

Laboratoire n° 4

Analyse stéréochimique de la réduction d'une dicétone

Benoit Zaloum, Mykalina Laggis et Gordon Clark

Démonstrateur: Malick Diedhiou

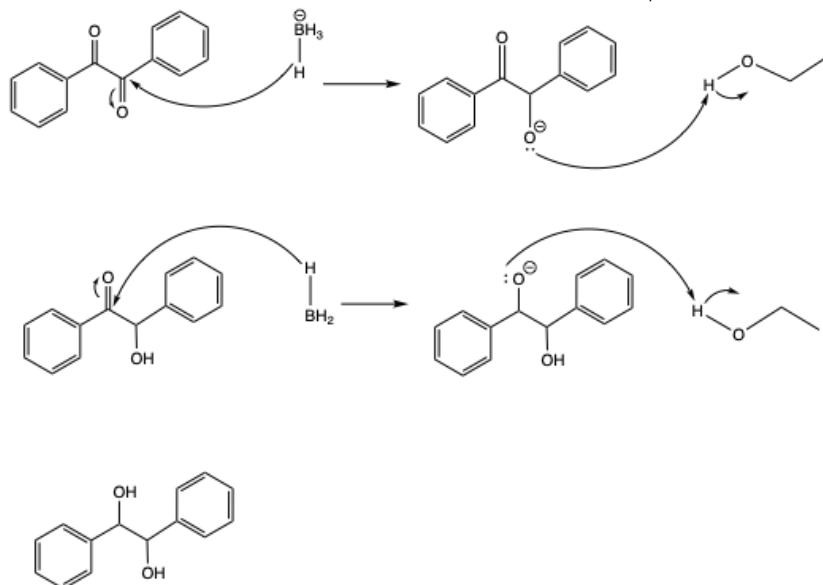
Le 12 mars 2020

Introduction

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction qui implique un échange d'électrons entre des réactifs. Dans ce scénario de laboratoire, un réactif perd un électron et se charge positivement, donnant cet électron à l'autre qui se charge négativement. Ces telles réactions jouent des rôles clés dans les transformations chimiques et est très important à connaître dans le monde scientifique. Ce laboratoire identifiera des réactifs entre un acide et une base, crée des acides et bases conjuguées, tel que démontré dans la *figure 1* ci-dessous.

Suite à une telle réaction, ce laboratoire met de l'emphase sur une recristallisation, qui est une méthode de purification des composés organiques. Ceci est basé sur la différence de solubilité du composé à purifier des solvants chauds et froids. Au cours d'une telle recristillation, la substance à purifier est dissoute dans un solvant chaud qui laisse possible la dissolution de certaines impuretés seulement, et qui est ensuite refroidi afin d'entraîner la cristallisation du composé. Au laboratoire il est utile à reconnaître l'importance de ce processus, qui purifie nos composés organiques en cristaux. Avec ces tels cristaux il devient possible à pouvoir compléter l'expérience et calculer les informations nécessaires à connaître l'efficacité de notre laboratoire.

Figure 1 : Mécanisme pour la réduction au NaBH_4



Partie A: Réduction

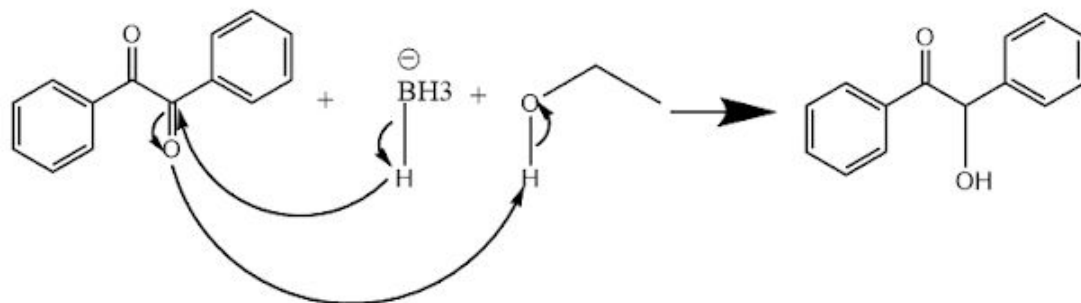
Tableau des réactifs

Composé	Masse Mol. (g/mol)	Quantité	Densité (g/mol)	mmol
Benzil	210,228	1 g		
Dichlorométhane (CH ₂ Cl ₂)	84,93	5 mL	1,33	
Éthanol (C ₂ H ₅ OH)	46,07	5 mL		
Eau distillée	18,016	50 mL	1	
Borohydrure (NaBH ₄)	37,83	0,3 g		

