

TP N°5 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE LA CINNAMONE

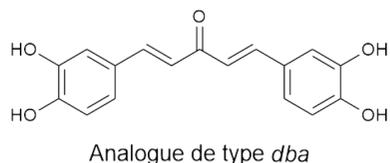
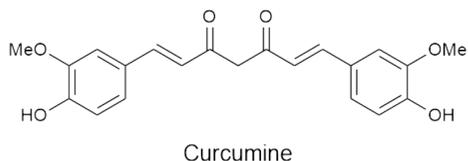
Objectifs du TP

- Mettre en œuvre des techniques d'analyse permettant de caractériser un composé et contrôler sa pureté : CCM et T_{fus} .
- Mettre en œuvre une technique de séparation d'un mélange liquide/solide : essorage sous pression réduite.
- Mettre en œuvre des techniques de purification et séchage d'un solide : recristallisation et « pesée à masse constante » d'un solide humide.
- À partir d'une mesure appropriée, déterminer le rendement d'une synthèse, d'une méthode de séparation.
- Apprendre à expliquer de manière concise le but, le principe et la mise en œuvre des techniques d'analyse, de séparation et de purification vues au cours de ce TP.

Introduction

La cinnamone

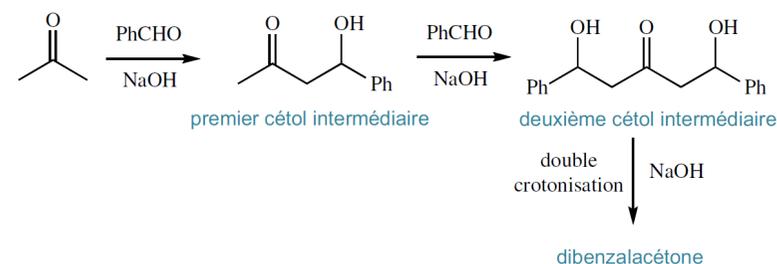
La dibenzalacétone ((1*E*,4*E*)-1,5-diphénylpenta-1,4-diène-3-one), notée *dba* et parfois appelée cinnamone, trouve de nombreuses applications en synthèse organique, notamment en tant que catalyseur quand elle est couplée au palladium. De plus, certains de ses dérivés ont des applications intéressantes dans le domaine de la chimie médicinale. En effet, un analogue de la curcumine, de type *dba*, s'est révélé plus actif *in-vitro* que la molécule naturelle pour son action anti-VIH.



I. Présentation de la synthèse

1. Bilan de la réaction

Le *dba* se prépare en une étape en faisant réagir de la propanone avec du benzaldéhyde en milieu basique selon une réaction de double aldolisation suivie d'une crotonisation (élimination d'eau). On appelle ce type de réaction une condensation aldolique.



Remarque : le groupe phényle ($-C_6H_5$) est souvent noté *Ph*. Ainsi *PhCHO* correspond au benzaldéhyde avec cette notation.

2. Synthèse réactionnelle (REA ANA)

- Introduire 10 mL d'eau distillée dans un bécher de 100 mL et y dissoudre 1,0 g de soude en pastille. Mettre sous agitation jusqu'à dissolution totale.
- Préparer d'autre part dans un petit erlenmeyer, une solution contenant 1,0 mL de propanone (acétone) et 2,5 mL de benzaldéhyde dans 10 mL d'éthanol.
- Verser la solution de soude sur cette solution contenue dans l'erlenmeyer, boucher et agiter vigoureusement pendant 20 min.
- Essorer le produit sur Büchner, le laver à l'eau distillée froide. Conserver quelques cristaux de produit brut dans un petit pilulier.
- Procéder à une recristallisation du produit brut dans un minimum d'acétate d'éthyle en utilisant un montage à reflux. Une fois tout le solide dissout à chaud, laisser revenir à température ambiante sans toucher au ballon de manière à ne pas perturber la cristallisation puis plonger le ballon dans un cristallisateur contenant un mélange eau-glace (**un chauffage prolongé entraîne la dégradation du *dba*...**).
- Filtrer ensuite le produit sur Büchner, laver à l'eau froide, sécher à l'étuve (réglée à 80 °C) puis peser.
- **(VAL)** Mesurer la température de fusion sur le banc Köfler ; comparer avec la valeur tabulée dans le handbook.

- Caractériser le produit recristallisé par CCM :
- éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 9/1
 - préparation de l'échantillon à analyser : quelques cristaux de produit recristallisé dans 1 mL d'éther diéthylique dans le pilulier
 - 3 dépôts : produit brut, produit recristallisé, benzaldéhyde commercial
 - révélation: lampe UV.

II. Compte-rendu

1. Travail préliminaire (APP)

- Écrire la formule topologique de la dibenzalacétone.

