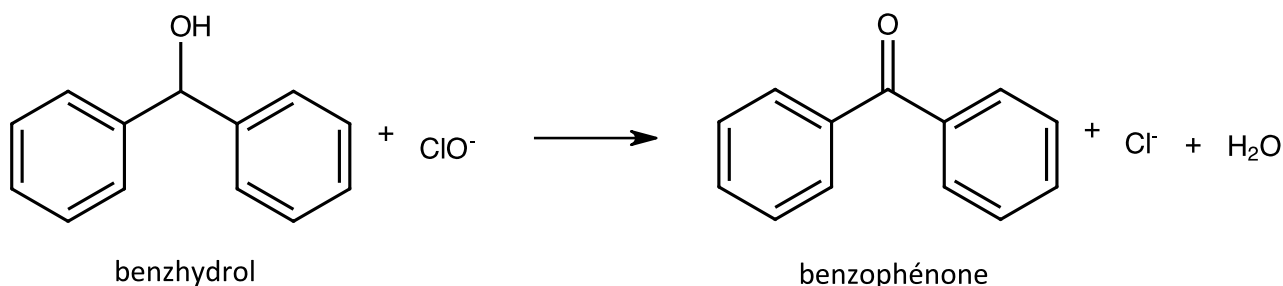


TP n°14

Oxydation d'un alcool secondaire avec catalyse par transfert de phase

Objectif :

On se propose de réaliser dans cette expérience l'oxydation d'un alcool secondaire, le benzhydrol (ou diphénylméthanol), en utilisant une solution aqueuse oxydante courante, l'eau de Javel.



objectif général de la synthèse

Remarque : la benzophénone a été utilisée lors du TP n°6 pour synthétiser le triphénylméthanol par synthèse magnésienne.

L'eau de Javel est une solution **aqueuse** basique, dont l'ion à fort pouvoir oxydant est l'ion hypochlorite ClO^- . On a déjà mis en évidence ce pouvoir oxydant à l'occasion du TP n°4, où l'on observait la décoloration progressive d'une solution aqueuse d'érythrosine.

À la différence de l'érythrosine, qui est une espèce anionique, le benzhydrol est une molécule neutre quasiment insoluble dans l'eau. On doit donc le dissoudre dans un solvant organique adapté, comme l'acétate d'éthyle. Mais l'acétate d'éthyle étant un solvant hydrophobe, il n'est pas miscible avec l'eau de Javel. En mettant au contact l'eau de Javel et la solution organique de benzhydrol, les réactifs sont ainsi présents dans deux phases différentes, ce qui limite considérablement la vitesse de la réaction, celle-ci ne pouvant se dérouler qu'à l'interface entre les deux phases.

Pour remédier au problème, on peut agiter vigoureusement les phases en présence, afin de réaliser une émulsion et d'augmenter ainsi considérablement la surface de l'interface. Mais l'efficacité de cette méthode reste modeste.

Une bien meilleure méthode est d'ajouter une petite quantité d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium $(\text{NBu}_4)(\text{HSO}_4)$ au mélange en agitation. Ce solide ionique est un **catalyseur de transfert de phase**. Il possède la propriété de favoriser le passage d'une partie des ions ClO^- dans la phase organique, selon un processus que l'on expliquera dans l'introduction du TP.

En comparant la réaction menée avec ou sans ce catalyseur, on pourra juger expérimentalement l'efficacité de celui-ci.

Note : Avant toute manipulation, on consultera les fiches de sécurité des produits utilisés, afin d'adopter les précautions adéquates.

Les données nécessaires seront à rechercher par vos soins (handbook, tables IR, page Wikipedia...).

Mode opératoire :