Procédure :

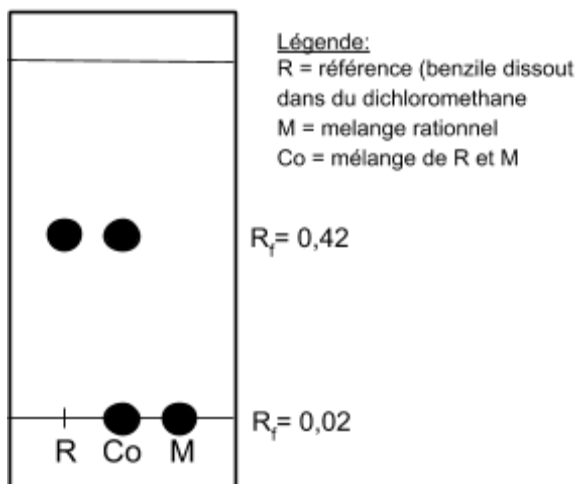
- Nous avons commencé par obtenir deux cylindres gradués de 50 mL, deux erlenmeyers de 50 mL, un agitateur magnétique, un bain de glace, une pince, un barreau aimanté, une plaque chauffante, deux plaques CCM, une tige de plastique et un entonnoir.
- Pour commencer, nous avons divisé les tâches
 - Une personne a été mesurée 1 g de benzyle avec un papier de pesée et a mix le solide dans l'erlenmeyer de 50 mL
 - Un autre a été obtenir 5 mL de dichlorométhane et 5 mL d'éthanol dans deux différents cylindres gradués de 50 mL
 - Et la dernière personne a organisé le setup pour refroidir la solution. Alors on a obtenu un agitateur magnétique, un bain de glace avec de la glace et un peu d'eau, un aimant placer délicatement dans l'erlenmeyer de 50 mL (placer l'erlenmeyer de 50 mL en angle de 45 °) et une pince pour fixer l'erlenmeyer de 50 mL (avec le solide benzyle).
- On ajoute les deux solutions dans l'erlenmeyer de 50 mL et mélanger jusqu'à tant que la solution soit soluble. (À ce point elle est claire)
- On descend la pince dans le bain de glace jusqu'à ce que l'aimant peut être activé (créé des vagues avec le moins d'éclaboussement). Nous attendons pour 5 minutes. (la solution devient jaunâtre)
- Pendant ce temps on a préparé les deux plaques CCM pour les tests a faire plus tard et aussi il y a préparation d'un bassin d'eau chaude à 80 °C pour les groupes.
- On obtient aussi 0.3 g de borohydrure (NaBH₄) que nous allons ajouter 0.1 g par 2 minutes.

- Après le 5 minutes on ajoute 0.1 g par 2 minutes pendant 10 minutes. (la solution jaunâtre commence à former des précipités blancs solides)

