

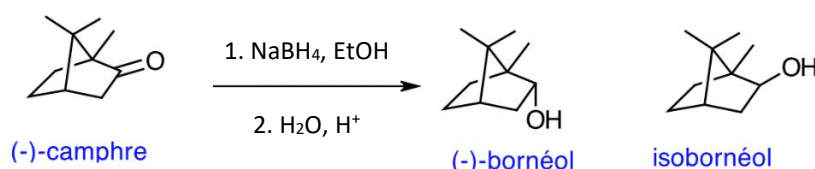
## TP4 – Réduction d'une cétone






Synthétiser et évaluer la réussite d'une réduction de cétone

### Présentation

La transformation mise en œuvre consiste à réduire le camphre. Si deux stéréoisomères peuvent a priori être formés (le bornéol à odeur poivrée et l'isobornéol à odeur camphrée), la réduction par le tétrahydruroborate de sodium dans l'éthanol conduit majoritairement à l'isobornéol. Ce réactif est chimiosélectif : il agit efficacement sur les dérivés carbonyles, mais pas sur les esters.



Phrases de sécurité associées aux substances utilisées dans ce TP :

Camphre  <i>Se sublime facilement Très légèrement soluble dans l'eau ; très soluble dans l'éthanol et l'éthoxyéthane.</i>		Matière solide inflammable. Nocif en cas d'ingestion ou par inhalation. Risque présumé d'effets graves pour les organes (poumons) en cas d'inhalation.  <i>Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer. Ne pas respirer les poussières/fumées/vapeurs. EN CAS D'INGESTION : Appeler un CENTRE ANTIPOISON, un médecin en cas de malaise. Rincer la bouche. En cas d'incendie : Utiliser une poudre chimique ou du sable sec pour l'extinction.</i>
Ethoxyéthane  <i>d = 0,713 ; Très peu soluble dans l'eau ; soluble dans l'éthanol.</i>		Liquide et vapeurs extrêmement inflammables. Nocif en cas d'ingestion. Peut provoquer somnolence ou vertiges.  <i>Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. Ne pas fumer. Éviter de respirer les vapeurs.</i>
Tétrahydruroborate de sodium (NaBH <sub>4</sub> )		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  <i>Soluble dans l'eau et dans l'éthoxyéthane</i>		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. Porter un équipement de protection des yeux/du visage.</i>

## Travail préparatoire

- Ecrire l'équation de réaction modélisant la transformation réalisée.
- Commenter les proportions utilisées pour les deux réactifs.
- Relire les documents distribués en première année sur :
  - La CCM,
  - L'extraction liquide-liquide,
  - Le séchage d'un liquide.

## Bons réflexes en chimie organique



### Choses à faire même si l'énoncé ne le demande pas :

- Calculer les quantités de matière apportées et dresser un tableau d'avancement pour identifier le rôle des différentes substances (réactif limitant, réactif en excès, catalyseur, solvant, etc...)
- Préparer 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.

## Attentes concernant le compte-rendu

- Justifier les proportions dans lesquelles sont 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 (la température de fusion mesurée est présentée au format :  $\theta_{fus} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  et comparer à la valeur tabulée dans le Handbook)

## Protocole

***Le port des lunettes et de la blouse est obligatoire pendant toute la durée du TP.***

### A- Réduction du camphre et hydrolyse finale



*En étudiant les premières étapes du protocole décrit ci-après, proposer un montage adapté pour mettre en œuvre la réduction du camphre.*

- Dans un ballon bicol, introduire 3,00 g de camphre et 30 mL d'éthanol absolu. Agiter jusqu'à dissolution du camphre.
- Ajouter, en une seule fois, 1,50 g de tétrahydroborate de sodium. Agiter 5 min à température ambiante, puis porter le milieu réactionnel à ébullition. Maintenir le chauffage pendant 30 min.
- Refroidir le ballon à l'aide d'un bain d'eau froide. Une fois tiède, introduire 70 mL d'eau froide, puis 50 mL d'éthoxyéthane.

### B- Traitement du milieu réactionnel pour isoler le produit recherché

- Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et séparer les phases aqueuses et organiques.
- Extraire la phase aqueuse avec deux fois 20 mL d'éthoxyéthane.



**Sécurité :** *L'éthoxyéthane est très volatil. Les opérations d'agitation nécessitent un dégazage fréquent.*

- Laver les phases organiques réunies avec 20 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 15 %.
- Laver la phase organique avec 20 mL d'eau, puis vérifier la neutralité acido-basique de la phase aqueuse.
- Sécher sur une quantité suffisante de sulfate de magnésium anhydre.
- Filtrer, à l'aide d'un entonnoir muni d'un bout de coton, dans un ballon pour évaporateur rotatif taré.

### C- Validation de la synthèse

- Réaliser une CCM du mélange brut, juste avant évaporation du solvant :
  - Phase stationnaire : plaque de silice
  - Phase mobile : mélange cyclohexane/éthanoate d'éthyle (proportions 80/20 en volume),
  - Révélation : diiode
- Peser le solide blanc obtenu et noter sa masse  $m$ . Calculer le rendement de la synthèse.

## A la fin de la séance

- La pailasse est lavée et remise en ordre à la fin de la séance.
- Se laver les mains avant de quitter la salle.