

**EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE
- Pratique expérimentale -**

Durée : 6 heures

Coef. : 7

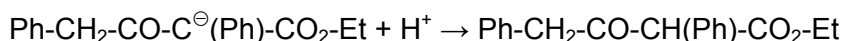
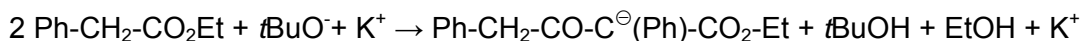
SUJET N°1**PREPARATION DU 3-OXO-2,4-DIPHENYLBUTANOATE D'ETHYLE (CONDENSATION DE CLAISEN) ET DE LA PINACOLONE (TRANSPOSITION PINACOLIQUE)**

Les deux synthèses peuvent être effectuées simultanément ou traitées de manière indépendante.

1. MODE OPERATOIRE**A- Première synthèse : préparation du 3-oxo-2,4-diphénylbutanoate d'éthyle par condensation de Claisen**

Le 3-oxo-2,4-diphénylbutanoate d'éthyle est préparé par condensation de Claisen du phényléthanoate d'éthyle. En milieu basique fort, le phényléthanoate d'éthyle donne un carbanion qui, par traitement acide, donne le β -cétioester désiré.

Les équations de réaction sont les suivantes :

**A-1. Synthèse**

- Introduire dans un ballon tricol de 250 mL, muni d'une agitation magnétique et équipé d'une ampoule de coulée 6,56 g de phényléthanoate d'éthyle. Ajouter, **en agitant**, 3,14 g de 1,1-diméthyléthanolate de potassium (ou *tert*iobutylate de potassium, tBuOK). Continuer à agiter jusqu'à ce que le milieu paraisse presque homogène.
- Chauffer à reflux, pendant 40 minutes, à l'aide d'un bain-marie d'eau bouillante, **tout en continuant à agiter**.
- Laisser ensuite revenir à la température ambiante, **par refroidissement à l'air, sans arrêter l'agitation**.
- Amener le milieu réactionnel à pH neutre par addition **lente** et **sous agitation** d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹ (environ 25 mL à 30 mL).
- Additionner 40 mL d'éther diéthylique **en agitant énergiquement**. S'il reste du solide en suspension dans le milieu réactionnel, ajouter de l'éther diéthylique.
- Transvaser dans une ampoule à décanter et rincer avec quelques mL d'éther diéthylique. Séparer la phase organique.
- Effectuer ensuite deux extractions supplémentaires, avec chaque fois 10 mL d'éther diéthylique.
- Sécher l'ensemble des phases organiques avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Eliminer l'éther diéthylique. On obtient un solide ou un liquide très visqueux.
- Eventuellement, faire précipiter le produit et filtrer sur filtre Büchner (en mouillant le filtre avec le solvant de recristallisation).
- Sécher soigneusement sur papier filtre.

- Peser ; soit m_0 la masse de produit brut obtenu.
- Séparer en deux parties égales. Mettre la première partie m_1 à l'étuve à 65 °C jusqu'à séchage complet ; soit m'_1 la masse obtenue.
- Recristalliser la deuxième partie m_2 dans du 3-méthylpentane. Mettre à l'étuve à 65 °C jusqu'à séchage complet ; soit m'_2 la masse obtenue.
- Stocker les deux produits secs dans les récipients prévus à cet effet.

A-2. Contrôle de la synthèse

- Mesurer la température de fusion du produit pur.
- Réaliser une CCM. On déposera les échantillons suivants : le phényléthanoate d'éthyle commercial, le β -cétoester brut et le β -cétoester purifié. Les échantillons seront dissous dans l'acétone (ou propanone) à une concentration d'environ 5 %. L'éluant est un mélange de 3-méthylpentane et d'éthanoate d'éthyle (mélange 9/1 en volume). La révélation se fera sous UV à 254 nm.

B. Deuxième synthèse : préparation de la pinacolone à partir du pinacol

Le traitement en milieu acide du pinacol (ou 2,3-diméthylbutane-2,3-diol) permet d'obtenir la pinacolone (ou 3,3-diméthylbutan-2-one). Il s'agit d'une réaction de transposition pinacolique.

