

TP de Chimie n°1 : Synthèse de la dibenzalacétone

1. Travail préparatoire

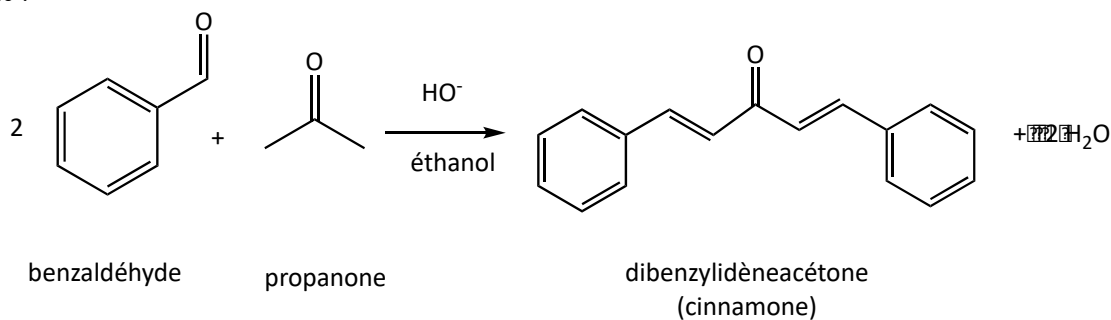
- Lire le protocole expérimental de la synthèse prévue et indiquer par quelle(s) méthode(s) chaque étape suivante est réalisée. Revoir les techniques mentionnées.

Transformation chimique	
Séparation	
Purification	
Caractérisation et contrôle de la pureté	

- Prévoir la masse maximale de produit attendue

2. Principe

On fait réagir en milieu basique 2 équivalents de benzaldéhyde (ou phénylméthanal) sur 1 équivalent d'acétone (propanone). On obtient un produit ayant deux fonctions alcènes, nommé dibenzalacétone. Le bilan de la réaction modélisant cette transformation peut s'écrire :



Données toxicologiques et physicochimiques

Benzaldéhyde	Toxique par ingestion Éviter le contact avec la peau	$M = 106,13 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 179^\circ\text{C}$; $d = 1,05$ Insoluble dans l'eau
Acide benzoïque		Peu soluble dans l'eau sous la forme acide et très soluble sous forme basique
Propanone	Très volatil et inflammable	$M = 58,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $T_{\text{éb}} = 56^\circ\text{C}$; $d = 0,79$
Hydroxyde de sodium	Solution corrosive pour la peau et les yeux	
Éthanol	Très volatil et inflammable	$T_{\text{éb}} = 78^\circ\text{C}$
Acétate d'éthyle	Très volatil et inflammable	$T_{\text{éb}} = 77^\circ\text{C}$
Dibenzylidèneacétone (ou dibenzalacétone)	Provoque des irritations locales par contact avec la peau	$M = 243 \text{ g.mol}^{-1}$

3. Protocole expérimental

Synthèse

- ✎ Dans un ballon bicol ou monocol surmonté d'un réfrigérant, fixé au-dessus d'un agitateur magnétique et muni d'un barreau aimanté, introduire 20 mL d'éthanol. **Ne pas chauffer le mélange.**
- ✎ Ajouter 2,5 mL de benzaldéhyde et 0,9 mL de propanone.
- ✎ Ajouter ensuite 10 mL de solution aqueuse de soude ($C = 1 \text{ mol/L}$).
- ✎ Agiter le mélange à température ambiante pendant 10 minutes.
- ✎ Filtrer le mélange à l'aide d'un fritté et d'une fiole à vide. **Rincer à l'eau froide les cristaux sur le Büchner jusqu'à obtenir un pH d'environ 7 pour les eaux de rinçage.** Essorer le solide.

Pensez à conserver une pointe de spatule du brut réactionnel pour la prise d'un point de fusion et la CCM. Le reste sera recristallisé dans l'étape suivante.

