

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

Durée : 6 heures

Coef. : 7

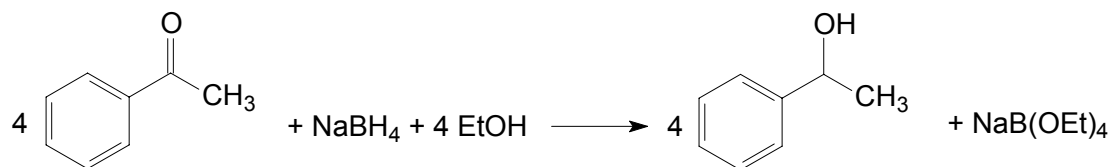
SUJET N°1**L'ACETOPHENONE : REDUCTION ET OXYDATION**

Les deux synthèses sont indépendantes. Elles doivent être effectuées simultanément.

On se propose de réduire dans une première étape l'acétophénone en 1-phényléthanol, puis dans une seconde partie de l'oxyder en acide benzoïque.

I – Mode opératoire**1- Préparation du 1-phényléthanol**

Le 1-phényléthanol est obtenu par réduction de l'acétophénone (1-phényléthanone) par le tétrahydruroborate de sodium NaBH_4 suivie d'une hydrolyse. L'équation de la réaction de formation de l'alcool est :

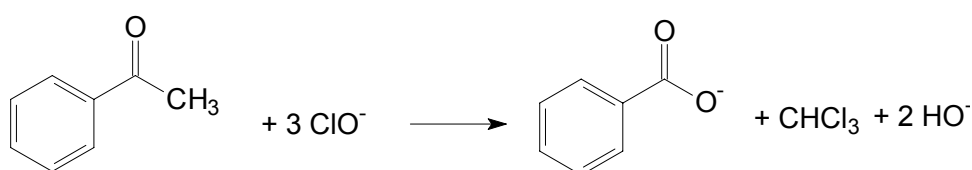


- Dans un réacteur de 250 mL convenablement équipé, introduire 2,8 g de tétrahydruroborate de sodium dans 45 mL d'éthanol à 95 %.
- Placer le réacteur dans un bain de glace.
- Ajouter l'acétophénone (25 g) goutte à goutte, le débit étant réglé de façon à maintenir la température du milieu réactionnel au-dessous de 50°C .
- A la fin de l'addition, agiter le milieu réactionnel pendant 30 min à la température ambiante.
- Ajouter goutte à goutte 60 mL d'eau puis environ 30 mL d'acide chlorhydrique à 3 mol.L^{-1} jusqu'à dissolution du solide blanc. On peut observer un dégagement gazeux.
- Transvaser le mélange réactionnel obtenu dans une ampoule à décanter avec 40 mL de dichlorométhane. Traiter la phase aqueuse par deux fois 40 mL de dichlorométhane.
- Réunir les phases organiques et les laver avec trois fractions de 20 mL d'eau.
- Sécher sur sulfate de magnésium anhydre les phases organiques.
- Eliminer le dichlorométhane.

- Rectifier ensuite le produit brut à la pression atmosphérique en prenant soin de bien calorifuger le montage. Effectuer les fractionnements jugés nécessaires.
- Recueillir le 1-phényléthanol dans un flacon taré. Peser.
- Effectuer une analyse en chromatographie en phase gazeuse du produit obtenu.
- Réaliser le spectre I.R du produit.
- Mesurer l'indice de réfraction du produit.

2- Préparation de l'acide benzoïque

La réaction haloforme est une réaction caractéristique des cétones méthylées (R-CO-CH₃). Plutôt que d'utiliser le diiode comme agent oxydant, on peut effectuer cette réaction avec l'ion hypochlorite ; l'équation de la réaction mise en jeu est la suivante :



La manipulation sera réalisée sous une hotte.

- Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 130 mL d'une solution d'eau de javel à 12 degrés chlorométriques (fournie). Dissoudre, sous agitation, 1,20 g de soude en pastilles.
- Ajouter goutte à goutte (à l'aide d'une pipette Pasteur) 2,5 g d'acétophénone. Le mélange s'échauffe légèrement.
- Laisser sous agitation pendant une heure.
- En fin de réaction, transvaser dans une ampoule à décanter, laisser décanter et éliminer la phase inférieure, si elle existe.
- Récupérer la phase aqueuse dans un erlenmeyer et ajouter 20 mL d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium à 10 %.
- Ajouter ensuite une solution d'acide chlorhydrique à 3 mol.L⁻¹ jusqu'à pH voisin de 1. Noter le volume d'acide versé.
- Refroidir le mélange réactionnel à 0 °C. Filtrer le précipité obtenu. 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').
- Recristalliser l'autre moitié (masse m_2) dans de l'eau (noter le volume d'eau utilisé) puis sécher à l'étuve. Soit m_3 la masse de produit purifié sec obtenu.
- Mesurer la température de fusion du produit synthétisé.

3- Contrôle de pureté des produits par chromatographie sur couche mince sur plaque de silice.








On dépose les solutions à environ 1 % massique dans le dichlorométhane des composés suivants:







- acétophénone commerciale (fourni) ;
- 1-phényléthanol commercial (fourni) ;
- 1-phényléthanol synthétisé ;
- acide benzoïque commercial (fourni) ;
- acide benzoïque synthétisé.

L'éluant est un mélange cyclohexane : acétate de butyle (60/40), la révélation est faite sous UV à 254 nm.

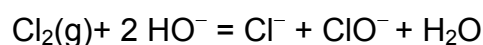
II – Données et sécurité

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

Tétrahydroborate de sodium	M = 37,83 g.mol ⁻¹ T _F = 400°C Très soluble dans l'éthanol	  R 34-15-25 S 14-26-36/37/39- 43-45
Acétophénone (1-phényléthanol)	M = 120,14 g.mol ⁻¹ T _F = 19,7°C ; T _E = 202°C d = 1,028 ; n _D ²⁰ = 1,5363 Insoluble dans l'eau Très soluble dans l'éthanol	 R 22-36 S 26
Éthanol	M = 46,07 g.mol ⁻¹ T _F = -112,5°C ; T _E = 78,5°C d = 0,789 ; n _D ²⁰ = 1,3611 Très soluble dans l'eau	 R 11 S 7-16
Dichlorométhane	T _E = 39-40 °C d = 1,32 Peu soluble dans l'eau	 R : 40 S : 23-24/25-36/37
1-Phényléthanol	M = 122,17 g.mol ⁻¹ T _E = 203°C ; d = 1,013 Insoluble dans eau Très soluble dans l'éthanol et dans le dichlorométhane n _D ²⁰ = 1,5272	 R 20/21/22-36/37/38 S 26-36/37/39
Solution d'eau de javel à 12° Chl	Voir définition du degré chlorométrique ci-dessous. E°(ClO ⁻ / Cl ⁻) = 0,88 V en milieu basique	
Hydroxyde de sodium	M = 40,00 g.mol ⁻¹	 R 35 S 26-37/39-45

