

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

Durée : 6 heures

Coef. : 7

**SUJET N°1****ADDITION D'EAU SUR LES TRIPLES LIAISONS : HYDRATATION DE L'HEX-1-YNE EN HEXAN-2-ONE ET HYDRATATION DU BENZONITRILE EN BENZAMIDE**

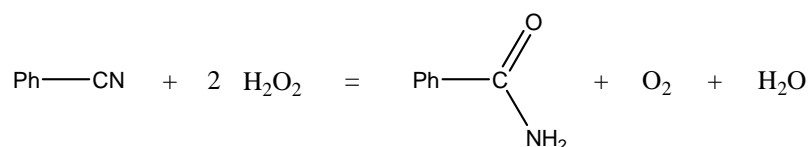
Les deux synthèses peuvent être effectuées simultanément ou traitées de manière indépendante.

**I – Mode opératoire****1- Hydratation de l'hex-1-yne en hexan-2-one**

- Dans un ballon tricol de 250 mL convenablement équipé, introduire 6,0 mL d'eau. Refroidir dans un bain de glace.
- Tout en agitant, additionner lentement 18 mL d'acide sulfurique concentré, à l'aide d'un entonnoir. Refroidir jusqu'à ce que la température du milieu réactionnel revienne à **température ambiante**. Retirer alors le bain de glace.
- Ajouter, à l'aide d'une ampoule de coulée, environ la moitié du hex-1-yne fourni (prépesé : 12,0 g) sous forte agitation. Laisser sous agitation pendant 10 min tout en veillant à ce que **la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 60 °C**.
- Ajouter le reste de hex-1-yne. Continuer à agiter pendant 15 min (**la température du milieu réactionnel ne doit pas dépasser 60 °C**).
- Refroidir le milieu réactionnel jusqu'à température ambiante puis ajouter 60 mL d'eau. Agiter pendant 10 min. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante.
- Transférer le milieu réactionnel dans une ampoule à décanter puis séparer la phase aqueuse de la phase organique.
- Traiter la phase aqueuse avec deux fois 15 mL d'éther diéthylique.
- Réunir les phases organiques puis effectuer des lavages de la phase organique avec 20 mL d'eau, puis 20 mL d'une solution aqueuse de soude à 10 % et enfin avec 10 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium.
- Sécher la phase organique à l'aide de sulfate de magnésium anhydre.

- Éliminer l'éther diéthylique à l'évaporateur rotatif.
- Purifier l'hexan-2-one par distillation. Soit  $m$  la masse de produit purifié obtenu.
- Effectuer une analyse en chromatographie en phase gazeuse du produit obtenu.
- Mesurer l'indice de réfraction du produit.

## 2- Hydratation du benzonitrile en benzamide



- Dans un ballon bicol de 100 mL, convenablement équipé, introduire 5 g de benzonitrile et 30 mL d'une solution d'eau oxygénée à 6 % en masse (20 volumes).
- Ajouter 2 mL de soude à 10 %. Vérifier que le pH du milieu réactionnel est basique. Dans le cas contraire, ajouter de nouveau de la soude.
- Chauffer sous agitation pendant 30 min à l'aide d'un bain marie à 70 °C.
- Refroidir le milieu réactionnel dans la glace. Filtrer le précipité obtenu.
- Le solide est lavé à l'eau jusqu'à neutralité, puis essoré et séché sur papier filtre. Soit  $m_0$  la masse de produit brut humide obtenu.
- Placer la moitié du solide (masse  $m_1$ ) à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante (masse  $m_1'$ ).
- L'autre moitié (masse  $m_2$ ) est recristallisée dans l'eau (noter le volume  $V$  d'eau utilisé) puis séché à l'étuve. Soit  $m_2'$  la masse de produit purifié sec obtenu.
- Contrôler la pureté de la benzamide synthétisée, en chromatographie sur couche mince sur plaque de silice. On dépose les solutions à environ 5 % massique dans le dichlorométhane des composés suivants :
  - benzamide brute ;
  - benzamide purifiée ;
  - benzamide commerciale (fourni) ;
  - benzonitrile commercial (fourni) ;
  - acide benzoïque (fourni).






L'éluant est un mélange cyclohexane / acétate d'éthyle (60 / 40) et la révélation se fait sous UV à 254 nm.

- Mesurer la température de fusion du produit synthétisé.









