

EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE

Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET n°2**- Pratique expérimentale -****SYNTHÈSES DU PARACÉTAMOL ET DE L'ÉTHANOATE DE BUTYLE**

Ce sujet comporte deux synthèses totalement indépendantes, à mener simultanément.

Les données utiles et les spectres sont regroupés à partir de la page 4 ; les feuilles de résultats sont en page 13 et 14.

Seule la calculatrice fournie par le centre d'examen est autorisée.

La première synthèse est celle du paracétamol, obtenu par acylation du 4-aminophénol en milieu aqueux, ce qui évite l'acylation de la fonction phénol du 4-aminophénol.

Le paracétamol est le principe actif d'une famille de médicaments, connus pour leurs effets analgésique et antipyrétique.

La deuxième synthèse est celle de l'éthanoate de butyle, obtenu par réaction d'un alcool, le butan-1-ol et d'un acide carboxylique, l'acide éthanoïque.

L'équilibre est déplacé par entraînement de l'eau par le cyclohexane.

En plus des produits et solutions imposés dans le texte, on dispose, sous hotte, de :

- ✓ solution de soude à 10 % en masse ;
- ✓ solution saturée en hydrogénocarbonate de sodium ;
- ✓ solution d'acide chlorhydrique à 37 % en masse ;
- ✓ solution saturée de chlorure de sodium ;
- ✓ éthanol à 95 %.

I - Mode opératoire

1- Synthèse du paracétamol

- Dans un tricol de 250 mL, correctement équipé, introduire 10 g de 4-aminophénol. Sous agitation, introduire rapidement 30 mL d'eau, puis un peu plus lentement 12 mL d'anhydride éthanoïque. Porter à reflux pendant 20 min. Refroidir.

Appel n°1 : Pendant le reflux ou le refroidissement, appeler l'examineur pour proposer un protocole permettant d'obtenir le paracétamol brut, en le séparant du milieu réactionnel.

- Réaliser le protocole validé par l'examineur.
- Peser le produit brut humide (m_1). Séparer en deux parties (m_2 et m_3). Sécher une partie (m_2) à l'étuve à 100 °C. Soit m_2' la masse de produit brut sec.

Appel n°2 : Après avoir consulté les données, proposer un protocole permettant de purifier le paracétamol brut.

- Effectuer la purification sur l'autre partie du produit brut (m_3).
- Sécher le produit purifié dans les mêmes conditions que le produit brut ; soit m_3' la masse de produit purifié sec.

Analyses

- Mesurer la température de fusion du produit purifié.
- Effectuer une CCM.
 - ✓ Solvant : éthanol.
 - ✓ Éluant : mélange éthanoate d'éthyle/cyclohexane/acide méthanoïque (6/4/1).
 - ✓ Révélation : UV à 254 nm.

2- Synthèse de l'éthanoate de butyle

- Dans un ballon de 250 mL, équipé d'un Dean-Stark et muni d'un réfrigérant, introduire 15 mL d'acide éthanoïque, 24 mL de butan-1-ol, 40 mL de cyclohexane et 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer pour obtenir une douce ébullition.

Appel n°3 : Appeler l'examineur pour justifier l'arrêt du chauffage.

- Récupérer le mélange réactionnel.

Appel n°4 : En utilisant les solutions mises à disposition, proposer un protocole permettant de laver le mélange réactionnel et d'obtenir l'éthanoate de butyle brut.

- Réaliser le protocole validé par l'examineur.
- Sécher le produit brut sur sulfate de magnésium anhydre.
- Éliminer le cyclohexane à l'aide de l'évaporateur rotatif à température ambiante.
- Peser le produit brut (m_4).
- Effectuer une CPG sur le produit brut.
- Compléter l'analyse du produit obtenu en réalisant un spectre IR.

Appel n°5 : Commenter le chromatogramme obtenu.

