

TP n°6 : Réduction de la Benzoïne

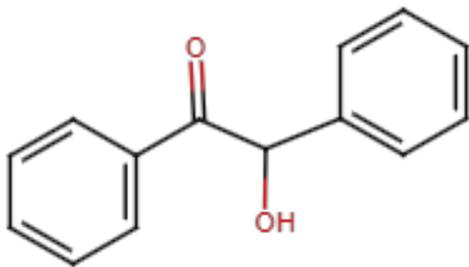
Q1) Nomenclature des composés étudiés :

Benzoïne A : 2 - Hydroxy - 1,2 - diphényl - éthanone

Hydrobenzoïne B : 1,2 - diphényl - éthane - 1,2 - diol

Q2) Chiralité de la Benzoïne A :

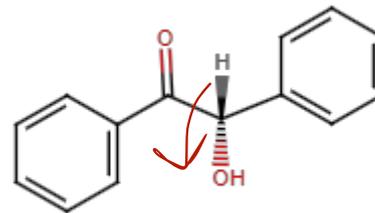
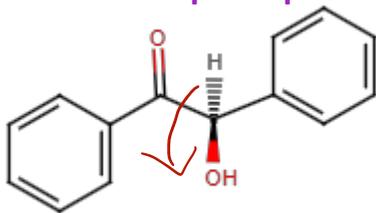
Benzoïne A



Benzoïne A (R)

Benzoïne A (S)

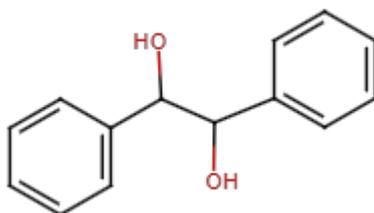
vers l'arrière et le bas pour qu'on ait un tétraèdre



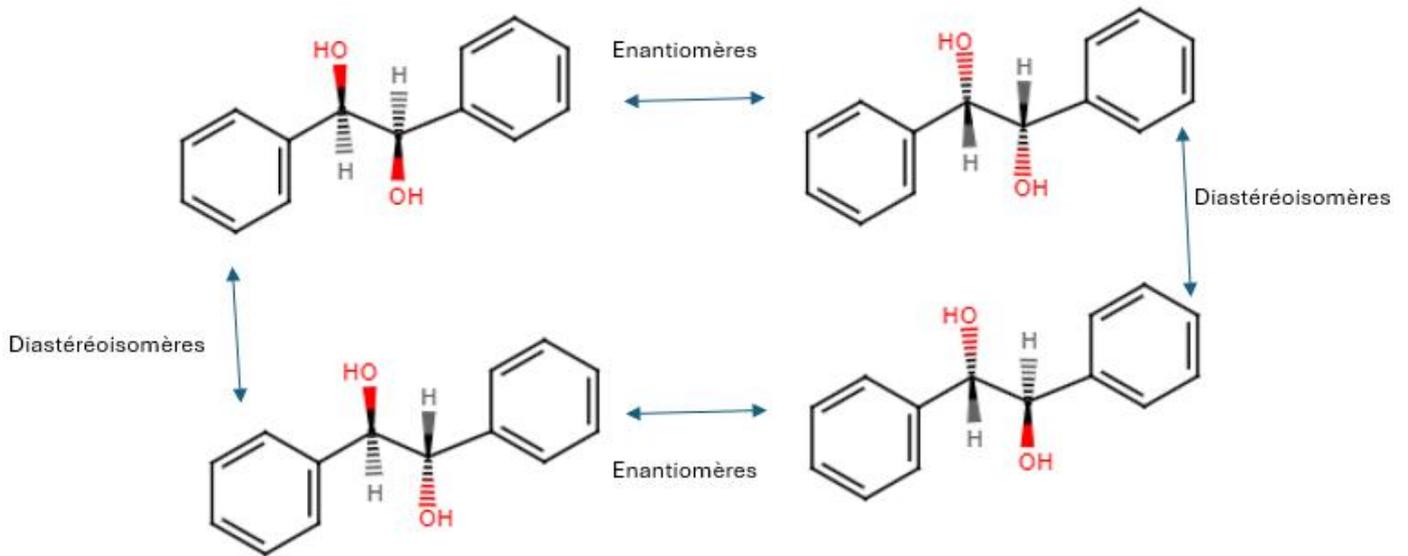
Les 2 molécules sont chirales énantiomères l'une de l'autre, elles présentent donc une activité optique.