## II – Données et sécurité

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

### 1- Hydratation de l'hex-1-yne en hexan-2-one

Nom	Données physico-chimiques	Sécurité	
Acide sulfurique	M = 98,07 g.mol <sup>-1</sup> 98 % en masse d = 1,84		R : 35 S : 26-30-45
Hex-1-yne	M = 82,13 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 71 – 72 °C d = 0,71 n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,3980 – 1,4000 soluble dans l'éther		R : 11 S : 16-33- 9
Éther diéthylique	T <sub>eb</sub> = 34,6°C d = 0,714		R : 12-19-22-66-67 S : 9-16-29-33
Hexan-2-one	M = 100,16 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 127°C d = 0,81 n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,3995 – 1,4015 soluble dans l'éther	 	R : 10-48/23-62-67 S : 36/37-45

### 2- Hydratation du benzonitrile en benzamide

Nom	Données physico-chimiques	Sécurité	
Benzonitrile	M = 103,12 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>eb</sub> = 189 °C d = 1,01 n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5270 – 1,5290 insoluble dans l'eau		R : 21/22 S : 23
Eau oxygénée	M = 34,00 g.mol <sup>-1</sup> 6 % en masse d = 1,13		R : 34 S : 3-28A-36/39-45
Solution de soude à 10 %			R : 34 S : 26-37/39-45
Benzamide	M = 121,14 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>fus</sub> = 127-130 °C Solubilité dans l'eau : 13 g.L <sup>-1</sup> à température ambiante		R : 22
Dichlorométhane	T <sub>eb</sub> = 39 – 40 °C d = 1,32		R : 40 S : 23-24/25-36/37
Cyclohexane	T <sub>eb</sub> = 81 °C d = 0,77		R : 11-38-50/53-65-67 S : 9-16-33-60-61-62
Acétate d'éthyle	T <sub>eb</sub> = 75 – 77 °C d = 0,902		R : 11-36-66-67 S : 16-26-33
Acide benzoïque	pK <sub>a</sub> = 4,2		R : 22-36 S : 24

