



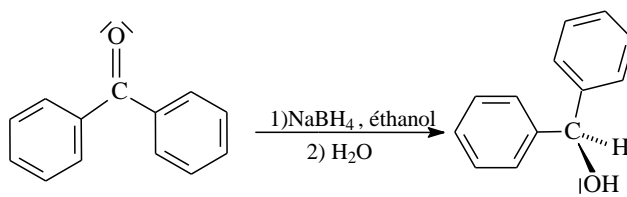
Réduction de la benzophénone

Montage à reflux + Filtration + Recristallisation + CCM

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

1. Présentation

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



Phrases de sécurité associées aux substances utilisées 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.

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. Mode opératoire



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 :

- Solvant : Ethanol ;
- Eluant : éther de pétrole (60°-80°)/acétate d'éthyle (9/1) (déjà prêt) ;
- Révélation : lampe U.V.

- Dresser un montage à reflux et y introduire
 - 3,75 g de benzophénone
 - 30 mL d'éthanol à 95 °.
- Agiter le mélange jusqu'à dissolution.
- Réaliser un premier dépôt sur la CCM avec la solution initiale.

- 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.



Contrôle du chauffage :

- Le thermomètre doit être immergé !*
- Pour une modification rapide de température, rien ne sert de tourner le thermostat. Il faut plus ou moins immerger le ballon dans le dispositif de chauffage.*

- Réaliser un second dépôt sur la CCM avec la solution (t = 15 min).
- Porter à reflux pendant 30 min à l'aide d'un chauffe-ballon.
- Réaliser un troisième dépôt sur la CCM après 15 minutes, puis 30 minutes de reflux (t = 30 min et 45 min).
- A l'issue des 30 minutes de reflux, utiliser une ampoule de coulée isobare pour introduire 25 mL d'eau. Porter 10 min à reflux.
- 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, essorer.



Essorer un solide

- Séparer le solide du liquide avec un filtre Büchner.*
- A l'aide d'un tapon, presser le solide entre des feuilles de papier absorbant pour éliminer le maximum de solvant restant.*
- Une fois essoré, si la recristallisation a déjà eu lieu, mettre le solide à l'étuve.*

- Peser les cristaux obtenus pour calculer un rendement avant recristallisation.
- Recristalliser dans un mélange eau-éthanol (1 volume d'eau pour 1 volume d'éthanol).
- Essorer le solide recristallisé, puis le sécher à l'étuve ($\theta = 50^{\circ}\text{C}$).



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.*
- Le solvant est choisi pour :*
 - *A ébullition, bien dissoudre le produit et les impuretés,*
 - *A froid, mal dissoudre le produit, mais bien les impuretés.*
- Objectif : utiliser le minimum de solvant à chaud :*
 - **Pourquoi ?** *Le réglage du volume de solvant s'opère uniquement à ébullition de manière à minimiser la part de produit qui restera définitivement dissoute dans le solvant et sera par conséquent perdue...*
 - **Comment ?** *Au départ, mouiller le solide avec très peu de solvant de recristallisation, puis chauffer jusqu'à ébullition. 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.

5. Contrôle de pureté du produit synthétisé

En plus de la CCM déjà conduite, prendre le point de fusion du produit purifié.

6. 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 paillasse doit être lavée et remise comme vous l'avez trouvée en arrivant.
- Lavez-vous les mains !