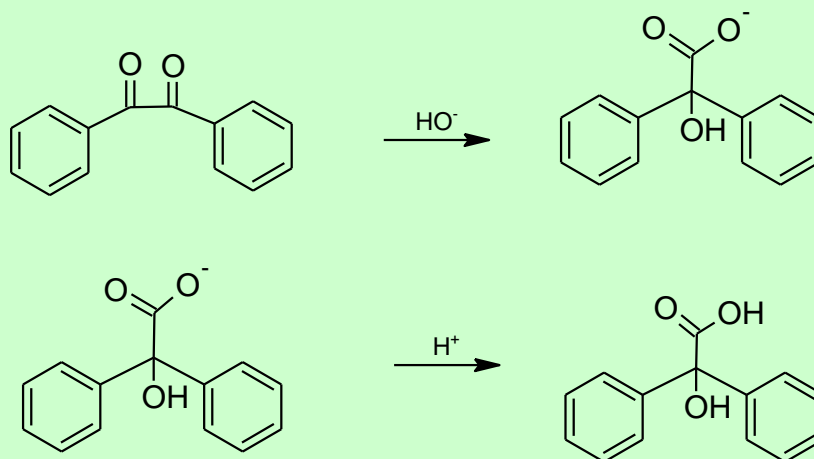


Réarrangement benzilique➤ Déroulement de la séance :

- Une partie de la classe effectuera la méthode classique pendant que l'autre effectuera la méthode sans solvant.
- Les classes ne faisant que 2h de TP s'arrêteront au produit brut et/ou feront la suite lors d'une prochaine séance.

➤ Notions abordées :

- Chimie Verte (sans solvant – méthode de chauffage – consommation énergétique)
- Comparaison de protocole
- Chromatographie sur Couche Mince (*CLHP pour les établissements équipés*)
- Fonction acide carboxylique et alcool tertiaire
- Recristallisation
- Mesure d'un point de fusion
- Interprétation de spectre IR




1. Equation de la réaction :

➤ *Protocole initial :*

- Dans un ballon de 250 mL, équipé d'un système d'agitation, préparer une solution de potasse en introduisant 10 g d'hydroxyde de potassium en pastilles puis en les dissolvant dans 20 mL d'eau et 25 mL d'éthanol.
- Introduire ensuite dans le ballon 5,60 g de benzile. Adapter un réfrigérant à boules sur le ballon puis porter à reflux. Maintenir le reflux, sous agitation magnétique, pendant 10 min.
- Laisser le milieu réactionnel refroidir jusqu'à la température ambiante. Modifier alors le montage, pour éliminer la majeure partie de l'éthanol par distillation. Noter t_1 , température de passage des vapeurs.

Sujet initial

2. Propriétés physico-chimiques :

NOM	Masse molaire en g.mol^{-1}	Densité	Solubilité	Température de fusion (en °C)	Température d'ébullition (en °C)	Danger
Benzile	210,23		Insoluble dans l'eau. Très soluble dans l'éthanol et l'éther. Soluble dans l'acétone et le toluène	94 - 95	346 - 348	
Hydroxyde de potassium	56,11		Très soluble dans l'eau. Soluble dans l'éthanol.	406	1327	
Toluène	92,14	0,870	Insoluble dans l'eau. Soluble dans les solvants organiques	-95	110,6	
Acide chlorhydrique 1 mol.L ⁻¹	36,46	1,020	Très soluble dans l'eau et l'alcool. Peu soluble dans les solvants organiques apolaires			
Acide benzilique	228,30		Insoluble dans l'eau. Soluble dans l'éthanol l'éther. Peu soluble dans le toluène froid, très soluble à chaud.		150-152	

3. **Mode opératoire** : (Pour chacune des méthodes un compteur d'énergie sera branché sur l'appareil électrique utilisé)

