

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

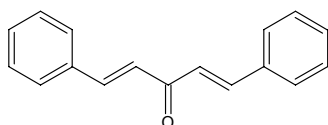
Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET N°6**AUTOUR DES DÉRIVÉS CARBONYLÉS, SYNTHÈSES ET ANALYSES.**

Les trois parties sont indépendantes.
Il est possible d'en mettre deux en œuvre en même temps.

- La première concerne la crotonisation du propanal.
- La deuxième, par une réaction de condensation croisée du benzaldéhyde avec la propanone en milieu basique suivi d'une élimination, donne le produit suivant :



- La troisième permet de réaliser le dosage d'une cétone méthylée : l'acétone.

I – Mode opératoire**I.1- Synthèse du 2-méthylpent-2-éнал****I.1.1- Synthèse**

- Dans un ballon de 100 mL convenablement équipé, introduire 10 mL d'une solution à 5 % d'hydroxyde de sodium.
- Additionner doucement (en environ 15 min) et sous vive agitation, 23 g de propanal.
- Maintenir l'agitation pendant 20 min.
- Séparer les phases et procéder à deux extractions sur la phase aqueuse avec 25 mL d'éther diéthylique.
- Sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Eliminer le solvant et rectifier le produit.
- Récupérer le produit dans un erlenmeyer taré. Peser (*m*).

I.1.2- Analyses

- Mesurer l'indice de réfraction du produit ; noter la température.
- Effectuer une analyse en chromatographie en phase gazeuse du produit obtenu.
- Effectuer un spectre IR du produit obtenu.

I.2- Préparation de la 1,5-diphénylpenta-1,4-diène-3-one

I.2.1- Synthèse

- Équiper un réacteur de 250 mL pour un montage à reflux. La température du milieu réactionnel et l'ajout des réactifs devront être maîtrisés : adapter le montage en conséquence.
- Introduire dans le réacteur 100 mL de soude à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et 75 mL d'éthanol à 95 %.
- Verser la moitié d'un mélange contenant 10 mL de benzaldéhyde et 7 mL d'acétone (propanone), agiter 10 min puis verser le reste du mélange en maintenant la température entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Laisser réagir 30 min après l'addition.
- Filtrer, laver à l'eau, essorer, peser (m_0).
- Mettre à l'étuve à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, m_1 (environ 5 g) et peser après séchage (m'_1).
- Recristalliser le reste (m_2) dans l'acétate d'éthyle, le faire sécher à l'étuve (m'_2).

I.2.2- Analyses

- Mesurer la température de fusion du produit pur.
- Réaliser une C.C.M sur gel de silice :
 - Effectuer quatre dépôts :
 - produit commercial de référence en solution dans l'éther diéthylique (fourni par le centre d'examen) ;
 - benzaldéhyde en solution dans l'éther diéthylique (fourni par le centre d'examen) ;
 - produit brut dans l'éther diéthylique ;
 - produit pur dans l'éther diéthylique.
 - Éluer avec un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (90 /10).
 - Révéler sous UV (254 nm).

I.3- Dosage de l'acétone dans une solution S

L'acétone en solution est dosée par iodométrie. La solution de diiode est préalablement étalonnée par une solution de thiosulfate de sodium.

3.1 Étalonage de la solution de diiode

Dans un erlenmeyer de 250 mL, réaliser le dosage de $E_1 = 5 \text{ mL}$ de la solution de diiode (concentration c_{I_2}) par le thiosulfate (concentration C_{thio} précisée par le centre d'examen, environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

On appelle V_1 le volume relevé à l'équivalence ; on effectuera deux dosages concordants.

3.2 Dosage de l'acétone dans une solution S

Principe :

Le dosage de cette cétone est fondé sur une réaction caractéristique des méthylcétones en présence de diiode en excès, en milieu basique.

- Étape 1

En milieu basique, le diiode se dismute en ion iodure I^- et en ion iodate IO_3^- .

- Étape 2

L'ion iodate réagit alors avec l'acétone pour donner un précipité jaune d'iodoforme (ou triiodométhane).

- Étape 3

On revient en milieu acide pour former à nouveau du diiode.

- Étape 4

On dose alors le diiode restant par le thiosulfate.

Mode opératoire

Introduire dans un erlenmeyer rodé :

- $E_2 = 10$ mL de solution **S** d'acétone dans l'eau, de concentration C_S ;
- $V_{I_2} = 10$ mL de solution de diiode de concentration C_{I_2} ;
- 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium à environ 10 %.

Boucher l'erlenmeyer et laisser réagir à l'abri de la lumière pendant 20 min environ en agitant de temps en temps.
















Ajouter ensuite 20 mL d'acide sulfurique au 1/10.

Doser le diiode avec la solution de thiosulfate de sodium de concentration C_{thio} en présence d'un indicateur de fin de réaction.

On appelle V_2 le volume relevé à l'équivalence.