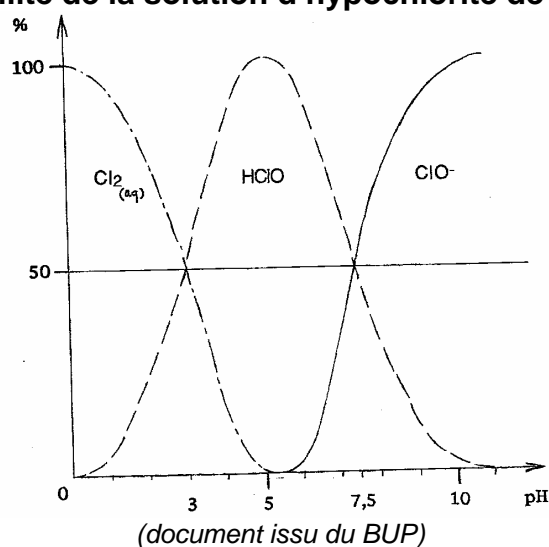
Hydrogénosulfite de sodium à 10 %	$E^{\circ}(\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-) = 0,12 \text{ V}$	 R 22-36/37/38 ; S 26
Acide chlorhydrique À 3 mol.L⁻¹		 R 36/37/38 ; S 26-45
Trichlorométhane	$T_E = 61 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $d = 1,492$	 R 22-40-38-48/20-22 S 36/37
Acide benzoïque	$M = 122,12 \text{ g.mol}^{-1}$ Se sublime à $T > 100^{\circ}\text{C}$ Très peu soluble dans eau à froid, soluble à chaud Très soluble dans l'éthanol $pK_A (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = 4,2$ $t_{\text{fus}} = 122^{\circ}\text{C}$	 R : 22-36 S : 24
Cyclohexane	$T_E = 81 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $d = 0,77$	 R 11 S 9-16-23.2-29-33
Acétate de butyle	$T_E = 124 - 127 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $d = 0,88$	 R 10-66-67 S 25

Degré chlorométrique (°Chl) correspond au volume (exprimé en L) de dichlore gazeux nécessaire pour fabriquer un litre d'eau de Javel ou de solution d'hypochlorite de sodium sous 1,013 bar et à 0 °C, selon l'équation :



On rappelle que $V_{\text{Molaire}} = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$ sous 1,013 bar et à 0 °C.

Influence du pH sur la stabilité de la solution d'hypochlorite de sodium (ou d'eau de Javel)



III- Questions

1- Préparation du 1-phényléthanol

1.1. Déterminer la masse théorique de 1-phényléthanol attendue. En déduire le rendement R de la réaction.

1.2. Ecrire l'équation de la réaction d'hydrolyse en milieu acide du tétrahydroborate de sodium en excès sachant qu'il se forme notamment de l'acide borique H_3BO_3 . Préciser le risque associé à cette réaction.

1.3. Indiquer le test chimique qui permettrait de contrôler la fin de la réaction avant l'ajout de l'acide chlorhydrique.

1.4. Expliquer pourquoi le mélange réactionnel est traité avec du dichlorométhane.

1.5. Préciser l'intérêt des lavages à l'eau.

1.6. Commenter le chromatogramme obtenu en CPG et calculer le rendement corrigé, R'.

1.7. Interpréter le spectre RMN du proton ci-joint (annexe 1, page 6/11) en justifiant l'allure des multiplets.

1.8. Indiquer les renseignements utiles que l'on peut tirer du spectre IR réalisé.

2- Préparation de l'acide benzoïque.

2.1. Déterminer la masse théorique d'acide benzoïque attendue.

2.2. Donner l'expression littérale puis calculer le rendement en produit brut R_1 ; donner l'expression puis calculer le rendement de la recristallisation R_2 . En déduire le rendement de la synthèse R_3 .

2.3 Préciser ce que contient la phase organique récupérée après décantation. Proposer une technique d'analyse permettant l'identification de sa composition.

2.4. Expliquer pourquoi on ajoute la solution d'hydrogénosulfite de sodium. Écrire l'équation de la réaction sachant que le milieu est basique. Pourquoi l'ajoute-t-on avant la solution d'acide chlorhydrique ?

2.5. Indiquer les équations des réactions qui se produisent lors de l'ajout de l'acide chlorhydrique au milieu réactionnel.

2.6. En comparant les spectres I.R de l'acide benzoïque et de l'acétophénone (annexe 2, page 7/11), indiquer les principales bandes permettant de distinguer les deux produits.

2.7. Donner la formule brute des fragments correspondant aux trois pics mentionnés dans le tableau accompagnant le spectre de masse de l'acide benzoïque (annexe 3, page 8/11). Préciser les noms donnés aux deux premiers signaux du tableau de l'annexe 3.

