

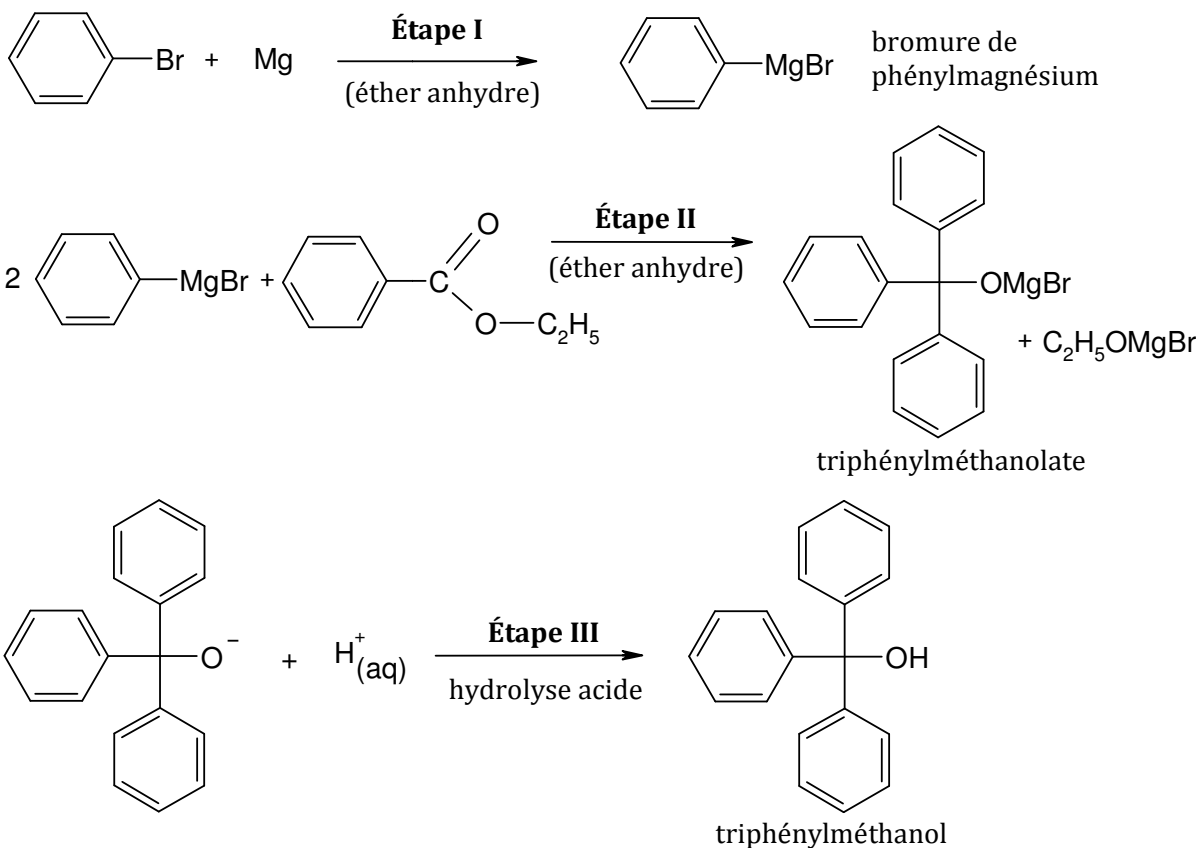
# TP n°4



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

## Synthèse magnésienne

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





Le port des lunettes de sécurité est obligatoire durant toute la séance (présence de bases fortes – magnésien, alcoolate – dans le tricol ; puis utilisation d'acide chlorhydrique concentré ; puis manipulation de l'ampoule à décanter...)

## I - Première étape : préparation du bromure de phénylmagnésium

*La verrerie utilisée doit être parfaitement sèche, c'est pourquoi on la chauffe préalablement dans une étuve. Vous trouverez également le magnésium dans l'étuve : attention à ne pas le toucher avec vos doigts pour ne pas l'humidifier !*

