

COMMENT PASSER DE LA FONCTION ALCOOL À LA FONCTION CARBONYLE ?

Objectifs : On se propose de mettre en oeuvre un protocole opératoire permettant de passer de la fonction alcool à la fonction carbonyle, et de comparer deux protocoles différents.

Oxydation du cyclohexanol par l'eau de javel.**Principe**

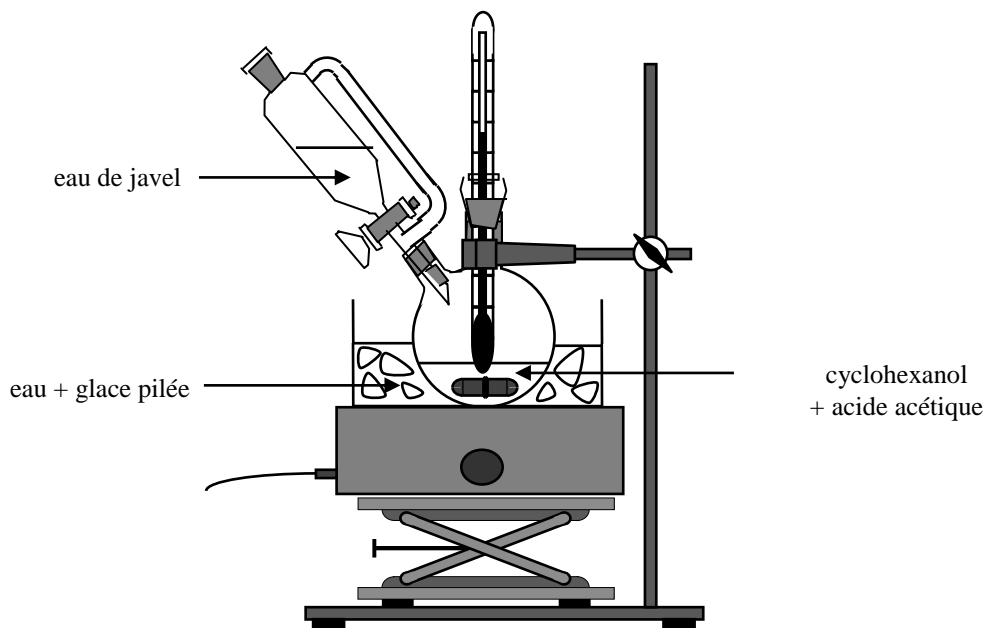
Le cyclohexanol est oxydé par l'eau de javel en milieu acide acétique. On obtient la cyclohexanone.
La cétone sera mise en évidence par le test à la DNPH
Et s'il reste du temps, on prendra le point de fusion de l'hydrazone formé.

Quelques données

	M (g.mol ⁻¹)	θ_f (°C)	θ_{eb} (°C)	Densité	Solubilité dans l'eau à 18 °C
Cyclohexanol (cas 108-93-0)	100,16	23-25	161	0,962	3,4 g/L
Cyclohexanone (cas 108-94-1)	98,14	-47	156	0,947	5 à 10 g/L

Protocole :

Soit le dispositif ci dessous :

**1) réaction de l'eau de javel sur l'alcool**

- a) Avant de faire le montage, dans un ballon bicol de 200 ou 250 mL, introduire sous la hotte :
 - 5mL de cyclohexanol prélevé avec une éprouvette de 10 mL (après avoir placé le flacon de cyclohexanol dans un cristalliseur rempli d'eau chaude)
 - 10 mL d'acide éthanóique concentré avec une éprouvette de 10 mL **Lunette et gants !**
 - b) Faire le montage en plaçant un turbulent dans le ballon
 - c) Laisser refroidir pour obtenir une fine suspension.
 - d) Placer 50 mL d'eau de javel à 24° chl dans l'ampoule isobare
 - e) Lorsque la température dans le ballon est de l'ordre de 15 °C, ajouter goutte à goutte l'eau de javel sans jamais dépasser la température de 25 °C..
 - f) Après avoir vidé tout l'eau de javel, enlever l'ampoule de coulée et placer un bouchon. (Nettoyer aussitôt l'ampoule)
 - g) Continuer à agiter pendant une quinzaine de minutes et laisser revenir à température ambiante.
- Normalement la solution doit rester jaunâtre démontrant que l'eau de javel est en excès.... sinon rajouter quelques mL d'eau de javel.