2.8. Commenter la plaque CCM (*les calculs des rapports frontaux R_f ne sont pas exigés*).

ANNEXE 1

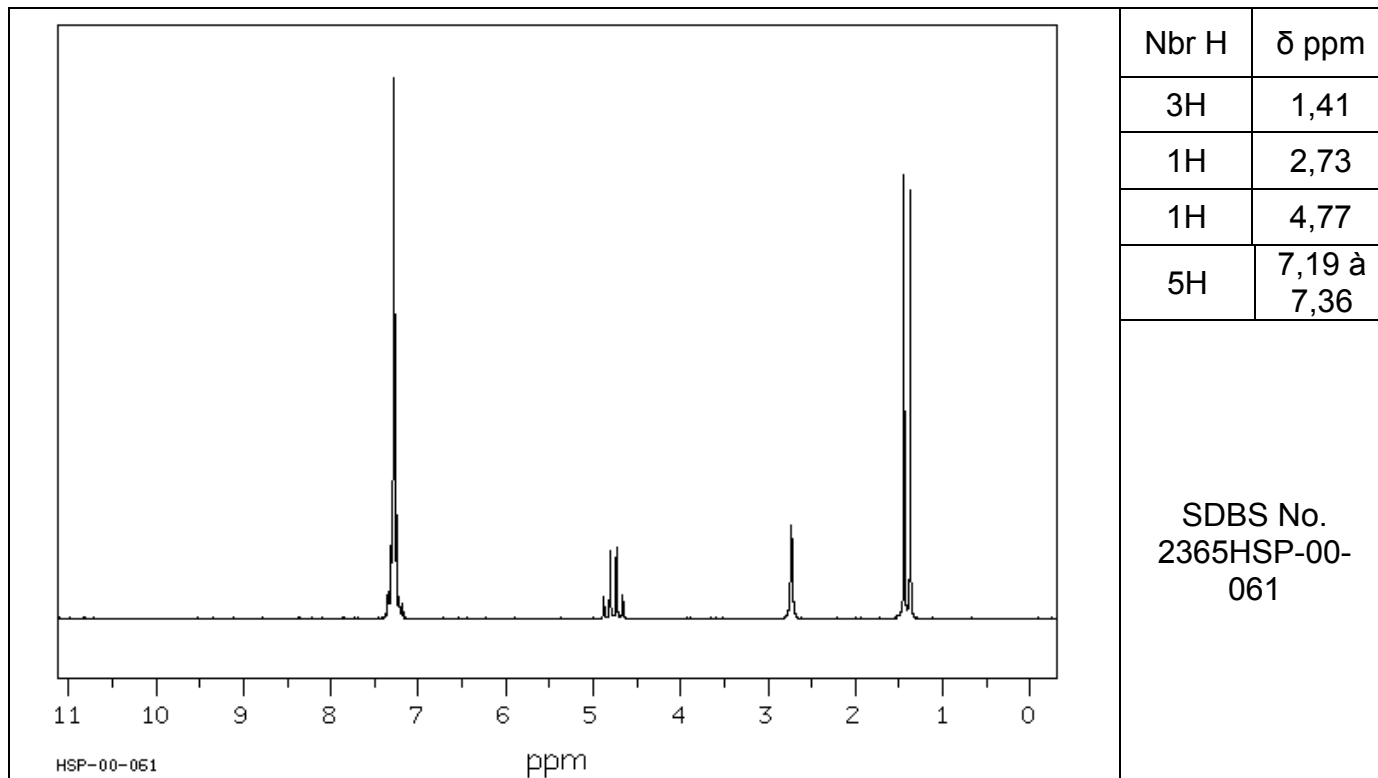
Spectre R.M.N du proton : 1-phényléthanol.