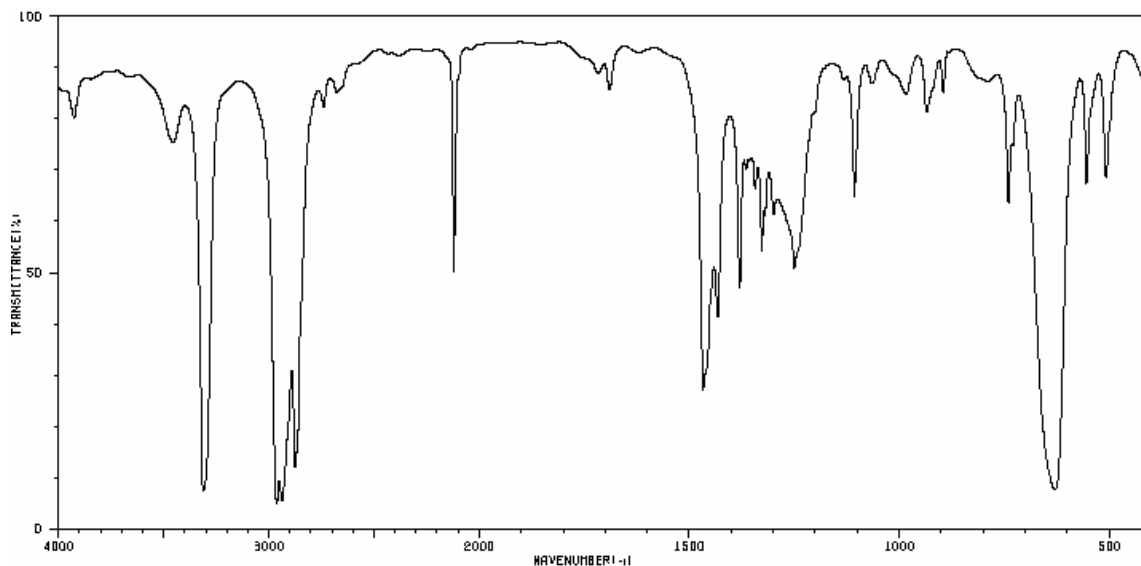
### III – Questions

#### 1. Hydratation de l'hex-1-yne en hexan-2-one

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction d'hydratation de l'hex-1-yne.
- 1.2. Préciser le rôle de l'acide sulfurique.
- 1.3. Déterminer la masse théorique d'hexan-2-one attendue. En déduire le rendement R de la réaction.
- 1.4. Faire un inventaire de toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel à la fin de la réaction.
- 1.5. Expliquer pourquoi le mélange est traité avec de l'éther diéthylique.
- 1.6. Préciser le rôle du lavage à la soude (écrire l'équation de la réaction correspondante).
- 1.7. Commenter le chromatogramme obtenu en CPG ; on admettra que tous les composés ont même coefficient de réponse.
- 1.8. A l'aide des spectres IR de l'hex-1-yne et de l'hexan-2-one fournis **page 5/9**, expliquer comment l'avancement de la réaction pourrait être suivi en utilisant la spectroscopie IR.

#### 2. Hydratation du benzonitrile en benzamide

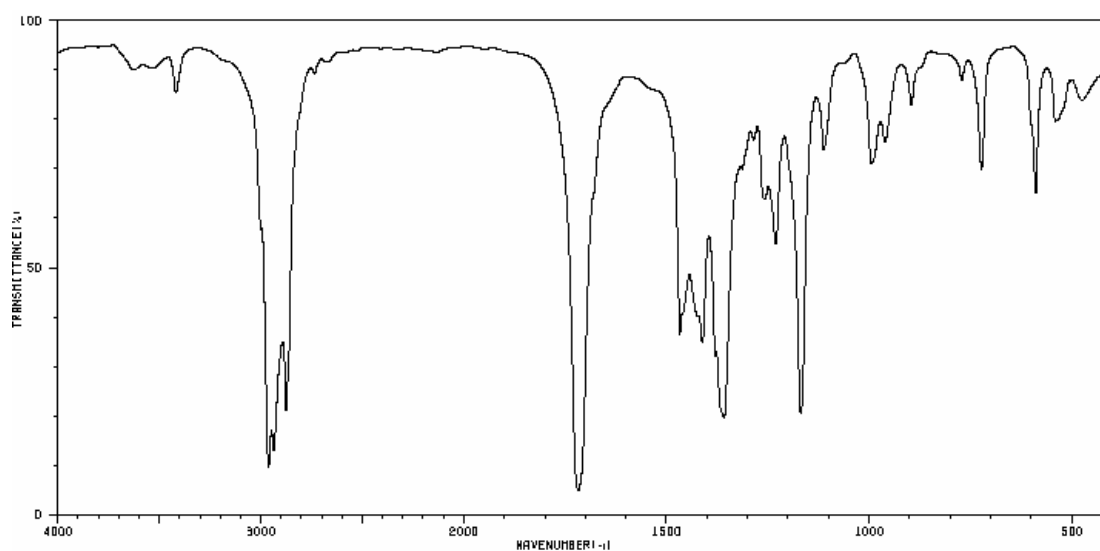
- 2.1. Déterminer la masse théorique de benzamide attendue.
- 2.2. Donner l'expression littérale puis calculer le rendement en produit brut  $R_1$  ; donner l'expression littérale puis calculer le rendement de la recristallisation  $R_2$ . En déduire le rendement de la synthèse  $R_3$ .
- 2.3. Indiquer l'équation de la réaction parasite susceptible de se produire en milieu aqueux basique.
- 2.4. Faire un inventaire de toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel avant la filtration.
- 2.5. Préciser le rôle du lavage à l'eau.
- 2.6. Interpréter la C.C.M. effectuée.
- 2.7. Dans le spectre IR de la benzamide fourni, **page 6/9**, repérer les bandes qui permettent d'affirmer que la réaction a bien eu lieu et a donné le produit attendu.
- 2.8. Montrer comment, en utilisant la spectroscopie de RMN du carbone 13, il serait possible de vérifier que la réaction a bien eu lieu.



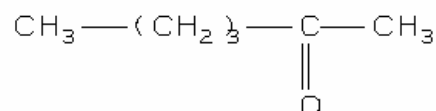
3926	77	2678	81	1432	39	1260	48	740	50
3455	72	2120	49	1380	46	1107	62	730	72
3311	7	2097	84	1366	88	1063	84	630	7
2962	4	1717	86	1344	84	983	81	666	64
2937	5	1690	81	1328	52	934	79	509	86
2876	11	1467	26	1320	58	895	61		
2738	79	1461	28	1300	68	793	84		