Q3)

Hydrobenzoïne B

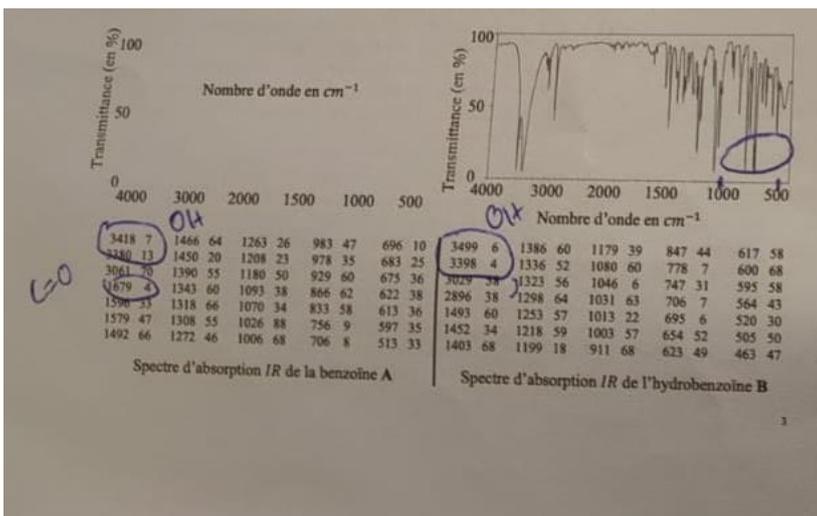


mêmes remarques : les H cette fois sont vers l'arrière et vers le haut



Les 2 composés du haut sont optiquement actifs, lors de la réaction on obtient donc 50% de chaque énantiomère pour avoir un mélange racémique et conserver une activité optique nulle.

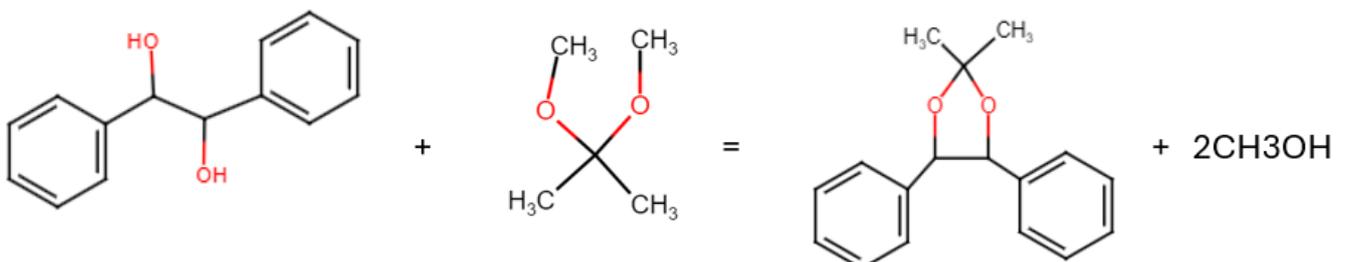
Q4) Analyse du spectre I.R. des composés :