II – Questions

Les données utiles et les spectres sont regroupés à partir de la page 4

1. Synthèse du paracétamol



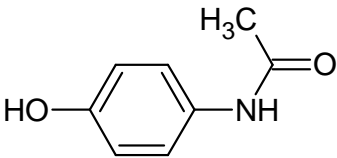



- 1.1. Ecrire l'équation de la réaction d'acylation.
- 1.2. Déterminer la masse théorique m_{th1} de paracétamol.
- 1.3. Donner les expressions et calculer les rendements en produit brut, de la purification et en produit purifié.
- 1.4. Donner la composition du mélange réactionnel à la fin du chauffage à reflux.
- 1.5. Commenter l'analyse CCM.
- 1.6. Les spectres IR du 4-aminophénol et du paracétamol sont fournis. Indiquer les bandes dont l'apparition et la disparition permettent de mettre en évidence que la réaction a bien eu lieu.
- 1.7. Interpréter sur le spectre RMN 1H du paracétamol le singulet à 2 ppm, le doublet à 6,7 ppm et le doublet à 7,3 ppm.








2. Synthèse de l'éthanoate de butyle










- 2.1. Écrire l'équation de la réaction, donner son nom.
- 2.2. Déterminer la masse théorique m_{th2} d'éthanoate de butyle.
- 2.3. Donner l'expression et calculer le rendement en produit brut.
- 2.4. Donner le rôle de l'acide sulfurique.
- 2.5. Indiquer l'utilité de l'appareil de Dean-Stark.
- 2.6. Sur le spectre IR de l'éthanoate de butyle fourni, identifier les bandes correspondant aux principales liaisons. Comparer avec le spectre IR du produit brut obtenu.
- 2.7. Suite à l'appel n°5, déterminer la valeur de la pureté et le rendement corrigé.
- 2.8. A l'aide du spectre de masse de l'éthanoate de butyle, déterminer la valeur de m/z pour le pic de base ; donner la formule de l'entité correspondante.

III Données et sécurité

Toutes les valeurs de températures de changement d'état sont données à $p = 1,013$ bar.

4-aminophénol	$M = 109,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_f = 188 \text{ °C}$ Solubilité dans l'eau : 8 g.L^{-1} à 20 °C et 85 g.L^{-1} à 100 °C Très soluble dans l'éthanol	 H302/H332/H341/H410 P273/P281
Anhydride éthanoïque	$M = 102,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{éb} = 140 \text{ °C}$ $d = 1,08$ à 20 °C Très soluble dans l'eau	 H226/H302/H314/H332 P210/P280
Paracétamol 	$M = 151,2 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_f = 170 \text{ °C}$ Solubilité dans l'eau : 10 g.L^{-1} à 20 °C et 250 g.L^{-1} à 100 °C Très soluble dans l'éthanol	 H302/H315/H319/H335 P261
Ethanoate d'éthyle		 H225/H319/H336 P210/P233/P240 EUH066
Acide méthanoïque		 -H226/H302/H314/H331 P210/P280 EUH071

Éthanol à 95 %	$M = 46,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 78 \text{ °C}$ $d = 0,79 \text{ à } 20 \text{ °C}$ Miscible avec l'eau	 H225 P210
Cyclohexane	$M = 84,2 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 80,7 \text{ °C}$ $d = 0,78 \text{ à } 20 \text{ °C}$ Miscible avec les solvants organiques Insoluble dans l'eau Forme un hétéroazéotrope avec l'eau à 70°C	    H225/H304/H315/H336/H410 P210/P233/P240/P273
Acide éthanoïque	$M = 60,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 118 \text{ °C}$ $d = 1,05 \text{ à } 20 \text{ °C}$ Miscible avec l'eau et l'éthanol	  H226/H314 P280