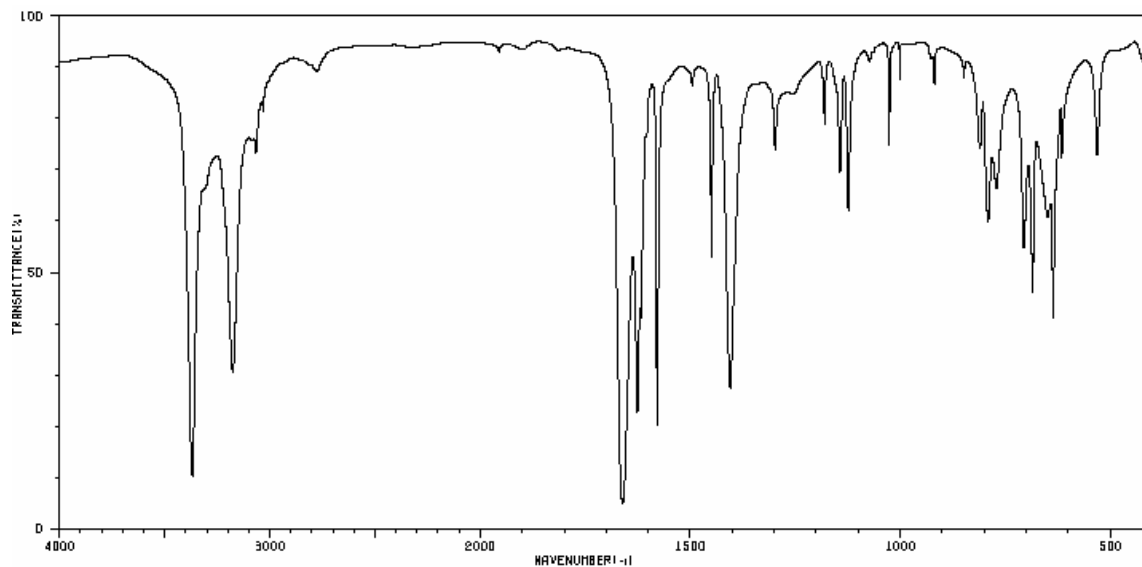
**Spectre IR de l'hex-1-yne**



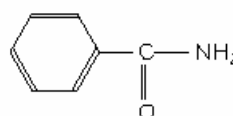
3622	86	1467	36	1231	62	723	66
3418	81	1461	38	1169	20	589	62
2962	9	1423	38	1112	70	541	77
2936	12	1412	39	996	68	476	81
2875	20	1359	18	961	72		
2755	86	1286	72	896	79		
1718	4	1269	60	772	84		



**Spectre IR de l'hexan-2-one**



3369	10	1618	38	1144	66	792	67	532	70
3177	29	1579	19	1124	60	771	64		
3066	70	1495	84	1026	72	706	52		
3032	79	1460	60	1002	84	686	44		
2777	86	1405	26	919	84	650	58		
1861	4	1298	70	849	84	637	38		
1626	21	1181	77	811	70	616	70		



### Specre IR de la benzamide

D'après : [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi?lang=eng](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng)

## **FEUILLE DE RESULTATS**

(à rendre avec la copie)

NOM du candidat : .....  
Prénom : .....  
Poste : .....  
N° d'inscription : .....

### **1. Hydratation de l'hex-1-yne en hexan-2-one**

Masse d'hexan-2-one récupérée :  $m =$

Rendement en hexan-2-one :  $R =$

Aspect du produit :

Température de passage des vapeurs :  $T_{eb} (exp) =$

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

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

% de pureté en C.P.G. :

### **2. Hydratation du benzonitrile en benzamide**

Masses :  $m_0$  (brut, humide) =

$m_1$  (brut mis à sécher) =  $m_1'$  (brut, sec) =

$m_2$  (mis à recristalliser) =  $m_2'$  (pur, sec) =

Volume d'eau utilisé pour la recristallisation :  $V =$

Aspect du produit brut :

Aspect du produit recristallisé :

Température de fusion :  $T_{fus} =$

Rendement en benzamide brute :  $R_1 =$

Rendement de recristallisation :  $R_2 =$

# SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

Tables des nombres d'ondes des vibrations de valence et des vibrations de déformation