- Entourer les groupes caractéristiques des molécules intervenant dans cette synthèse et nommer les fonctions chimiques correspondantes.

- Écrire l'équation bilan (équilibrée) de la réaction entre le benzaldéhyde et la propanone qui produit la dibenzalacétone.

- Calculer les quantités de matière introduites des réactifs.

- Déterminer le réactif limitant et en déduire la quantité de matière de produit attendu.

- Calculer la masse attendue de la dibenzalacétone.

2. Questions relatives aux techniques mises en œuvre (ANA COM)

- Justifier le fait que le solvant de la réaction soit un mélange eau-éthanol et non de l'eau seulement.

- Qu'élimine-t-on au cours du lavage à l'eau glacée ?

- Pourquoi ne lave-t-on pas le produit obtenu avec de l'eau "tiède" ?

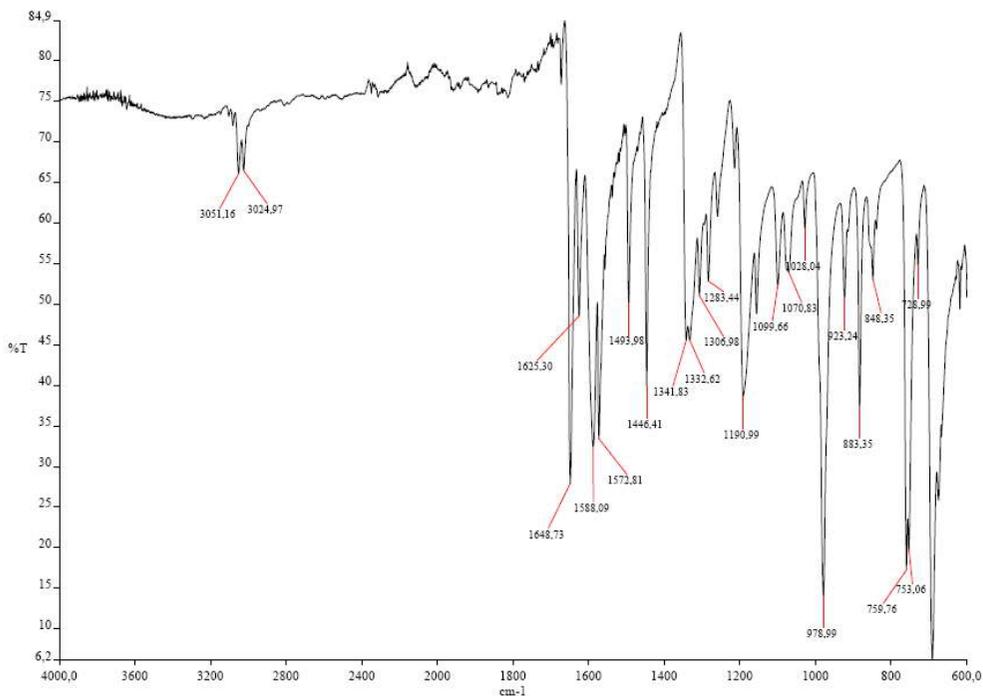
- Expliquer de manière concise le but, le principe et la mise en œuvre d'une recristallisation.

- Commenter la valeur mesurée de la température de fusion du produit recristallisé.

- Représenter la plaque CCM obtenue et commenter.

- Déterminer le rendement de la synthèse qui est défini comme étant le rapport de la masse du produit obtenue sur la masse du produit attendue.

- Interpréter le spectre IR du *dba* ci-dessous. Quelle autre analyse aurait permis de caractériser le produit synthétisé. Quelle(s) information(s) supplémentaire(s) aurait-on alors eues ?



Annexes : Données physico-chimiques et Sécurité

➤ Données physico-chimiques

	PROPANONE	HYDROXYDE DE SODIUM	BENZALDEHYDE	DIBENZALACETONE
Formule brute	C ₃ H ₆ O	NaOH	C ₇ H ₆ O	C ₁₇ H ₁₄ O
Masse molaire	58,08 g.mol ⁻¹	40,00 g.mol ⁻¹	106,12 g.mol ⁻¹	234,29 g.mol ⁻¹
Densité	0,78	-	1,044	-
État physique	Liquide incolore	solide blanc	liquide incolore	??
Solubilité dans l'eau	Très soluble	Très soluble	Très peu soluble	Très peu soluble
Solubilité dans l'éthanol	Très soluble		Très soluble	Peu soluble

➤ Sécurité : Pictogrammes des produits manipulés pendant la séance de TP

benzaldéhyde	
hydroxyde de sodium	
propanone	
éther diéthylique	
acétate d'éthyle	
cyclohexane	