

TP n°8 et n°9

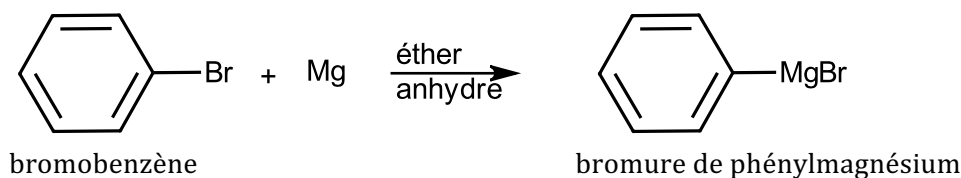
Synthèse magnésienne



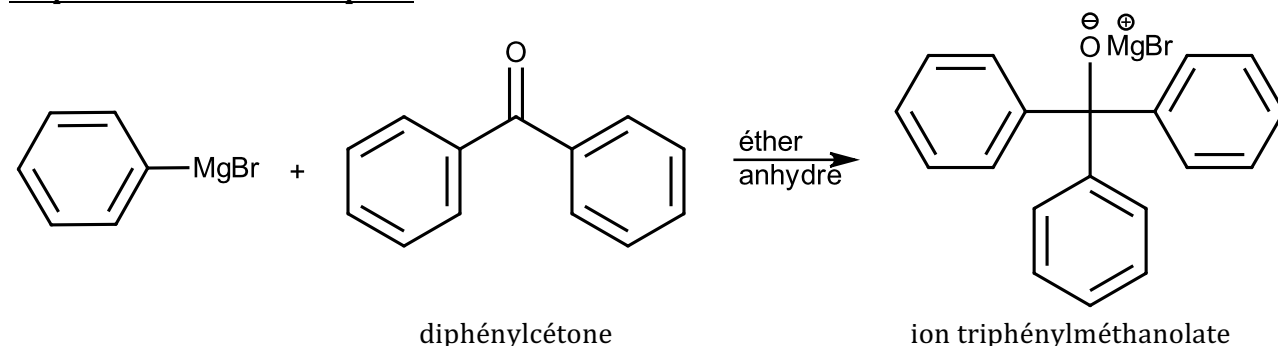
Victor Grignard (1871-1935)
prix Nobel de Chimie 1912

On souhaite préparer du triphénylméthanol par synthèse magnésienne selon la séquence suivante :

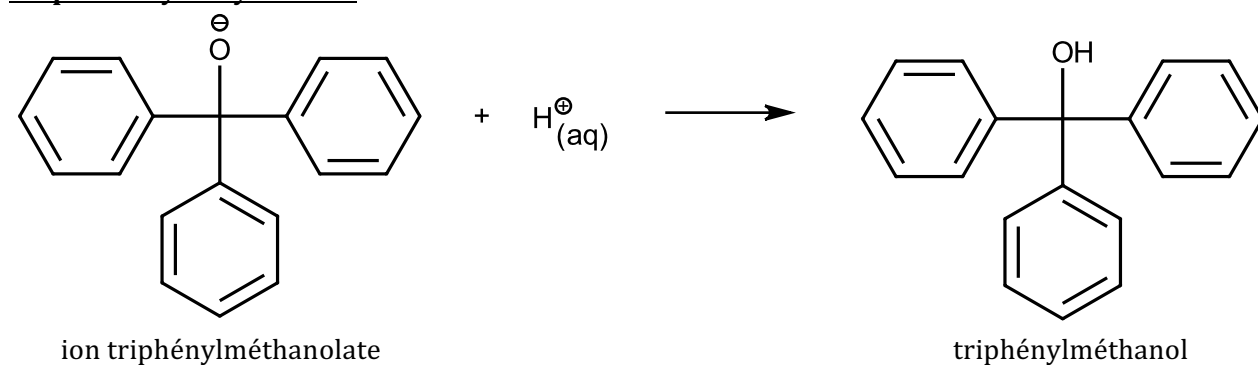
Étape I : formation de l'organomagnésien



Étape II : addition nucléophile



Étape III : hydrolyse acide



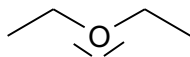
Le port des lunettes de sécurité est obligatoire durant toute la séance (présence d'organomagnésien, utilisation d'acide chlorhydrique concentré, manipulations de l'ampoule à décanter...).