B-1. Synthèse

- Préparer dans un bécher un mélange de 80 mL d'eau et 20 mL d'acide sulfurique concentré **en respectant les précautions d'usage**.
- Introduire ce mélange dans un ballon de 250 mL et ajouter 20 g de pinacol (ou 2,3-diméthyl-2,3-butanediol).
- Porter à reflux pendant 20 minutes, puis refroidir.
- Transformer le montage de façon à pouvoir effectuer une hydrodistillation.
- Relarguer le distillat avec du chlorure de sodium, puis séparer les deux phases.
- Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre.
- Rectifier la phase organique.
- Déterminer la masse m de pinacolone obtenue.
- Stocker le produit dans le récipient prévu à cet effet.

B-2. Contrôle de la synthèse

- Mesurer l'indice de réfraction du produit obtenu.
- Analyser par chromatographie en phase gazeuse la pinacolone préparée. Il sera fourni par le centre d'examen le chromatogramme en phase gazeuse du mélange pinacol-pinacolone. Aucun calcul n'est demandé.
- Tracer le spectre infra-rouge de la pinacolone préparée.

2. DONNEES

(toutes les températures de changement d'état sont données sous une pression de 1,013 bar)

Première synthèse











	M/g.mol ⁻¹	d	t _f /°C	t _{eb} /°C
phényléthanoate d'éthyle	164,21	1,03		227-229
3-oxo-2,4-diphénylbutanoate d'éthyle	282,36		78	
éther diéthylique	74,12	0,71	-116	35
éthanol	46,01	0,79	-117	79
tBuOH	74,12	0,79	26	82
tBuOK	112,21			
3-méthylpentane	86,18	0,66		63
heptane	100,21	0,68	-90	98
acétone	56,08	0,79	-95	56
éthanoate d'éthyle	88,12	0,90	-83	77

Solubilités

Solvant	eau	éther diéthylique	3-méthylpentane	heptane	acétone
phényléthanoate d'éthyle	insoluble	infiniment soluble	soluble	soluble	soluble
3-oxo-2,4-diphénylbutanoate d'éthyle	très peu soluble	très soluble	très peu soluble à froid, très soluble à chaud	très peu soluble à froid, très soluble à chaud	soluble
éthanol	infiniment soluble	infiniment soluble	soluble	très soluble	
tBuOH	infiniment soluble	infiniment soluble	soluble	soluble	
éther diéthylique	légèrement soluble		infiniment soluble	infiniment soluble	

Dangers

Première synthèse

Produits	Pictogrammes	Phrases R et S
Phényléthanoate d'éthyle		S : 23-24/25
Tertiobutylate de potassium	 	R : 11-14-22-35 S : 7/8-16-26-36/37-39-43.12-45
Acide chlorhydrique à 1 mol.L ⁻¹		R : 34-37 S : 26-36/37/39-45
3-méthylpentane		R : 11 S : 9-16-29-33
Ether diéthylique [éthoxyéthane]	 	R : 12-19 S : 9-16-29-33
Acétone [propanone]	 	R : 11 S : 9-16-29-33
Ethanoate d'éthyle [acétate d'éthyle]	 	R : 11 S : 16-23-29-33

Deuxième synthèse




	$M/g.mol^{-1}$	d	$t_f/^\circ C$	$t_{eb}/^\circ C$	n_D à 20 °C
pinacol	118,17		43	174	
pinacolone	100,16	0,80	-59	106	1,3952

Azéotrope eau –pinacolone : $t_{eb} = 85\text{ }^\circ C$, contient environ 15 % d'eau.

Solubilités

Solvant	Eau
Pinacol	légèrement soluble à froid, très soluble à chaud
Pinacolone	légèrement soluble à froid (2,4 % à 15 °C)

Dangers

Produits	Pictogrammes	Phrases R et S
Pinacol	 <small>Xn - Irritant</small>	R : 36/37/38 S : 26-36
Pinacolone	 <small>F+ - Facilement inflammable</small>	R : 11 S : 16-23-24/25
Acide sulfurique concentré	 <small>C - Corrosif</small>	R : 35 S : 26-30-45