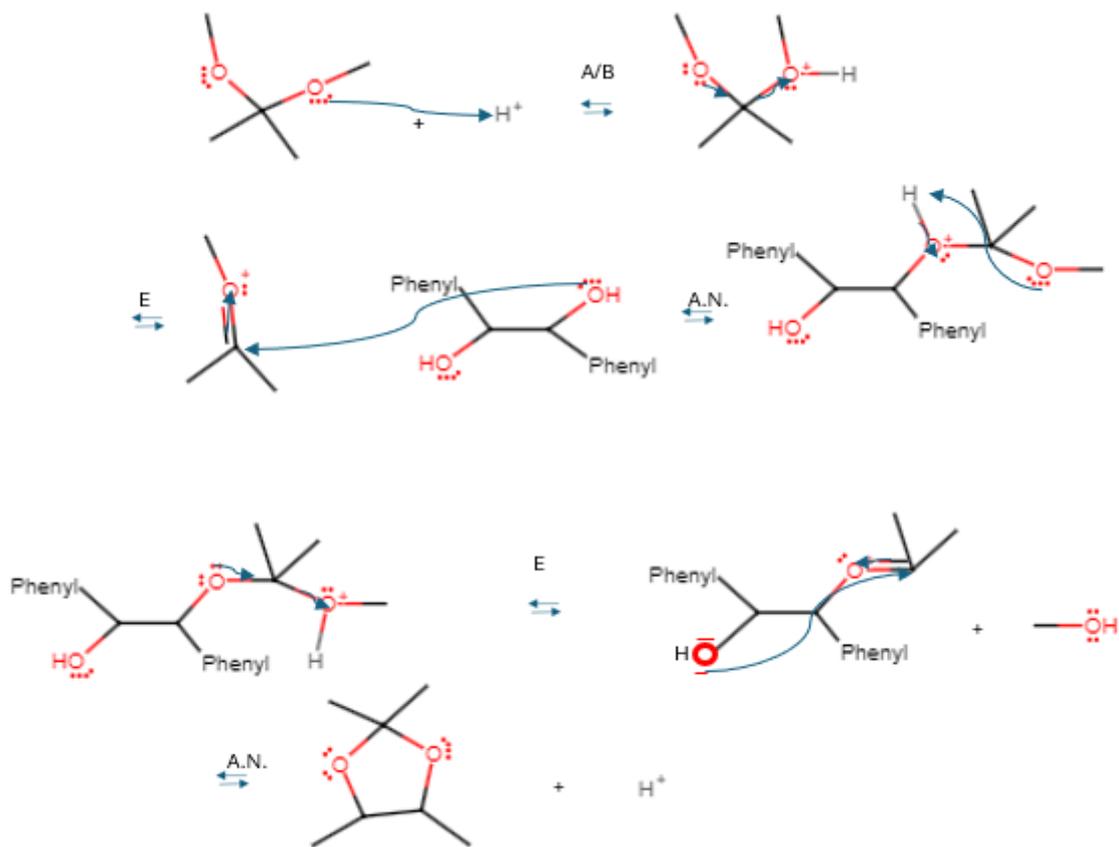


- Composé B : Pas de bande à 1680 cm^{-1} => pas de liaison C=O ; Multitude de pics entre 500 et 1500 cm^{-1} => vibrations hors plan ; Groupes OH entourés ici
- Composé A : Bande à 1680 cm^{-1} => liaison C=O ; Groupes OH entourés ici
- Les spectres sont cohérents.

Q5) Transacétalisation :

Transformation d'un acétal en acétal :





Le pKa de l'APTS est 0,3 donc est un solvant très acide, ce qui est utile car ici la catalyse est faite par les ions H^+ .

Pour la transformation de A en B (avant la transacétalisation donc) On utilise $NaBH_4$ dans l'éthanol pour réduire la cétone en alcool. L'intérêt de l'éthanol est de bloquer cinétiquement la réaction $H^+ + H^- = H_2$.
 La réaction est lente du fait du contre ion Na^+ et
 et de l'assez faible différence d'électronegativité B—H

Q6) On étudie donc cette première transformation :

On utilise la benzoïne $m = 3,00\text{ g} \rightarrow = 1,4 \times 10^{-2}\text{ mol}$

$NaBH_4$: $m = 0,60\text{ g} \rightarrow n = 1,6 \times 10^{-2}\text{ mol}$

En vérité, le réactif est l'hydrure H^- , donc $n = 6,3 \times 10^{-2}\text{ mol}$

On a H^- en large excès par rapport à la benzoïne, cela évite de se soucier de la perte liée à la réaction $H^+ + H^- = H_2$

Q7) On obtient un masse $m = 4,09\text{ g}$ de produit brut hydrobenzoïne :

On a $M(\text{hydrobenzoïne}) = 214,3\text{ g/mol}$



Milieu réactionnel de la réaction :

- Agitation Magnétique
- Bain glacée car réaction exothermique
- Ajout de NaBH_4 par petites portions

Post-réaction (Environ 20 minutes) :

- Ajout d'eau glacée dans le milieu
- Ajout d'acide (jusqu'à $\text{pH} \sim 2-3$ acide)

On a alors précipitation du produit B :

On effectue un lavage/séchage au Buchner :

- 3 lavages à l'eau
- 1 lavage à l'éther de pétrole

On calcule le rendement :

$$R = \frac{\text{masse obtenue}}{\text{masse attendue}}$$

Ici la masse attendue était de 3,00 g

$$\diamond R = \frac{4,09}{3,00} = 1,36$$

Le rendement est supérieur à 1 on a donc beaucoup d'impuretés présentes dans notre solide. **probablement de l'eau!**

Pour les retirer, nous allons faire une recristallisation.