RMN DU PROTON

 $C_8H_{10}O$

1-phényléthanol

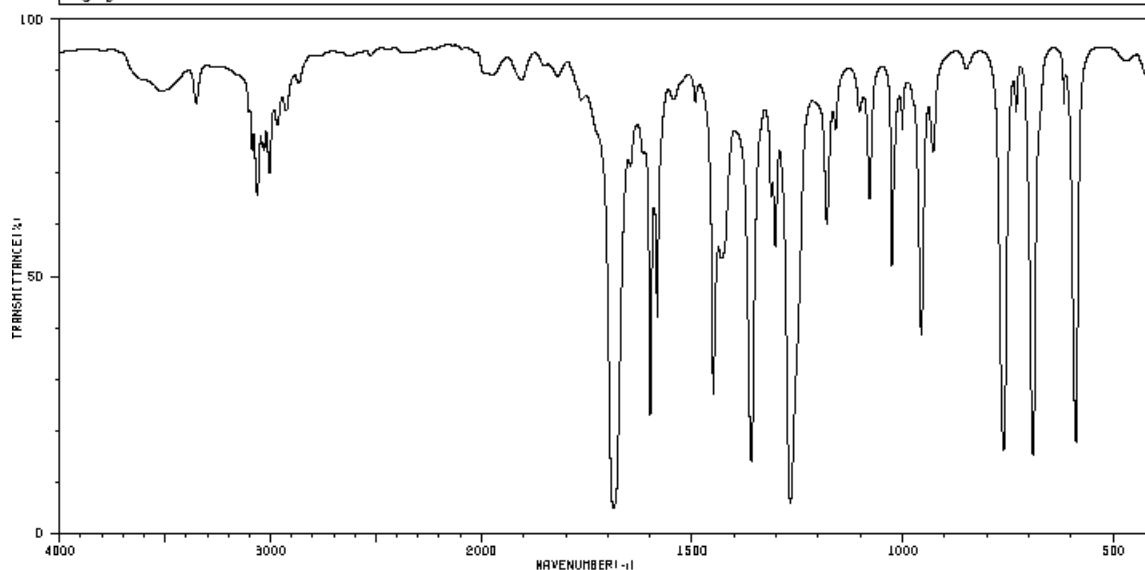
89.56 MHz

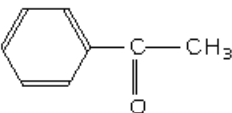
10,5 mol % dans $CDCl_3$ 

ANNEXE 2

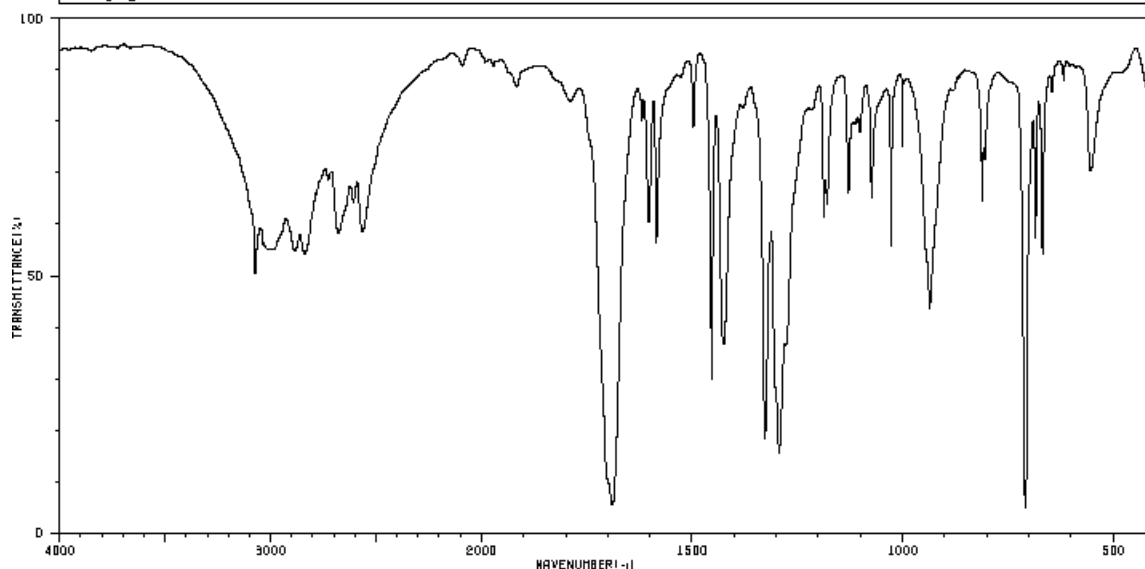
Spectres I.R de l'acétophénone et de l'acide benzoïque