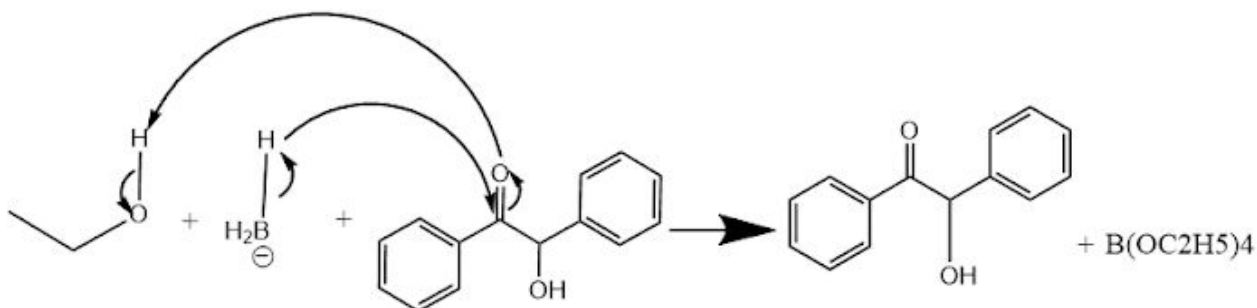


- On se dispose du bain de glace et laisse la solution se réchauffer à la température de la pièce. On la garde fixée et aussi on la laisse sur l'agitateur magnétique pour environ 10 minutes.
- On teste la solution sur une plaque CCM pour voir si la réaction a fonctionné.

Éluant = 1:9 d'acétate d'éthyle et d'hexane

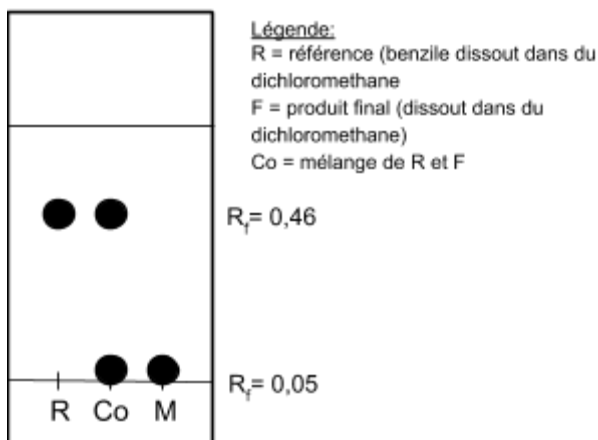


- Avec une plaque CCM conclusive de nos données, nous ne continuons avec aucun problème
- vu que notre solution est maintenant très acide et réagit très fortement avec l'eau. Vu que notre eau est chaude, la réaction va ce produit plus vite et avec moins d'énergie qu'avec de l'eau à la température de la pièce.
- On ajoute 10 mL d'eau chaude très doucement et en intercale dans l'erlenmeyer de 50 mL.
- Après on la transverse dans un autre erlenmeyer de 50 mL propres avec un entonnoir.
- On obtient une plaque chauffante et on place l'erlenmeyer de 50 mL avec la solution sur la plaque. On l'agite avec une tige de plastique pour 5 minutes. (la solution jaunâtre s'éclaircit et forme des précipités blancs solides qui flottent à la surface de la solution)
- On ajoute un autre 20 mL d'eau chaude dans la solution et agiter pour un autre 10 minutes.



- Après on le retire de la plaque chauffante et on la laisse refroidir.
- On va récupérer les cristaux par gravité avec une installation de filtreur de gravité.
- On a fait cette filtration deux fois pour faire sûr que nous avons le plus de cristal possible pour mesurer sa masse et avoir un taux d'erreurs le plus petit.
- Après extraction des cristaux sèche. On mesure 0.44 g avec un taux d'erreur de 44 %.
- Pour faire sûr que tout a bien été et que nous avons bel et bien le bon cristal, nous le mélangeons dans 5 mL de dichlorométhane..

Éluant = 1:9 d'acétate d'éthyle et d'hexane



- On peut conclure que notre plaque CCM est bien faite, car il ne ressemble aucunement à notre benzyle

Partie B:

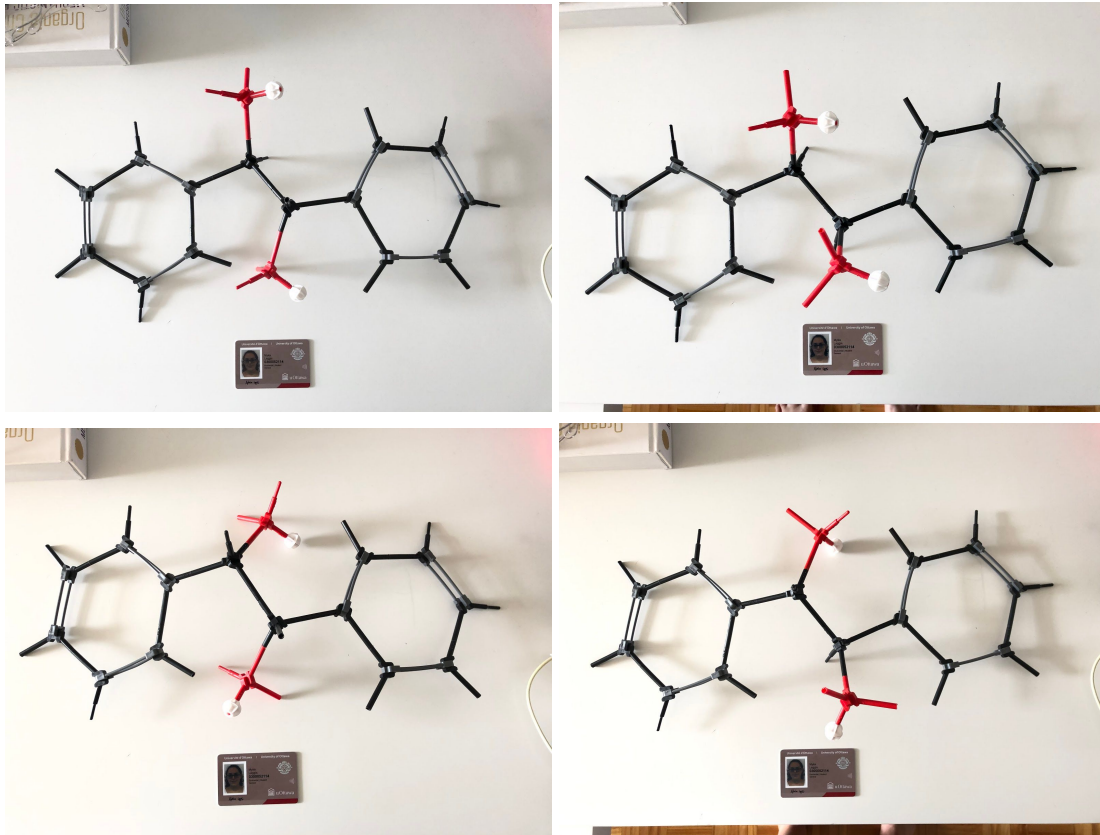
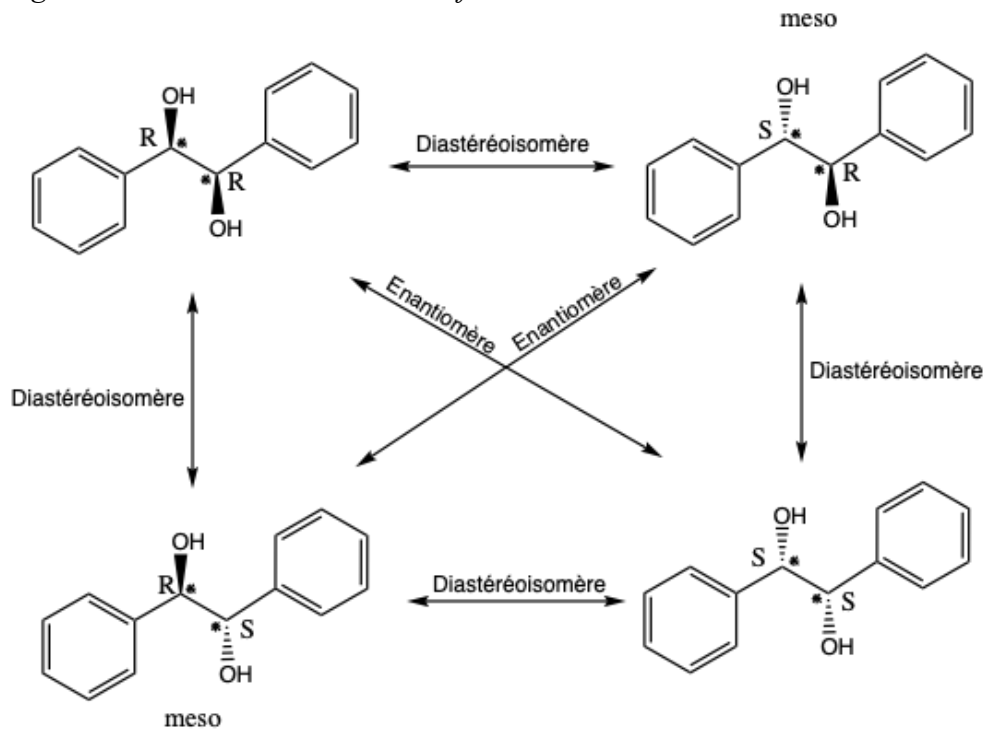


