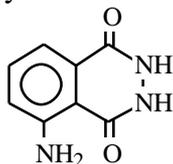


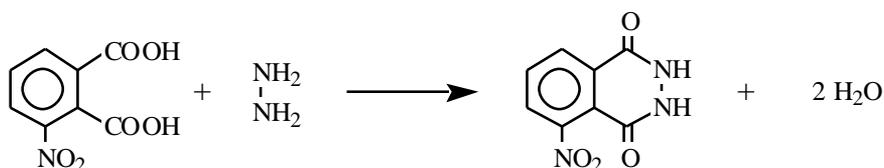
SYNTHÈSE DU LUMINOL

Il s'agit de réaliser ici la synthèse du luminol, une molécule donnant lieu à un phénomène de chimiluminescence dans des réactions d'oxydoréduction.



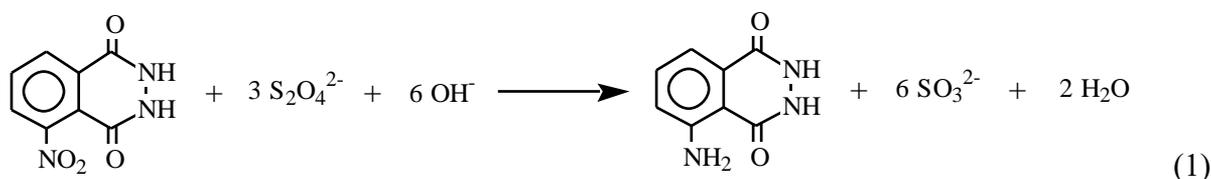
NB: Les ports de la blouse, de lunettes et de gants sont indispensables pour cette synthèse.

PREMIÈRE ÉTAPE: ADDITION D'HYDRAZINE SUR L'ACIDE 3-NITROPH TALIQUE



- Dans un petit erlenmeyer sécurisé et disposé sous une sorbonne, introduire
 - 1 g d'acide 3-nitro-orthophtalique,
 - 2 mL d'une solution d'hydrazine à 8 % .
- Chauffer doucement sur plaque chauffante jusqu'à dissolution.
- Rajouter alors 3 mL de triéthylèneglycol.
- Positionner si c'est possible un thermomètre dans l'erlenmeyer.
- Chauffer franchement (130°C sur le potentiomètre de la plaque chauffante) et éponger les gouttes d'eau qui se forment sur le haut des parois de l'erlenmeyer avec du papier absorbant..
- Quand il n'y a plus de condensation, chauffer encore plus fort (220°C) pendant 5 minutes (3 minutes pour arriver à la température souhaitée, 2 minutes de chauffage intense).
- Laisser ensuite refroidir et à 100°C (c'est là que le thermomètre est le plus utile), ajouter 15 mL d'eau déminéralisée bouillante (disponible dans une bouilloire).
- Refroidir puis filtrer. Récupérer les cristaux et les remettre dans l'erlenmeyer (ne pas nettoyer l'erlenmeyer).

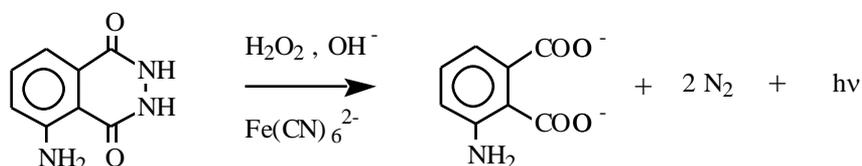
DEUXIÈME ÉTAPE: RÉDUCTION DU GROUPEMENT NITRO



- Dans l'erlenmeyer contenant les cristaux du produit de la première étape, ajouter :
 - 5 mL d'une solution de soude à 10 %
 - 3 g de dithionite de sodium (l'ion dithionite est $S_2O_4^{2-}$, c'est le réducteur)
- Remuer, rincer les parois avec un peu d'eau déminéralisée (pissette) et chauffer à ébullition pendant cinq minutes.
- Ajouter ensuite 2 mL d'acide éthanoïque puis refroidir.
- Filtrer et récupérer les cristaux de luminol.

Quelques cristaux de luminol seront prélevés par le professeur et conservés pour identification (T_{fu} , spectre IR)

TROISIÈME ÉTAPE: OXYDATION DU LUMINOL



La réaction de chimiluminescence que nous allons réaliser résulte de l'oxydation du luminol par le peroxyde d'hydrogène, en milieu basique et en présence d'hexacyanoferrate (III) de potassium (catalyseur).