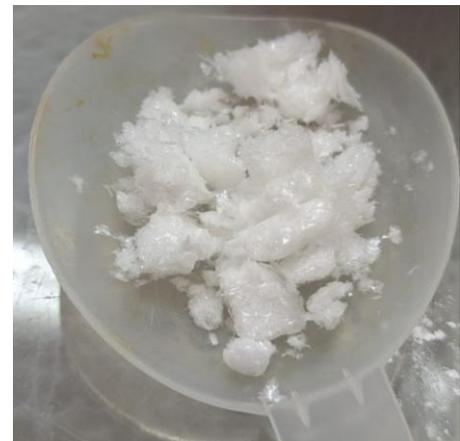


Montage de la recrystallisation :

- ❖ Solvant : Mélange eau/éthanol en rapport 3 :2
- ❖ Température d'ébullition du mélange $T_{eb} \sim 90^{\circ}\text{C}$ (cf. diagramme binaire sur la courbe de rosée)
- ❖ Produit B peu soluble à froid mais soluble à chaud dans ce solvant

On obtient en utilisant $m=1,00$ g de produit brut :

$m= 0,74$ g de produit recrystallisé



$$R = R1 * R2 \text{ où } R2 = \frac{m \text{ recrystallisée}}{m \text{ utilisée}} = \frac{0,74}{1}$$

- $R = 1,01$; on a toujours quelques impuretés mais dans l'ensemble, la réaction à un bon rendement donc pas aberrant

Pour le vérifier, on utilise plusieurs techniques de caractérisations :

Q8) On utilise le banc Kofler, permettant de mesurer le point de fusion d'un solide, après étalonnage avec un produit B commercial

On obtient :

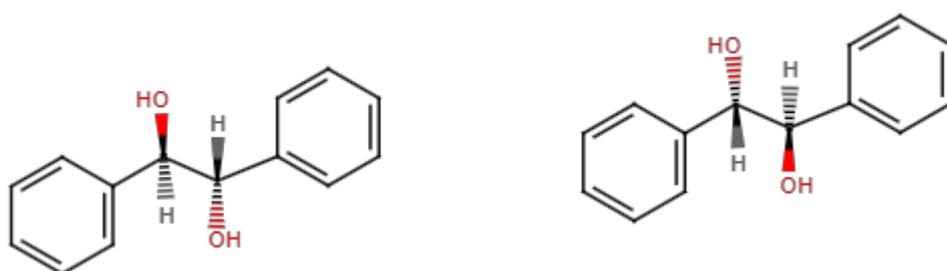


$T_{fus} = 140\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

Cette température de fusion est très proche de la méso-hydrobenzoïne ($T_{fus} = 139\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Le fait que la température de fusion soit légèrement plus élevée vient justement de la présence d'impuretés, on a donc une cohérence expérimentale dans nos résultats.

On obtient donc très majoritairement le produit méso c'est-à-dire celui avec les 2 centres stéréogènes de descripteurs différents (Le produit étant symétrique (+,-) est l'énantiomère de (-,+)). Les 2 molécules sont obtenues en mélange racémique non optiquement actif. De plus ce sont des énantiomères donc très complexe à séparer tel quel. Ainsi on a une stéréosélectivité de la réaction.



Q10) Pour continuer l'analyse de notre produit on fait une Chromatographie sur Couche Mince (CCM) :

1. Choix de l'Eluant :

Pour une plaque polaire protique :

On prend une Base Apolaire :