Figure 2 : Stéréochimie des 4 diols formés



Discussion:

Pour cette expérience, on effectue la réduction d'une dicétone. Pour se faire, on commence par mélanger, à l'aide de barreau aimanté, du benzile, du dichlorométhane et de l'éthanol. Une fois que tout le solide est dissous, on continue à agiter le composé, mais cette fois dans un bain de glace. Pendant qu'il mélange, on ajoute du borohydrure de sodium. On a sorti l'erenmeyer du bain de glace et laisser le composé se réchauffer à la température ambiante. Une fois que notre mélange réactionnel s'est réchauffé, il fallait effectuer une chromatographie sur couche mince (CCM) pour s'assurer que la réaction s'est complétée. Notre réaction était complète sur le premier essai dont on a continué en ajoutant de l'eau chaude (à 80 °C) dans notre mélange. On chauffe encore le mélange et le laisse se refroidir à nouveau. On voit la formation de cristaux qu'on va récupérer à l'aide de filtration par gravité et ensuite nous avons séché les cristaux par filtration sous vide. Ceci est appelé la recristallisation qui permet de purifier le mélange puisque lors du refroidissement du mélange, les impuretés restent dans la solution lorsque le composé se cristallise. Lors de notre filtration par gravité, on a remarqué que plusieurs de nos cristaux ont passé à travers du filtre donc on a eu besoin de répéter le processus une deuxième fois. Lors de notre deuxième filtration, on a récupéré beaucoup plus de cristaux que la première fois. Une fois que les cristaux séchés, on les a pesés. On a pu récupérer 1,19 g de cristaux et on a utilisé 0,44 g de ces cristaux pour mélanger dans du dichlorométhane pour pouvoir l'appliquer sur notre CCM. Lors de notre expérience, il y a certaines sources d'erreurs qui auront pu affecter les résultats. Une première étant la propreté du matériel. On utilise de la verrerie qui est utilisée par plusieurs autres étudiants et on ne sait jamais si les autres étudiants ont bien lavé le matériel. De plus, lors de notre filtration, comme j'ai déjà mentionné, elle n'a pas été très efficace lors du premier essai. Lorsque nous avons versé notre mélange pour refaire notre filtration, il y a sûrement des cristaux qui ont collé sur le côté de l'erenmeyer et on a donc probablement perdu une petite quantité de cristaux pour notre produit final.

Références :

Venkateswaran, Rashmi. "Purification Des Produits Chimiques Par Distillation." Manuel de Laboratoire, (2020).

Libretexts. "Hot Filtration." Chemistry LibreTexts, Libretexts, 18 Aug. 2019, [chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book:_Organic_Chemistry_Lab_Techniques_\(Nichols\)/01:_General_Techniques/1.04:_Filtering_Methods/1.4.0E:_1.4E:_Hot_Filtration](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book:_Organic_Chemistry_Lab_Techniques_(Nichols)/01:_General_Techniques/1.04:_Filtering_Methods/1.4.0E:_1.4E:_Hot_Filtration).

