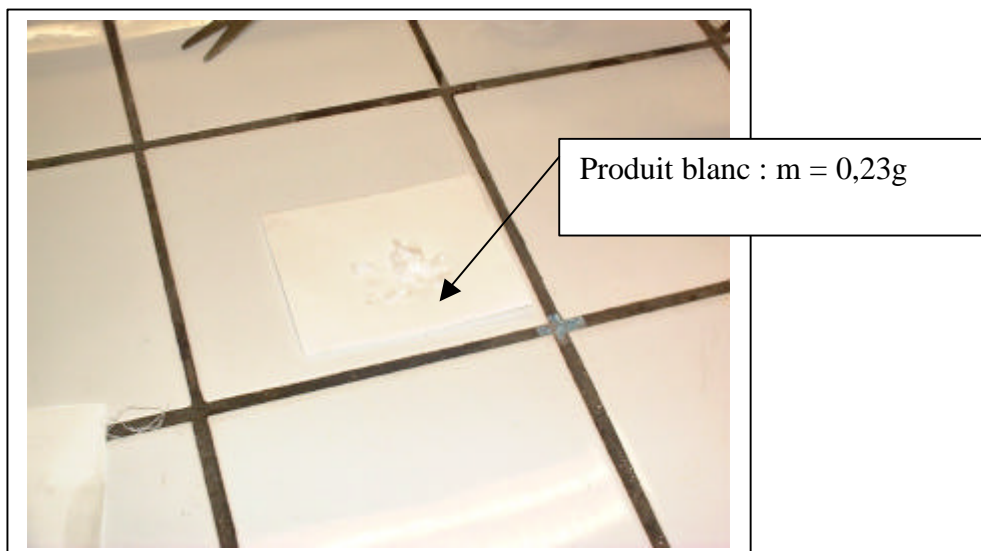
Filtrer la solution froide sur un Büchner et rincer les cristaux avec un peu d'eau glacée, puis les essorer.

Essorer au maximum le solide obtenu entre des feuilles de papier filtre.

Terminer le séchage des cristaux à l'étuve réglée à $t = 90\text{ }^\circ\text{C}$.

Peser les cristaux obtenus.





d. Tests complémentaires et identification

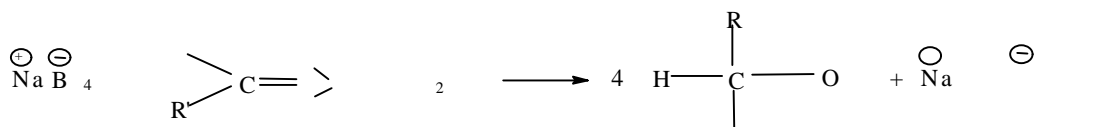
- Dissoudre, dans un tube à essai contenant environ 2 mL d'alcool à 95°, une pointe de spatule de 1,2-diphényléthane-1,2-diol ou benzile. Ajouter quelques gouttes de la solution obtenue dans un tube à essai contenant 2 mL de solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine, et agiter le tube. Observer et conclure.
- Dissoudre, dans un tube à essai contenant environ 2 mL d'alcool à 95°, une pointe de spatule du produit synthétisé. Ajouter quelques gouttes de la solution obtenue dans un tube à essai contenant 2 mL de solution de D.N.P.H. et agiter le tube. Observer et conclure.
- Mesurer la température de fusion des cristaux obtenus à l'aide d'un banc Kofler (éventuellement, selon l'équipement du lycée).

VI. Résultats expérimentaux

- Donner la masse de 1,2-diphényléthane-1,2-diol obtenu : **ici m = 0,24g**
- Donner la température de fusion des cristaux synthétisés : **ici on a trouvé 136 °C**

VII. Questions

- Pourquoi le ballon utilisé au début de l'expérience doit-il être parfaitement sec ?
- Quel est le principe du chauffage à reflux ?
- Pourquoi les cristaux obtenus sont-ils lavés avec de l'eau froide ?
- Interpréter les tests complémentaires réalisés avec la D.N.P.H.
- L'équation globale de la réduction d'une fonction cétone en alcool secondaire par le tétrahydruoborate de sodium est :



- Ecrire l'équation de la réaction correspondant à la réduction du benzile par le tétrahydruoborate de sodium (une molécule de benzile porte deux fonctions cétone).
- Etablir le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation chimique réalisée et montrer que le benzile est le réactif limitant.
- En déduire la masse théorique d'hydrobenzoïne qui doit se former et le rendement de cette synthèse.

$M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$: C = 12 ; O = 16 ; H = 1 .

L'équation (simplifiée) correspondant à la réduction du benzile par le tétrahydroborate de sodium est :



Le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation chimique est :

Equation	$\text{NaBH}_4 + 2 \text{ benzile } + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ hydrobenzoïne } + \text{NaB(OH)}_4$				
Quantité de matière dans l'état initial (mmol)	2,64	1,90	excès	0	0
Quantité de matière au cours de la transformation (mmol)	$2,64 - x_{\text{max}}$	$1,90 - 2 x_{\text{max}}$	excès	$2 x_{\text{max}}$	x_{max}
Quantité de matière dans l'état final (mmol)	1,69	0	excès	1,90	0,95

La transformation est terminée lorsque $1,90 - 2 x_{\text{max}} = 0$ donc $x_{\text{max}} = 0,95 \cdot 10^{-3}$ mol. Le benzile est le réactif limitant.

La composition du système est donnée à la dernière ligne du tableau.

La masse théorique d'hydrobenzoïne est : $m_{\text{th}} = 1,90 \cdot 10^{-3} \times 214 = 0,406$ g.

L'expérience réalisée donne une masse de 0,23 g soit un rendement de 57 % .