- Peser 4,00 g de potasse dans un mortier et la broyer finement.
- Ajouter 4,00 g de benzile et bien le mélanger dans le mortier avec la potasse.
- Transvaser le mélange obtenu dans un bécher 150 mL.
- Mettre une plaque chauffante en marche et la régler à 150°C, puis poser sur cette plaque (sous sorbonne pendant les premières secondes) le bécher contenant le mélange en homogénéisant avec une baguette de verre pendant 15 à 20 minutes.
- Laisser refroidir à température ambiante et ajouter, sous forte agitation manuelle, 100 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹.
- Refroidir à température ambiante puis mettre le bécher dans un bain de glace pour accélérer la cristallisation.
- Filtrer le produit brut et le laver à l'eau glacée jusqu'à obtenir un pH proche de 4.
- Peser une masse m_1 de produit brut totale, une masse m_2 de produit brut mis à l'étuve à 70°C et une masse m_3 de produit brut à recristalliser.
- Recristalliser m_3 dans du toluène.
- Noter la masse m_4 de produit purifié humide et m_5 la masse de produit purifié sec.
- Enregistrer un spectre IR du produit purifié obtenu.
- Analyser votre produit purifié et brut en CCM :
 - Dissoudre un peu de chaque produit avec 1 mL d'acétone dans un tube à hémolyse.
 - Faire un dépôt de chacun des produits ainsi que les références de benzile et d'acide benzilique fournies sur une plaque de silice.
 - Eluer votre plaque CCM dans un mélange cyclohexane 1/3, éther diéthylique 2/3 et quelques gouttes d'acide acétique.
 - Sécher votre plaque et la révéler aux UV.
- Mesurer le point de fusion du produit purifié.
- Dissoudre environ 15 mg de l'acide purifié dans du méthanol et analyser l'échantillon en CLHP.
- Calculer vos rendements en produit brut et purifié.

4. **Résultats obtenus :**

4.1 – **Méthode sans solvant :**

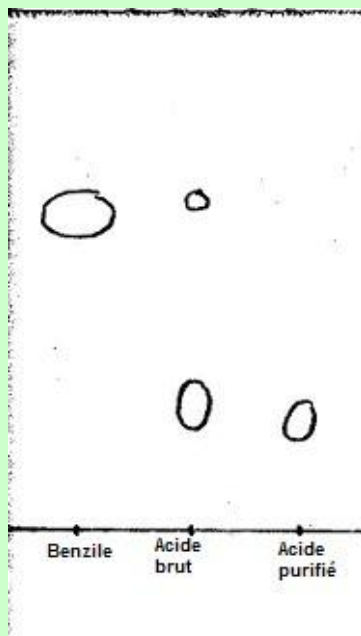
Rendement en produit brut : 85 %
Rendement recristallisation : 53 %
Rendement global : 45 %

4.2 – **Méthode classique avec solvant :**

Rendement en produit brut : 73,5 %
Rendement recristallisation : 59,3 %
Rendement global : 43,0 %

