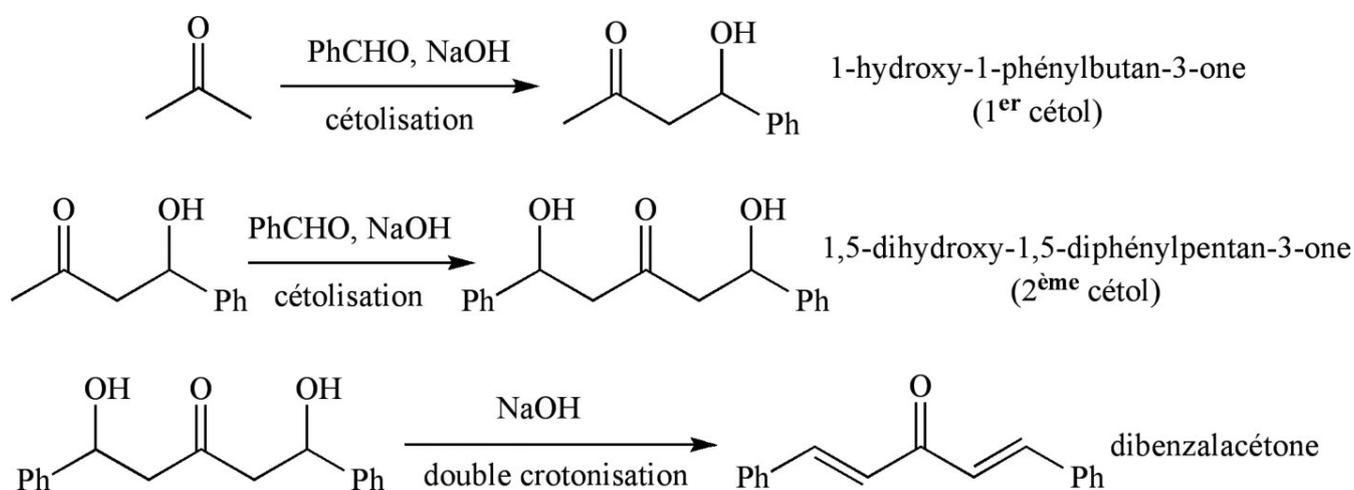


Synthèse de la dibenzalacétone

La dibenzalacétone est notamment utilisée comme ligand du palladium dans le complexe qui intervient comme catalyseur homogène dans diverses réactions de couplage croisé : réactions de HECK, NEGISHI, SUZUKI (prix Nobel de chimie 2010) très utilisées en synthèse organique.

La synthèse de la dibenzalacétone est réalisée à partir de benzaldéhyde et de propanone par céto-lisation-crotonisation en milieu basique qui permet d'obtenir une cétone conjuguée à partir d'un aldéhyde non éno-lisable et d'une cétone éno-lisable :



Equation bilan de la réaction :



Composé	Propanone	Benzaldéhyde	Dibenzalacétone
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	58.08	106.12	243.3
Température de fusion (°C)	-95	-26	113
Densité	0.79	1,05	-
Solubilité dans l'eau	Très forte	Faible	Très faible
Solubilité dans l'éthanol	Forte	Forte	Forte (à chaud)

Mode opératoire :

. Synthèse :

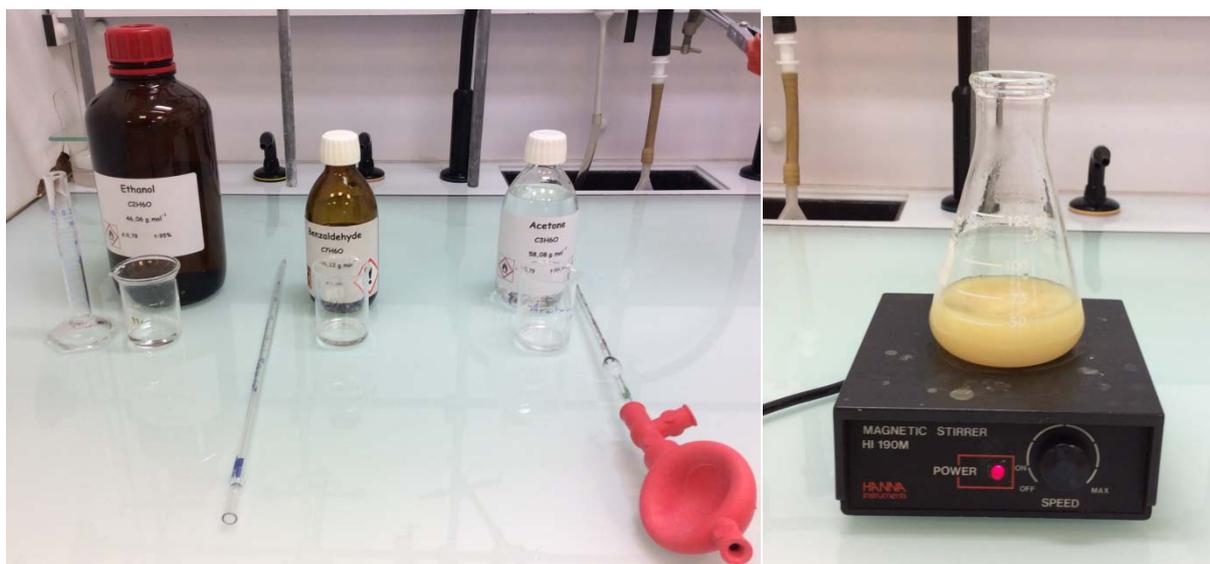
La synthèse de la dibenzalacétone est réalisée à partir de **0,05 mol (5 mL)** de benzaldéhyde.

