



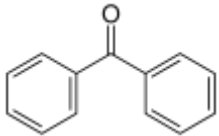
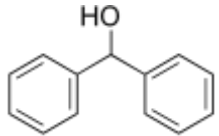
Réduction d'une cétone

Montage à reflux + Filtration + Recristallisation + CCM

☞ La blouse et les lunettes de protection seront portées pendant toute la durée de la séance.

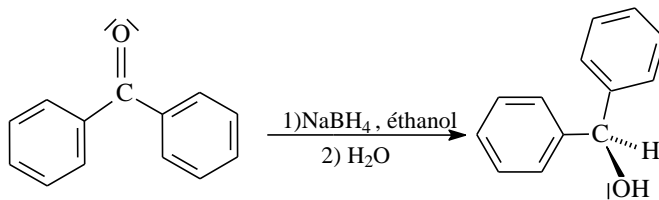
1. Quelques éléments de contexte

Voici ce que l'on trouve sur Wikipedia concernant le réactif et le produit de la synthèse réalisée dans ce TP :

	<p>La benzophénone est utilisée comme photo-amorceur UV pour la polymérisation des encres en imprimerie.</p> <p>Au laboratoire de chimie, elle sert à sécher en association avec le sodium des solvants organiques aprotiques avant distillation. Elle forme avec le sodium, un radical $(C_6H_5)_2C^{\bullet}-O^-$ qui réagit avec l'eau et avec les peroxydes d'éther en les éliminant. Ce radical est d'une belle couleur violet foncé qui quand elle est observée, garantit que tous les peroxydes, eau et O_2 ont été éliminés.</p> <p>Ce composé est également utilisé comme additif dans les cigarettes.</p>
	<p>In pharmaceutical manufacture, benzhydrol is used as a fundamental component in antihistamines, antihypertensive agents and antiallergenic agents.</p> <p>It is also used as a fixative in perfumery and as a terminating group in polymerizations.</p> <p>It may be prepared by a Grignard reaction between phenylmagnesium bromide and benzaldehyde, or by reducing benzophenone, with sodium borohydride or with zinc dust.</p>

2. Présentation de la synthèse

On réalise ici la réduction de la benzophénone en diphenylméthanol au moyen du tétrahydruroborate de sodium dans l'éthanol. Une hydrolyse finale est nécessaire.



- ☐ Sur le site internet, vous trouverez des vidéos et/ou une fiche technique permettant de correctement mettre en œuvre les techniques classiques de la chimie organique utilisées dans ce TP :
- Filtration
 - Mesure d'un point de fusion
 - Réalisation d'une chromatographie sur couche mince

- Phrases de sécurité sur les composés utilisés dans ce TP :

NaBH ₄ (s)		Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément. Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. Éviter tout contact avec l'eau, la peau et les yeux. Manipuler avec gants et lunettes. En cas d'ingestion, contacter immédiatement le centre anti-poison. En cas d'incendie, éteindre avec du sable sec ou de la mousse résistant à l'alcool.
Benzophénone (ℓ)		Susceptible de provoquer le cancer. Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. Utiliser lunettes et gants. Se laver les mains après manipulation. Éliminer dans un bidon de récupération.
Ethanol (ℓ)		Liquide et vapeurs très inflammables Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes.
Benzhydrol (s)		Provoque une irritation cutanée. Provoque une sévère irritation des yeux. Peut irriter les voies respiratoires. Éviter de respirer les poussières. En cas de contact avec les yeux, rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Porter des lunettes de protection.