Informations sur le solvant :

L'éther de diéthyle

Nom courant : « éther »

Formule : Et_2O ou



Masse molaire : $M = 74,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Moment dipolaire : $\mu = 1,1 \text{ D}$

Constante diélectrique (ou permittivité relative) : $\epsilon = 4,3$

Solubilité dans l'eau à 20°C : $s = 60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Densité : $d = 0,71$

Température d'ébullition $T_{eb} = 35^\circ\text{C}$

Point éclair : $T = -45^\circ\text{C}$

Pictogrammes de sécurité :



Phrases de danger :

H224 : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables

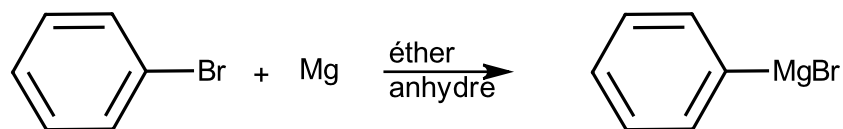
H302 : Nocif en cas d'ingestion

H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges

EUH019 : Peut former des peroxydes explosifs

EUH066 : L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau

I - Première étape : préparation du bromure de phénylmagnésium



Le montage à construire pour réaliser cette synthèse est dessiné dans l'ANNEXE de ce polycopié.

Dans l'ampoule de coulée, vous constituerez une solution en dissolvant $V_0 = 3,0 \text{ mL}$ de bromobenzène anhydre dans 15 mL d'éther anhydre.

On s'assurera que le bromobenzène soit le réactif limitant lors de la synthèse, c'est-à-dire celui à partir duquel on calculera le rendement final en triphénylméthanol.

Vous disposez également de magnésium en copeaux, que l'on introduira en léger excès (de l'ordre de 5%), afin qu'il ne soit pas limitant.

On rappelle quelques contraintes liées à cette synthèse :

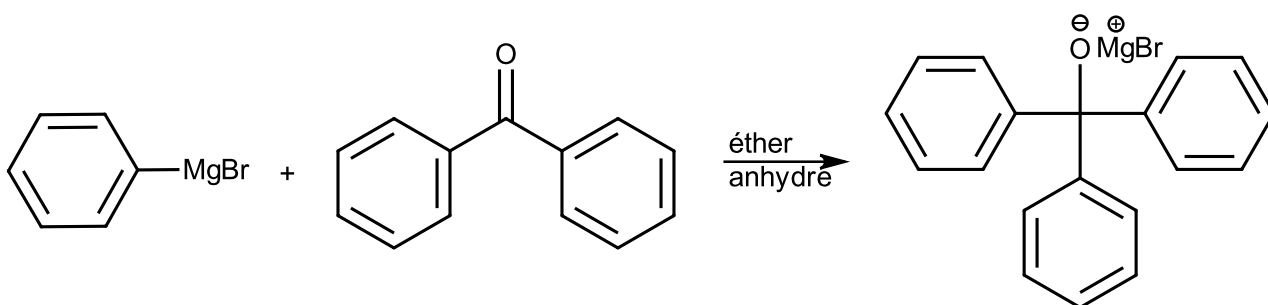
- Les organomagnésiens sont des bases très fortes. Ils sont donc détruits par toute trace d'acide, même faible, et en particulier par l'eau. L'eau étant omniprésente au laboratoire (vapeur d'eau dans l'atmosphère, humidité des doigts, ...), il faut prendre des précautions particulières pour travailler en milieu **anhydre**.

