

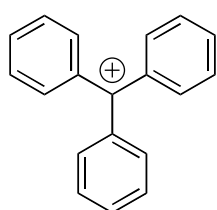
Dr Jean-Philippe TRANCHIER
Maître de Conférences

PREPARATION DES CARBOCATIONS COMME COLORANT

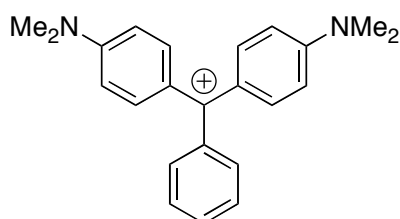
En chimie organique, la coloration soutenue d'un composé est notamment due à une intense conjugaison dans l'ion ou la molécule.

Cette expérience permettra de préparer des carbocations de type triphénylcarbonium par condensation d'un réactif de Grignard (organomagnésien) sur une cétone aromatique. La protonation de cet alcool tertiaire suivie d'une réaction de déshydratation conduit au carbocation correspondant.

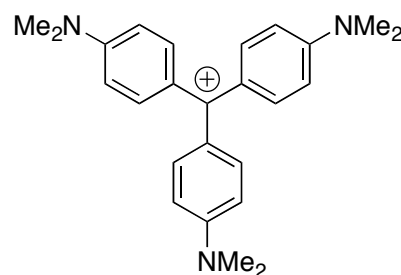
Des composés possédant divers substituants sur les noyaux aromatiques tels que le vert de malachite ou le cristal violet sont couramment utilisés dans l'industrie comme colorants.



orangé



Vert de Malachite



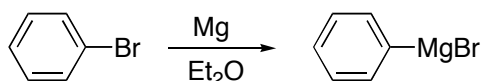
Cristal Violet

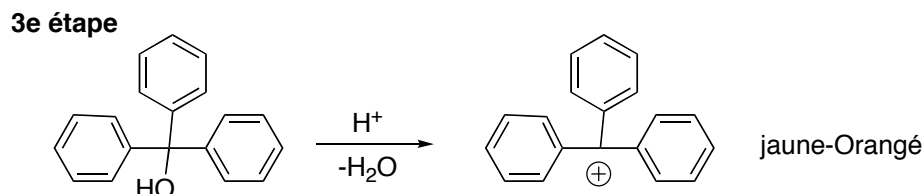
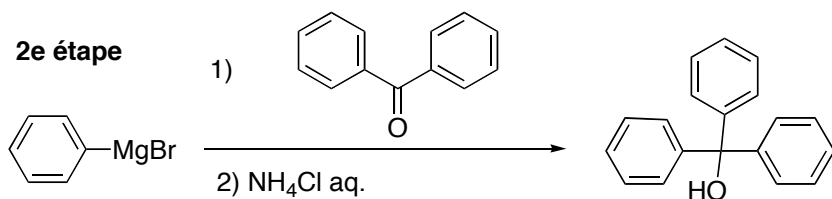
Cette expérience est divisée en 4 parties :

- 1 - Préparation du bromure de phénylmagnésium
- 2 - Addition sur la cétone
- 3- Méthode de purification
- 4- Préparation de carbocation

Schéma réactionnel

1ère étape





Réactions impliquées dans cette synthèse :

Préparation d'un organomagnésien (réactif de Grignard)
 Condensation sur une cétone
 Hydrolyse d'alcoolate magnésien en alcool
 Formation d'un carbocation

Données expérimentales

	M (g.mol ⁻¹)	E ₇₆₀ (°C)	F (°C)	d
Cétone	268	-		-
Bromobenzène	157	156	-	1,491
Magnésium	24	-	-	-

Techniques utilisées au cours de cette synthèse :

Montage à l'abri de l'humidité ambiante
 Extraction – Lavages – Evaporation des solvants à l'évaporateur rotatif
 Recristallisation

La synthèse s'effectue en milieu anhydre dans un erlenmeyer rodé de 250 ml muni d'un chandelier, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant (surmonté d'une garde à chlorure de calcium) et d'un barreau aimanté.

1 - Préparation du bromure de phénylmagnésium

Mode opératoire

Dans l'erlenmeyer rodé, peser 1,9 g (0,08 mole) de magnésium. Ajouter un petit cristal de diiode. Recouvrir immédiatement de 15 mL d'éther anhydre.
 Dans un erlenmeyer de 100 mL, peser 12 g (0,076 mole ; 8 mL) de bromobenzène.

Prélever environ 1 mL de bromobenzène pur pris sur les 12 g et introduire ce mL dans le mélange magnésium, diode et éther. Attendre quelques minutes sans agiter. Si la réaction ne démarre pas, chauffer légèrement à l'aide d'un bain-marie jusqu'à ébullition de l'éther puis retirer le bain-marie. Vérifier que la réaction a démarré (décoloration du cristal de diode, obtention d'un trouble blanchâtre et légère ébullition de l'éther). Agiter le milieu réactionnel. Le reste du bromobenzène (environ 11 g) est dilué dans 15 mL d'éther anhydre, et cette solution est ajoutée au mélange réactionnel, à raison d'une goutte par seconde de manière à maintenir un léger reflux de l'éther (si l'ébullition de l'éther est trop importante, refroidir avec un bain d'eau (20°C), sans arrêter le reflux).

Maintenir l'agitation pendant 10 minutes à température ambiante après l'introduction du bromobenzène. Il reste toujours quelques copeaux de magnésium ; on peut essayer de rendre la réaction plus complète en chauffant au bain-marie pendant 10 minutes

2 - Addition sur la benzophénone : préparation du triphénylméthanol

Mode opératoire

Refroidir la solution du bromure de phénylmagnésium préparée précédemment à l'aide d'un bain de glace, et introduire goutte à goutte une solution de 4,55 g (0,025 mole) de benzophénone dans 15 mL d'éther anhydre. A la fin de l'addition, maintenir l'agitation et chauffer à reflux, à l'aide d'un bain-marie (40-45°C), pendant 25 minutes.

Après refroidissement, verser avec précautions et en agitant avec une baguette de verre (ou une spatule), le milieu réactionnel dans un bécher de 500 mL contenant 50 mL de solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium et un volume égal de glace pilée. Le précipité pâteux d'alcoolate de magnésium doit être complètement dissous (rincer l'erenmeyer avec un peu d'eau glacée, 20 mL d'éther puis 20 mL de NH₄Cl aq.). Filtrer sur coton.

Verser dans une ampoule à décanter. Séparer les phases. Extraire la phase aqueuse 2 fois avec 40 mL d'éther. Réunir les phases organiques et les laver avec de l'eau (20 mL).

Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium. Filtrer. Evaporer le solvant à l'évaporateur rotatif dans un ballon de 250 mL. Si le solide ne cristallise pas, ajouter du cyclohexane froid (environ 10 mL), éventuellement, gratter les parois avec une baguette de verre puis évaporer le solvant.

3 - Méthode de purification : la recristallisation

On effectuera la recristallisation sur 1,5 g de produit brut obtenu.

Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant, recristalliser le solide dans un mélange éther de pétrole/éthanol à 95% : 2/1 (A titre indicatif, environ 20 mL de solvant sont nécessaires). Une fois le solide obtenu à température ambiante, filtrer sur Buchner. Bien sécher le produit.

4 - Préparation de carbocation

Dans un erlen de 100 mL, dissoudre une spatule du triphénylméthanol dans 5 mL d'éther anhydre. Verser ensuite 1 mL d'acide sulfurique concentré. On observe la formation du carbocation attendu de couleur orangé.