



Réduction de la benzoïne

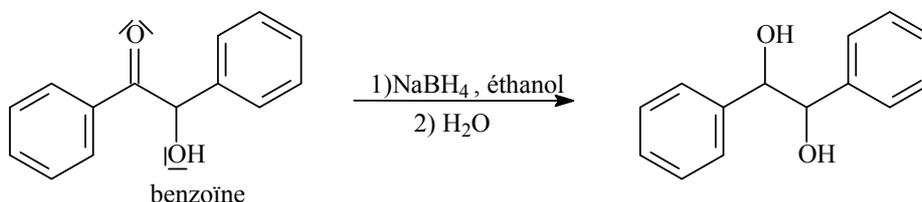
Reflux + Séchage à l'étuve + Recristallisation + Température de fusion + CCM

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

1. Réduction de la benzoïne

1.1 Principe

La transformation à réduire la benzoïne en hydrobenzoïne.



Descriptif de la séance :

- Transformation réalisée en deux temps :
 - Réduction du groupe carbonyle,
 - Puis hydrolyse.
- Traitement du milieu réactionnel afin d'isoler le produit des autres espèces introduites dans le milieu réactionnel,
- Purification du solide par recristallisation,
- Contrôle de la pureté.

Phrases de sécurité associées aux substances utilisées dans ce TP :

Benzoïne		N'est pas une substance ni un mélange dangereux conformément au règlement (CE) No. 1272/2008.
Hydrobenzoïne		N'est pas une substance ni un mélange dangereux conformément au règlement (CE) No. 1272/2008.
Tétrahydruroborate de sodium (NaBH ₄)		Dégage violemment au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément. Toxique en cas d'ingestion. Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. Peut nuire à la fertilité. <i>Porter gants, blouse et lunettes de protection.</i>
Ethanol		Liquide et vapeurs très inflammables. Provoque une sévère irritation des yeux. <i>Tenir à l'écart des surfaces chaudes et de toute source d'inflammation. Ne pas fumer.</i> <i>Porter un équipement de protection des yeux/ du visage.</i>
Acide chlorhydrique (solution à 2 mol.L ⁻¹)		Peut être corrosif pour les métaux.

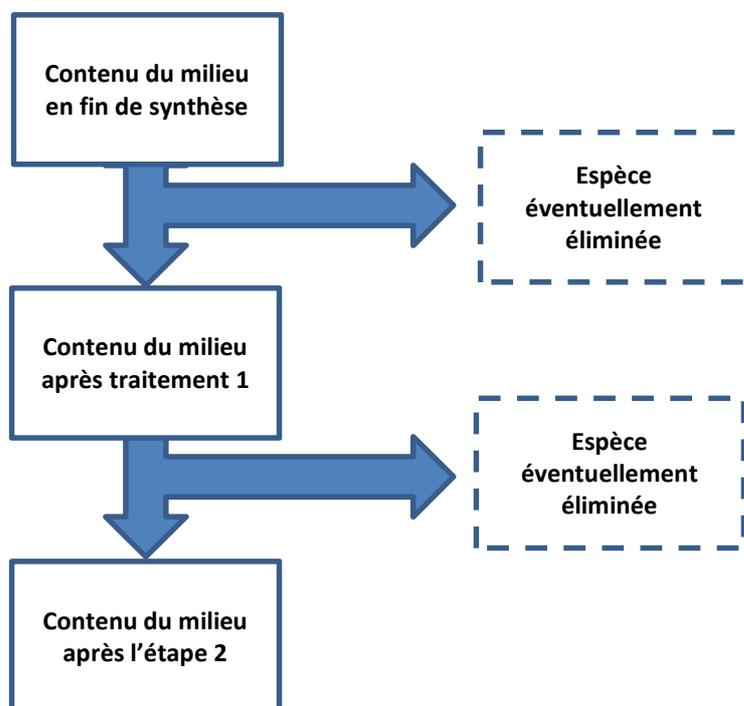
Les bons réflexes en synthèse organique



- ❑ 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 supposant une conversion totale.
- ❑ Identifier les réactifs en excès, et éventuellement le catalyseur et le solvant. Ces composés devront être séparés en fin de synthèse du produit recherché.
- ❑ 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 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.

2. Attentes concernant le compte-rendu

- Justifier les proportions dans lesquelles ont été introduits les composés (expl : pourquoi introduire un excès de telle espèce ?)
- Présenter les étapes de traitement du milieu réactionnel sous forme d'organigramme :



- Déterminer le rendement de votre synthèse.
- Conclure quant à la pureté du produit synthétisé.

3. Aide sur les techniques expérimentales

En complément des fiches techniques du cahier de TP, vous trouverez sur le site internet des vidéos illustrant la mise en œuvre les procédures classiques de la chimie organique utilisées. Pour ce TP :

- CCM
- Point de fusion
- Recristallisation

4. Critère d'évaluation du TP

	Acquis	Non-acquis
S'approprier (l'énoncé) : bonne lecture des consignes, utilisation des données		
Analyser : l'objectif de chacune des manipulations est explicité.		
Réaliser : le protocole des manipulations est suivi, les gestes techniques sont correctement réalisés, les résultats des mesures sont inclus dans le CR.		
Exploiter : l'exploitation des résultats est détaillée avec rigueur (les formules utilisées sont rappelées ; les courbes éventuelles sont jointes au compte-rendu, munie de leur titre, légende ... ; les calculs détaillés ; les résultats sont présentés si possible avec leur incertitude à 95%)		
Valider : les résultats sont commentés et comparés à des grandeurs tabulées.		
Communiquer : expression claire à l'oral ; le CR est soigné, bien présenté et rédigé de façon à être compris par un lecteur avisé.		