- Ether de Pétrole (Alcanes ramifiés de longueur 5-7)
- Cyclohexane

On rajoute un caractère polaire : Acétate d'éthyle par exemple

Eluant choisi : Ether de pétrole / Acétate d'éthyle 50 : 50

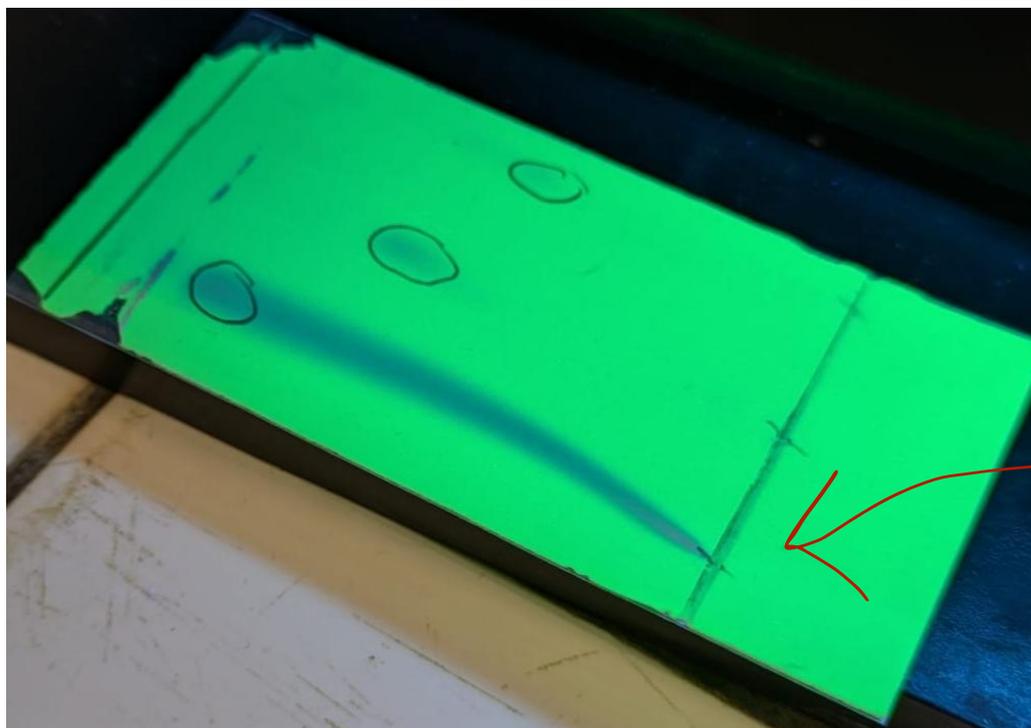
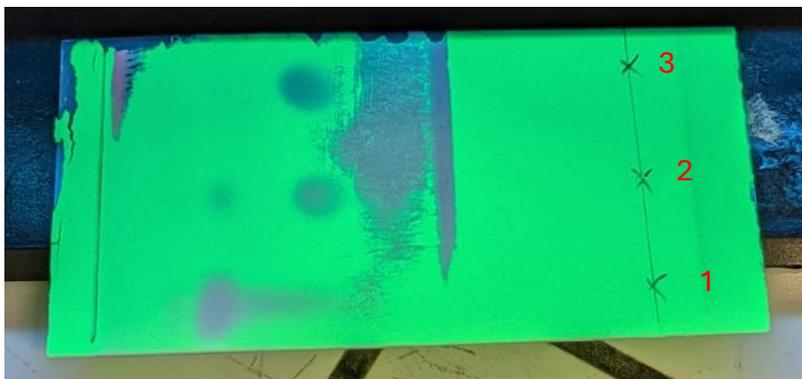
2. Etude de nos composés :

On étudie 3 échantillons :

N°1 : Benzoïne pure (notre réactif)

N°2 : Produit B brut

N°3 : Produit B recristallisé



Rapports Frontaux

$$R_f = \frac{D_{\text{produit}}}{D_{\text{déluant}}}$$

$$R_{f1} = 0,78$$

$$R_{f2} = 0,61$$

$$R_{f3} = 0,53$$

dépot trop concentré

Plus on a le produit purifié, plus on a une grande polarité du produit et donc moins ce dernier aura tendance à monter.

Informations CCM :