Butan-1-ol	$M = 74,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 116,5 \text{ °C}$ $d = 0,81 \text{ à } 20 \text{ °C}$ Faiblement soluble dans l'eau, très soluble dans l'éthanol	   H226/H302/H315/H318/H335/H336 P210/P280
Ethanoate de butyle	$M = 116,2 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 125 \text{ °C}$ $d = 0,88 \text{ à } 20 \text{ °C}$ Soluble dans le cyclohexane, insoluble dans l'eau	  H226/H336 P210 EUH066
Acide sulfurique à 95 %	$M = 98,07 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 1,830 \text{ à } 20 \text{ °C}$ Très soluble dans l'eau	 H290/H314 P280
Solution aqueuse de soude à 10 % en masse	$M(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ g.mol}^{-1} - d = 1,11 \text{ à } 20 \text{ °C}$ $T_{\text{éb}} = 105 \text{ °C}$ Miscible avec l'eau	 H290/H314 P280
Solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 37 % en masse	$M = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 1,18 \text{ à } 20 \text{ °C}$ Miscible avec l'eau	  H290/H314/H335 P280
Solution aqueuse saturée en chlorure de sodium	$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $C = 350 \text{ g.L}^{-1}$	
Sulfate de magnésium anhydre		
Eau	$M = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$	

Méthode de la normalisation interne

- Notations utilisées :

- % : pourcentage
- Réf : référence
- Ech : échantillon
- A : surface
- m : masse
- C : cyclohexane
- B : butan-1-ol
- E : éthanoate de butyle

Référence		Echantillon	
Pourcentages massiques	Pourcentages surfaciques	Pourcentages massiques	Pourcentages surfaciques
$\%m_C^{Réf}$	$\%A_C^{Réf}$	$\%m_C^{Ech}$	$\%A_C^{Ech}$
$\%m_B^{Réf}$	$\%A_B^{Réf}$	$\%m_B^{Ech}$	$\%A_B^{Ech}$
$\%m_E^{Réf}$	$\%A_E^{Réf}$	$\%m_E^{Ech}$	$\%A_E^{Ech}$

- Détermination des coefficients de réponse relatifs du cyclohexane (C), du butan-1-ol (B) et de l'éthanoate de butyle (E)

Soit Y = {cyclohexane, butan-1-ol, éthanoate de butyle}

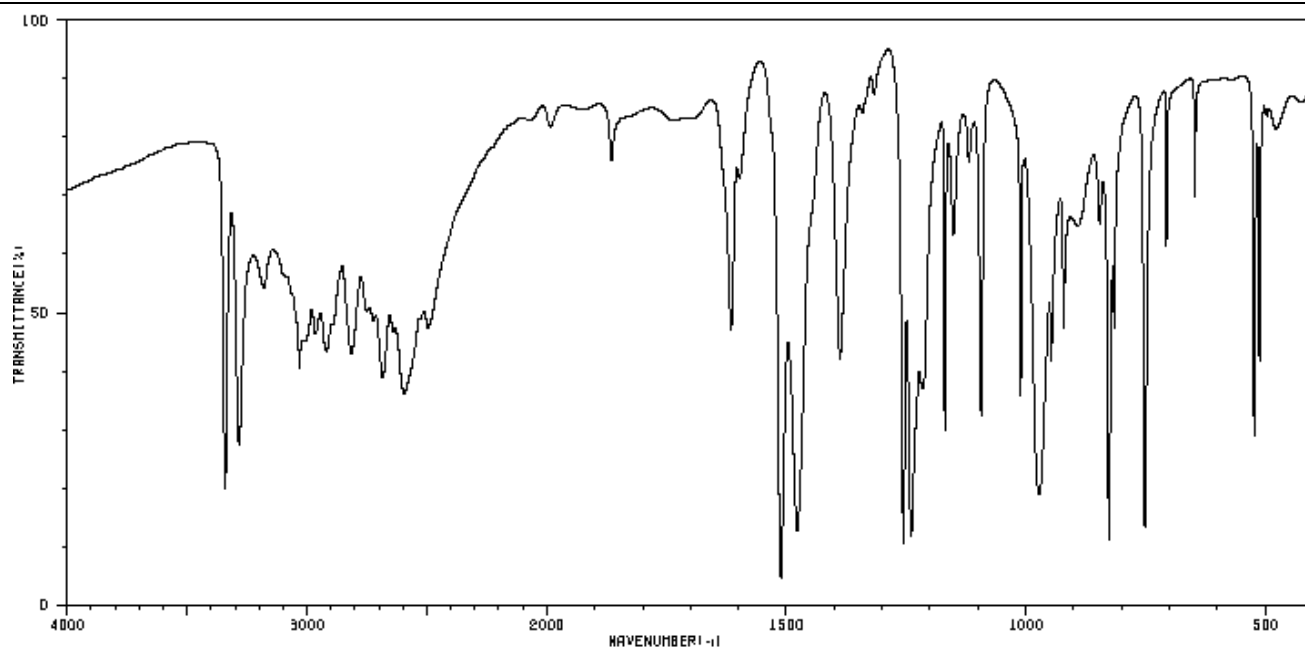
$$K_{Y/E} = \frac{\%m_Y^{Réf}}{\%m_E^{Réf}} \times \frac{\%A_E^{Réf}}{\%A_Y^{Réf}}$$

