

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

Durée : 6 heures

Coef. : 7

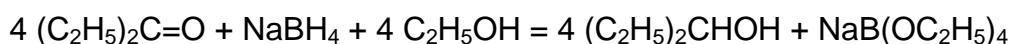
**SUJET N°5****PREPARATION DU PENTAN-3-OL ET DE SON DERIVE CRISTALLISE**

Le pentan-3-ol, préparé par réduction de la pentan-3-one, sera caractérisé par son dérivé cristallisé.

**Il est conseillé de mener les deux synthèses de front.**

**1. MODE OPERATOIRE****A- PREPARATION DU PENTAN-3-OL**

Le pentan-3-ol est obtenu par réduction de la pentan-3-one par le tétrahydruroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$  puis hydrolyse du borate intermédiaire :

**1. Synthèse**

- Dans un réacteur de 250 mL équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'un système d'agitation et d'un thermomètre, dissoudre 3,0 g de tétrahydruroborate de sodium dans 60 mL d'éthanol absolu (un léger trouble peut persister).
- La pentan-3-one (16,3 g – 20 mL) est ajoutée goutte à goutte (le débit étant réglé de façon à maintenir la température du milieu réactionnel au-dessous de 50 °C). A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est agité 30 min à la température ambiante.
- Le composé intermédiaire formé est hydrolysé par addition de 100 mL d'eau sous forte agitation jusqu'à dissolution totale du solide.
- Le mélange réactionnel obtenu est transvasé dans une ampoule à décanter avec 25 mL d'éthoxyéthane. Après séparation de la phase organique, la phase aqueuse est traitée par deux fois 25 mL d'éthoxyéthane.

- Les trois phases organiques réunies sont lavées par des fractions de 25 mL de solution saturée de chlorure de sodium jusqu'à pH neutre. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre.
- L'éthoxyéthane est évaporé à l'évaporateur rotatif.
- Le produit brut est distillé à la pression atmosphérique.
- Recueillir le pentan-3-ol dans un flacon taré. Peser.

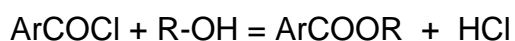
## 2. Analyses

Le pentan-3-ol purifié est analysé :

- par mesure de son indice de réfraction ;
- par tracé du spectre infrarouge ;
- par chromatographie en phase gazeuse (effectuée par le jury).

## B- PREPARATION D'UN DERIVE CRISTALLISE DU PENTAN-3-OL

Les alcools réagissent avec le chlorure de 3,5-dinitrobenzoyle pour former l'ester correspondant :



(Ar : 3,5-dinitrophényle)

### 1. Synthèse

- Dans un ballon de 100 mL équipé d'un réfrigérant, dissoudre 1,0 g de pentan-3-ol dans 10 mL de pyridine ; ajouter 2,0 g de chlorure de 3,5-dinitrobenzoyle. Porter à reflux 30 minutes.
- Refroidir. Ajouter 30 mL d'acide chlorhydrique au demi. Refroidir.
- Filtrer sur büchner puis reprendre le solide dans un bécher et le laver avec 20 mL de solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Filtrer sur büchner ; laver à l'eau glacée.
- Recristalliser dans un petit volume d'éthanol.

### 2. Analyses

Le dérivé cristallisé purifié est analysé par mesure de sa température de fusion et par chromatographie sur couche mince.

Éluant : mélange cyclohexane – éthanoate d'éthyle (4/1)






Solutions à 5 % dans la propanone :

- 1 – acide 3,5-dinitrobenzoïque
- 2 – ester commercial
- 3 – ester préparé




## II – DONNEES

### A- Synthèse du pentan-3-ol

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

Produit	Données physico-chimiques	Sécurité
Pentan-3-ol	$M = 88,15 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 0,82$ ; $T_{\text{eb}} = 116 \text{ °C}$ $n_D^{20} = 1,4104$ sol. eau (5,5g/100g à 30 °C), alcool, éthoxyéthane, propanone	 R: 10-20-37-66 S: 2-46
Pentan-3-one	$M = 86,13 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 0,81$ ; $T_{\text{eb}} = 102 \text{ °C}$ $n_D^{20} = 1,3924$ sol. eau (1partie /25 parties eau), alcool, éthoxyéthane, propanone	 R: 11 S: 2-9-16-33
Tétrahydruroborate de sodium	$M = 37,84 \text{ g.mol}^{-1}$	 R : 15-25-34 S : 1/2-7-8-14-26-36/37/39-43-45
Éthanol	$T_{\text{eb}} = 78 \text{ °C}$ Miscible à l'eau en toutes proportions	 R: 11 S: 2-7-16
Ethoxyéthane	$T^{\circ}\text{ébullition} = 35 \text{ °C}$ $d = 0,71$	 R : 12-19-22-66-67 S : 9-16-29-33
Chlorure de sodium	Solubilité dans l'eau : 360 g/L	