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité <sup>1</sup>
O-H alcool libre	Valence	3580–3670	m ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200–3400	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes amine secondaire : 1 bande imine	Valence	3100–3500	m
N-H amide	Valence	3100–3500	F
C <sub>sp</sub> -H	Valence	3300–3310	m ou f
C <sub>sp2</sub> -H	Valence	3000–3100	m
C <sub>sp2</sub> -H aromatique	Valence	3030–3080	m
C <sub>sp3</sub> -H	Valence	2800–3000	F
C <sub>sp2</sub> -H aldéhyde	Valence	2750–2900	m ; 2 bandes
O-H acide carboxylique	Valence	2500–3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100–2250	f
C≡N	Valence	2120–2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700–1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1770–1820	F
C=O ester	Valence	1700–1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650–1730	F
		abaissement de 20 à 30cm <sup>-1</sup> si conjugaison	
C=O acide	Valence	1680–1710	F
C=O amide	Valence	1650–1700	F
C=C	Valence	1625–1685	m
C=C aromatique	Valence	1450–1600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510–1580 et 1325–1365	F ; 2 bandes
C=N	Valence	1600–1680	F
N-H amine ou amide	<i>Déformation</i>	1560–1640	F ou m
C <sub>sp3</sub> -H	<i>Déformation</i>	1415–1470	F
C <sub>sp3</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	<i>Déformation</i>	1365–1385	F ; 2 bandes
P=O	Valence	1250–1310	F
C-O	Valence	1050–1450	F
C-N	Valence	1020–1220	m
C-C	Valence	1000–1250	F
C-F	Valence	1000–1040	F
C <sub>sp2</sub> -H de -HC=CH- (E)	<i>Déformation</i>	950–1000	F
(Z)	<i>Déformation</i>	650–770	m
C <sub>sp2</sub> -H aromatique monosubstitué	<i>Déformation</i>	730–770 et 690–770	F ; 2 bandes
C <sub>sp2</sub> -H aromatique o-disubstitué	<i>Déformation</i>	735–770	F
m-disubstitué	<i>Déformation</i>	750–810 et 680–725	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	<i>Déformation</i>	800–860	F
C <sub>sp2</sub> -H aromatique trisubstitué 1,2,3	<i>Déformation</i>	770–800 et 685–720	F et m ; 2 bandes
1,2,4	<i>Déformation</i>	860–900 et 800–860	F et m ; 2 bandes
1,3,5	<i>Déformation</i>	810–865 et 675–730	F ; 2 bandes
C-Cl	Valence	700–800	F
C-Br	Valence	600–750	F
C-I	Valence	500–600	F

<sup>1</sup> F = fort ; m = moyen ; f = faible



## Spectroscopie de RMN <sup>13</sup>C

### Domaines de déplacements chimiques de quelques atomes de carbone

Alcanes	δ (ppm)	Dérivés halogénés	δ (ppm)	Acides carboxyliques et dérivés d'acides	δ (ppm)
Cyclopropane	0-8	<b>CH<sub>3</sub>X</b>	5-25	<b>RCOOH</b>	160-190
Cycloalcane	5-25	<b>RCH<sub>2</sub>I</b>	10-40	<b>RCOOR'</b>	150-180
<b>RCH<sub>3</sub></b>	5-35	<b>RCH<sub>2</sub>Br</b>	20-40	<b>RCOOCR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub></b>	70-85
<b>R<sub>2</sub>CH<sub>2</sub></b>	15-50	<b>RCH<sub>2</sub>Cl</b>	25-90	<b>RCONH<sub>2</sub></b>	150-170
<b>R<sub>3</sub>CH</b>	30-60	<b>R<sub>2</sub>CHX</b>	30-60	<b>RCOCl</b>	140-170
<b>R<sub>4</sub>C</b>	25-40	<b>R<sub>3</sub>CX</b>	35-75	<b>(RCO<sub>2</sub>)O</b>	150-170
Hydrocarbures insaturés	δ (ppm)	Éthers ; alcools	δ (ppm)	Amines, imines, nitriles	δ (ppm)
Aromatiques	110-175	<b>CH<sub>3</sub>-O-</b>	45-60	<b>CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>	10-45
Alcènes	100-150	<b>R-CH<sub>2</sub>-O-</b>	50-70	<b>RCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub></b>	20-70
Alcynes	50-95	<b>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>CH-O-</b>	65-80	<b>R<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub></b>	50-70
		<b>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>C-O-</b>	70-85	<b>R<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub></b>	60-75
				<b>R<sub>2</sub>C=NR</b>	145-160
				<b>RCN</b>	115-125
Composés carbonylés	δ (ppm)				
<b>RCOR'</b>	190-220				
<b>RCHO</b>	185-205				