- Le démarrage de la réaction peut être difficile. L'une des causes est sans doute la couche de passivation qui recouvre le magnésium. Il faut donc toujours activer le métal avant de l'introduire dans le montage, en pilant les copeaux dans un mortier bien sec. Dès qu'on a fini de

piler le magnésium, l'introduire dans le montage et le recouvrir immédiatement d'un peu de solution de bromobenzène dans l'éther anhydre. Attendre quelques minutes le démarrage de la réaction, qui se traduit par un trouble grisâtre au niveau du magnésium et un début d'ébullition. Si rien ne se passe, on peut remédier au problème en agitant par à-coups, en chauffant avec un bain marie tiède, ou encore, si besoin, en ajoutant un petit cristal de diiode qui a la propriété d'oxyder la surface du magnésium et de créer ainsi des points de démarrage pour la synthèse.

- la réaction, très exothermique, ne doit pas s'emballer, afin d'éviter des réactions parasites. Une fois la réaction amorcée, l'éther entre en ébullition : on ajoute alors le réactif goutte à goutte au moyen de l'ampoule de coulée, pour maintenir un reflux régulier. De plus, une fois l'intégralité du réactif introduit, il est judicieux de maintenir le milieu réactionnel au reflux pendant environ un quart d'heure en chauffant avec un bain marie tiède. Ces différentes précautions permettent d'optimiser le rendement.

II - Deuxième étape : préparation de l'ion triphénylméthanolate

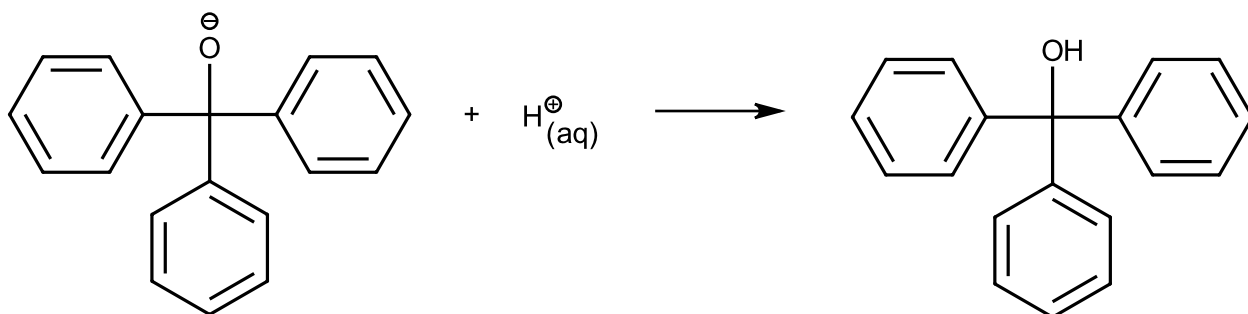


Cette étape est **l'étape clef** de la synthèse, car c'est ici que se forme une nouvelle **liaison carbone-carbone**.

Pour la réaliser, vous déterminerez la quantité de diphenylcétone à ajouter, et vous en constituerez une solution dans l'éther anhydre, de volume environ 20 mL.

Cette solution sera placée dans l'ampoule de coulée, et versée goutte à goutte sur la solution magnésienne, sous agitation permanente. Vous constaterez, comme pour l'étape précédente, le caractère exothermique de la réaction par l'ébullition spontanée de l'éther. En fin d'addition, on pourra à nouveau maintenir au reflux au moyen du bain marie pendant environ un quart d'heure, ce qui permettra de parfaire le rendement.

III - Troisième étape : hydrolyse acide



Attention, cette étape est potentiellement dangereuse si vous vous y prenez mal ! La manipulation sans lunettes de sécurité constituerait une faute grave ! On rappelle que la dilution d'un acide fort concentré dans l'eau est très exothermique, de même que les réactions entre acides et bases forts et concentrés.

Pour cette étape, préparer un bécher contenant un mélange de 15 g de glace et 15 mL d'eau. Le placer dans un cristalliseur contenant un mélange eau-glace et y ajouter (lentement et en agitant avec un agitateur de verre) 10 mL d'acide chlorhydrique concentré.