- ❑ Construire le montage de synthèse d'un organomagnésien (voir ANNEXE 1).
- ❑ Introduire 31 mL de la solution fournie de bromobenzène dans l'éther anhydre dans l'ampoule de coulée et boucher immédiatement. Cette solution correspond à 6 mL de bromobenzène ( $M = 157 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , densité 1,49) mélangés à 25 mL d'éther anhydre.
- ❑ Piler soigneusement 1,4 g de magnésium ( $M = 24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dans un mortier sec et les placer dans le tricol au moyen d'un entonnoir à solide sec. Verser immédiatement le minimum de solution de l'ampoule de coulée pour recouvrir en partie le magnésium.
- ❑ Attendre quelques minutes. On doit observer au voisinage du métal un début de réaction, marqué par l'apparition d'un trouble puis d'une légère ébullition.  
Si la réaction ne démarre pas...
  - agiter avec l'agitateur magnétique par à-coups et arrêter ;
  - chauffer avec un bain marie tiède jusqu'à ébullition de l'éther et arrêter le chauffage ;
  - introduire deux gouttes de 1,2-dibromoéthane, ou un cristal de diiode.
- ❑ Quand la réaction a démarré, verser goutte à goutte, en agitant, le reste de la solution de bromobenzène, de manière à maintenir une ébullition douce.  
*Trop lentement*, on perd du temps et la réaction risque de s'arrêter.  
*Trop vite*, la réaction peut s'emballer et donner des produits parasites.

## II - Deuxième étape : préparation du triphénylméthanolate

- ❑ Réaliser une solution de 4,1 mL de benzoate d'éthyle ( $M = 150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , densité 1,05) dans environ 20 mL d'éther anhydre. Placer cette solution dans l'ampoule de coulée. Ajouter goutte à goutte, toujours sous agitation, le contenu de l'ampoule de coulée à la solution magnésienne, en maintenant une ébullition douce et régulière.
- ❑ Laisser refroidir le mélange réactionnel, en maintenant l'agitation, puis démonter l'ensemble.

## III - Troisième étape : hydrolyse acide

- ❑ Préparer un bécher refermant 40 mL d'eau, 40 g de glace pilée et 20 mL de solution d'acide chlorhydrique concentrée (attention, l'acide concentré est à ajouter doucement sur le mélange eau-glace ; rappel : lunettes de sécurité obligatoires !).
- ❑ Verser doucement le contenu du tricol dans le bécher, en agitant avec un barreau de verre, jusqu'à dissolution complète des éventuels résidus et fonte complète de la glace.

## IV - Quatrième étape : extraction, purification et caractérisation du triphénylméthanol

- ❑ Transvaser dans une ampoule à décanter et récupérer les phases aqueuse et organique dans deux erlenmeyers différents. *Si du triphénylméthanol précipite, il peut être nécessaire de rajouter quelques mL d'éther dans l'ampoule.*
- ❑ Extraire la phase aqueuse par deux fois 20 mL d'éther et regrouper les phases organiques.
- ❑ Laver la phase organique avec successivement : 20 mL d'eau ; 20 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10% ; 20 mL d'eau.
- ❑ Sécher sur chlorure de calcium anhydre et filtrer dans un ballon adapté à l'évaporateur rotatif.
- ❑ Évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif. Récupérer le solide brut. Le peser.

- ❑ Chercher dans le Handbook le point de fusion du triphénylméthanol pur. Mesurer le point de fusion du produit brut.
- ❑ Recristalliser dans de l'éthanol à 95%. Récupérer le solide sur buchner.
- ❑ Sécher à l'étuve, peser et prendre le nouveau point de fusion.

**COMPTE-RENDU DE TP**  
**SYNTHÈSE DU TRIPHÉNYLMÉTHANOL**

*Il vous est demandé de rédiger un compte-rendu en suivant le plan ci-dessous.*

*Ce plan n'est pas limitatif : vous êtes invités à signaler toute observation expérimentale particulière ou tout problème que vous auriez rencontré.*

*Le plan devra ressortir clairement ; les résultats numériques devront être encadrés ; une rédaction claire et concise et une présentation soignée sont expressément demandées.*

**I) Quelques aspects expérimentaux...**

a) étape I

- pourquoi est-il indispensable de réaliser un montage anhydre ?
- pourquoi est-il indispensable de piler le magnésium avant utilisation ?
- comment s'est déroulée la réaction, notamment la phase de démarrage ? S'il y a eu besoin d'un réactif particulier, expliquer son mode d'action.

b) étape II

- écrire le mécanisme réactionnel ;
- quel est le nucléophile ? l'électrophile ? quel est l'intérêt d'avoir synthétisé un organomagnésien ?

c) étape III

- placer les couples concernés sur une échelle de  $pK_a$  et en déduire la réaction qui a lieu ;
- lors de cette étape, on voit que les petits morceaux de magnésium en excès sont progressivement attaqués, avec un dégagement gazeux et disparaissent : expliquer (écrire l'équation chimique).
- aurait-on pu verser le triphénylméthanolate dans l'eau pure plutôt que dans une solution d'acide chlorhydrique pour réaliser cette étape ?

d) étape IV

- expliquer le rôle de chaque utilisation de l'ampoule à décanter.