5. **Résultats des analyses :**

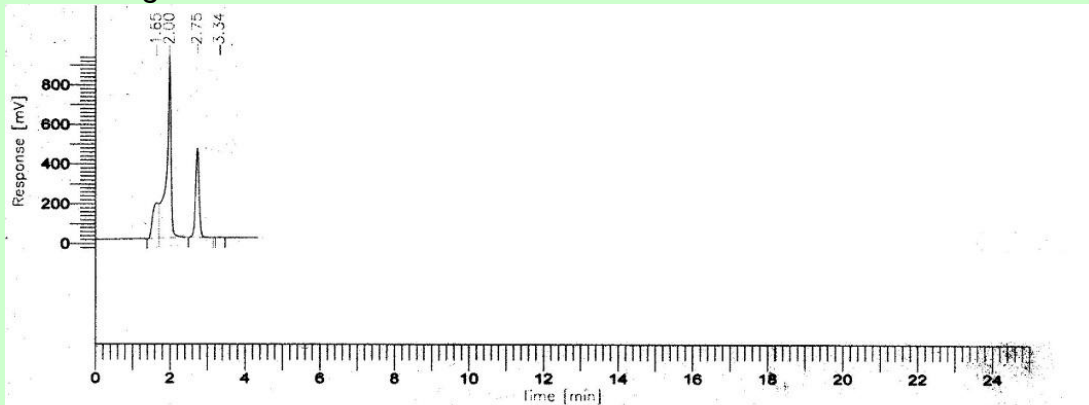
➤ *Analyse CCM :*



Eluant : Cyclohexane 1V / Ether diéthylique 2V / CH₃COOH quelques gouttes

➤ Analyse CLHP :

Chromatogramme de référence :



Réarrangement benzilique

Pic n°	Temps min	Aire $\mu\text{V}\cdot\text{s}$
1	1.654	1972312.07
2	2.001	7651710.93
3	2.748	2951885.00
4	3.340	10990.00

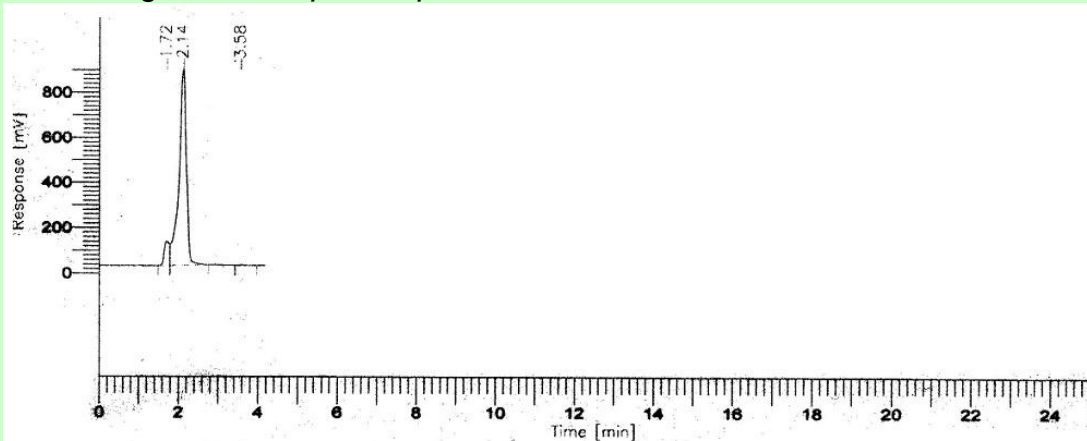
		12586898.00

Référence (dans 50 mL de méthanol)

Benzile: 8,4 mg
Acide benzilique: 21,2 mg

Pression 1720 Psi
Eluant: Méthanol/eau 90/10
Débit: 1 mL.min⁻¹
Longueur d'onde: 220 nm

Chromatogramme du produit purifié :



Réarrangement benzilique

Pic n°	Temps min	Aire $\mu\text{V}\cdot\text{s}$
1	1.722	949956.66
2	2.142	11216488.34
3	3.583	14093.00