Démonter le montage à reflux, en retirant d'abord le réfrigérant. En maintenant le bécher contenant la solution aqueuse acide dans le cristalliseur eau-glace, y verser **doucement** le contenu du tricol, tout en agitant. Agiter jusqu'à disparition complète des copeaux de magnésium. Vous devez obtenir deux phases limpides en présence. Si l'éther s'est trop évaporé, en ajouter un peu pour éviter la précipitation du triphénylméthanol.

IV - Quatrième étape : récupération, purification et caractérisation du triphénylméthanol

Vous devez maintenant isoler et purifier le triphénylméthanol. Vous disposez pour cela du matériel de séparation habituel du laboratoire, des agents desséchants usuels et des solvants et solutions courants.

Proposer un mode opératoire pour récupérer le triphénylméthanol. Appeler le professeur pour validation.

Une fois le triphénylméthanol isolé, vous le pèserez, vous mesurerez son point de fusion et observerez son aspect (prendre une photo si possible...).

À la séance suivante (TP9, durée 2h)...

Pour améliorer la pureté de votre produit, vous procéderez à sa **recristallisation** dans l'éthanol à 95%.

Une fois le triphénylméthanol recristallisé, vous le pèserez, calculerez le rendement de la synthèse, mesurerez son point de fusion et observerez son aspect définitif (prendre une photo si possible...).

Vous complétez alors votre compte-rendu de TP, et le présenterez oralement à la classe.

COMPTE-RENDU DE TP SYNTHÈSE MAGNÉSIEENNE DU TRIPHÉNYLMÉTHANOL

Vous rendrez en fin de la deuxième séance vos grilles d'évaluation et vous présenterez votre compte-rendu oralement. Ce compte-rendu contiendra :

- une introduction rappelant les objectifs de l'expérience ;
- le protocole résumé des différentes étapes, incluant la détermination des quantités de matière utilisées ; d'éventuelles remarques expérimentales (démarrage de la synthèse de l'organomagnésien...) ;
- le protocole résumé de l'isolation du triphénylméthanol ;
- les résultats qualitatifs et quantitatifs de votre synthèse, avant et après recristallisation ;
- une conclusion quant à la réussite de votre expérience...

NOM :

Grille d'évaluation TP n°8 et 9

Compétences générales		A	B	C	D
S'approprier	Définir les objectifs et en déduire une problématique d'approche expérimentale Rechercher les informations sur les produits et solvants utilisés				
Analyser	Justifier le montage et le protocole d'une synthèse magnésienne (3 étapes) Choisir des quantités de matière appropriées lors d'une synthèse en plusieurs étapes Concevoir un protocole d'isolation et de purification d'un produit organique				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Construire et démonter un montage à reflux Réaliser et réguler une addition au goutte à goutte Mettre en œuvre les techniques courantes de séparation et de purification (voir détails ci-dessous) Mettre en œuvre les règles de sécurité et de rejet des déchets adéquates				
Valider	Utiliser des mesures de points de fusion et de masses pour juger de l'efficacité d'une synthèse Calculer le rendement d'une synthèse Confronter ses résultats à ceux des autres binômes ou à la littérature				
Communiquer	Rédiger de manière synthétique, organisée, compréhensible Faire ressortir les résultats les plus importants, par exemple en les encadrant Présenter ses résultats à l'oral Utiliser un vocabulaire scientifique adapté				
Faire preuve d'initiative	S'impliquer, prendre des décisions, anticiper Solliciter une aide de manière pertinente				

Capacités spécifiques
<i>mesures et incertitudes</i>
Mesurer des volumes et des masses avec le matériel adapté à la précision requise Mesurer une température de fusion avec un banc Kofler Présenter un résultat avec son incertitude et/ou le nombre de chiffres significatifs approprié
<i>techniques de séparation et purification</i>
Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter et prévoir leur contenu Distinguer extraction et lavage d'une phase Utiliser un desséchant solide et estimer correctement par l'observation la quantité à utiliser Expliquer l'intérêt de l'évaporateur rotatif Réaliser une filtration simple Expliquer et mettre en œuvre la technique de la recristallisation Réaliser une filtration sous pression réduite Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout d'un solvant de lavage froid ou saturé, trituration, essorage

Note :	
---------------	--