## B- Synthèse du dérivé cristallisé

Produit	Données physiques	Sécurité
Chlorure de 3,5-dinitrobenzoyl	$M = 230,7 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = 69 \text{ °C}$ Incompatible avec l'eau, les oxydants	 R : 34- 22 – 36/37/38-44 S : 25-36/37/39-45-15-26-37/39
Hydrogénocarbonate de sodium	$M = 84,0 \text{ g.mol}^{-1}$ Soluble dans l'eau	
Pyridine	$M = 79,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 0,98$ $T_{\text{eb}} = 115 \text{ °C}$	 R : 11-20/21/22 S : 26-28
Acide chlorhydrique		 R : 34-37 S : 26-28-36/37/39
Dérivé cristallisé	$M = 282,3 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = 101 \text{ °C}$	<i>Pas de données</i>

### 3 – QUESTIONS

#### 3.1. Synthèse du pentan-3-ol

Q1- Expliquer pourquoi on a préféré utiliser  $\text{NaBH}_4$  plutôt que  $\text{LiAlH}_4$  pour cette préparation.

Q2- Expliquer pourquoi on doit contrôler la température lors de l'addition de la pentan-3-one.

Q3- Pourquoi la solution est-elle très basique à la fin de l'hydrolyse ?

Q4- Comment appelle-t-on l'opération de traitement de la phase organique par une solution saturée de chlorure de sodium ? Qu'élimine-t-on par ces lavages ? Pourquoi a-t-on utilisé cette solution de préférence à l'eau ?

Q5- Calculer les quantités de matière. Préciser l'espèce limitante ; calculer la masse théorique de pentan-3-ol attendue et en déduire le rendement de la synthèse.

### 3.2. Synthèse du dérivé cristallisé

Q6- Écrire l'équation de la réaction. Donner le nom officiel du composé obtenu.

Q7- Préciser le rôle de la pyridine.

Q8- Calculer les quantités de matière. Préciser l'espèce limitante ; calculer la masse théorique de dérivé cristallisé attendue et en déduire le rendement de la synthèse.

### 3.3. Analyses

Q9- Pour la chromatographie en phase gazeuse du pentan-3-ol préparé, indiquer quel type de colonne on peut utiliser (sachant que le pentan-3-ol est susceptible d'être souillé par de l'éthoxyéthane, de l'éthanol, de la pentan-3-one). Justifier.

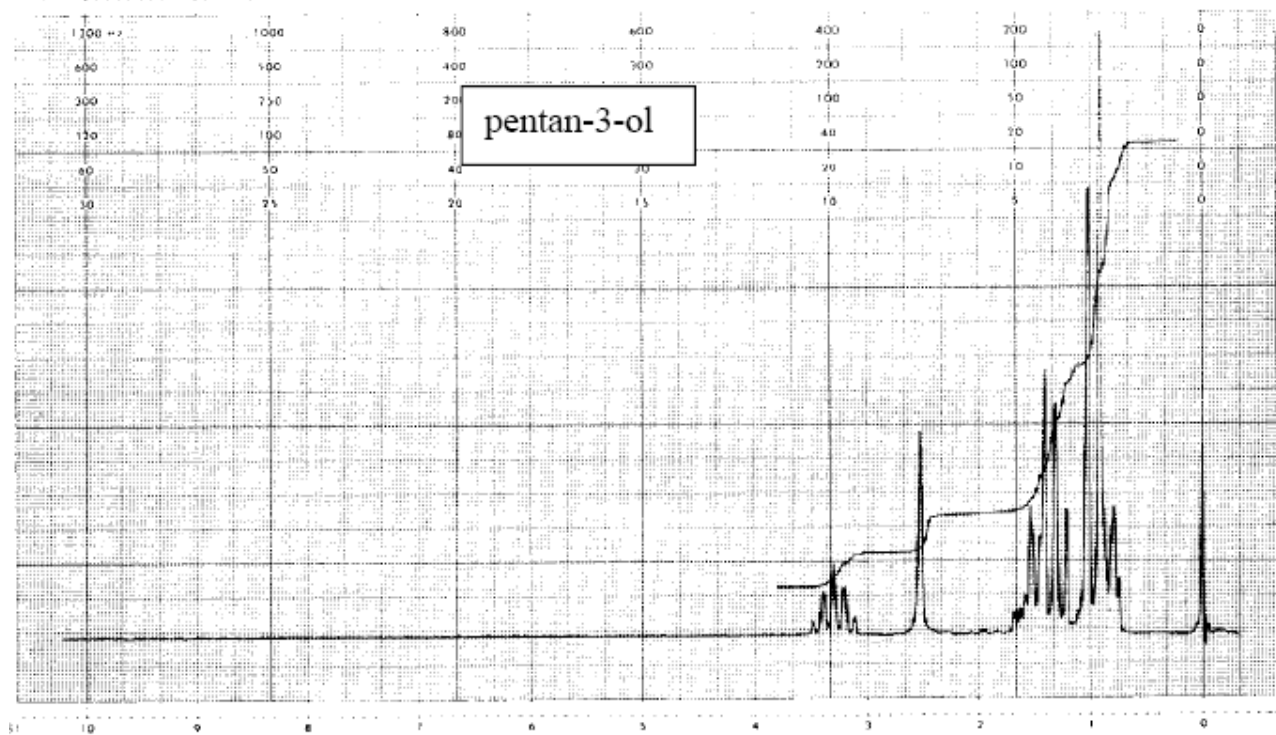
Q10- Commenter la CPG de votre composé, fournie par le jury (aucun calcul n'est demandé).