Afin de mieux observer cette belle réaction, nous la réaliserons dans l'obscurité (chambre noire).

Le précipité obtenu dans l'étape précédente est dissous dans 10 mL de soude à 10 %, solution à laquelle on ajoute 90 mL d'eau (solution A).

On a préalablement préparé une solution contenant 20 mL d'hexacyanoferrate (III) de potassium à 3 %, 20 mL d'eau oxygénée à 3 % et 160 mL d'eau (solution B).

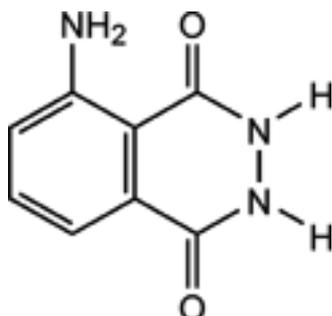
Pour observer le phénomène de chimiluminescence, diluer 25 mL de A dans 175 mL d'eau: mélanger ensuite cette solution avec B, dans l'obscurité.

Afin d'apprécier le rendement de votre synthèse, tous les groupes réaliseront le mélange (ajout dans B) au même instant tout en déclenchant un chronomètre. Le meilleur rendement sera apprécié par la plus longue chimiluminescence

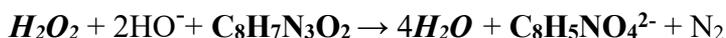
PRECISIONS SUR LA REACTION

L'oxydation du luminol en milieu basique est chimiluminescente

Le luminol $C_8H_7N_3O_2$:



Il peut être oxydé en milieu basique par du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 :



Les ion **hydroxyde** HO^- sont les représentants du milieu basique ;

$C_8H_7N_3O_2$: le luminol ;

$C_8H_5NO_4^{2-}$: l'ion 6-aminophthalate produit de l'oxydation du luminol.

On remarque que l'oxydation du luminol s'accompagne d'un décrochage d'une molécule de **diazote** N_2 .

Cette réaction peut être plus ou moins rapide selon la concentration des espèces chimiques mélangées et grâce à l'apport d'un **catalyseur** (une espèce qui accélère la réaction, qui aide, mais qui n'est pas globalement consommée), ici le catalyseur est l'ion « Fe^{3+} arrangé » (voir annexe).

Ce que cette transformation a d'original, c'est que lorsque le produit se forme (le dianion 6-aminophthalate), il est porteur d'un trop plein d'énergie, il est dans un état dit « excité ». Il va retrouver un état stable, en libérant de l'énergie...

... lumineuse !

SÉCURITÉ

Hydrazine: (ici sous forme d'hydrate d'hydrazine $\text{NH}_2\text{-NH}_2, \text{H}_2\text{O}$).



C'est un produit très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion; en cas de contact avec la peau ou les muqueuses, laver abondamment avec de l'eau. C'est une base forte très corrosive. L'hydrazine est également un composé cancérigène.

Acide 3-nitroptalique

Il faut éviter le contact avec la peau et les yeux ainsi que d'en respirer les poussières.

Dithionite de sodium

Il faut éviter le contact avec la peau et les yeux. C'est un produit nocif en cas d'ingestion. En cas de contact avec les yeux, laver abondamment avec de l'eau.

Luminol

Il faut éviter le contact avec la peau et les yeux, ainsi que d'en respirer les poussières.

Acide éthanoïque

C'est un produit corrosif qui provoque de graves brûlures: en cas de contact avec la peau ou les yeux, laver abondamment avec de l'eau.

Hydroxyde de sodium

C'est aussi un produit très corrosif: en cas de contact avec la peau ou les yeux, laver abondamment avec de l'eau. Sous forme solide, l'hydroxyde de sodium est fortement hygroscopique et est donc à manipuler avec précaution.

Peroxyde d 'hydrogène

La solution à 30 % est corrosive et provoque des brûlures. Il faut donc éviter tout contact avec la peau et les yeux.

Hexacyanoferrate (III) de potassium

Il faut éviter le contact avec la peau et les yeux ainsi que d'en respirer les poussières.

QUESTIONS

Données:

Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹)
H = 1; C = 12; N = 14; O = 16.