3. QUESTIONS

3.1. Première synthèse

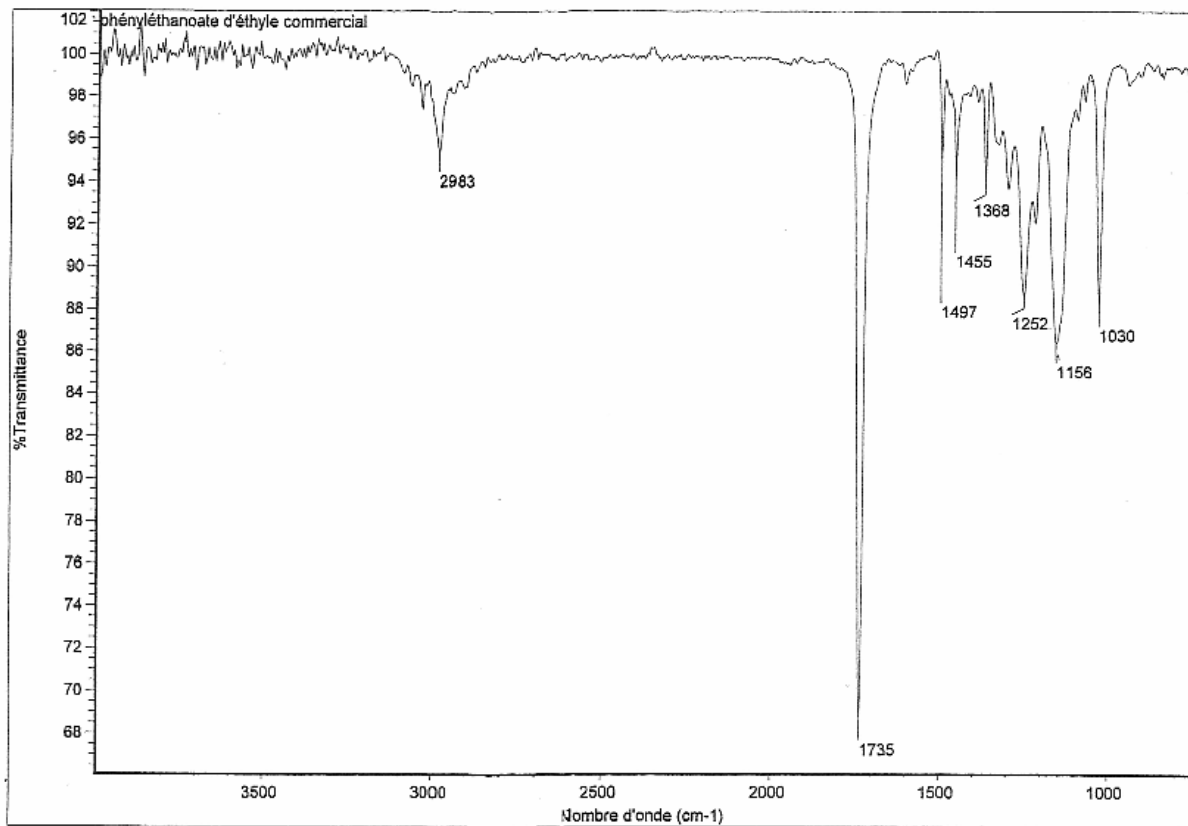
- Q1- Que contient le milieu réactionnel à la fin du chauffage à reflux ?
- Q2- Que contient le milieu réactionnel à la fin de l'addition d'acide chlorhydrique ?
- Q3- Que contient chacune des deux phases lors de l'extraction à l'éther diéthylique ?
- Q4- Quel est le rôle des deux extractions supplémentaires à l'éther diéthylique ?
- Q5- Justifier le choix du solvant de recristallisation. Aurait-on pu utiliser de l'heptane ? Justifier la réponse.
- Q6- Calculer la masse théorique m_{th} de β -cétoster attendu.
- Calculer le rendement R_1 en produit brut sec en fonction de m_0 , m_1 , m'_1 et m_{th} .
- Calculer le rendement R_2 de la recristallisation en fonction de m_1 , m'_1 , m_2 et m'_2 .
- En déduire le rendement de la synthèse en produit recristallisé sec R_3 .
- Q7- Un expérimentateur a tracé les spectres IR du phényléthanoate d'éthyle commercial et du 3-oxo-2,4-diphénylbutanoate d'éthyle qu'il a obtenu. Ces spectres sont donnés en annexe 1, page 6/9. Commenter les différences existant dans les deux spectres qui permettent de prouver que la réaction a eu lieu.
- Q8- Commenter la CCM réalisée (aucun calcul n'est demandé). Pourquoi révèle-t-on sous UV à 254 nm ?
- Q9- D'après l'ensemble des résultats, que peut-on dire de la pureté du produit obtenu ?