- ❑ Préparer deux plaques de chromatographie, l'une qui sera utilisée pour le suivi de la réaction catalysée, et l'autre pour le suivi de la réaction non catalysée.
On prévoira trois emplacements pour déposer les taches ($t = 0$, $t = 15$ min et $t = 40$ min).
- ❑ Dans deux erlenmeyers de 250 mL, introduire 10 mmol de benzhydrol et 25 mL d'acétate d'éthyle. Placer ces erlenmeyers sur des agitateurs magnétiques et agiter jusqu'à obtention de solutions limpides. Avec un capillaire, prélever et déposer une goutte de solution sur le premier emplacement de chaque plaque CCM.
- ❑ Préparer 1 mmol d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium $(\text{NBu}_4)(\text{HSO}_4)$ dans une coupelle. Ajouter 50 mL d'eau de Javel à $C = 0,75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions ClO^- dans chaque erlenmeyer, et le contenu de la coupelle dans seulement l'un des deux. Maintenir une agitation efficace, identique dans les deux erlenmeyers.
- ❑ Après 15 minutes, arrêter l'agitation et laisser décanter les phases une minute dans les erlenmeyers. Prélever une goutte de chaque phase organique avec un capillaire et la déposer sur la plaque CCM correspondante. Redémarrer l'agitation pour environ 20 minutes supplémentaires.
- ❑ Arrêter l'agitation, laisser reposer et prélever une dernière goutte du contenu de chaque phase organique, à déposer sur les plaques CCM. On pourra alors procéder à l'éluion des plaques, l'éluant étant un mélange constitué de 85% d'heptane et 15% d'acétate d'éthyle en volume. Les plaques seront révélées grâce à la lampe UV.
- ❑ Dans une ampoule à décanter, isoler la phase organique de l'erlenmeyer qui contenait le catalyseur. La laver deux fois avec 10 mL d'une solution saturée de NaCl, puis deux fois avec 10 mL d'eau distillée.
- ❑ Sécher sur sulfate de magnésium anhydre, puis évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif.
- ❑ Laisser reposer jusqu'à l'apparition de cristaux. Si besoin, on pourra placer le ballon dans la glace et/ou ajouter quelques gouttes d'heptane, pour favoriser la cristallisation.
- ❑ Analyser le solide brut obtenu (masse, température de fusion).
- ❑ Le recristalliser dans un minimum d'heptane, puis l'analyser à nouveau.
- ❑ Prendre le spectre infrarouge du produit obtenu, et le comparer à celui du benzhydrol.

Compte-rendu :

Votre compte-rendu contiendra :

- une analyse et comparaison des deux plaques CCM. On calculera le rapport frontal du benzhydrol et celui de la benzophénone, et on interprétera leur différence. On conclura sur la mise en évidence (ou non !) de l'efficacité du catalyseur de transfert de phase.
- une analyse quantitative (rendement) et qualitative (point de fusion, aspect, spectre IR) du produit final, pour discuter de l'efficacité de la synthèse.

La chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie, définition générale

La chromatographie est une technique de **séparation** des constituants d'un mélange, basée sur leurs affinités respectives pour une **phase stationnaire** et une **phase mobile**.

Il existe de nombreux types de chromatographies, selon la nature des phases en présence :

- chromatographie de partage liquide/liquide (par exemple sur papier Whatman ayant fixé de l'eau) ;
- chromatographie sur couche mince (CCM) ;
- chromatographie en phase vapeur (CPV) ;
- chromatographie sur colonne ;
- chromatographie liquide haute performance (HPLC)...

La chromatographie peut avoir :

- un but **préparatif**, par exemple pour purifier un produit en le séparant de ses impuretés ;
- un but **analytique** : la séparation des constituants d'un mélange est alors la première étape pour déterminer la composition de ce mélange.

La **Chromatographie sur Couche Mince (CCM)** est l'une des chromatographies les plus faciles à mettre en œuvre. Elle est utilisée en général dans un but **analytique qualitatif**.

Les phases en présence en CCM

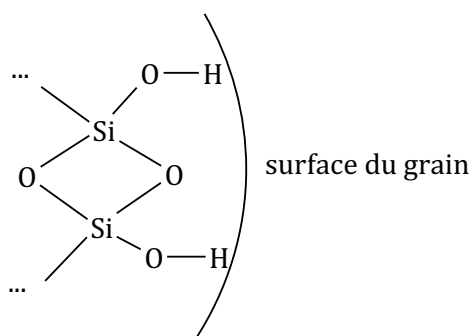
a) La phase stationnaire

La phase stationnaire est une fine couche de **gel de silice**, poudre blanche déposée sur un support plastique ou métallique.

Remarques : la silice est la surface la plus utilisée, mais on rencontre également parfois des plaques recouvertes d'alumine Al_2O_3 .

La silice contient également une petite quantité d'un additif : le sulfure de zinc ZnS , qui a la propriété d'être fluorescent dans l'UV, ce qui est utile pour l'étape de révélation (voir plus loin). Elle contient également un liant pour assurer sa cohésion et une bonne adhérence sur la plaque.