Calculs:

L'équation du facteur de rétention (R_f):

déplacement d'un composé (d_f) / déplacement du front de solvant (d_s)

Partie A:

éluant = 1:9 acétate d'éthyle et d'hexane

Solution de référence 1		Solution de référence 2	
Benzile	Solution(Benzoïque)	Benzile	Solution(Hydrobenzoïne)
$d_1 = 2,1 \text{ cm}$	$d_1 = 0,1 \text{ cm}$	$d_1 = 1,9 \text{ cm}$	$d_1 = 0,2 \text{ cm}$
$d_s = 5,0 \text{ cm}$	$d_s = 5,0 \text{ cm}$	$d_s = 4,1 \text{ cm}$	$d_s = 4,1 \text{ cm}$
$R_f = 0,42$	$R_f = 0,02$	$R_f = 0,46$	$R_f = 0,05$

Pourcentage de rendement

$$\% \text{ de Rendement} = (\text{masse obtenu} / \text{masse initiale}) \times 100\%$$

$$= (0.44\text{g}/1\text{g}) \times 100\%$$

$$= 44\%$$

Questions :

1. Oui cette affirmation en est une qui est vraie, parce que l'huile se produit lorsqu'un composé à un point de fusion faible, car sa rend la formation de cristaux plus difficile. Cependant, tel que décrit dans le manuel de laboratoire, il est possible à éviter cela en choisissant une solution avec un point d'ébullition plus bas, ce qui permet un refroidissement plus facile. (Venkateswaran, 2020)

2.

Composé₁ : 35.6 g/100 mL à 25°C

Composé₂ : 39.1 g/100 mL à 108°C

T₁ : 25°C

T₂ : 108°C

$$\begin{aligned} \text{Rendement maximal} : T_2 - T_1 &= \text{Composé}_2 - \text{Composé}_1 \\ &= 39.1 \text{ g} - 35.6 \text{ g} \\ &= 3.50 \text{ g} \end{aligned}$$

Le rendement maximal possible d'être obtenue en laissant une solution qui est laissée refroidir lentement de 108°C à 25°C est de 3.5 g

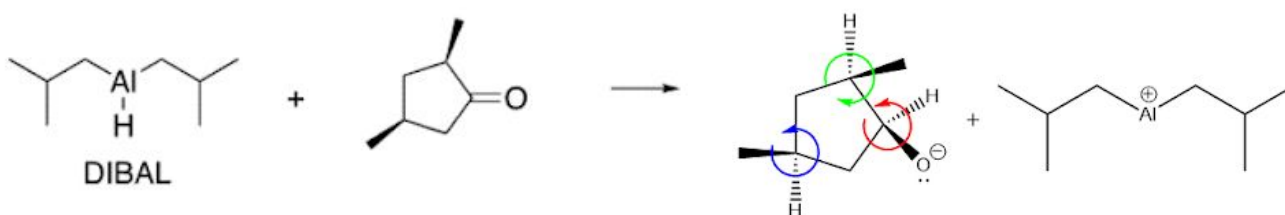
3. En identifiant le processus fait par cette étudiante, plusieurs problèmes surviennent afin de donner une récupération si faible du produit. Premièrement, en utilisant du méthanol glacé, vous mettez à risque de vos données avec l'idée que cette telle solution risque de mélanger avec notre produit brut. Le méthanol glacé en est une qui est polaire et nécessite une température précise afin de proprement fonctionner en filtration. Si cette étudiante avait l'idée d'effectuer une filtration par gravité, elle occuperait des problèmes sur le front que sont produit brut pourrait mélangé an filtré avec notre méthanol glacé. De retour sur l'effet de température, si notre solution n'est pas gardée à une température précise avant notre d'être mis avec notre produit, il risque d'avoir des propriétés d'attirer notre produit dans le système de filtration. Afin de proprement assurer un meilleur processus de récupération, considérer un changement de solution avec lequel vous rincez. Idéalement une solution non polaire qui peut éviter le mélange et proprement dissoudre le produit brut lors de la filtration.

4.

a. En analysant la réaction entre l'acide butanoïque et le borohydure de sodium, il serait plausible de supposer que du 1-butanol serait produit à réponse de la réaction. Malgré cette supposition, des bulles et de la chaleur sont observées, indiquant qu'il y a plus à cette réaction que plutôt pensé. En cette réaction, le borohydure de sodium agit comme une base, afin d'enlever le proton du groupe alcool de l'acide butanoïque. Ceci crée nos bulles et notre production de chaleur, et sans cet hydrogène, il ne crée pas de 1-butanol tel que supposé.

b. Le produit de cette réaction est un gaz H_2 . Ce dernier, tel que mentionné ci-dessus, est formé en arrachant le proton du groupe alcool de l'acide butanoïque et l'hydrogène qui l'a arraché.