Terminale S

2) élimination de l'eau de javel en excès

- Remplir l'ampoule de coulée avec 5 mL d'hydrogénosulfite de sodium (Na^+ , HSO_3^-) mesuré à l'éprouvette
- Remettre en place l'ampoule de coulée
- Verser goutte à goutte la solution jusqu'à décoloration totale de la solution.
- Pour s'assurer qu'il ne reste plus d'eau de javel, prendre une baguette de verre, la tremper dans le milieu réactionnel et imbiber du papier iodo-amidonné : le papier doit rester blanc. S'il apparaît une couleur violette noire (diode formé réagissant avec l'amidon), il reste de l'eau de javel. Ajouter alors quelques mL de solution d'hydrogénosulfite.

3) élimination de l'acide en excès

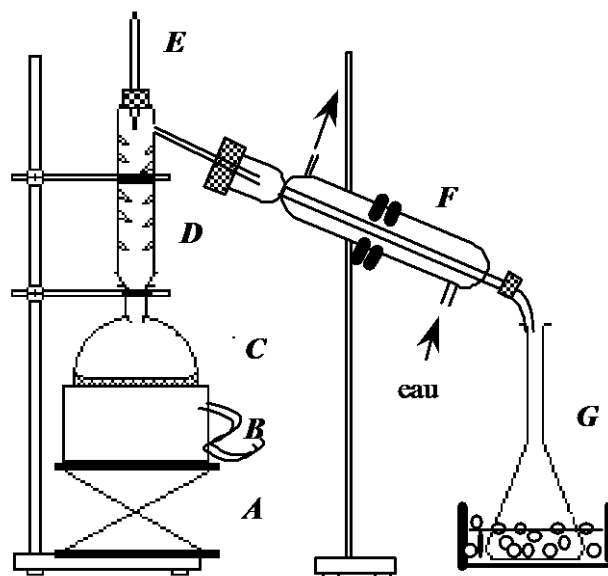
- Ajouter dans la phase organique 50 mL d'une solution d'hydrogencarbonate de sodium à 5% (Na^+ , HCO_3^-) et agiter.

Attention au dégagement gazeux.

- Si nécessaire, ajouter un peu de solution d'hydrogencarbonate jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux.
- Récupérer le turbulent !


4) récupération de la cétone

- Placer le ballon dans un montage à distillation fractionnée (schéma ci-contre : placer plutôt une éprouvette de 10 mL à la place de l'erlenmeyer de récupération sur le schéma pour mesurer le volume de distillat).
- Distiller le mélange réactionnel afin d'extraire la cétone; il devrait distiller vers 95°C produisant un distillat dans lequel il y a toujours de l'eau.
- Arrêter la distillation après avoir récupéré 5-6 mL de distillat
- Ajouter dans le distillat une spatule de chlorure de sodium et agiter éventuellement avec un agitateur en verre
- Verser le distillat dans une petite ampoule à décanter et éliminer la phase aqueuse
- Jeter la phase aqueuse et récupérer la phase organique dans un bécher taré et sec.
- Peser la masse de produit obtenu



$$m_{\text{exp}} = \dots\dots\dots\text{g}$$

(Si la pesée n'est pas faite, prendre $m = 3,0$ g pour le compte rendu)

 S'il reste des traces d'eau après l'étape i), ajouter un deshydratant (MgSO_4 ou CaCl_2) puis récupérer la phase liquide et passer à l'étape j)

5) Vérification du produit obtenu

- Faire le test à la DNPH en tube à essai avec : le réactif de départ puis avec le produit obtenu
(Et pour la suite : à ne faire que si le temps le permet...)
- Dans un bécher, placer 5 mL de solution de DNPH puis ajouter 1 mL de produit obtenu et agiter
- Filtrer sur Büchner le précipité sur un filtre préalablement imbibé d'un peu d'alcool à 95°
- Récupérer le filtrat, sécher entre deux feuilles de papier filtre
- Prendre sa température de fusion
 $\theta_f = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$
(valeur tabulée 162°C)
- Si le point de fusion est insatisfaisant, recristalliser dans l'éthanol à 95° chaud.