3.2. Deuxième synthèse

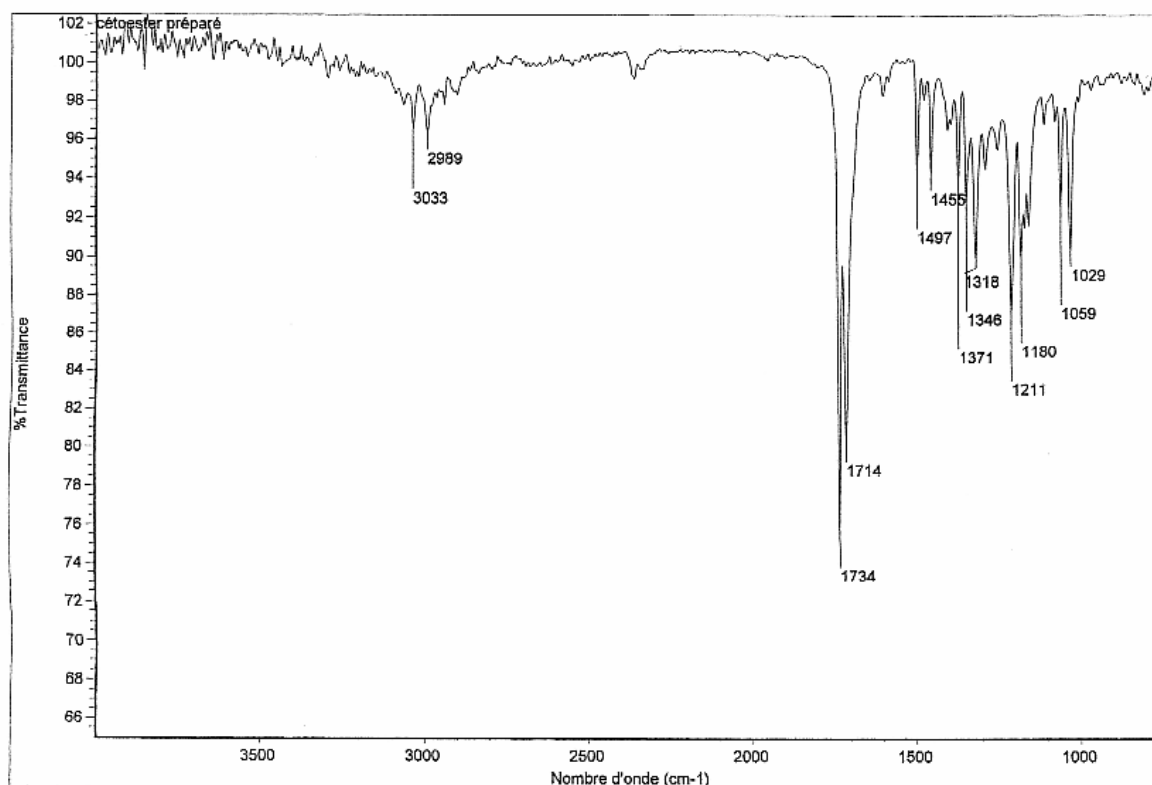
- Q10- Écrire l'équation de la réaction mise en jeu au cours de la synthèse.
- Q11- Préciser le rôle de l'acide sulfurique.
- Q12- Indiquer la nature du distillat obtenu au cours de l'hydrodistillation.
- Q13- Quel est le but du relargage ?
- Q14- Pourquoi sèche-t-on la phase organique ?
- Q15- Calculer la masse théorique m_{th} de pinacolone attendue. En déduire le rendement R de la synthèse.
- Q16- Interpréter les spectres IR du pinacol et de la pinacolone commerciaux donnés en annexe 2, page 8/9. On se limitera aux bandes caractéristiques de chacun des deux produits.
- Q17- Commenter le chromatogramme en phase gazeuse du mélange pinacol-pinacolone fourni par le centre d'examen : choix de la colonne, choix de la température du four, ordre de sortie des constituants.
- Q18- Commenter le spectre IR de la pinacolone obtenue, en particulier les caractéristiques montrant que la réaction a eu lieu.
- Q19- Commenter le chromatogramme en phase gazeuse de la pinacolone préparée.
- Q20- D'après l'ensemble des résultats, que peut-on dire de la pureté du produit obtenu ?