5.



Il y a trois stéréocentres obtenus pour la réaction. En rouge, le stéréocentre est antihoraire, car l'oxygène est le 1, l'hydrogène est 4, si on suit les deux carbones le carbone de haut à la liaison de CH_3 avant le bas, alors le carbone de haut est 2 et de bas est 3. En vert, le stéréocentre est horaire, car le carbone seul est le 3, l'hydrogène est 4, si on suit les deux carbones le carbone de droit à la liaison d'oxygène avant la gauche, alors le carbone de droit est 1 et de gauche est 2. En bleu, le stéréocentre est antihoraire, le carbone seul est le 3, l'hydrogène est 4, si on suit les deux carbones le carbone de bas à la liaison d'oxygène plus grand que la liaison de CH_3 de haut, alors le carbone de bas est 1 et de haut est 2. Il est nécessaire d'utiliser des quantités équivalentes de DIBAL et de substrat pour faire la réduction, car le substrat peut que faire une réaction de réduction et a besoin que un H et non 2 H comme le $NaBH_4$. Cela est pourquoi le DIBAL est parfait, il a qu'un H pour une réaction de réduction.

Données brute

Chem lab #4

Mylinda Lopez
300022114
5 mars 2020

gclar064@uwaterloo.ca

$D_s = 5 \text{ cm}$
 $R = 2.1 \text{ cm}$
 $M = 0.1 \text{ cm}$
 $R_f = 0.42$
 $R_f = 0.02$

m = mélange réactionnel
r = substance

poils de cristaux $\rightarrow 1.19 \text{ g}$
 utiliser 0.44g de cristaux dans dichlorométhane

$D_s = 4.1 \text{ cm}$
 $R = 1.9 \text{ cm}$
 $P = 0.2 \text{ cm}$
 $R_f = 0.46$
 $R_f = 0.05$

r = référence
p = produit final

Lab 4 - Mars 2020

Clark

avec Mika et Ben

Partie A: - avec benzil (jaune)

- 0.1 (0.3) à chaque 2 mins
 \rightarrow sécher le produit

CCM 1:

$D_s = 5 \text{ cm}$
 $R = 2.1$
 $B = 0.1$
 $R_f = 0.42$
 $R_f = 0.02$

- ajoute 10 mL A (dans un jaune pâle)
 - transfer @ plaque chromatographique
 - lorsque bulle cassé, ajoute 20 mL benzil
 - Benzil = Grande réaction (beaucoup de bulles)
 - beaucoup de précipité blanc
 - perdu un peu de précipité
 - refait notre filtration pour récupérer notre précipité perdu
 - 1.19g de produit obtenu (avec 0.44g)
 - dissout en dichlorométhane

CCM 2:

$D_s = 4.1$
 $R = 1.9$
 $P = 0.2$
 $R_f = 0.46$
 $R_f = 0.05$

Bonnie Wilson
070520

Lab 4

partie A:

CCM

1. Rendement = $\frac{0.4}{1} = 0.42$
 Rendement = $\frac{0.1}{1} = 0.02$
 2. Rendement = $\frac{0.4}{1} = 0.46$
 Rendement = $\frac{0.1}{1} = 0.05$

3. liquide clair
 4. produit jaunâtre
 attendu sur saturation de benzaldehyde
 5. tout blanc lentement
 (agitation mixante) (à des solides précipité)

10ml+ \rightarrow réaction fait avec l'eau
 T bulle blanche (smell fruitier)
 bulle très clair
 solution clair

20ml+ \rightarrow précipité blanc (à la surface)
 redissout sur le benzil

2

8. filtration pour récupérer le produit
 (à changer de filtre 2 fois)
 extraction par 100% efficace

Masse 1.19g

utiliser 0.44g