- 1- Calculer la masse molaire du composé résultant de la condensation de l'acide 3-nitroptalique sur l'hydrazine (1^{ère} étape) et la masse molaire du luminol.
- 2- Pourquoi doit-on éliminer l'eau formée dans la réaction mise en œuvre au cours de la première étape réactionnelle ?
- 3- Pourquoi ajoute-t-on du triéthylèneglycol (température d'ébullition: 287 °C sous la pression atmosphérique normale) ?
- 4- Quels groupes caractéristiques reconnaissez-vous dans la molécule de luminol?
- 5- Parmi les symboles suivants, le ou lesquels peut-on trouver sur le flacon de soude et d'hydrazine?



- 6- Connaissez-vous une application industrielle de l'hydrazine?
- 7- Comment expliquez-vous que cette molécule ait des propriétés basiques très marquée?
- 8- Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant à la réaction (1) mise en œuvre lors de la deuxième étape. Comment s'appelle l'ion SO_3^{2-} ?
- 9- La solution à 8 % d'hydrazine contient 8 g de produit pour 100 g de solution. La densité de cette solution sera prise égale à 1. Quelle masse maximale de luminol peut-on espérer récupérer au maximum avec les quantités mises en jeu selon le protocole opératoire utilisé ?
- 10- Imaginer quelques-unes des applications pratiques que pourrait avoir une telle molécule ?
- 11- Connaissez-vous dans le monde animal ou végétal des organismes capables d'émettre de la lumière ?
- 12- Quelle partie de la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 attaque les atomes d'azote du luminol ?
- 13- Si on arrache deux H^+ à la molécule H_2O_2 (les atomes y sont accrochés dans l'ordre suivant : H-O-O-H), que reste-t-il ?
- 14- Quel rapport y a-t-il entre la molécule H_2O_2 et le symbole plutôt surprenant « 2O » présenté dans une partie du mécanisme présenté en annexe ?
- 15- Proposer un schéma de l'ion Fe^{3+} entouré de ses six ligands CN^- .

Aide : la structure obtenue a une forme géométrique simple : un octaèdre dont les six coins correspondent aux CN^- et dont le centre est occupé par le Fe^{3+} .

REACTION LUMINESCENTE, SOLUTION DE SECOURS

Nous réaliserons cette réaction dans deux conditions différentes, de façon à observer d'une part une chimiluminescence « lente » et d'autre part une chimiluminescence « rapide »

Toutes les solutions sont à manier avec précaution et l'ensemble sera par la suite impérativement versé dans le bidon « BASES ». Blouse et lunettes de protection strictement obligatoires.

Une fois les réactifs prélevés, les deux manipulations se feront dans l'obscurité.

Mode lent :

- Dans un premier bécher, prélever 40 mL de solution A₁ (contient le luminol);
- Dans un deuxième bécher, prélever 40 mL de solution B₁ (contient H₂O₂ et le catalyseur) ;
- Dans une capsule, placer un grain de soude (corrosif, ne pas toucher avec les doigts) ;
- mélanger les contenus des deux béchers dans un erlenmeyer...
... éventuellement rajouter le grain de soude et faire tourner la solution (gestuelle à maîtriser)

Mode rapide :

- Dans un premier bécher (le plus grand) , prélever 40 mL de solution A₂ (contient le luminol) ;
- Dans un deuxième bécher, prélever 40 mL de solution B₂ (contient H₂O₂ et le catalyseur) ;
- verser petit à petit, par portions, la solution B₂ dans le bécher contenant A₂.

ANNEXES

Le catalyseur de la réaction chimiluminescente :

Le Fe^{3+} arrangé : il s'agit d'un ion complexe, c'est à dire d'une association d'un ion central, ici Fe^{3+} , autour duquel se sont greffés des espèces appelés ligands, riches en électrons. Ici, il y a six ligands et ce sont des ions cyanure CN^- ! Eh oui, c'est pour cela qu'il ne faut pas basculer en milieu acide, car on pourrait former de l'acide cyanhydrique, violemment toxique. C'est aussi pour cela que tout le monde se rincerá abondamment les mains à l'issues de la séance.