Q11- Interpréter le spectre infrarouge du pentan-3-ol préparé. Reste-t-il de la pentan-3-one dans ce produit ? Justifier.

Q12- Interpréter le spectre RMN du proton du pentan-3-ol fourni en annexe. Qu'observe-t-on sur le spectre si l'on traite le produit par  $D_2O$  ?

Q13- Commenter la C.C.M. de l'ester préparé (aucun calcul n'est demandé).

# SPECTRE RMN DU PROTON DU PENTAN-3-OL



**NOM :**

**Prénom :**

**Poste N° :**

## FEUILLE DE RÉSULTATS

### A- Pentan-3-ol

Masse :  $m_1 =$

Aspect du produit distillé :

Rendement en pentan-3-ol purifié :

Température d'ébullition du pentan-3-ol :

Indice de réfraction du pentan-3-ol purifié :

T =

### B – Dérivé cristallisé

Masse :  $m_2 =$

Aspect du produit recristallisé :

Rendement en dérivé cristallisé :

Température de fusion du dérivé cristallisé :

## SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

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

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	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 <sub>di</sub> -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C <sub>tri</sub> -H	Élongation	3030-3100	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C <sub>tet</sub> -H	Élongation	2850-2970	F
C <sub>tri</sub> -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 <sup>-1</sup> 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 <sub>2</sub> ) 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 <sub>tet</sub> -H	Déformation	1430-1470	F
C <sub>tet</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tet</sub> (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C <sub>tet</sub> -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters) C <sub>tri</sub> -O-C <sub>tri</sub> (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 <sub>tri</sub> -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F m
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>tri</sub> -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C <sub>tri</sub> -H aromatique 1,2,3 trisubstitué	Déformation	770-800 et 685-720	F et m ; 2 bandes
1,2,4 trisubstitué	Déformation	860-900 et 800-860	F et m ; 2 bandes
1,3,5 trisubstitué	Déformation	810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes
C <sub>tet</sub> -Cl	Élongation	600-800	F
C <sub>tet</sub> -Br	Élongation	500-750	F
C <sub>tet</sub> -I	Élongation	~ 500	F

C<sub>tet</sub> : C tétraogonal

C<sub>tre</sub> : C trigonal >C=

C<sub>di</sub> : C digonal -C≡



## SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

**Domaines de déplacements chimiques des protons des groupes M (méthyle CH<sub>3</sub>, méthylène CH<sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> R	0,8-1,6	M-C-CH <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	2,2-3,0	M-C-CO-NR <sub>2</sub>	1,1-1,8
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-NH <sub>2</sub> et M-NR <sub>2</sub>	3,0-3,6	M-C-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	1,4-2,0
M-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NH-CO-R	4,1-4,4	M-C-NO <sub>2</sub>	1,6-2,5
M-NO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH <sub>2</sub>	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	4,0-7,5
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	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl <sub>3</sub>	7,2
H-CO-O-	8,0	H <sub>2</sub> O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		