ANNEXE 1

Spectre IR du phényléthanoate d'éthyle commercial :

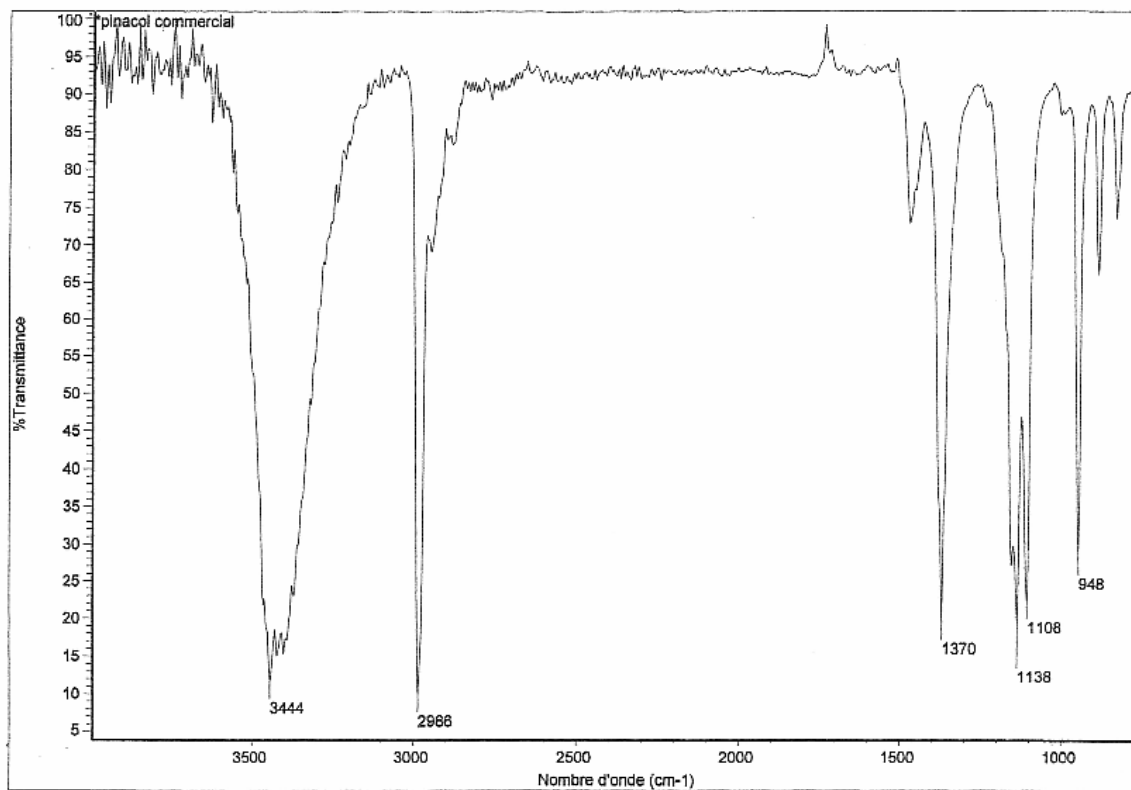


Spectre IR du 3-oxo-2,4-diphénylbutanoate d'éthyle préparé :