3. Quelques conseils pour la synthèse organique

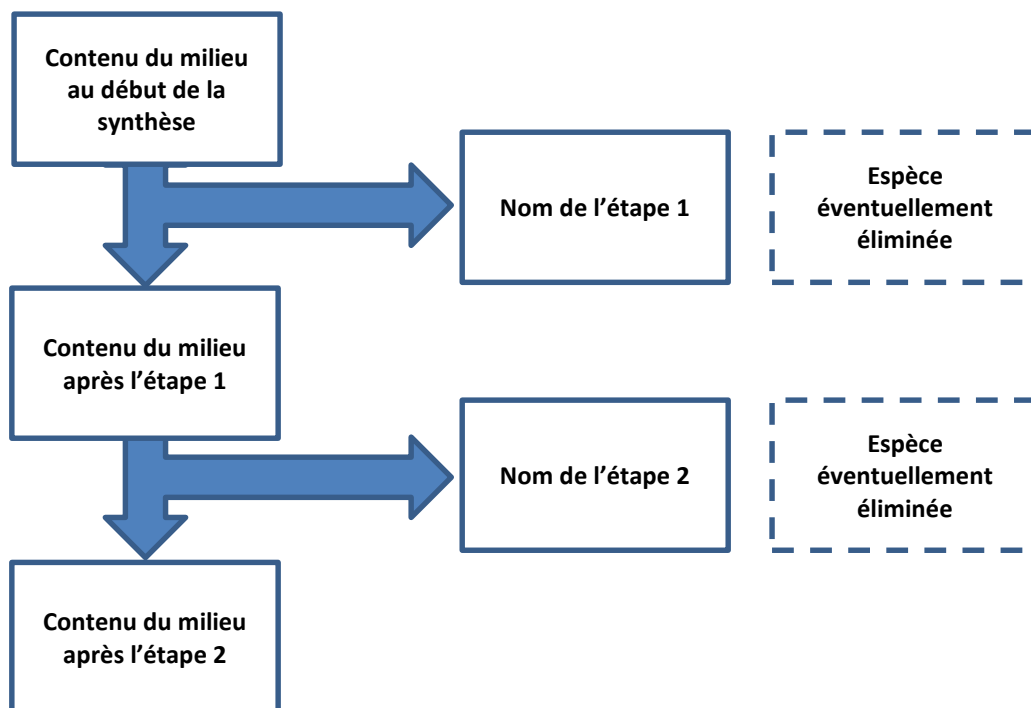
Les bons réflexes en synthèse organique



- Dresser un tableau d'avancement indiquant :
 - Les quantités de matière introduites → **Identifier le réactif limitant**
 - Les quantités de matière attendues à l'état final en imaginant la transformation totale.
- Identifier les réactifs en excès, et éventuellement le catalyseur et le solvant. Les reconnaître permet de donner du sens aux étapes de purification puisqu'elles servent à les éliminer.
- Dès le départ, réfléchir à la verrerie à utiliser pour faire les prélèvements, et repérer les éventuels temps-morts propices à la rédaction du compte-rendu et à la préparation de la paillasse pour les étapes suivantes.
- Préparer le calcul du rendement (en fin de TP, on n'a pas toujours le temps d'effectuer ce calcul. Si la formule est prête, c'est instantané !)
- Ranger la paillasse très régulièrement pour faciliter votre travail. Le jour J, sans parler des chances de casse plus grandes, chercher un objet sur une paillasse mal rangée est une source de stress supplémentaire.
- Noter vos observations en cours de synthèse (température, changement de couleur, aspect, etc...) afin de pouvoir les indiquer au jury lors des phases d'échange.

4. Attentes concernant le compte-rendu

- Quel est théoriquement le nombre d'équivalents d'hydrure nécessaire à la réduction de la cétone ?
- Dresser un organigramme pour rendre compte de la démarche adoptée dans cette synthèse :



- Indiquer vos observations (température, changement de couleur, aspect du milieu, etc...)
- Déterminer le rendement de votre synthèse.
- Contrôle final de pureté : Comme le produit obtenu est solide, les analyses suivantes sont attendues :
 - Température de fusion.
 - Chromatographie sur couche mince :
 - Solvant : Ethanol ;
 - Eluant : éther de pétrole (60°-80°)/acétate d'éthyle (9/1) (déjà prêt) ;
 - Révélation : lampe U.V.

5. Manipulation



Suivi de la réaction :

L'avancement de la transformation va être suivi par CCM. De petits prélèvements seront réalisés dans le réacteur à trois dates : $t = 0, 15 \text{ min}, 30 \text{ et } 45 \text{ min}$ seront réalisés. Les conditions de la CCM sont précisées ci-dessus.

- Introduire 3,75 g de benzophénone et 30 mL d'éthanol à 95 ° dans un tricol de 250 mL muni d'une agitation, d'une sonde de température et d'un réfrigérant. Agiter le mélange jusqu'à dissolution.
- Prélever un peu du mélange pour réaliser un premier dépôt sur la CCM.

- Ajouter ensuite par petites portions 0,5 g de tétrahydroborate de sodium (ou borohydrure de sodium).
- Maintenir le mélange réactionnel entre 35 et 45 °C au moyen d'un bain-marie, tout en agitant pendant 15 min.
- Prélever un peu du mélange pour réaliser un second dépôt sur la CCM (t = 15 min).
- Porter à reflux pendant 30 min à l'aide d'un chauffe-ballon.
- Prélever un peu du mélange pour réaliser un second dépôt sur la CCM après 15 minutes de reflux (t = 30 min).
- A l'issue des 30 minutes de reflux, remplacer la sonde de température par une ampoule de coulée isobare. Prélever un peu du mélange pour réaliser un troisième dépôt sur la CCM (t = 45 min).
- Ajouter 25 mL d'eau par l'ampoule de coulée, et porter 10 min à reflux.

A quoi sert cet ajout d'eau + chauffage ?

- Laisser refroidir.
- Ajouter 30 mL d'eau permutée froide.
- Laisser cristalliser, recueillir les cristaux obtenus sur büchner, les laver avec un peu d'eau froide, sécher.

Pourquoi rincer les cristaux avec de l'eau froide ?

Lors du rinçage des cristaux sur büchner, doit-on laisser l'aspiration ?

- Peser les cristaux obtenus pour calculer un rendement avant recristallisation.
- Recristalliser dans un mélange eau-éthanol à 95° (1 volume d'eau pour 1 volume d'éthanol).
- Sécher le produit recristallisé à l'étuve ($\theta = 50^{\circ}\text{C}$).
- Prendre la température de fusion du solide obtenu.

6. En fin de séance

- La pailasse doit être lavée et remise comme vous l'avez trouvée en arrivant.



Laver le verrerie en chimie organique :

- Laver à l'eau + savon
- Rincer à l'eau
- Eliminer l'eau en faisant couler de l'acétone le long des parois.
- Evacuer l'acétone dans un bidon « Solvants organiques non halogénés ».
- Evaporer les gouttes d'acétone restantes grâce à l'air comprimé.

- Lavez-vous les mains !

7. Pour aller plus loin...

- Pourquoi la benzophénone est-elle utilisée dans la formulation des crèmes solaires ?
- A quoi peut servir une polymérisation des encres en imprimerie ?
- Comment expliquer qu'à température ambiante la benzophénone est liquide, quand le benzhydrol est solide ?
- Proposer une synthèse magnésienne du benzhydrol.
- Aurait-on suivi l'avancement de la réaction par une autre méthode ?