Il faut donc deux fois moins d'acétone, soit **0,025 mol (1,8 mL)** que de benzaldéhyde. Une quantité catalytique de soude est suffisante puisque les ions hydroxyde n'interviennent pas dans le bilan. On utilisera **2 g de NaOH à dissoudre dans 20 mL d'eau** (la concentration en ion hydroxyde étant importante du point de vue cinétique).

Si l'acétone est bien miscible avec l'eau, le benzaldéhyde ne l'est que très peu, ce qui nécessite l'utilisation d'un autre co-solvant organique miscible à l'eau : l'éthanol à 95 %.

Le benzaldéhyde et l'acétone sont donc dilués dans 20 mL d'éthanol à 95 % avant d'ajouter le mélange sur la solution d'hydroxyde de sodium préalablement préparée.

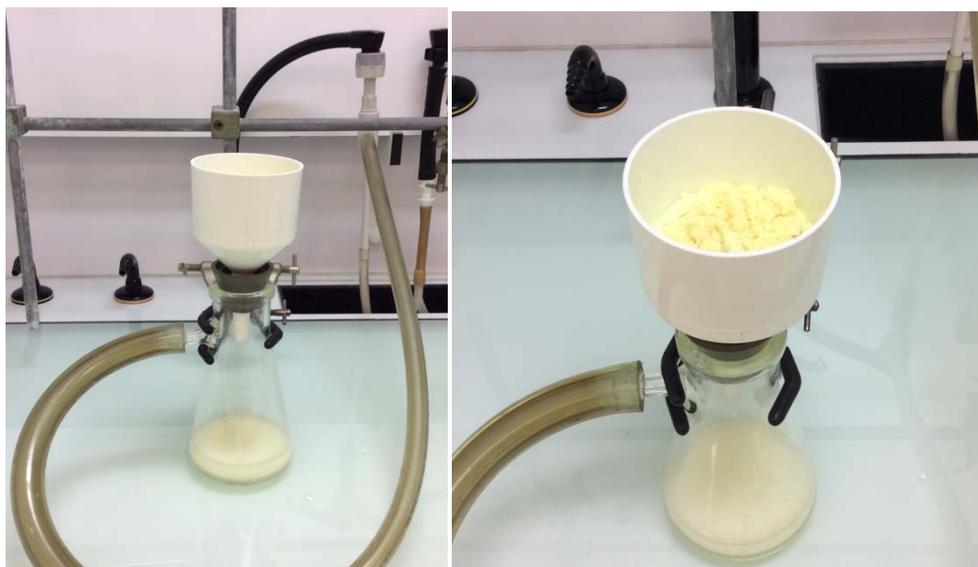
Un chauffage prolongé de la dibenzalacétone pouvant conduire à sa dégradation, la réaction n'est pas réalisée en chauffant à reflux, mais à température ambiante en utilisant simplement un erlenmeyer et un agitateur magnétique.



Un précipité jaune apparaît après environ cinq minutes de réaction. L'agitation est maintenue pendant encore 5-10 min.

. Traitement du milieu réactionnel

La dibenzalacétone est isolée du milieu réactionnel par filtration sur Büchner.



Le solide jaune obtenu est lavé à l'eau distillée, ce qui permet d'éliminer les ions sodium et hydroxyde, essoré et séché à l'étuve, à 60 °C, pendant 5 min.

La masse de produit obtenu est de **11,8 g**.



D'après l'équation bilan de la réaction, la quantité de dibenzalacétone attendue est de 0,025 mol, soit **6,1 g**.