Le gel de silice est de la silice (SiO_2) **amorphe** (non cristallisée). C'est une variété de silice (préparée industriellement par acidification de silicates) que l'on utilise en chromatographie en raison de sa grande **porosité**. Au niveau microscopique, elle est constituée de micrograins de formule SiO_2 , présentant en surface des liaisons $Si - O$ et $O - H$:



En raison de l'électronégativité plus grande de l'oxygène par rapport au silicium ou à l'hydrogène, les liaisons $Si - O$ et $O - H$ présentes en surface sont polarisées : le gel de silice fait partie des phases stationnaires de **polarité élevée**.

b) La phase mobile

Il s'agit d'un solvant qui migre sur la plaque de silice. Un solvant qui se déplace est appelé en chromatographie un **éluant**.

De nombreux éluants peuvent être utilisés, selon la polarité souhaitée.

Solvants apolaires : heptane, éther de pétrole (mélange d'alcane à 5 à 7 atomes de carbone)...

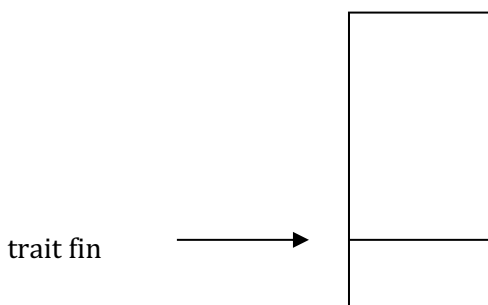
Solvants polaires : éther, acétate d'éthyle...

Le choix de l'éluant est le point crucial pour réussir une bonne séparation en CCM. Il dépend de la polarité des constituants que l'on a à séparer. Lors de la mise au point, on essaie couramment divers éluants, purs ou en mélange.

Mode d'emploi

On fournit en général des plaques de dimension 5 × 10 cm.

1) Préparation de la plaque : tracer un trait fin au crayon à papier, à 1 cm d'un des bords et bien parallèle à celui-ci :



Attention !

- ne pas trop appuyer avec le crayon, pour ne pas endommager la surface de silice ;
- toujours tenir la plaque par le haut, ou, mieux, la tenir avec une pince, afin de ne pas laisser d'empreinte digitale sur la partie où migrera l'éluant.

2) Préparation de la cuve : dans un bocal avec couvercle, introduire une petite quantité d'éluant (hauteur environ 0,5 cm, afin que le trait tracé sur la plaque ne trempe pas dans l'éluant lorsqu'on introduira la plaque dans le bocal) puis fermer le couvercle et attendre quelques minutes : cela permet de **saturer l'atmosphère en vapeurs d'éluant, afin d'éviter que celui-ci ne s'évapore à partir de la plaque pendant l'éluion**.

On peut également placer un morceau de papier filtre imbibé d'éluant le long des parois internes du pot, afin d'accélérer la saturation de l'atmosphère en vapeurs d'éluant.

3) Dépôt de la goutte sur la plaque : avec un capillaire ou, à défaut, une pipette pasteur, déposer sur la ligne de base de la plaque une **petite** goutte du mélange à analyser.

4) L'éluion : placer la plaque dans l'éluant (attention aux vagues, ne pas déplacer le bocal !) et refermer immédiatement le couvercle. L'éluant monte alors lentement, par capillarité. Attendre que l'éluant atteigne les 3/4 de la hauteur de la plaque environ, puis retirer cette dernière et marquer immédiatement, au crayon, la position du **front de l'éluant** (avant qu'il ne sèche !). On peut alors sécher la plaque grâce à un pistolet chauffant.

5) Révélation : le plus souvent, les produits que l'on a séparés sont incolores, on ne voit alors aucune tache sur la plaque : il faut la **révéler**. Il existe pour cela deux méthodes :

- révélation avec une lampe UV : on rappelle que le sulfure de zinc additionné à la silice rend la plaque fluorescente lorsqu'on la place sous une lampe UV. Si les taches sont opaques à l'UV, la plaque ne sera pas fluorescente à ces endroits et on verra les taches ; les entourer au crayon ;
- révélation chimique : on pulvérise sur la plaque un réactif spécifique qui réagit avec les taches pour donner un produit coloré.

Principe de la CCM

Soit un constituant A déposé sur la ligne de base.

Lorsque l'éluant arrive sur la ligne de base, A est entraîné et migre avec lui le long des grains de silice.

Mais en général, A migre moins vite que l'éluant, ce qui est dû à deux facteurs en compétition :

- **attraction de A par la silice polaire** : forces de van der Waals dipôle/dipôle, liaisons hydrogène... Lorsqu'un corps est retenu par une surface, on dit qu'il est **adsorbé** sur cette surface ;
- **entraînement de A par l'éluant** : on choisit une polarité de l'éluant plus proche de celle de A si on veut que A migre davantage, plus éloignée dans le cas contraire.
Un éluant polaire a également pour effet d'être lui-même adsorbé par la silice, ce qui chasse les molécules de A et provoque sa migration par déplacement.