Purification par recristallisation

- ✎ Introduire le brut de réaction dans un ballon bicol. Ajouter environ 10 mL d'éthanol, fixer un réfrigérant et une ampoule de coulée. **Chauffer avec beaucoup de précaution le mélange.** Attendre l'ébullition de l'éthanol.
- ✎ Si le brut n'est pas totalement dissous, rajouter, par l'ampoule de coulée, de l'éthanol, jusqu'à obtenir une solution limpide, tout en restant à la limite d'ébullition du solvant.
- ✎ Faire ensuite recristalliser le produit, d'abord à l'air ambiant puis dans un bain d'eau froide ou de glace.

Passez à la rédaction du compte-rendu, puis revenez à la partie expérimentale quand le précipité apparaît.

- ✎ Filtrez sous vide pour enlever toute trace de solvant.

Attention : il ne faut pas utiliser d'eau à ce niveau mais vous pouvez rincer votre ballon avec de l'éthanol.

- ✎ Tarer une boîte de pétri, et y placer le produit final.
- ✎ Placer la boîte de pétri quelques minutes à l'étuve afin d'évaporer tout le solvant ($T_{\text{eb, éthanol}} = 78^\circ\text{C}$).
- ✎ Peser le produit obtenu afin de calculer le rendement de la synthèse.

Caractérisation : mesure du point de fusion

Cette mesure se fait sur un banc Kofler (banc à gradient de température $\pm 2^\circ\text{C}$). Après étalonnage du banc, noter la température à partir de laquelle le produit commence à fondre.

Chromatographie sur couche mince (CCM)

- ✎ Introduire un fond d'éluant (0,5 cm de hauteur) dans la cuve à chromatographie. Refermer le flacon pour limiter l'évaporation des solvants.
- ✎ Il faut utiliser des solutions diluées (2 à 5%) en produits à analyser :

Dibenzalacétone : dissoudre quelques cristaux du produit obtenu dans 1 mL d'éthanoate d'éthyle.
Dépôts à réaliser: 1) avec le produit brut 2) avec le produit recristallisé

Benzaldéhyde et acétone : vous disposez des solutions préparées au préalable.

- ✎ Déposer les différents échantillons sur la plaque de silice et visualiser sous la lampe UV la présence de ces dépôts.

- ✎ Introduire la plaque dans la cuve à chromatographie et laisser éluer. Retirer la plaque lorsque le front de solvant se situe environ à 1 cm du haut de la plaque.
- ✎ Laisser sécher la plaque à l'air libre, ou sécher doucement à l'aide d'un sèche-cheveux.
- ✎ Plusieurs techniques de révélation de la plaque de chromatographie sont possibles ici :
 - observation directe si les composés sont colorés,
 - observation de la plaque sous une lampe UV, si les composés sont conjugués (dans ce cas, ils absorbent le rayonnement UV et on observe donc une tâche sombre à l'emplacement des produits, puisque la plaque n'est pas fluorescente).

4. Compte-rendu

a. Réaction

- Calculer le rendement de la réaction. Pour cela, compléter le tableau suivant et identifier le réactif limitant.

	M (g/mol)	Téb	Densité	Quantité de matière introduite (mol)
Benzaldéhyde	106,13	178°C	1.04	
Acétone	58.08	56°C	0.79	
Dibenzalacétone	234.3			

- La quantité de soude est-elle à considérer ?
- Quel est le rôle de l'éthanol dans la réaction ? Pourquoi choisit-on l'éthanol ?
- Voir chapitre 3 : au niveau microscopique, cette transformation peut être modélisée par un mécanisme d'aldolisation croisée dirigée d'un aldéhyde sur une cétone, suivie d'une crotonisation. Donner alors le mécanisme associé à cette transformation

b. Point de fusion et CCM

- Rechercher le point de fusion théorique du (des) produit(s). Comparer à la mesure expérimentale en donnant l'écart normalisé correspondant sachant que le banc Köfler donne des températures à $\pm 2^\circ\text{C}$.
- Quel est le stéréoisomère de la dibenzalacétone que l'on fabrique ? Pourquoi ?
- Comment choisit-on l'éluant en chromatographie ?
- Quel(s) autre(s) révélateur(s) peut-on utiliser pour la chromatographie ?