		12180538.00

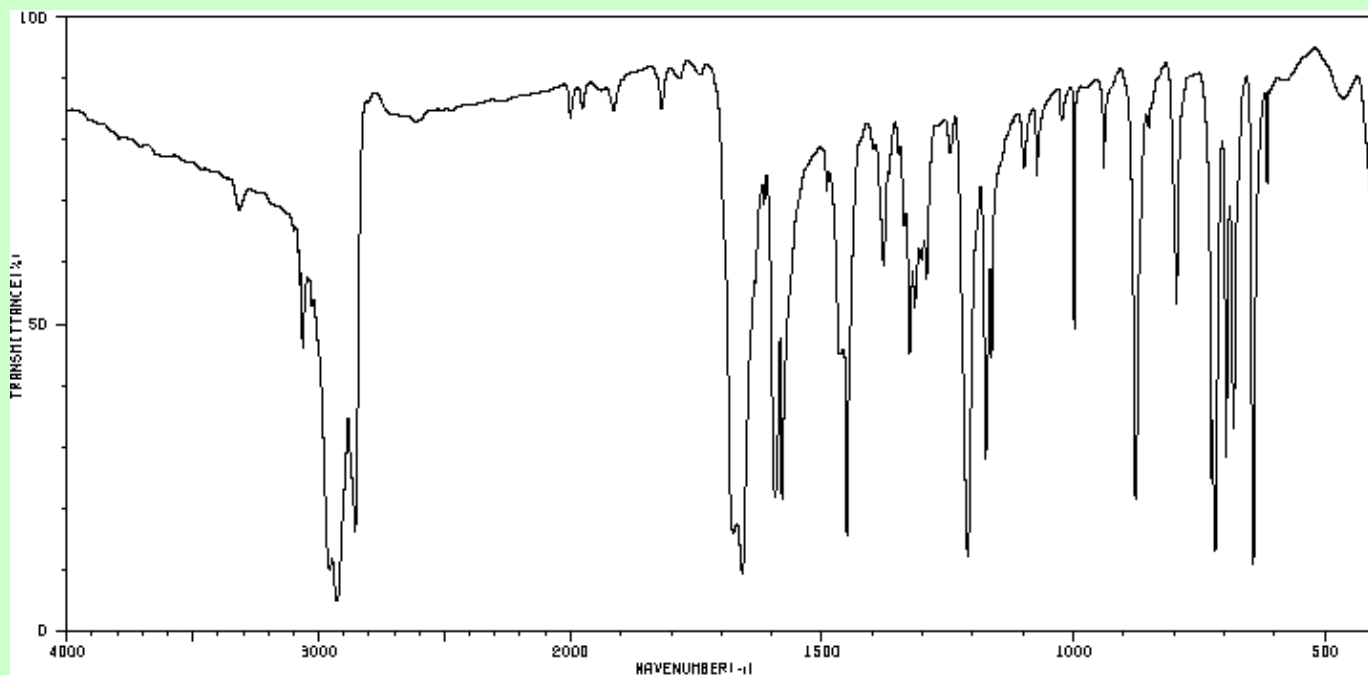
Echantillon (dans 25 mL de méthanol):