**II) Le produit brut**

a) aspect quantitatif

- donner la masse de produit obtenu ; en déduire sa quantité de matière ;
- calculer les quantités de matière de bromobenzène et de magnésium apportées dans la première étape ; en déduire la quantité maximale d'organomagnésien attendue. Calculer alors la quantité de matière d'ester apportée dans la deuxième étape. En déduire la quantité de triménylméthanolate maximale attendue, et donc de triphénylméthanol.
- calculer le rendement de la synthèse ; commenter.

b) aspect qualitatif

- décrire le solide obtenu, donner son point de fusion.
- conclure quant à la pureté.

c) conclure quant à la fiabilité des résultats et à la nécessité plus ou moins grande de procéder à une recristallisation.

**III) Le produit recristallisé**

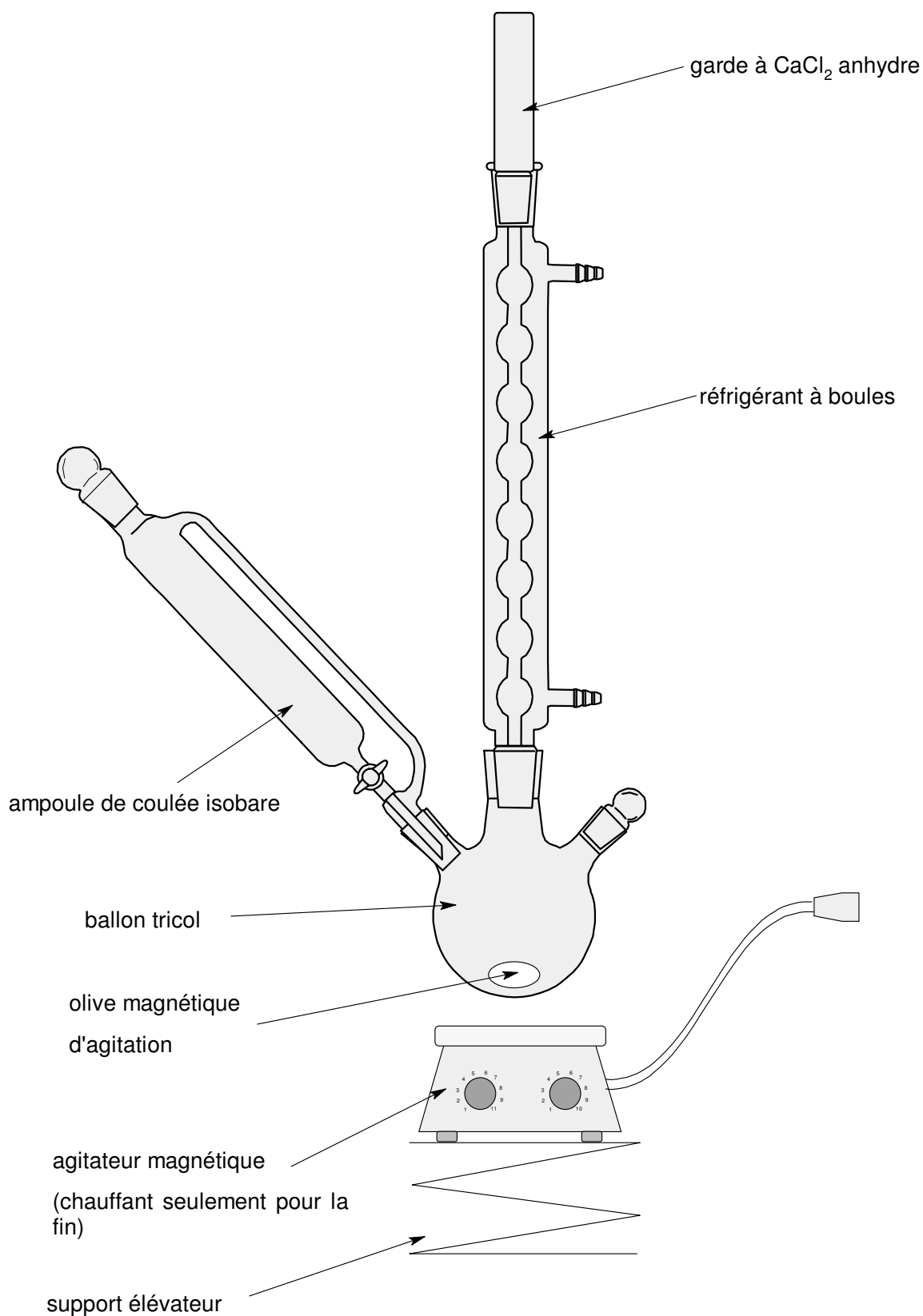
Donner la masse, calculer le rendement final.