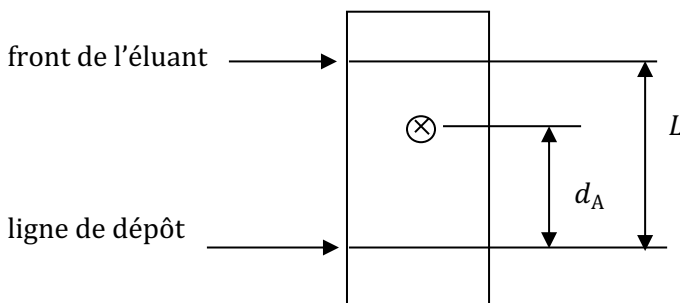
En général, avec un éluant peu polaire :

- si A est apolaire, il migre fortement avec l'éluant et est peu retenu par la silice : on le retrouve donc en haut de la plaque, proche du front de l'éluant, lors de la révélation ;
- si A est polaire, il migre plus ou moins selon sa polarité, selon sa capacité à faire des liaisons hydrogène... on le retrouve entre la ligne de base et le front de l'éluant ;
- si A est un ion, il reste sur la ligne de base, car les ions sont très fortement adsorbés sur la silice (interaction ion/dipôle).

Analyse des plaques

Comme on l'a dit précédemment, chaque constituant déposé sur la ligne de base (mélange A+B+C...) migre plus ou moins en fonction de ses affinités pour la silice et l'éluant.

Le paramètre caractérisant la migration d'un constituant A vis-à-vis d'un éluant donné est le **rapport frontal**, c'est-à-dire la distance parcouru par A rapportée à la distance parcourue par l'éluant :



Rapport frontal de A :

$$R_f(A) = \frac{d_A}{L}$$

Le rapport frontal étant reproductible d'une CCM à l'autre (bien entendu avec une plaque et un éluant identiques), il permet d'attribuer les taches issues d'un mélange si on a pris le soin de faire au préalable des CCM de référence (A ou B ou C seuls).

Remarque : la distance d_A est mesurée au centre de la tache ou, si celle-ci est de forme et d'intensité irrégulière, à la « moyenne de distribution de l'intensité ».

Grille d'évaluation TP n°14

Compétences générales		A	B	C	D
S'approprier	Définir les objectifs et en déduire une problématique d'approche expérimentale Rechercher les informations sur les réactifs utilisés, adopter une attitude adaptée à la prévention des risques				
Analyser	Justifier une stratégie, un protocole, pour répondre à une problématique Concevoir un protocole de recristallisation				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole de synthèse organique, y compris la séparation, purification et analyse des produits (voir détails ci-dessous) Réaliser une chromatographie sur couche mince				
Valider	Déterminer la nature et la pureté d'un produit obtenu par analyse de spectres IR et de point de fusion Discuter de l'efficacité d'une synthèse avec catalyseur de transfert de phase, par analyse d'une plaque CCM et calcul d'un rendement				
Communiquer	Rédiger de manière synthétique, organisée, compréhensible Faire ressortir les résultats les plus importants, par exemple en les encadrant Utiliser un vocabulaire scientifique adapté				

Capacités spécifiques
<p>Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, à l'utilisation et au rejet des produits chimiques</p> <p>Développer une attitude autonome dans la prévention des risques</p> <p>Mesurer des volumes avec le matériel adapté à la précision requise</p> <p>Mesurer une température de fusion avec un banc Kofler</p> <p>Justifier un protocole de séparation ou de purification d'un produit</p> <p>Réaliser le lavage d'une phase organique</p> <p>Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter</p> <p>Utiliser un desséchant solide et estimer correctement, par l'observation, la quantité à utiliser</p> <p>Réaliser une filtration simple</p> <p>Expliquer l'intérêt de l'évaporateur rotatif</p> <p>Réaliser une filtration sous pression réduite, avec lavage et essorage du solide</p> <p>Expliquer et mettre en œuvre la technique de la recristallisation</p> <p>Justifier le choix d'un solvant de recristallisation et la quantité mise en œuvre</p> <p>Mettre en œuvre une chromatographie sur couche mince pour le suivi d'une transformation</p> <p>Justifier le choix de la méthode de révélation utilisée</p> <p>Interpréter l'ordre d'éluion des différentes espèces en relation avec leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de la phase stationnaire et de l'éluant</p> <p>Déterminer le rendement d'une synthèse</p> <p>Utiliser une table de fréquences pour analyser un spectre IR</p>

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