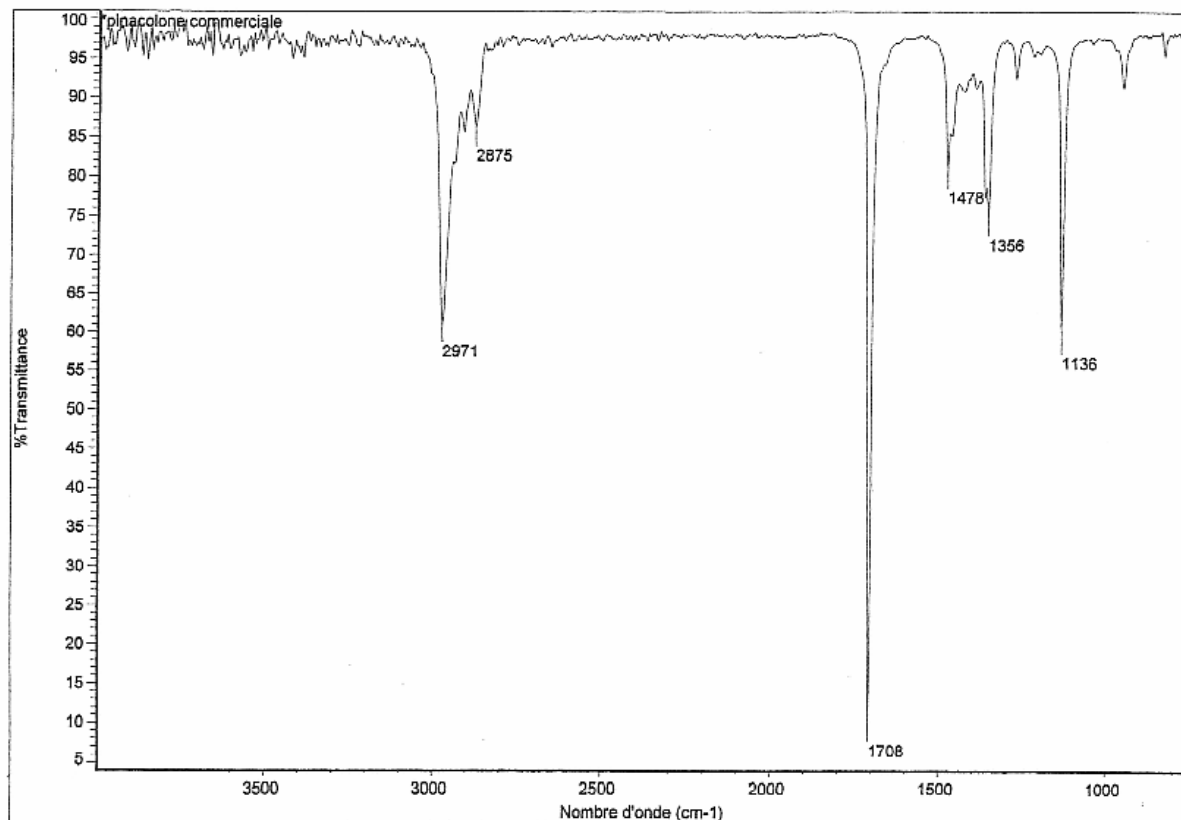


ANNEXE 2

Spectre IR du pinacol commercial :



Spectre IR de la pinacolone commerciale :



SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

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

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	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C _{di} -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
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
C _{tet} -I	Élongation	~ 500	F

C_{tet} : C tétraogonal

C_{tre} : C trigonal >C=

C_{di} : C digonal -C≡

Nom :

Prénom :

Poste :

FEUILLE DE RESULTATS

(à rendre avec la copie)

Première synthèse

masse de produit brut humide : $m_0 =$

masse de produit brut humide mis à l'étuve : $m_1 =$

masse de produit brut sec : $m'_1 =$

masse de produit brut humide à recristalliser : $m_2 =$

masse de produit recristallisé sec : $m'_2 =$

rendement en produit brut sec : $R_1 =$

rendement de la recristallisation : $R_2 =$

rendement en produit recristallisé sec : $R_3 =$

aspect du produit brut :

aspect du produit pur :

température de fusion :

Deuxième synthèse

masse de pinacolone obtenue : $m =$

rendement : $R =$

aspect de la pinacolone obtenue :

température de distillation : $t =$

indice de réfraction mesuré : $n =$ à $t =$

indice de réfraction corrigé à $t = 20\text{ °C}$: $n =$