- Détermination de la pureté massique de l'éthanoate de butyle :

En utilisant les pourcentages d'aire du chromatogramme correspondant au produit synthétisé (échantillon) et les coefficients de réponse relatifs, on peut calculer :

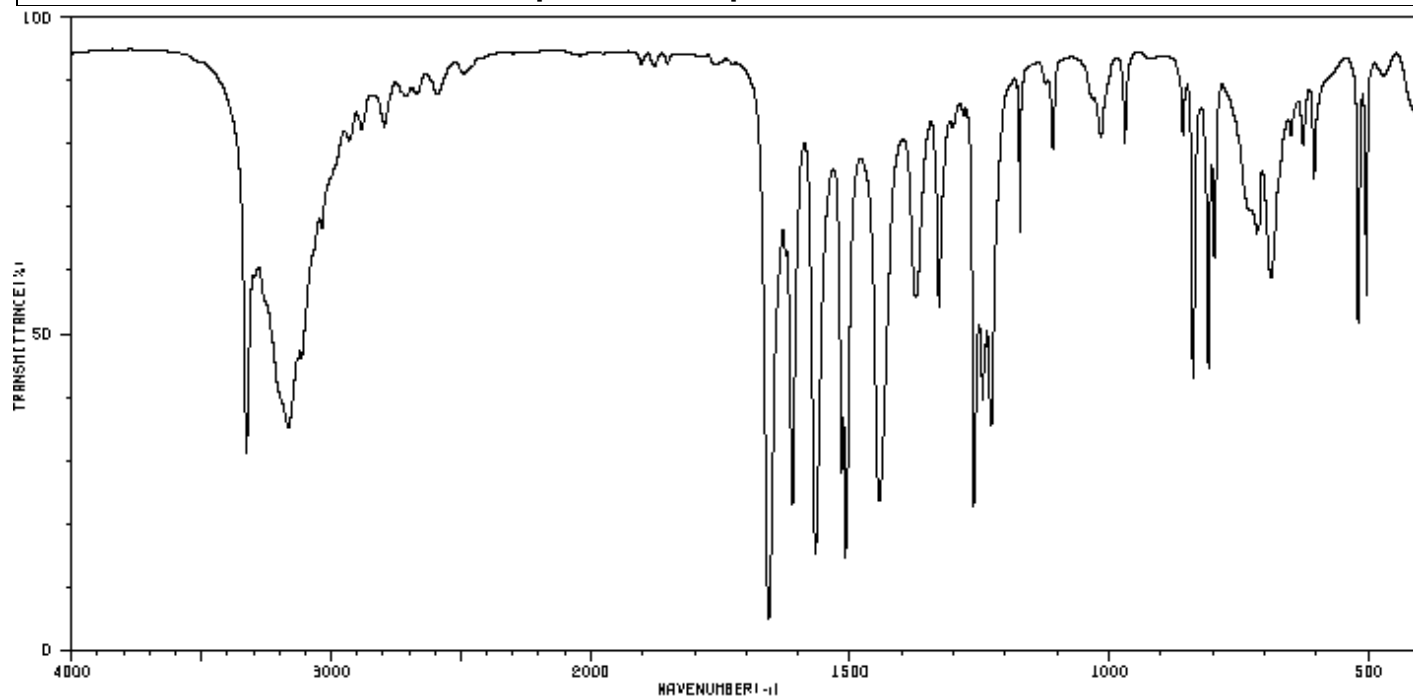
$$\%m_E^{Ech} = \frac{\%A_E^{Ech}}{K_{C/E} \times \%A_C^{Ech} + K_{B/E} \times \%A_B^{Ech} + \%A_E^{Ech}}$$

