



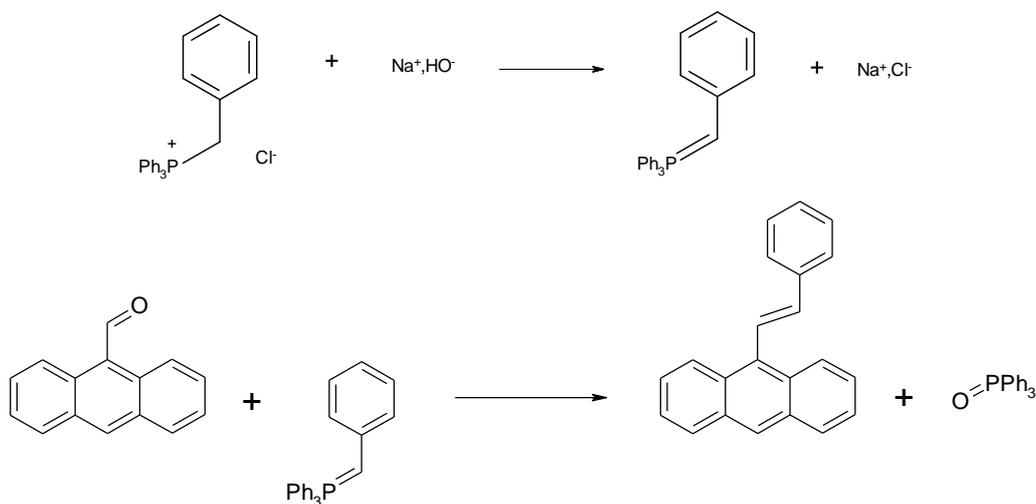
Réaction de Wittig

Extraction liquide-liquide + Séchage + Filtration + Rotavap + Recristallisation + CCM

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

1. Réaction de Wittig

La réaction de Wittig permet la formation de doubles liaisons C=C à partir d'un dérivé carbonylé et d'un sel d'alkylphosphonium. La transformation s'effectue en deux étapes qui peuvent être modélisées par les équations de réaction suivantes :



Phrases de sécurité associées aux substances utilisées dans ce TP :

Chlorure de benzyltriphenylphosphonium		Fatal si ingéré. Laver abondamment les mains avec du savon après utilisation. En cas d'ingestion, contacter immédiatement le centre anti-poison
9-anthraldéhyde		N'est pas une substance ni un mélange dangereux conformément au règlement (CE) No. 1272/2008.
Soude concentrée		Corrosif, peut causer des brûlures graves sur la peau et des dommages importants aux yeux. Porter des gants et lunettes de protection. En cas de contact, rincer abondamment avec de l'eau pendant plusieurs minutes. Au niveau des yeux, ôter si possible les lentilles de contact pour rincer, et contacter immédiatement le centre anti-poison.
Dichlorométhane		Irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. Peut causer un évanouissement. Suspecté d'avoir des effets cancérigènes. Manipuler sous hotte avec lunettes de protection. En cas de contact avec les yeux, ôter si possible les lentilles de contact, rincer abondamment avec de l'eau pendant plusieurs minutes et contacter immédiatement le centre anti-poison.

Descriptif de la séance :

- Transformation chimique,
- Traitement du milieu réactionnel afin d'isoler le produit des autres espèces présentes dans le milieu réactionnel,
- Purification du solide par recristallisation,
- Contrôle de la pureté.

2. Bons réflexes en chimie organique



- Commencer par dresser un tableau d'avancement pour identifier le réactif limitant
- Identifier les réactifs en excès, et éventuellement le catalyseur et le solvant. Ces composés devront être séparés du produit recherché pendant la phase de traitement du milieu.
- Réfléchir à la verrerie à utiliser pour faire les prélèvements :
 - Précise pour le réactifs limitant
 - Moins précise pour le catalyseur, le solvant et les réactifs en excès.
- Identifier les temps morts propices à la rédaction du compte-rendu.
- Préparer tôt le calcul du rendement de manière à ne plus avoir qu'à faire l'application numérique en fin de TP.
- Ranger la paillasse régulièrement pour faciliter votre travail.
- 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.