5. Manipulation

- Introduire 6 g de benzoïne et 60 mL d'éthanol absolu (dont une partie sert à rincer la capsule de pesée et l'entonnoir à solide) dans un ballon tricol de 250 mL équipé en vue d'un montage à reflux. Agiter le mélange jusqu'à dissolution.



Sécurité

Etape suivante très exothermique !

- *Contrôlez la température : elle ne doit pas dépasser 45 °C.*
- *Refroidir si besoin au moyen d'un bain d'eau froide.*

- Introduire **en 5 minutes, par petites quantités**, 1,2 g de tétrahydroborate de sodium tout en veillant à ce que la température ne dépasse pas 45°C.
- A la fin de l'introduction, utiliser environ 5 mL d'éthanol pour rincer l'entonnoir à solide.
- Maintenir sous agitation magnétique, à température ambiante, pendant 30 min une fois l'introduction d'hydrure achevée.

- Au bout de 30 minutes, refroidir le milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée.
- Ajouter, à l'aide de l'ampoule de coulée isobare, 60 mL d'eau glacée (**refroidie préalablement**).
- Ajouter ensuite, toujours à l'aide d'une ampoule de coulée isobare, goutte à goutte, 12 mL d'acide chlorhydrique à 2 mol L⁻¹.

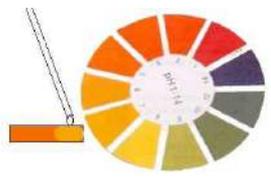
A quoi servent ces ajouts de solutions aqueuses ?

- Vérifier que le pH du milieu est acide.



Comment utiliser le papier pH ?

- Découper un court morceau de papier pH
- Avec une baguette en verre, déposer sur le papier pH une goutte du milieu réactionnel.
- NE PAS tremper le papier pH dans la solution.

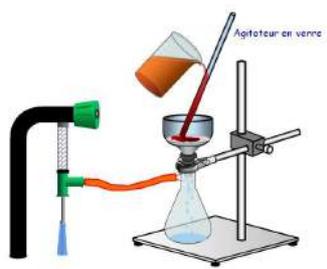


- Dans le cas contraire, rajouter goutte à goutte 1 mL d'acide chlorhydrique, vérifier le pH. Renouveler l'opération si nécessaire jusqu'à obtenir un pH acide.
- Ajouter 30 mL d'eau glacée et laisser cristalliser dans un bain eau-glace, recueillir les cristaux.
- Laver le solide à l'eau glacée.



Laver un solide sur Büchner

- Couper l'aspiration en détachant le tuyau de la fiole à vide (**pourquoi ?**).
- Introduire de l'eau très froide (**pourquoi ?**)
- Mélanger l'eau froide et le solide
- Remettre l'aspiration en route.



- Vérifier si le filtrat est neutre, sinon, recommencer jusqu'à obtenir sa neutralité.
- Essorer les cristaux :
 - D'abord, avec le tapon sur Büchner,
 - Puis entre deux feuilles de papier absorbant.
- Recristalliser dans un mélange eau-éthanol (rapport 3/2). La recristallisation sera effectuée dans un erlenmeyer rôdé surmonté d'un réfrigérant. On pourra introduire d'emblée 20 mL de solvant puis régler le volume au minimum nécessaire à chaud.



Purifier un solide par recristallisation

- Les impuretés à éliminer se trouvent au sein des grains de solide : il faut donc dissoudre le solide pour permettre leur passage du solide vers le solvant.
- Objectif : utiliser le minimum de solvant car :
 - Chauffer dissout le solide mais celui-ci se reforme en refroidissant
 - Alors que mettre plus de solvant, augmente la part dissoute qui ne pourra être récupérée à l'état solide...
- Comment faire ? Mouiller à peine le solide initialement, puis chauffer jusqu'à ébullition du solvant. S'il reste du solide non dissous, alors seulement rajouter un peu de solvant.
- Quand tout le solide est dissous à chaud, transvaser le milieu dans un bécher. Le laisser tiédir à l'air libre. Une fois tiède, mettre dans un bain de glace pour atteindre la température la plus basse possible.

- Filtrer, rincer les cristaux purifiés avec 20 mL d'éther de pétrole froid et les essorer.
- Evaporer les dernières traces de liquide à l'étuve ($\theta = 100^{\circ}\text{C}$).

6. Contrôle de pureté du produit synthétisé

Comme le produit obtenu est solide, les analyses suivantes sont attendues :

- **Température de fusion.**
- **Chromatographie sur couche mince :** dépôts de benzoïne, d'hydroxybenzoïne commerciale, d'hydroxybenzoïne synthétisée (solution à 5 % en masse dans l'acétone),
 - Plaque : gel de silice,
 - Eluant : cyclohexane/acétate d'éthyle (1/1),
 - Révélation : lampe U.V.



Solution à « 5% en masse » :

- ☐ La masse du composé est de 5 g dans 100 g de solution (ou 0,05 g dans 1 g de solution)
- ☐ On la réalise sur balance dans un pilulier :
 - Pesée d'une masse donnée du composé, par exemple 0,10 g
 - Ajout de solvant jusqu'à ce que la masse totale soit de 2 g

7. En fin de séance



Laver le verrerie en chimie organique :

- ☐ Laver à l'eau + savon + goupillon/éponge
- ☐ 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.

- ☐ Evacuation des liquides organiques dans la poubelle à solvants adaptée.
- ☐ La paille doit être lavée et remise comme vous l'avez trouvée en arrivant.
- ☐ Lavez-vous les mains !