Spectre IR du 4-aminophénol



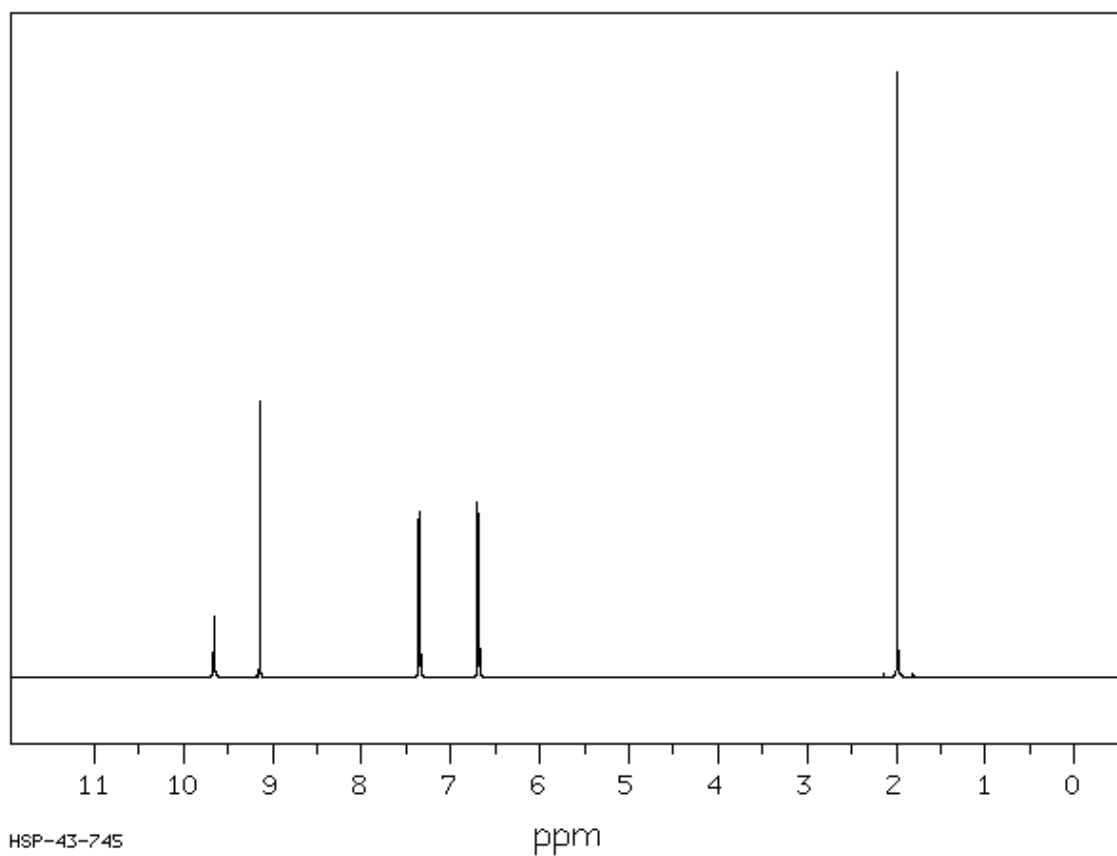
3341	19	2891	46	1478	12	1093	31	627	10
3284	26	2814	42	1388	41	1011	35	816	46
3160	52	2684	37	1256	10	972	18	752	13
3033	39	2696	36	1240	11	947	41	707	68
3007	43	2495	46	1214	36	921	46	647	68
2964	44	1615	46	1170	29	892	62	524	28
2920	42	1512	4	1152	60	846	62	513	41