Acide benzilique purifié: 13,9 mg

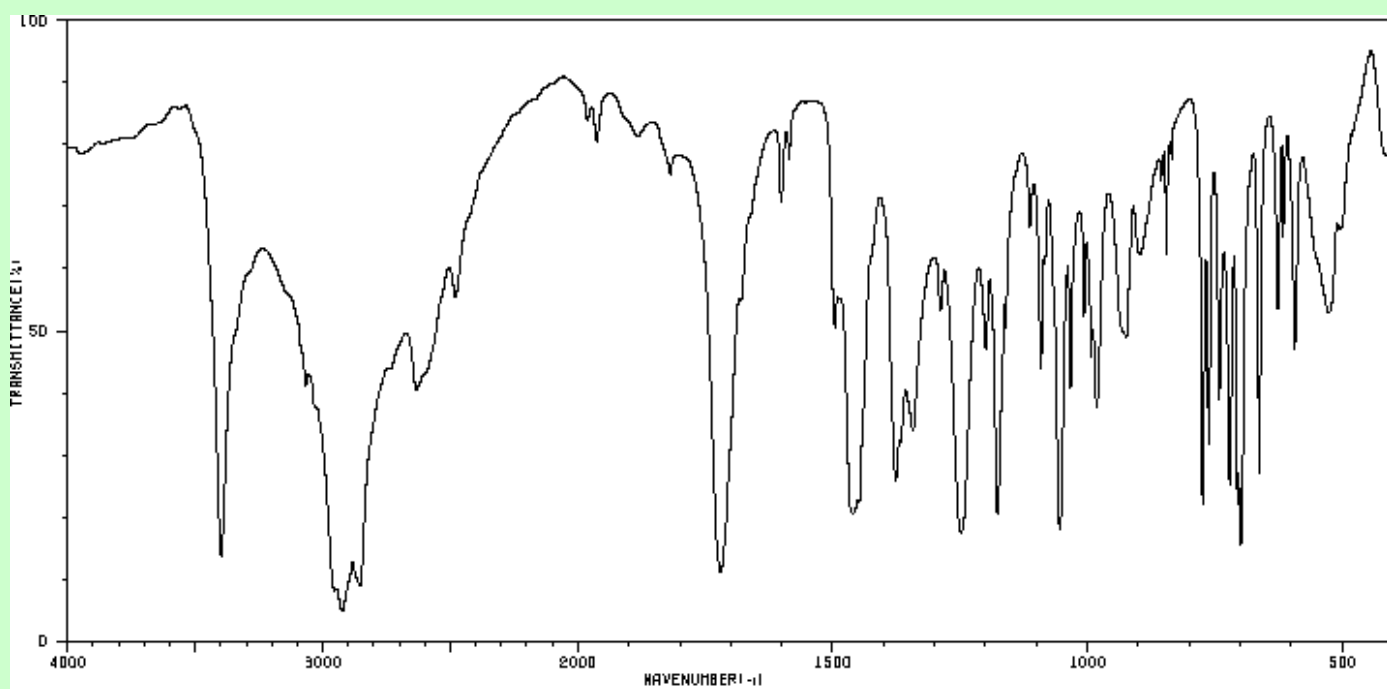
Pression: 1720 Psi
Eluant: méthanol/eau (90/10)
Débit: 1 mL.min⁻¹
Longueur d'onde: 220 nm

➤ Spectre IR (issus de : http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

Spectre du benzile :



Spectre de l'acide benzilique :



6. Durées :

Durée de manipulation: 2 h 00

Durée d'analyse: 0 h 15

Durée totale: 2 h 15

7. Feuille de marche lors du test :

Heure	Actions	Observations
8h00	- Pesée des réactifs dans un mortier : 4,00 g de KOH broyée 4,00 g de benzile	
8h05	- Broyage puis mélange transvasé dans un bécher 150 mL	
8h10	- Pause	
8h15	- Reprise - Mise en chauffe sur plaque chauffante à 150°C	Dès le début du chauffage : odeur de benzaldéhyde (mélange mis sous sorbonne au départ puis remis à l'air libre)
8h35	- Arrêt du chauffage - Mise en refroidissement	
8h40	- Ajout de 100 mL HCl 1M avec forte agitation manuelle dans le mélange refroidi.	- Quelques particules jaunes en suspension. - pH = 1
8h50	- Préparation du montage de filtration	
8h55	- Filtration du brut	
8h57	- Lavage à l'eau glacée	- pH = 3 après 75 mL d'eau - pH = 4 après 100 mL d'eau
9h00	- Vaisselle	
9h05	- Pause	
9h20	- Reprise	M _{totale brut humide} : 3,89 g M _{brut à recristalliser} : 1,95 g M _{brut mis à sécher} : 1,94 g
9h40	- Recristallisation dans du toluène	V _{introduit dans ampoule} : 80 mL
9h45	- Début chauffage	
9h50	- Refroidissement air / eau / glace	V _{mélange coulé} : 9 mL M _{brut sec} : 1,84 g
10h05	Filtration du produit purifié + lavage avec le mélange froid	
10h15	Récupération du solide purifié	M _{purifié humide} : 1,33 g M _{purifié sec} : 0,98 g
10h20	- Vaisselle + Rangement	