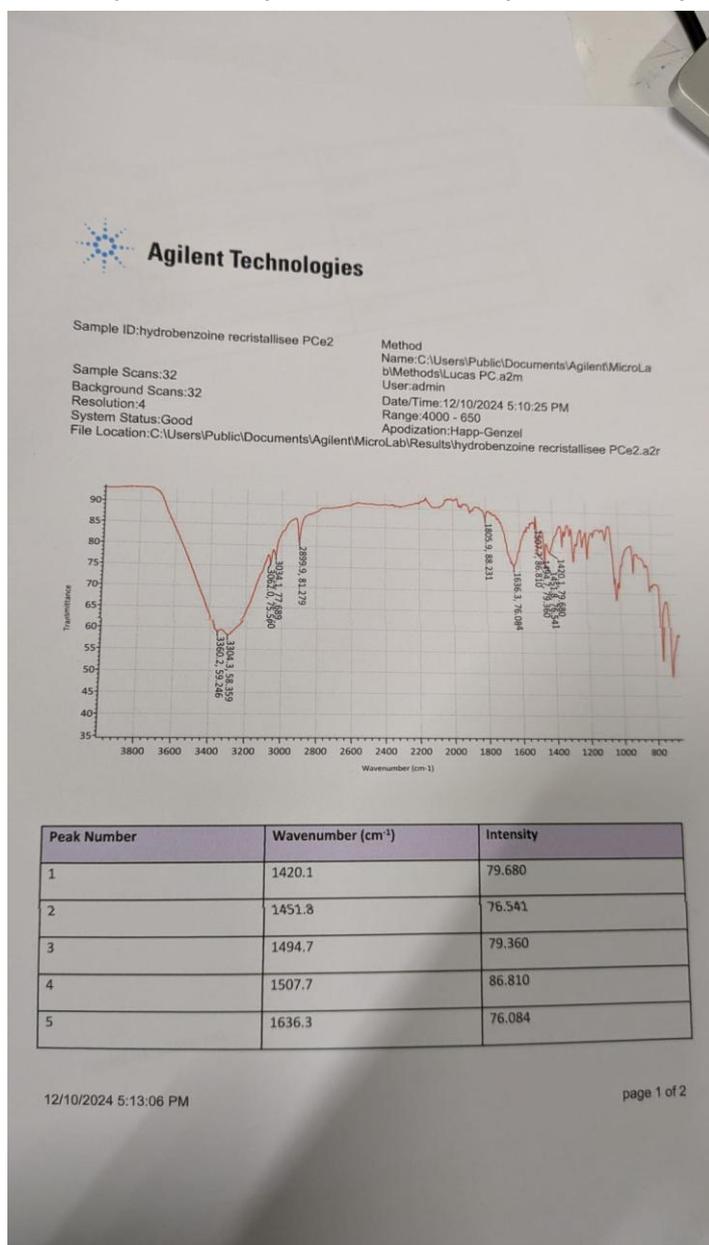
_Faire une petite tâche avec le capillaire

_Utiliser une mine large pour tracer les fronts (sinon arrache la Silice)

Méthodes de révélations :

- Rayonnement Ultra-Violet (visible grâce aux noyaux aromatiques des molécules)
- Réaction avec le Diode
- ...

On rajoute ici qu'on à fait un spectre I.R. pour vérifier la cohérence nos résultats :

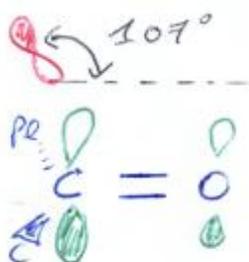
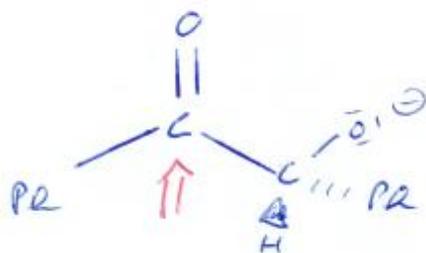
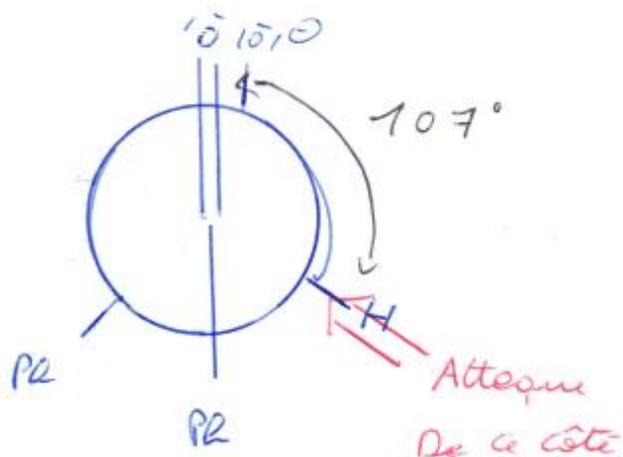
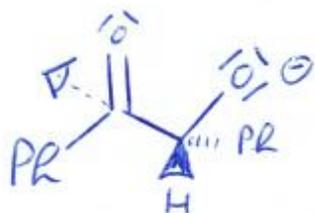


6	1805.9	88.231
7	2899.9	81.279
8	3034.1	77.689
9	3062.0	75.560
10	3304.3	58.359
11	3360.2	59.246

On retrouve bien le spectre I.R de la (Q4)

Q11) Angle de Burgi-Dunitz :

Angle de Burgi-Dunitz



L'angle de Burgi-Dunitz

Q12) Mécanisme de la réaction :

Mécanisme de la réaction (Analogie à l'hydroboration)