Spectre IR du paracétamol

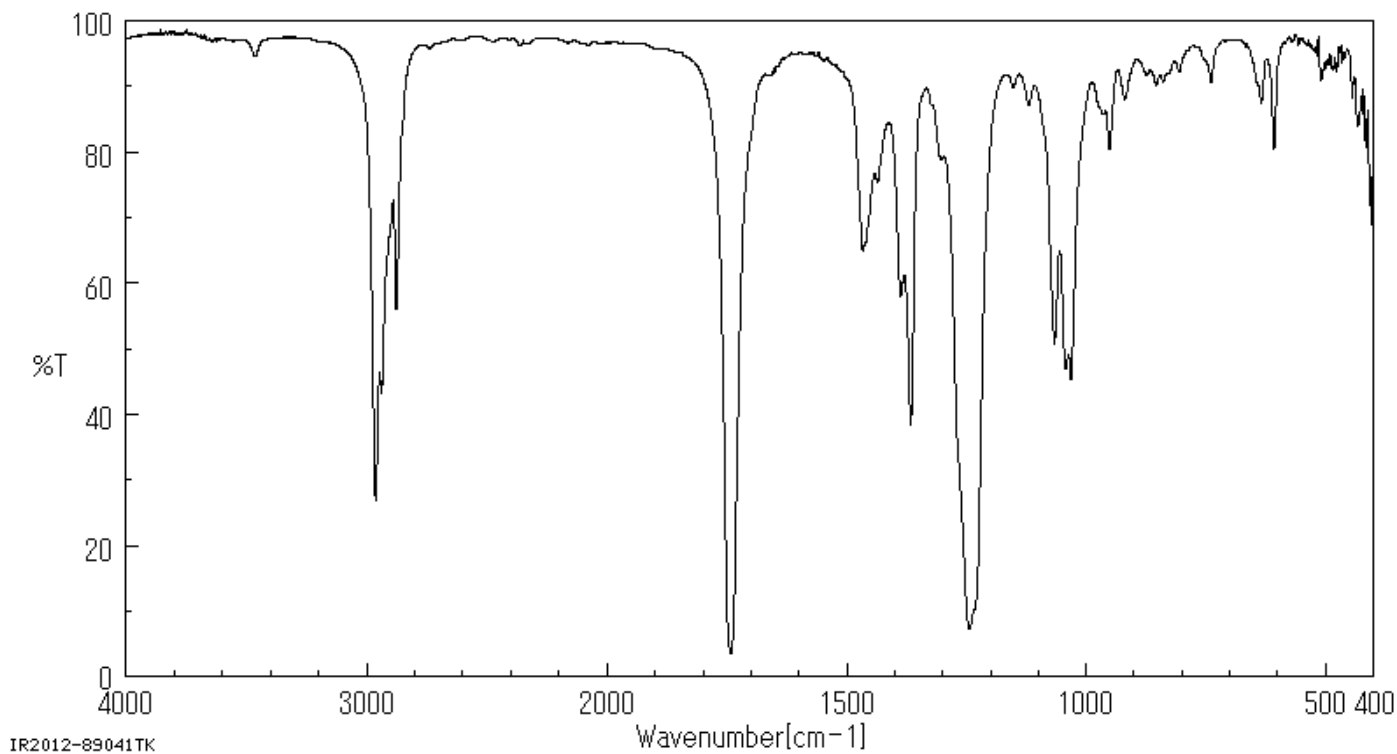


3326	30	1657	4	1373	63	1108	77	716	62
3165	33	1624	60	1329	52	970	77	689	57
3149	37	1611	21	1261	21	858	79	650	79
3114	44	1567	14	1244	37	839	41	626	77
3036	64	1516	26	1238	46	809	42	605	72
2930	77	1509	19	1228	34	797	60	521	49
2795	79	1444	22	1173	64	729	66	504	63