3. Attentes concernant le compte-rendu

- Justifier les proportions dans lesquelles ont été introduits les composés.
- Présenter la démarche mise en place pour isoler le produit final sous forme de tableau :

Etape du protocole	Rôle/But

- Déterminer le rendement de votre synthèse.
- Analyser la pureté finale du produit synthétisé.

4. 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

5. Critère d'évaluation du TP

	Acquis	Non-acquis
S'appropriier (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.		

6. Mode opératoire

- Dans un erlenmeyer de 100 mL, muni d'une agitation magnétique, introduire :
 - 1,9 g de chlorure de benzyltriphenylphosphonium,
 - 1,0 g de 9-anthraldéhyde
 - 12 mL de dichlorométhane.
- Agiter le mélange vigoureusement pour dissoudre les composés.
- Par une ampoule de coulée, introduire goutte à goutte, tout en agitant, 2,6 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 50 %. Un rythme d'une goutte toutes les 10 secondes environ est souhaitable.



Solution d'hydroxyde de sodium à 50 % :

- Concentration : 50 % signifie qu'il y a 50 g d'hydroxyde de sodium dans 100 g de solution
- Densité : $d = 1,53$

- Poursuivre l'agitation à température ambiante pendant 40 minutes.
- Transférer le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter.
- Rincer l'erlenmeyer avec 20 mL de dichlorométhane. Introduire le liquide de rinçage dans l'ampoule.
- Rincer l'erlenmeyer avec 20 mL d'eau et introduire le liquide de rinçage dans l'ampoule.



Ampoule à décanter :

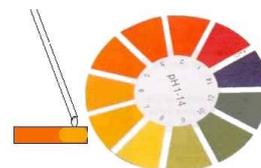
Un dégazage doit être fréquemment conduit pour éviter toute surpression à l'intérieur de l'ampoule lors de son agitation.

- Agiter vigoureusement l'ampoule à décanter.
- Isoler la phase organique.
- Extraire la phase aqueuse avec 10 mL de dichlorométhane. L'opération sera réalisée deux fois.
- Les phases organiques rassemblées sont lavées avec des portions de 15 mL d'eau jusqu'à obtenir des eaux de rinçage neutres.



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.



- Sécher le liquide organique avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Eliminer le solvant à l'évaporateur rotatif.



Purifier un solide par recristallisation

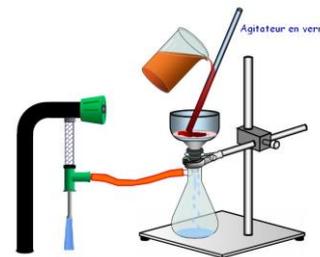
- Les impuretés à éliminer se trouvent au sein des grains de solide : il faut dissoudre le solide pour permettre leur passage du solide vers le solvant.
- Objectif : utiliser le minimum de solvant à chaud :
 - Chauffer dissout le solide, mais celui-ci se reforme en refroidissant
 - Utiliser plus de solvant,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

- Recristalliser le produit dans l'éthanol, directement dans le ballon piriforme utilisé pour le rotavap. Vous introduirez, pour avant de chauffer, 5 mL de ce solvant.
- Une fois isolé, laver le solide avec de l'éthanol très froid.



Laver un solide sur Büchner

- Couper l'aspiration en détachant le tuyau de la fiole à vide.
- Introduire le liquide de rinçage très froid
- Mélanger à la baguette en verre.
- Remettre l'aspiration en route.



7. 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 à 5 % en masse dans le dichlorométhane,
 - Plaque : gel de silice,
 - Eluant : cyclohexane/acétate d'éthyle (5/1) (déjà prêt),
 - 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

8. 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 l'acétone restante 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 !