Terminale S

Questions :

+ sur le protocole

- 1) Pourquoi faut-il ajouter doucement l'eau de javel dans le mélange alcool-acide acétique et refroidir le mélange réactionnel ?
- 2) Expliquer pourquoi il est nécessaire d'avoir un "retour" dans l'ampoule de coulée ? (ampoule de coulée dite isobare)
- 3) Le diiode réagit avec l'amidon pour donner un complexe noir violacé. Expliquer en quoi le papier iodo-amidonné obtenu à partir de papier filtre trempé respectivement dans de l'empois d'amidon et une solution d'ion iodure permet-il de mettre en évidence qu'il reste ou pas de l'eau de javel. (On raisonne sur les couples d'oxydo-réduction HClO/Cl^- et I_2/I^-)
- 4) Expliquer le rôle de l'ajout d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium en fin de synthèse. (On raisonne sur les couples d'oxydo-réduction HClO/Cl^- et $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-$)
- 5) Quel est le rôle du lavage avec la solution d'hydrogencarbonate de sodium ? (On raisonne sur le couple acido-basique $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$)
- 6) Pourquoi est-il nécessaire de faire une distillation fractionnée ? Pourquoi ne peut-on pas faire directement une séparation dans une ampoule à décanter ?

+ sur le rendement de la synthèse

- 7) Etablir le tableau descriptif de l'état du système afin de déterminer le réactif limitant lors de cette synthèse.
- 8) En déduire la masse théorique m_{th} de cyclohexanone que l'on devrait obtenir.
- 9) Après avoir rappelé la définition du rendement ρ de la réaction en fonction de m_{exp} et m_{th} , le calculer.

+ sur l'identification de la cétone (si la mesure du point de fusion a été faite...)

- 10) La température de fusion trouvée pour l'hydrazone formé après le test à la DNPH correspond-elle à la valeur tabulée ?
- 11) Quel est le rôle de la recristallisation faite avant de prendre le point de fusion ?
- 12) Pourquoi est-il nécessaire de travailler avec l'éthanol à chaud plutôt qu'à froid lors de la recristallisation ?

+ sur l'étude des spectres

(pour les références : des pics en IR, des déplacements en RMN, voir le document dans le cahier de texte)

- 13) Comparer les spectres IR du cyclohexanol et de la cyclohexanone (présenter votre réponse sous forme d'un tableau permettant de comparer aisément les deux espèces chimiques)

cyclohexanol	cyclohexanone

- 14) Même remarque pour le spectre RMN (idem pour la présentation des résultats)

cyclohexanol	cyclohexanone

+ sur le protocole et la transformation mis en jeu

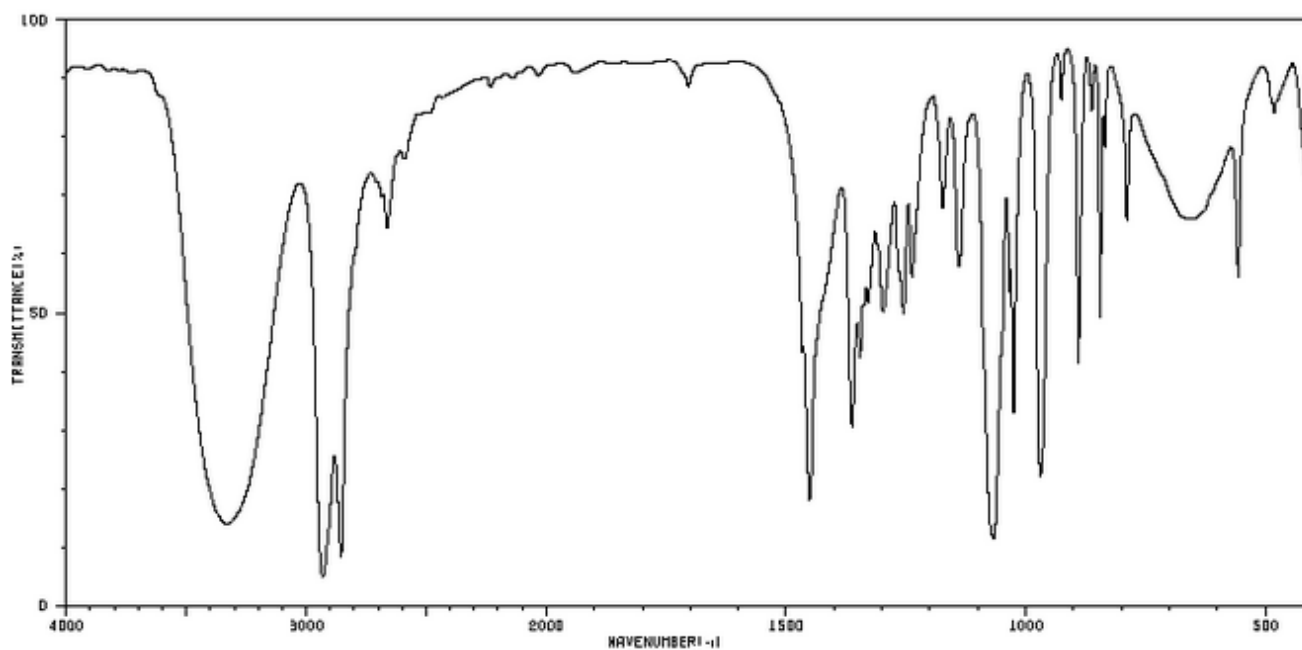
- 15) Quel est le type de réaction mise en œuvre dans ce protocole ?
- 16) Ecrire l'équation de la transformation. En quel milieu (acide ? basique ?) la réaction est-elle faite ? (Tenir compte de la réponse à cette question pour écrire l'équation de la transformation)