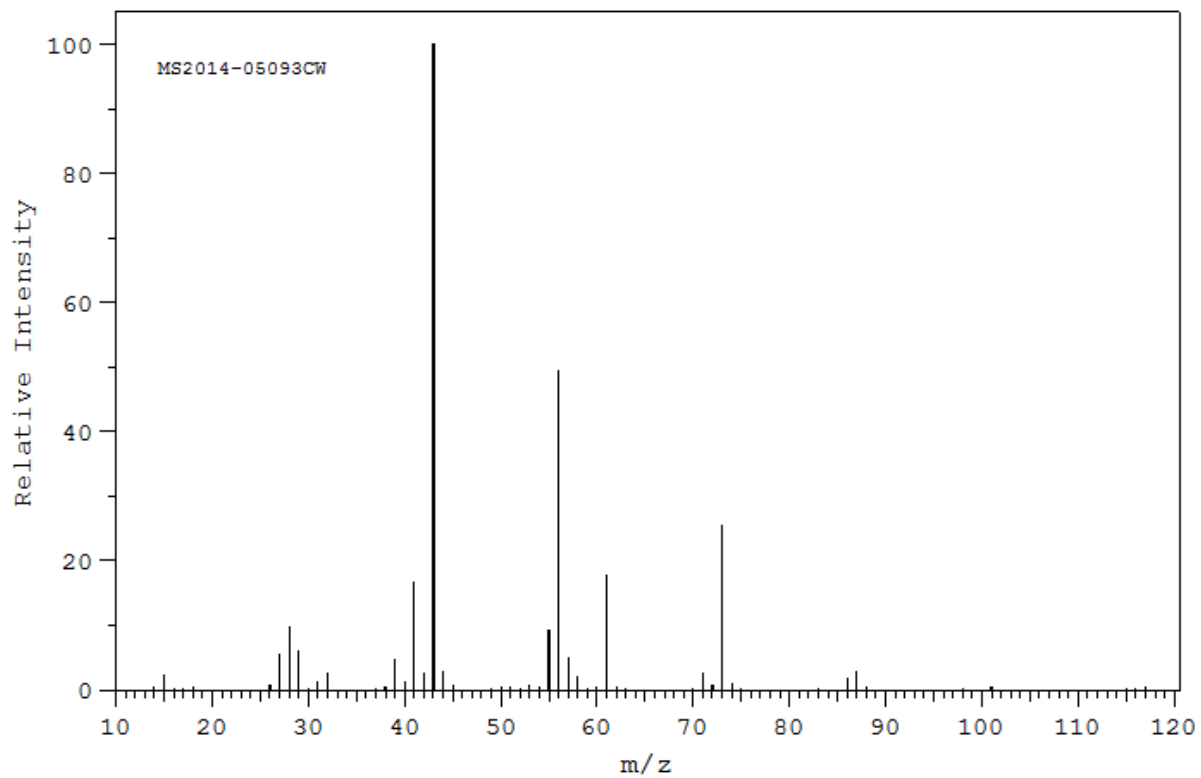
Spectre RMN ¹H du paracétamol



Spectre IR de l'éthanoate de butyle



Spectre de masse de l'éthanoate de butyle



Les spectres sont issus de http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