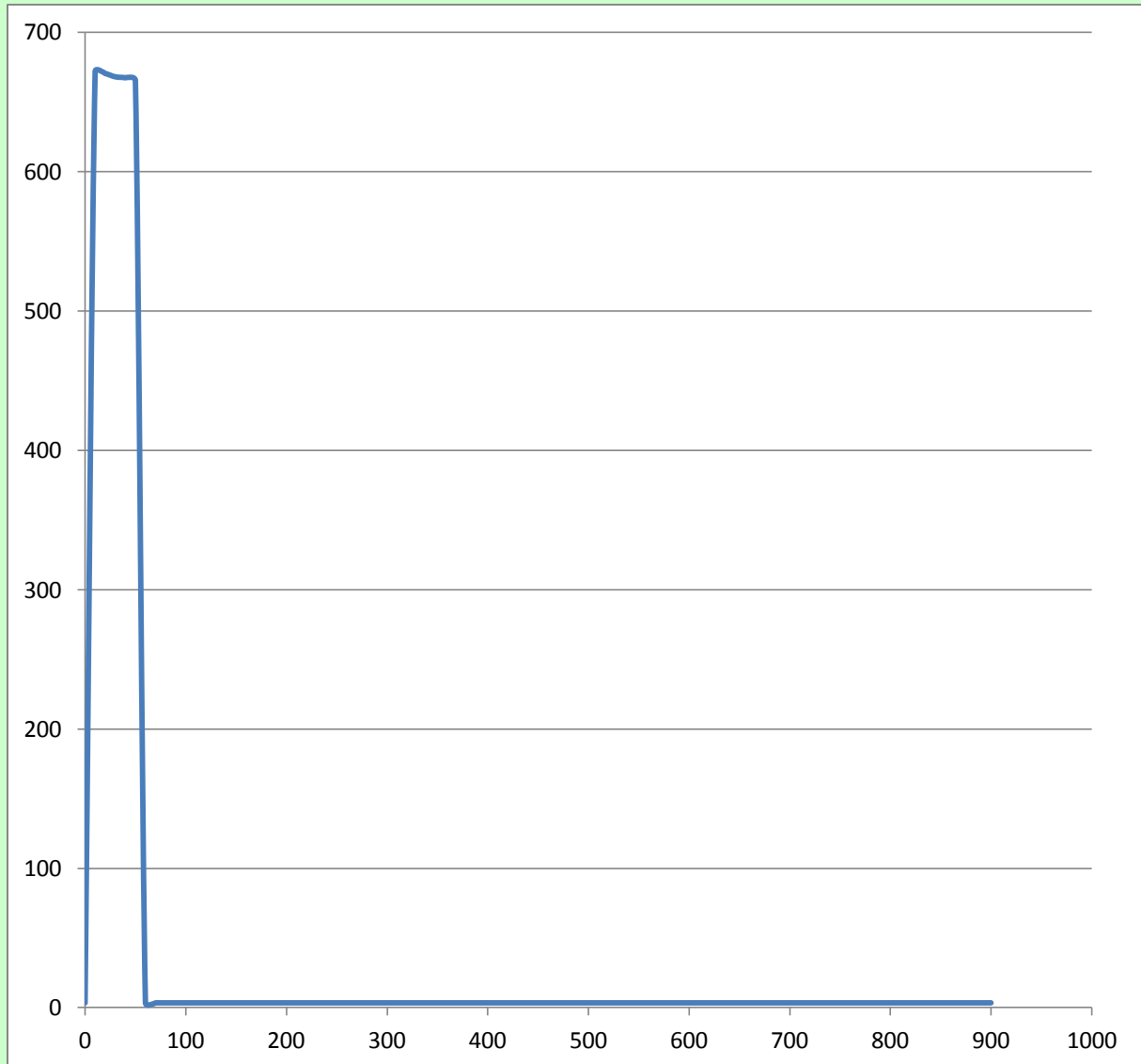
10h30	- CCM + CLHP	
10h40	- Prise du point de fusion	T° mesurée : 153 °C
10h45	FIN DE LA MANIPULATION	

8. Consommation énergétique :

Pour les deux méthodes (sans solvant et protocole initial) un compteur d'énergie a été installé pour quantifier la consommation de chacun des appareils électriques utilisés.



