

Chalcocite

Manipulation 21 Condensation aldolique

Matériel

1 ballon monocol 25 mL
4 bêchers 10 mL
3 petits piluliers
1 éprouvette graduée 10 mL
2 pipettes graduées 2 mL
1 entonnoir à solide
1 verre fritté
1 fiole à vide, cône de filtration

- 1 boîte de pétri
- plaque CCM 60A F₂₅₄
- cuve d'élution, pince, capillaires
- 1 olive aimantée
- 1 spatule en fer
- 1 agitateur magnétique
- 1 mortier + pilon
- pinces, noix de serrage

Mode opératoire

ϕ d'alarme Meyer → trop grand



→ PQ ?
Ins un ballon monocol de 25 mL, introduire 1,3 mL de 4'-méthylacétophénone et 1,2 mL de 4-méthoxybenzaldéhyde. Agiter la solution avant d'ajouter 400 mg hydroxyde de sodium en pastilles préalablement broyées. Une fois que le mélange est en masse (< 5 min), ajouter 10 mL d'eau distillée. Essorer sur verre fritté puis recrystalliser le solide avec de l'eau distillée. Analyser le brut réactionnel par chromatographie sur couche mince (éluant CH₂Cl₂/éther de pétrole : 1/1 v/v). Sécher le produit à l'étuve puis le caractériser (θ_{fus} , RMN ¹H). Si besoin, le produit synthétisé peut être purifié par recristallisation dans l'éthanol absolu. Calculer le rendement de la réaction.

Résultats expérimentaux

Conditions expérimentales

réactifs	$m_{\text{pesée}} / V$	n (mmol)	équivalents
4'-méthylacétophénone	1,3 mL	9,7	1,0
4-méthoxybenzaldéhyde	1,2 mL	9,8	~ 1,0
hydroxyde de sodium	400 mg	10	~ 1,0

Après l'ajout de l'hydroxyde de sodium broyé en poudre fine, le mélange se colore rapidement et prend rapidement en masse.

Recristallisat 2

→ ne pas toucher

à ballon

(mettre le

à la place

du chauffe ballon)

à la place

du chauffe ballon)

NaOH au dernier moment.

→ hydroskopique

b) Chromatographie sur couche mince

L'analyse par CCM montre qu'il n'y a plus de réactif dans le brut réactionnel.

éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éther de pétrole} : 1/1$

1 : 4'-méthylacétophénone

2 : 4-méthoxybenzaldéhyde

3 : chalcone synthétisée

4 : co-dépôt (réactifs + chalcone synthétisée)

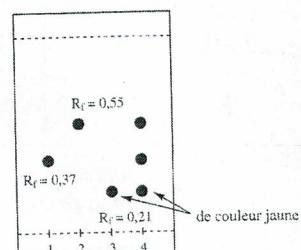


Figure 1 – CCM

c) Spectre RMN

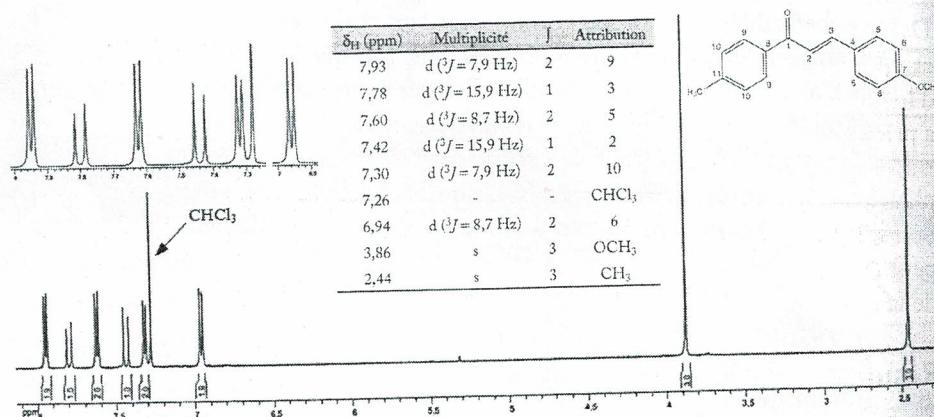


Figure 2 – Spectre RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de la chalcone synthétisée

On remarque que la constante de couplage entre les 2 protons éthyléniques est de $15,9 \text{ Hz}$. Cette valeur correspond à une double liaison C=C de configuration (E).

d) Température de fusion et rendement

La température de fusion de la chalcone synthétisée a été mesurée avec un banc Kofler :

$$\theta_{\text{fus}} \text{ (produit brut)} = 84 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\theta_{\text{fus}} \text{ (produit recristallisé)} = 97 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Manipulation 21 Condensation aldolique

La température de fusion mesurée expérimentalement est en accord avec la valeur référencée dans la littérature ($\theta_{\text{fus littérature}} = 98^\circ\text{C}$).¹

Après recristallisation, 2,25 g de chalcone ($M = 252$, 31 g.mol⁻¹, cristaux jaune pâle) ont été obtenus, soit un rendement de réaction de 92 %.



