



Fiche : Réduction de la 4-nitroacétophénone

Table des matières

1	Introduction	1
2	Matériel	1
3	Protocole	1
3.1	Réduction par NaBH_4 de la 4-nitroacétophénone	1
3.2	Réduction de la nitroacétophénone par l'étain	2
4	Autour de la manipulation	3
4.1	Réduction par le NaBH_4	3
4.2	Réduction par l'étain	3
4.3	Discours	4

1 Introduction

Cette manipulation est en fait un ensemble de deux réactions qui peuvent être faites soit ensembles soit séparément. Dans un montage chimiosélectivité il est très intéressant de faire les deux comme on utilise deux méthodes de réduction différentes. A priori ce sont des manipulations qui s'inscrivent particulièrement dans le **MC1 Synthèses en chimie moléculaire incluant les manipulations sous gaz inerte (aménagement fonctionnel, construction de squelettes hydrogénocarbonés, . . .)** et **MC2 Activations moléculaires en chimie (catalyse, photochimie, oxydo-réduction, . . .)**. Source **Réduction sélective de la 4-nitroacétophénone** (Gruber p.247 + JCE 1975 vol.52 p.668)

Gestes manipulateurs CCM/microextraction, Essorage + Lavage, Filtration sur célite, IR, RMN, indice de réfraction, extraction liquide-liquide, Température de fusion

2 Matériel

voir Table 1

3 Protocole

3.1 Réduction par NaBH_4 de la 4-nitroacétophénone

Reaction :

- Dans un ballon tricol de 100 ml, dissoudre 2.20 g de nitroacétophénone dans 30 mL d'éthanol absolu.
- Refroidir la solution avec un bain eau-glace. On observe la formation d'une fine suspension.

Composé	Remarque
4-nitroacétophénone	
Etain en poudre	métaux lourds
HCl à 10%	
NaBH ₄	base très forte
EtOH absolu	
Ether de pétrole	
Acétate d'éthyle	
Dichlorométhane	
Ether diéthylique	
NaCl saturé	CMR
Sulfate de magnésium anhydre	
acetone	
célite	

TABLE 1 – Lise du matériel

- Ajouter 0.60 g de NaBH₄ par petites portions. Contrôler l'emballement. Noter les changements de couleur.
- Contrôler l'avancement de la réaction par CCM (CH₂Cl₂/éther de pétrole : 1/1).
- Poursuivre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de nitroacétophénone.
- Ajouter 20 mL d'eau et chauffer à reflux jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse.

Lavage :

Reactions :

- Transvaser dans une ampoule à décanter. Ajouter 30 mL d'éther diéthylique.
- Décanter et extraire la phase aqueuse avec 3x15 mL d'éther diéthylique.
- Combiner les phases organiques et les laver avec une solution saturée de chlorure de sodium.
- Sécher sur sulfate de magnésium anhydre.
- Evaporer à l'évaporateur rotatif.

Caractérisation :

- indice de réfraction
- IR/RMN

3.2 Réduction de la nitroacétophénone par l'étain

Reaction

- Dans un ballon tricol mélanger 1 g de 4-nitroacétophénone, 2 g d'étain et 20 mL d'HCl et le porter au reflux pendant 45 min.
- Contrôler l'avancement de la réaction grâce à une CCM avec un éluant 80/20 éther de pétrole/acétate d'éthyle. Pour réaliser la CCM procéder à une micro-extraction avec de l'eau et de l'acétate d'éthyle.
- Laisser refroidir le milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée.
- Ajouter au milieu 15 mL de soude à 40% sous agitation.
- On joue ici sur la solubilité des produits. On passe de NH₃⁺ à NH₂. On aura donc moins d'interactions avec la phase aqueuse car moins de liaisons ioniques.
- Essorer le solide obtenu et le laver à l'eau froide.
- Dissoudre le composé dans le minimum d'eau chaude possible et procéder à une recristallisation. On enlève à cette étape l'étain.
- Procéder de nouveau à l'essorage et au lavage.
- Dissoudre le solide dans l'acétone et filtrer sur célite.
- Verser le filtrat dans un ballon et évaporer sous pression réduite.