Commenter l'aspect des cristaux et le point de fusion, en comparant au produit brut.

Conclure quant à la réussite ou non de la recristallisation

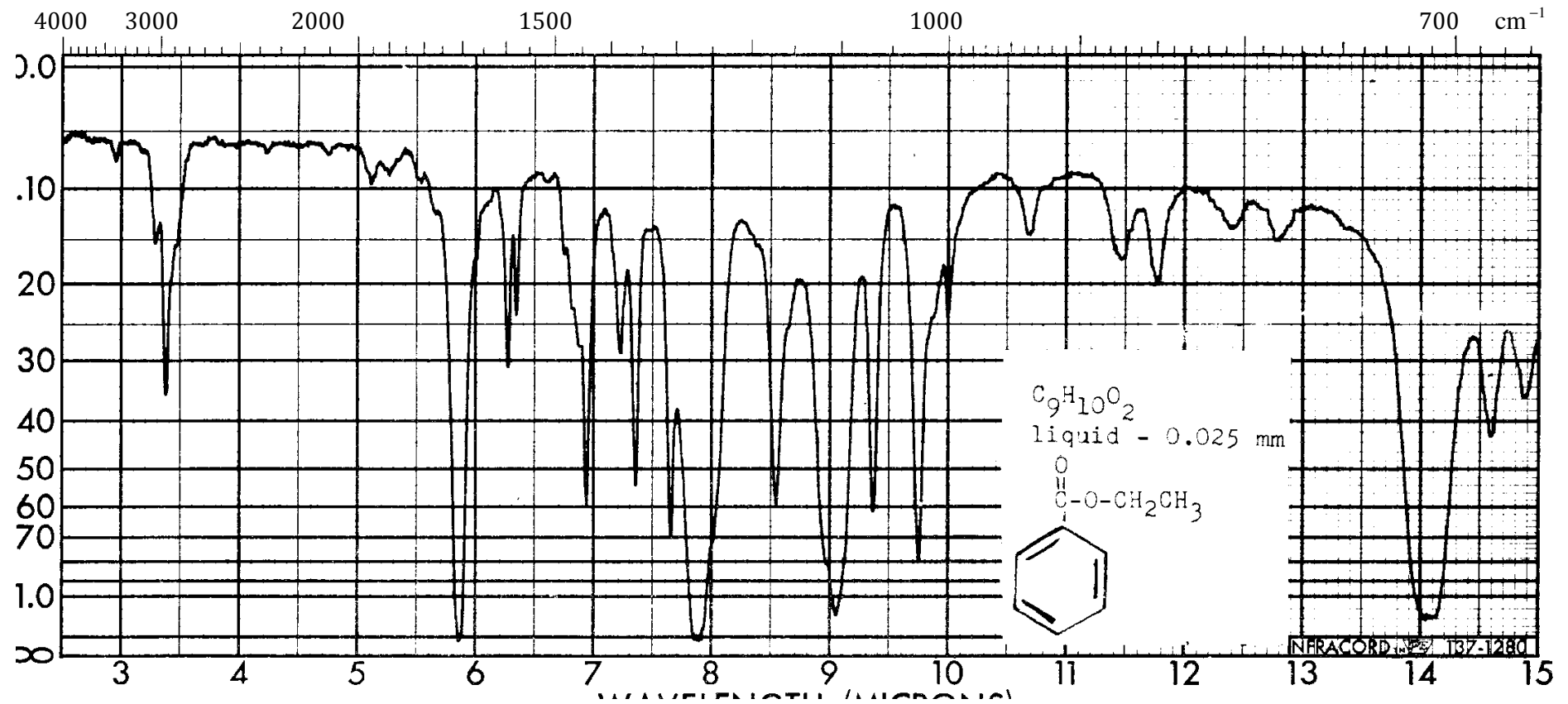
... et donner une conclusion générale au TP.

## ANNEXE 1 : Le montage de synthèse d'un organomagnésien



## ANNEXE 2 : Spectres infrarouge

### a) Benzoate d'éthyle



b) Triphénylméthanol (solide, puis en solution diluée)