Consommation du chauffe-ballon pendant la durée de la manipulation (en tenant compte de la consommation d'énergie pour l'élimination du solvant) – Puissance en Watt en fonction du temps en seconde



Consommation de la plaque chauffante (avec régulation de chauffage) pendant la réaction de la méthode sans solvant – Puissance en Watt en fonction du temps en seconde

Bilan de la consommation énergétique :

En moyenne :

- la version d'origine, avec le reflux en chauffe-ballon, consomme **20,2 kWh** (soit 36 360 kJ).

- la méthode sans solvant, sur la plaque chauffante consomme : **13,5 kWh** (soit 12 150 kJ).

- la version d'origine utilise un réfrigérant à boules qui consomme de l'eau à un débit d'environ **72 L.h⁻¹**.

- La version sans solvant n'a pas de reflux donc **ne consomme pas** d'eau de refroidissement de vapeur.

9. Photos pendant le manipulation sans solvant :



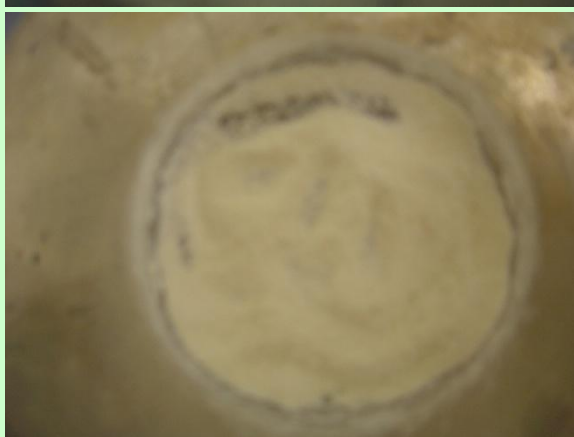
Mélange de benzile et de potasse dans le mortier



Mélange après homogénéisation dans le mortier



Aspect du mélange pendant le chauffage



Produit brut obtenu

Feuille de matériel et de produits

1- Produits :

Quantité par poste :

- 4,00 g de potasse (*10 g pour la méthode classique*)
- 4,00 g de benzile (*5,60 g pour la méthode classique*)
- 25 mL d'éthanol (*pour la méthode classique*)
- 100 mL d'acide chlorhydrique 1 mol.L⁻¹
- 50 mL de toluène

Pour la CCM :

- Quelques mL d'acétone
- Eluant (cyclohexane 1/3 – Ether diéthylique 2/3 – quelques gouttes d'acide acétique)
- Références CCM (Benzile et acide benzilique 1% dans l'acétone)

Pour la CLHP :

- 25 mL de méthanol pureté CLHP

2- Matériel :

2.1 – Pour la méthode classique

- 1 Ballon 250 mL
- 1 Réfrigérant à boules
- 1 Tête de distillation
- 1 Réfrigérant droit
- 1 Allonge coudée
- 1 Chauffe-ballon magnétique
- 1 Olive aimantée
- 1 Büchner
- 1 Fiole à vide
- 1 Tapon
- 1 Ballon bicol 100 mL (*pour la recristallisation*)
- 1 Plaque CCM
- 1 Cuve CCM
- 1 Sèche-cheveux
- 1 Compteur d'énergie

2.2 – Pour la méthode sans solvant

- 1 Bécher 150 mL
- 1 Mortier + pilon
- 1 Baguette de verre
- 1 Plaque chauffante avec régulation de chauffage
- 1 Compteur d'énergie

Matériel commun :

- Balances à 10^{-2} g
- 1 balance à 10^{-4} g (*pour l'analyse CLHP*)
- Lampes UV
- CLHP (*pour les établissements équipés*)
- Spectro IR (*pour les établissements équipés*)
- Banc Kofler