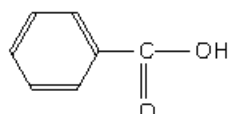
HIT-NO=1153	SCORE= ()	SDBS-NO=722	IR-NIDA-05227 : LIQUID FILM
ACETOPHENONE			
C ₈ H ₈ O			



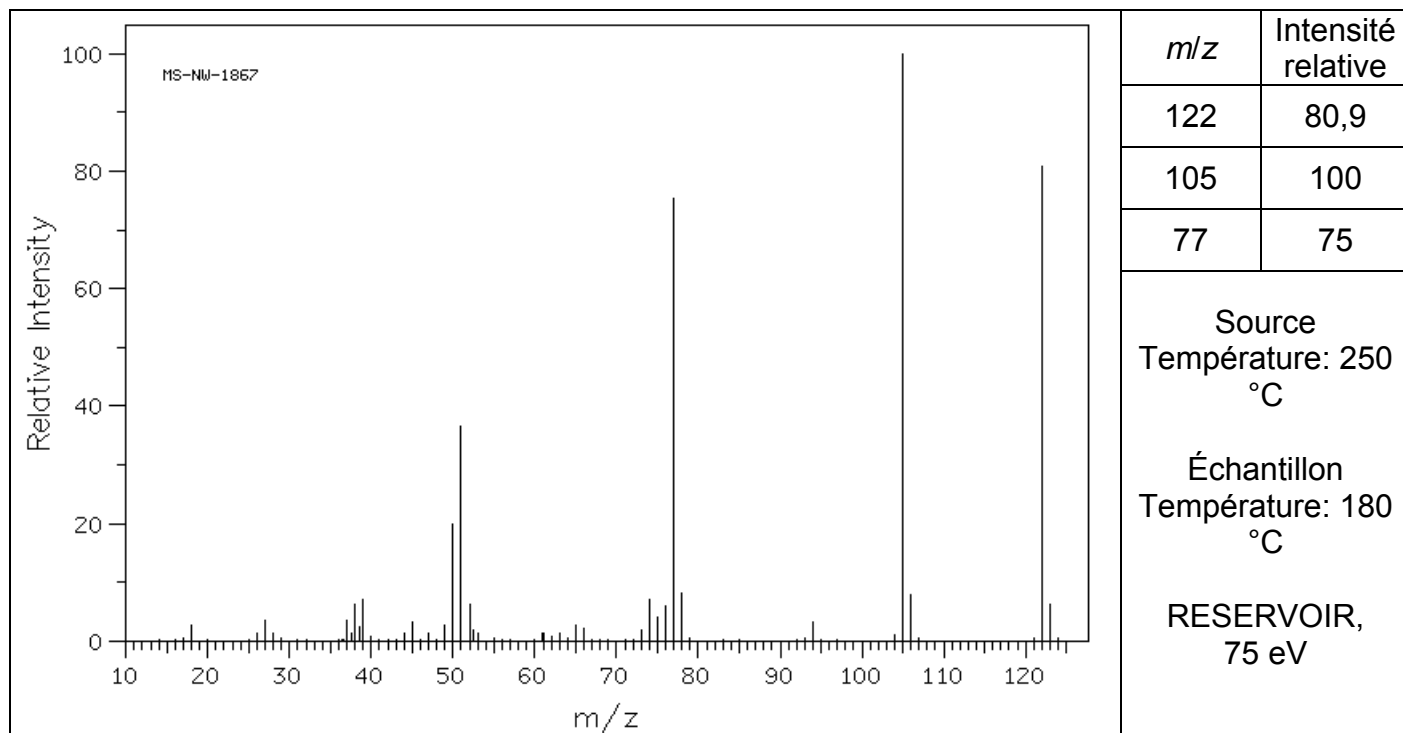
3504	84	2957	77	1645	81	1267	6	956	37	
3352	81	2925	79	1492	81	1181	58	928	72	
3087	72	2867	84	1450	26	1160	74	761	15	
3063	64	1686	4	1430	52	1103	79	731	79	
3040	72	1646	68	1360	13	1079	62	691	14	
3029	72	1599	21	1313	82	1025	50	618	61	
3006	68	1583	41	1303	63	1001	74	588	17	