II – Données et sécurité

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

Nom	Données	Sécurité	
Propanal	M = 58,1 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 49 °C d = 0,806 Légèrement soluble dans l'eau. Soluble dans la plupart des solvants organiques.		
2-méthylpent-2-éнал	M = 98,1 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 135/136 °C d = 0,829 Insoluble dans l'eau.		
Éther diéthylique	M = 74,1 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 35 °C d = 0,71 Point éclair < - 40 °C		 R : 12-19-22-66-67 S : 9-16-26-33
3-hydroxy-2-méthylpropanal	T _{eb} = 181 °C Soluble dans l'éther diéthylique		
Acétate d'éthyle	M = 88,1 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 77 °C d = 0,902		
Benzaldéhyde	M = 106,1 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 178 °C ; d = 1,046 ; n _D ²⁰ = 1,5463 Insoluble dans l'eau. Soluble dans la plupart des solvants organiques		
Acétone (propanone)	M = 58,1 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 56 °C d = 0,783 Point éclair < - 20 °C Soluble dans l'eau et dans un grand nombre de solvants organiques.		 R : 11-36-66-67 S : 9-16-26
Hydroxyde de sodium	M = 40,0 g.mol ⁻¹ Hygroscopique		R 35 S 26-37/39-45
Éthanol	T _{eb} = 78 °C Soluble dans l'eau et dans un grand nombre de solvants organiques.		R : 11
1,5-diphénylpenta-1,4-diéन-3-one	M = 234,3 g.mol ⁻¹ Peu soluble dans l'eau. Soluble dans l'éthanol, soluble à chaud dans l'acétate d'éthyle. Peut provoquer des allergies cutanées.		
Diode	E° (IO ₃ ⁻ / I ₂) = 1,19 V en milieu acide et 0,58 V en milieu basique E° (I ₂ / I ⁻) = 0,62 V		
Thiosulfate	E° (S ₄ O ₆ ²⁻ / S ₂ O ₃ ²⁻) = 0,08 V		

III- Questions

1- Synthèse du 2-méthylpent-2-éanal

- 1.1. Ecrire l'équation de la réaction de synthèse.
- 1.2. Déterminer le rendement de la synthèse en justifiant les calculs.
- 1.3. Préciser le rôle de l'hydroxyde de sodium dans cette synthèse.
- 1.4. Indiquer pourquoi il n'est pas nécessaire de chauffer pour que la déshydratation ait lieu.
- 1.5. Interpréter la CPG du produit obtenu en utilisant le spectre de référence fourni par le centre d'examen. En déduire le rendement corrigé, R'.
- 1.6. Les déplacements chimiques pour le spectre RMN du proton du 2-méthylpent-2-éanal sont indiqués en annexe 2, page 6/10 ; attribuer chaque déplacement.
- 1.7. Le spectre IR du propanal commercial est donné en annexe 1, page 6/10 : commenter ce spectre, et expliquer notamment la présence d'une bande vers 3400 cm^{-1} .
- 1.8. Interpréter le spectre infrarouge du produit obtenu.

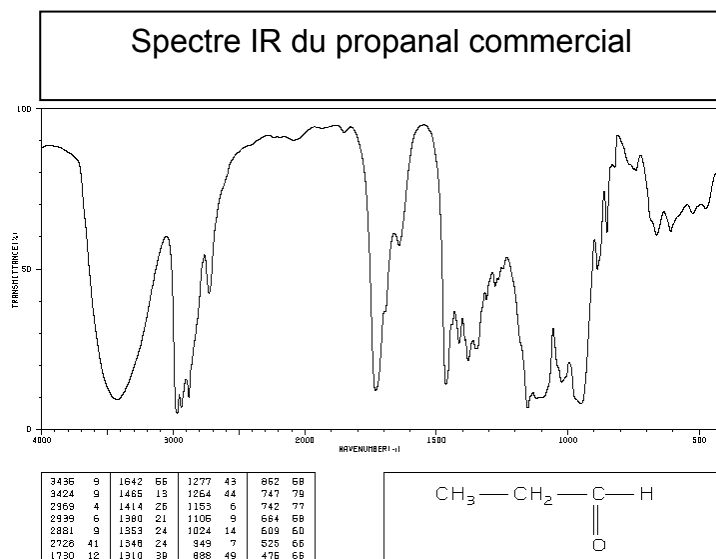
2- Préparation de la 1.5-diphénylpenta-1,4-diène-3-one

- 2.1. Donner l'équation de la réaction du benzaldéhyde avec l'acétone.
- 2.2. Donner l'expression du rendement en produit brut en utilisant les notations proposées pour les masses. Donner l'expression du rendement de la recristallisation. Calculer ces deux valeurs. En déduire le rendement global de la réaction.
- 2.3. Justifier le rôle de l'éthanol dans cette réaction.
- 2.4. Préciser l'intérêt des lavages à l'eau.
- 2.5. Le spectre de masse du 1.5-diphénylpenta-1,4-diène-3-one est donné en annexe 3, page 6/10 ; indiquer quels sont le pic parent et le pic de base. Préciser à quel fragment peut correspondre le pic $m/e=103$.
- 2.6. Commenter la plaque obtenue en CCM.