Caractérisations :

- IR/RMN
- point de fusion

4 Autour de la manipulation

4.1 Réduction par le NaBH_4

Le bilan de cette réduction est donné dans la Figure 1 :

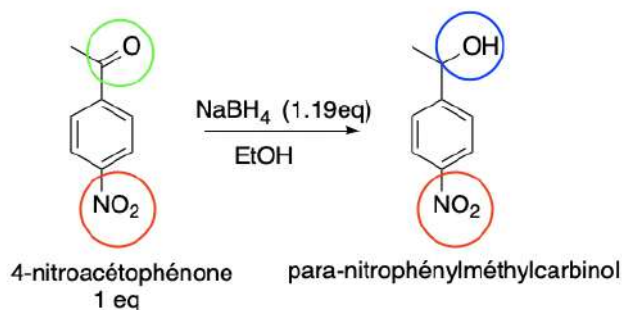


FIGURE 1 – Bilan NaBH_4

Le mécanisme proposé est le classique mécanisme de réduction de NaBH_4 en milieux protique présenté à la Figure ?? :

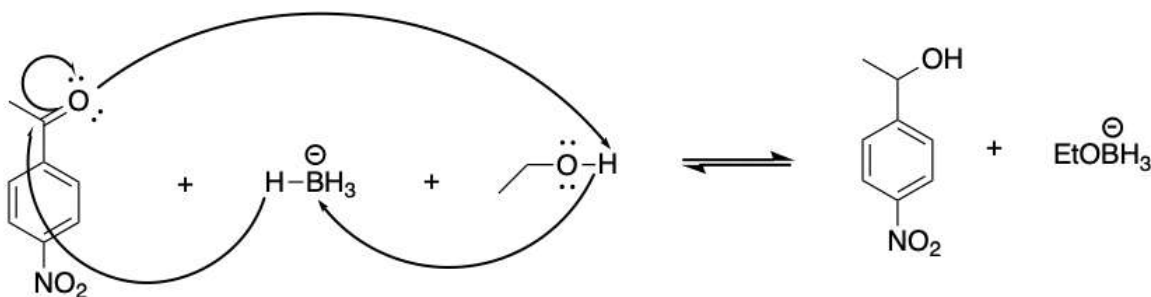


FIGURE 2 – Mécanisme NaBH_4

Valeur tabulée pour l'indice de réfraction : 1.5621

4.2 Réduction par l'étain

Le bilan de cette réduction est donné dans la Figure 3 :

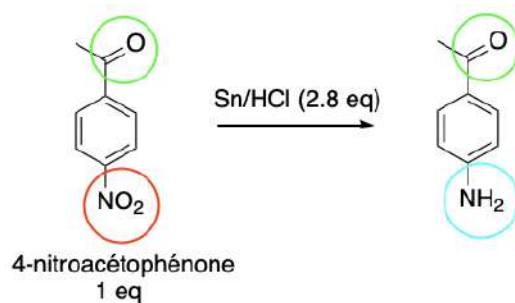


FIGURE 3 – Bilan Sn

Le mécanisme est difficile est encore mal compris, néanmoins c'est à priori un mécanisme radicalaire. Une proposition est donnée dans la Figure 4.

Le point de fusion du solide est 106°C. Le potentiel standard de l'étain est -1.07 V.

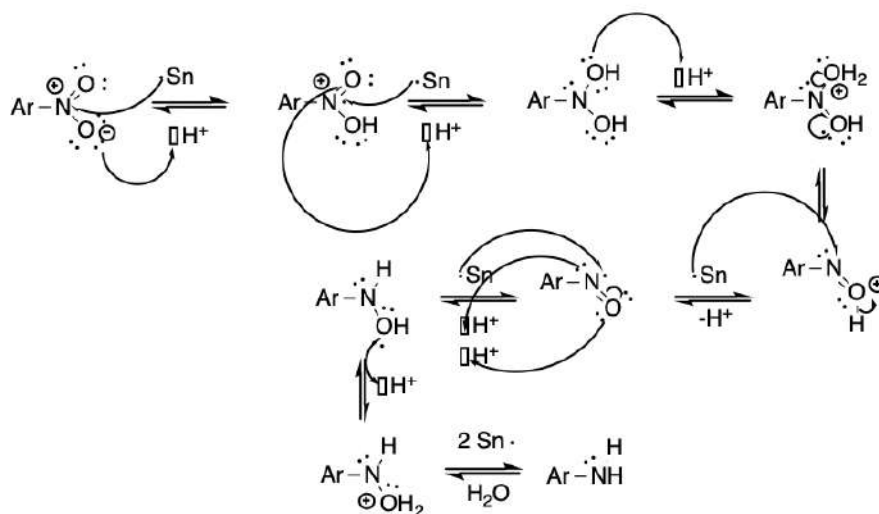


FIGURE 4 – Mécanisme impliquant Sn

4.3 Discours

Le discours à tenir dépend du titre et de ce qu'on veut montrer, néanmoins les deux peuvent être utilisées. Attention, pour la manipulation avec NaBH₄ il y a une grosse émulsion lors des extractions liquide-liquide. Etre au courant qu'il y a des méthodes pour voir les radicaux : RPE et indicateurs à radicaux.