Figure 3 – Cristaux de chalcone recristallisées

Interprétation

a) Réaction de condensation aldolique

La réaction de condensation aldolique mise en œuvre dans cette expérience se fait en l'absence de solvant. La réaction d'aldolisation-crotonisation se fait très rapidement : en quelques minutes la réaction est terminée. Généralement, en l'absence de solvant, les réactifs sont très proches les uns des autres et réagissent plus vite qu'en solution dans un solvant. Dans cette expérience, cela permet de rendre la réaction plus rapide et plus sélective (pas ou très peu de produits secondaires formés). Ce n'est pas toujours le cas : parfois, des produits parasites sont formés et/ou on perd la stéréosélectivité.

À température ambiante (25°C), la 4'-méthylacétophénone et le 4-méthoxybenzaldéhyde sont liquides. Seule la 4'-méthylacétophénone est énolisable (atomes d'hydrogène en α d'un groupe carbonyle).

Lors de l'ajout de l'hydroxyde de sodium ($\text{p}K_a = 14$), la 4'-méthylacétophénone ($\text{p}K_a \approx 20$) réagit selon une réaction acido-basique pour former l'énolate correspondant. À première vue, cet équilibre acido-basique n'est pas en faveur de l'énolate. Cependant, la précipitation de la chalcone permet de déplacer l'équilibre acido-basique en faveur de la formation de l'énolate.

L'analyse du spectre RMN ^1H ($J_{2,3} = 15,9$ Hz) montre que le produit formé est le produit thermodynamique, de configuration (*E*).

¹ Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie E-III (8), Springer-Verlag : Berlin, 1970 ; p. 1491.

b) Produits de condensation aldolique

Expérimentalement, on observe la formation d'un seul et unique produit. Dans cette réaction, seule la cétone est énolisable, ceci réduit à deux le nombre de composés de condensation aldolique possibles (*voir Figure 4 ci-dessous*).²

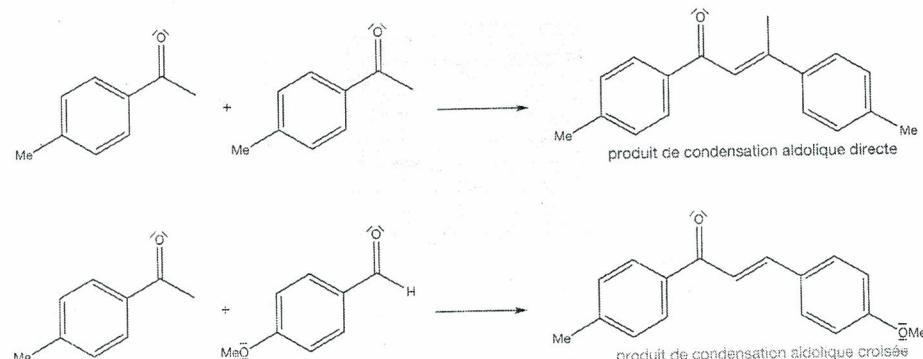
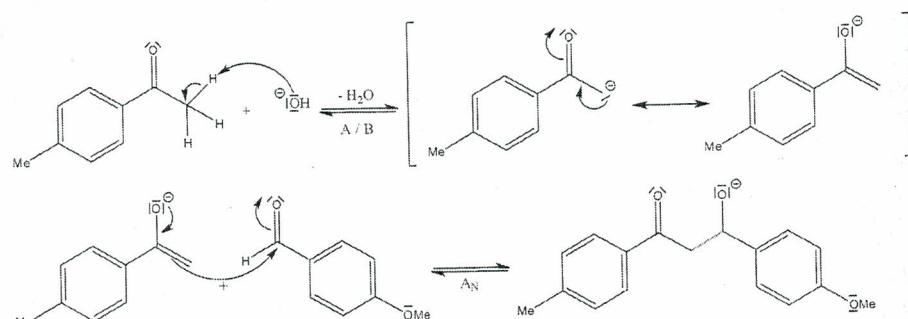


Figure 4 – Composés de condensation aldolique

En analysant la réactivité des deux substrats (aldéhyde et cétone), on remarque qu'un des deux produits de condensation aldolique est favorisé : vis-à-vis d'un même nucléophile (énolate de la cétone), l'aldéhyde est plus réactif que la cétone. Le produit formé majoritairement est le produit de condensation aldolique croisée : énolate de la cétone – aldéhyde. Ceci est en accord avec la structure de la chalcone formée (*cf.* spectre RMN ^1H où le signal à 3,86 ppm, déblindé, est caractéristique d'un groupe méthoxy).

c) Mécanisme

Ci-dessous est représenté le mécanisme de la réaction mise en jeu.



² En considérant que seuls les produits d'élimination E1_{cb} sont formés.