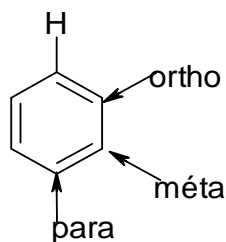
C_{tet} : C tétraogonal

C_{tri} : C trigonal >C=

C_{dij} : C digonal -C≡

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine primaire	Élongation	3300-3500	m (2 bandes)
N-H amine secondaire	Élongation	3300-3500	m (1 bande)
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C _{dij} -H	Élongation	~ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Élongation	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C _{tet} -H	Élongation	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m (2 bandes)
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable (3 ou 4 bandes)
N=O (de -NO ₂) Conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f (parfois invisible)
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F (2 bandes)
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters) C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F (1 ou 2 bandes)
C-N	Élongation	1020-1220	m
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F (2 bandes)
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m (2 bandes) F
C _{tri} -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m (2 bandes) F et m (2 bandes) F et m (2 bandes)
C _{tet} -Cl	Élongation	600-800	F
C _{tet} -Br	Élongation	500-750	F

Table d'incréments pour les protons aromatiques.



$$\delta / \text{ppm} = 7,27 + S_{\text{ortho}} + S_{\text{méta}} + S_{\text{para}}$$

Substituant	Incrément			Substituant	Incrément		
	S _o	S _m	S _p		S _o	S _m	S _p
-CH ₃	-0,19	-0,13	-0,23	-OCOCH ₃	-0,23	-0,03	-0,13
-CH=CH ₂	0,05	-0,04	-0,11	-NH ₂	-0,75	-0,24	-0,64
-C ₆ H ₅	0,36	0,19	0,09	-NHCOCH ₃	0,12	-0,07	-0,28
-F	-0,27	-0,03	-0,22	-N(CH ₃) ₂	-0,63	-0,14	-0,64
-Cl	0,02	-0,06	-0,10	-NO ₂	0,95	0,21	0,35
-Br	0,20	-0,11	-0,03	-CHO	0,57	0,21	0,28
-I	0,39	-0,23	-0,02	-COCH ₃	0,63	0,11	0,25
-OH	-0,53	-0,14	-0,41	-COOH	0,84	0,17	0,26
-OCH ₃	-0,46	-0,09	-0,41	-COOC ₂ H ₅	0,73	0,09	0,20
				-CONH ₂	0,60	0,09	0,16

SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

**Domaines de déplacements chimiques des protons
des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthyne CH)
en α ou en β de groupes caractéristiques.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
M-CH ₂ R	0,8-1,6	M-C-CH ₂ R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-F	4,2-4,8	M-C-F	1,5-2,2
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et	1,8-2,6	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-OR	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-CO-NR ₂	2,2-3,0	M-C-CO-NR ₂	1,1-1,8
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-NH ₂ et M-NR ₂	3,0-3,6	M-C-N ⁺ R ₃	1,4-2,0
M-N ⁺ R ₃	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NH-CO-R	4,1-4,4	M-C-NO ₂	1,6-2,5
M-NO ₂	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9
M-SH et M-SR			

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
>C(cycle)=CH ₂	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH ₂	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-10,0
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-10,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl ₃	7,2
H-CO-O-	8,0	H ₂ O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		

1. Préparation du paracétamol

Masse de produit brut total	
Masse d'échantillon brut mis à sécher	
Masse d'échantillon brut sec	
Rendement en produit brut	
Masse d'échantillon brut mis à purifier	
Masse d'échantillon purifié sec	
Volume de solvant utilisé pour la purification	
Rendement de purification	
Rendement en produit purifié	
Température de fusion	
Aspect produit purifié	

2. Préparation de l'éthanoate de butyle

Masse de produit brut	
Rendement en produit brut	
Pureté CPG	
Rendement corrigé	
Aspect produit brut	

FEUILLE DE RESULTATS (à rendre avec la copie)

NOM :

N°poste :

Analyse CPG

CPG	Chromatogramme de référence				$K_{Y/E}$	Chromatogramme de l'échantillon		
	t_r / min	masse / g	$\%A^{Réf}_i$	$\%m^{Réf}_i$		t_r / min	$\%A^{Ech}_i$	$\%m^{Ech}_i$
Cyclohexane								
Butan-1-ol								
Ethanoate de butyle					1			

Les cases grisées ne sont pas à remplir

Joindre le chromatogramme et le spectre IR