3. Dosage de la propanone

- 3.1. Écrire l'équation de la réaction du thiosulfate avec le diiode.
- 3.2. Calculer la concentration de la solution de diiode.
- 3.3. Justifier le fait que la solution est décolorée en milieu basique.
- 3.4. Écrire l'équation de la réaction du diiode avec l'acétone, permettant de modéliser la transformation étudiée.
- 3.5. Établir l'expression littérale de la concentration C_s puis la calculer.

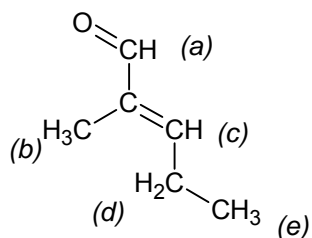
ANNEXE 1



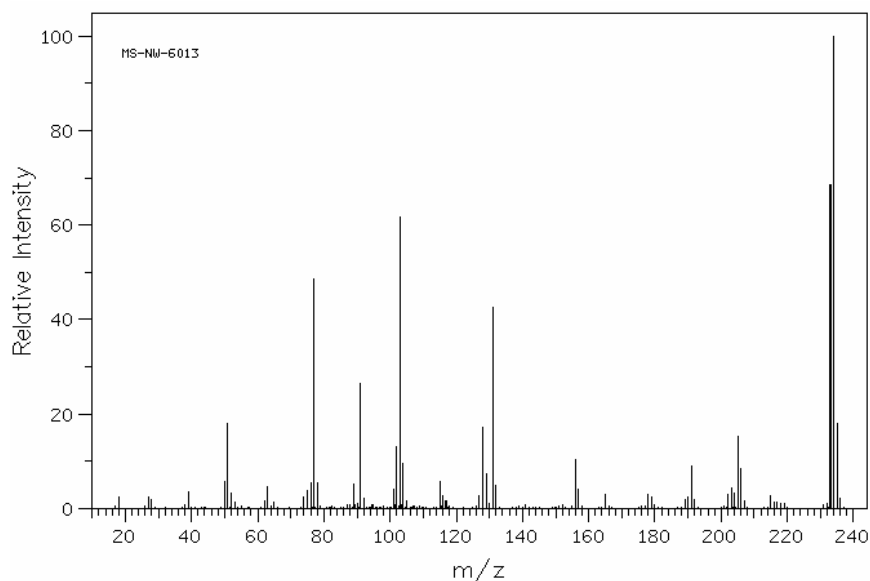
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

ANNEXE 2

δ (ppm)	signal	Identification du proton	Nombre de voisins	Nombre de protons concernés
1,13	Triplet			
1,73	Singulet			
2,38	Multiplet			2
6,50	Triplet			
9,40	Singulet			1



ANNEXE 3



Spectre de masse de la 1,5-diphénylpenta-1,4-dièn-3-one

http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

RESULTATS

Nom :

Prénom :

Numéro de poste :

1. Préparation du 2-méthylpent-2-éнал

Masse de 2-méthylpent-2-éнал récupéré	$m =$
Rendement	$R =$
Indice de réfraction à $t =$ °C	
Indice de réfraction corrigé	
% de pureté en CPG	
Rendement corrigé	$R' =$
Température de passage des vapeurs	$T_{eb} =$

2- Préparation de la diphenylpenta-1,4-dién-3-one

Masses	m_0 (brut, humide) =	
	m_1 (brut humide mis à sécher) =	m'_1 (brut, sec) =
	m_2 (brut humide mis à recristalliser) =	m'_2 (pur, sec) =
Volume	Acétate d'éthyle	$V =$
Rendement	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))

3. Dosage de la solution S d'acétone

3.1 Étalonnage de la solution de diiode (précision 0,5 %)

C_{thio} (donné par le centre) =

Volume versé à l'équivalence	$V_1 =$	$V_1' =$	$V_1'' =$ (si nécessaire)
Concentration calculée	$C_{I_2} =$	$C_{I_2}' =$	$C_{I_2}'' =$

Concentration retenue : $C_{I_2} =$ ±

3.2 Dosage de l'acétone dans une solution S (précision 1 %)

$V_2 =$

$C_S =$ ±

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

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	Ar-NH	3,0-5,0
-CH=C-CO-	6,8	R-CO-NH-	5,0-8,5
R-CHO	9,9	CHCl ₃	7,2
Ar-CHO	9,9	H ₂ O	\approx 5,0
H-CO-O-	8,0	Ar-CHBr-C	5,5-6,5
H-CO-N<	8,0		