Le rendement correspondant est nettement supérieur à 100 % (190 %), ce qui témoigne notamment d'un séchage insuffisant du solide brut.

. Contrôle de la pureté du produit brut

Le contrôle de la pureté de la dibenzalacétone brute est réalisé par mesure du point de fusion et par chromatographie sur couche mince de silice (CCM).

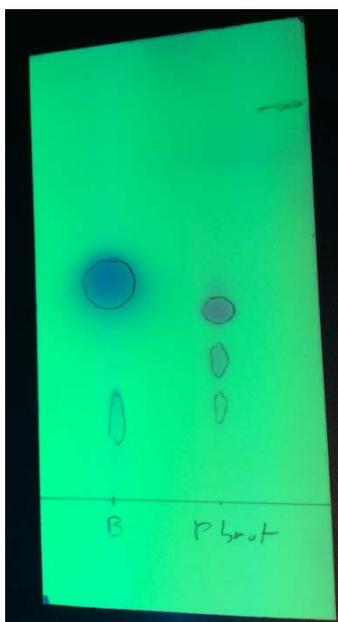
La température de fusion mesurée sur banc de Kofler est de **102 °C**. Cette valeur est très différente de la température de fusion de la dibenzalacétone pure (113 °C).

L'impureté du produit brut est confirmée par une CCM. L'éluant utilisé pour la CCM est un mélange de cyclohexane (80%) et d'acétate d'éthyle (20%).

En effet, La plaque de CCM après élution et révélation aux UV montre trois taches pour le produit brut.

On peut également noter que le benzaldéhyde commercial n'est pas pur (présence d'une tache à un rapport frontal plus faible, due à de l'acide benzoïque issu de l'oxydation partielle du benzaldéhyde par le dioxygène de l'air).

Cependant, L'acide benzoïque n'est pas gênant lors de la réaction puisqu'il est éliminé dans la phase aqueuse basique sous forme d'anion benzoate.



. Purification de la dibenzalacétone brute

Le produit brut est purifié par recristallisation, avec l'éthanol à 95 % pour solvant de recristallisation.

Les impuretés comme les cétoles formés au cours de la réaction sont ainsi éliminées. En effet, grâce aux liaisons hydrogène impliquant les fonctions alcool, les cétoles sont plus solubles dans l'éthanol froid que la dibenzalacétone.

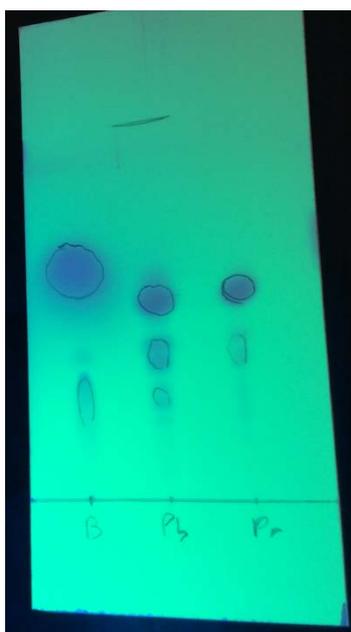
La recristallisation est réalisée avec un montage à reflux dans un minimum d'éthanol à 95% (dans un ballon rodé de 100 mL et avec 25 mL d'éthanol).

Il faut cependant veiller à ne pas trop chauffer et à arrêter le chauffage dès que la dibenzalacétone brute est entièrement dissoute dans l'éthanol à reflux, de façon à ne pas dégrader la dibenzalacétone avec un chauffage trop long (on obtient alors un produit visqueux).



Après filtration, essorage sur Büchner, et séchage à l'étuve à 60 °C pendant 10 min, on obtient **4,7** g de produit. Soit un rendement de 77%.

Cependant, la mesure du point de fusion donne une valeur de **108 °C** et une CCM avec le même éluant que précédemment montre que le produit obtenu n'est pas encore pur (présence de 2 taches pour le produit recristallisé).



(B : Benzaldehyde ; Pb : Produit brut ; Pr : Produit recristallisé)

Une deuxième recristallisation est donc nécessaire.

La recristallisation est, cette fois, effectuée avec 10 mL d'éthanol à 95%.

Après filtration, essorage sur Büchner, et séchage à l'étuve à 60 °C pendant 10 min, on obtient **1,9 g** de produit. Soit un rendement de **31%**.



La pureté du produit est alors vérifiée par mesure du point de fusion et par CCM.

Le point de fusion est mesuré à **112 °C**, et la CCM avec le même éluant que précédemment montre une seule tache pour le produit recristallisé. Le produit obtenu semble donc pur.



(B : Benzaldehyde ; Pb : Produit brut ; Pr : Produit recristallisé)