HIT-NO=1081	SCORE= ()	SDBS-NO=673	IR-NIDA-63340 : KBR DISC
BENZOIC ACID			
C ₇ H ₆ O ₂			



3073	49	2678	67	1426	36	1112	77	936	42	
3012	53	2607	62	1327	17	1107	77	812	62	
2998	53	2554	57	1294	14	1102	74	805	70	
2986	63	1689	6	1187	68	1074	62	708	4	
2886	52	1603	58	1180	60	1028	53	685	55	
2838	52	1585	59	1129	84	1001	72	667	52	
2726	66	1464	28	1118	77	943	60	554	68	

ANNEXE 3
Spectre de masse de l'acide benzoïque



Tous les spectres ont été tirés de
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

1. Préparation du 1-phényléthanol

Masse de 1-phényléthanol récupéré :	$m =$
Rendement de 1-phényléthanol :	$R =$
% de pureté en CPG	%
Rendement corrigé de 1-phényléthanol :	$R' =$
Température de passage des vapeurs	$T_{eb}(exp) =$
Indice de réfraction mesuré	$n =$ $t^{\circ} =$
Indice de réfraction corrigé à $t = 20^{\circ}C$	$n =$
Aspect du produit	

2- Préparation de l'acide benzoïque.

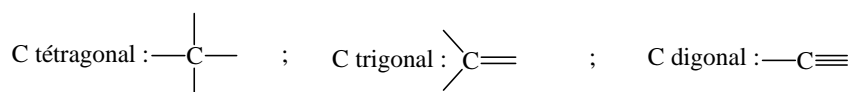
Masses	m_0 (brut, humide) =	
	m_1 (brut mis à sécher) =	m_1' (brut, sec) =
	m_2 (mis à recristalliser) =	m_3 (pur, sec) =
Volumes	Acide chlorhydrique à 3 mol.L^{-1}	$V_{acide} =$
	Eau	$V_{H_2O} =$
Aspect	Produit brut	
	Produit recristallisé	
Rendement	Acide benzoïque brut	$R_1 =$
	Recristallisation	$R_2 =$
	Synthèse	$R_3 =$
	Température de fusion	$T_F =$

CCM (joindre la plaque avec la copie en notant le numéro de poste dessus))

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE
Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
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 1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	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)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)	Élongation	1020-1220	m
C-N	Élongation	1000-1250	F
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E)	Déformation	960-970	F
(Z)	Déformation	670-730	m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -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 _{tri} -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 _{tet} -Cl	Élongation	600-800	F
C _{tet} -Br	Élongation	500-750	F
C _{tet} -I	Élongation	≈ 500	F

F : fort ; m : moyen ;
f : faible



SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

type de proton	δ / ppm	type de proton	δ / 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 \equiv 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 ₃	7,2
H-CO-O-	8,0	H ₂ O	\approx 5,0
H-CO-N<	8,0		