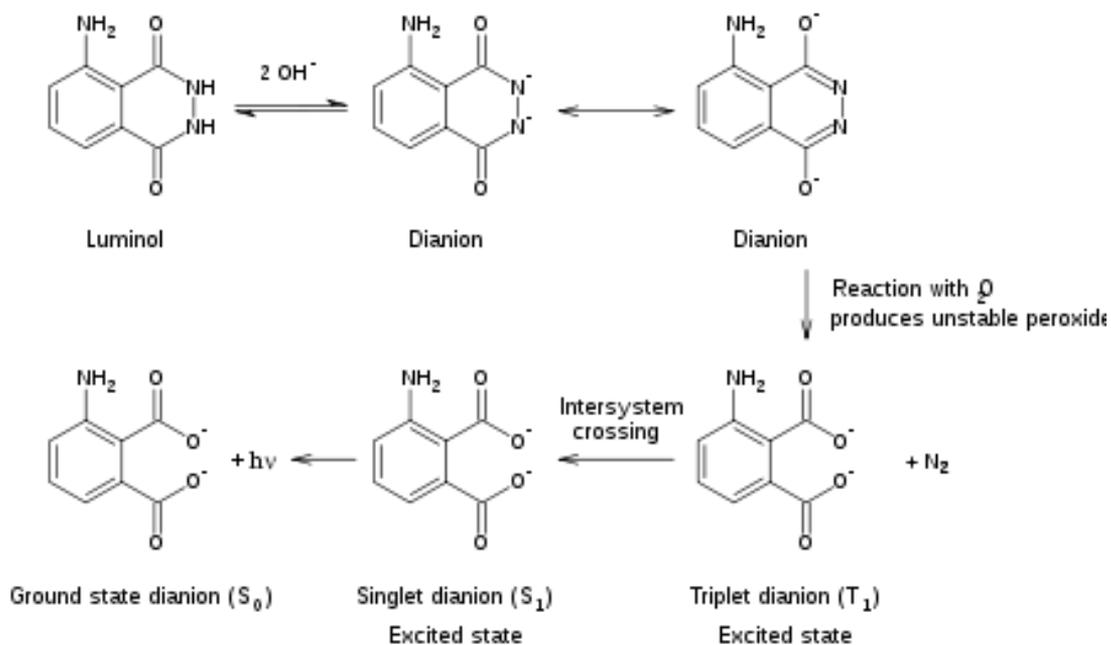
La formule du complexe : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Il existe un autre catalyseur de type « Fe^{3+} arrangé »... dans le sang ! Mais oui, les experts !

La détection de traces de sang par chimiluminescence ! C'est donc cela !

(Ce n'est toutefois pas le même ion complexe de Fe^{3+} , ce n'est pas le même ligand...)

Une proposition de mécanisme détaillé :



MATÉRIEL UTILISÉ

Lunettes, gants en caoutchouc
erlenmeyer
balance électronique
pipette de 2 et 5 mL
propipette
thermomètre 0-250 °C
éprouvette à pied de 25 mL
petit entonnoir et papier filtre
spatule métallique
3 béchers de 150 mL
chronomètre
plaque chauffante
support d'entonnoir

acide 3-nitroptalique
solution d'hydrazine à 8%
triéthylèneglycol
soude à 10 %
pissette d'eau déminéralisée
acide éthanoïque
hexacyanoferrate(III) de potassium à 3 %
eau oxygénée à 3 %

SOLUTION DE SECOURS

Pour la version lente

- Solution **A₁** (1000 mL, dans l'eau distillée) : 1 g de luminol , 4 g de Na₂CO₃, 24 g de NaHCO₃ ;
- Solution **B₁** (1000 mL, dans l'eau distillée) : 10 g ferricyanure de potassium K₃[Fe(CN)₆] + **au dernier moment** 4 mL eau oxygénée à 30% (~ 110 volumes) ;
- Pastilles de soude (+, si possible, morceaux de soude plus petits) ;
- Béchers « A₁ », « B₁ », spatule, soucoupe.

+colorants fluo : fluorescéine, éosine, ...

Elèves : 3 béchers (150 mL ?), 2 erlens , une spatule, une soucoupe.

Version rapide

- Solution **A₂** (500 mL, dans l'eau distillée) : 1 g luminol + 10 g NaOH ;
- Solution **B₂** (500 mL, dans l'eau distillée) : 15 g ferricyanure de potassium K₃[Fe(CN)₆] + **au dernier moment** 1 mL eau oxygénée à 30% (~ 110 volumes) ;
- Béchers « A₂ », « B₂ ».