Soit un autre protocole possible pour cette réaction (Voir les Documents 1, 2 et 3)

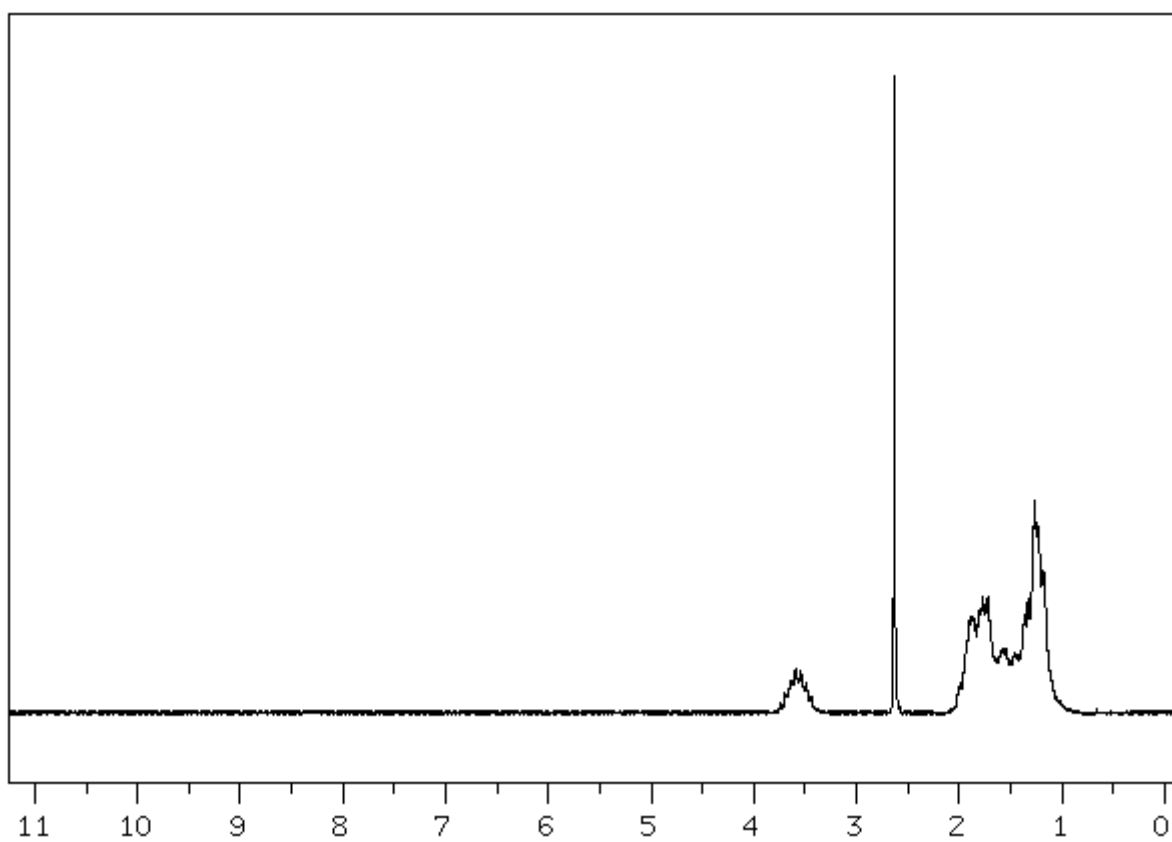
- 17) Ecrire l'équation de la transformation correspondant au protocole faisant intervenir le bichromate de potassium.
- 18) Calculer les deux rendements correspondant aux deux protocoles proposés.
- 19) Essayer d'expliquer pourquoi le protocole retenu pour le TP que vous avez réalisé:
 - a) correspond au Document 2
 - b) ... avec des quantités différentes

Cyclohexanol

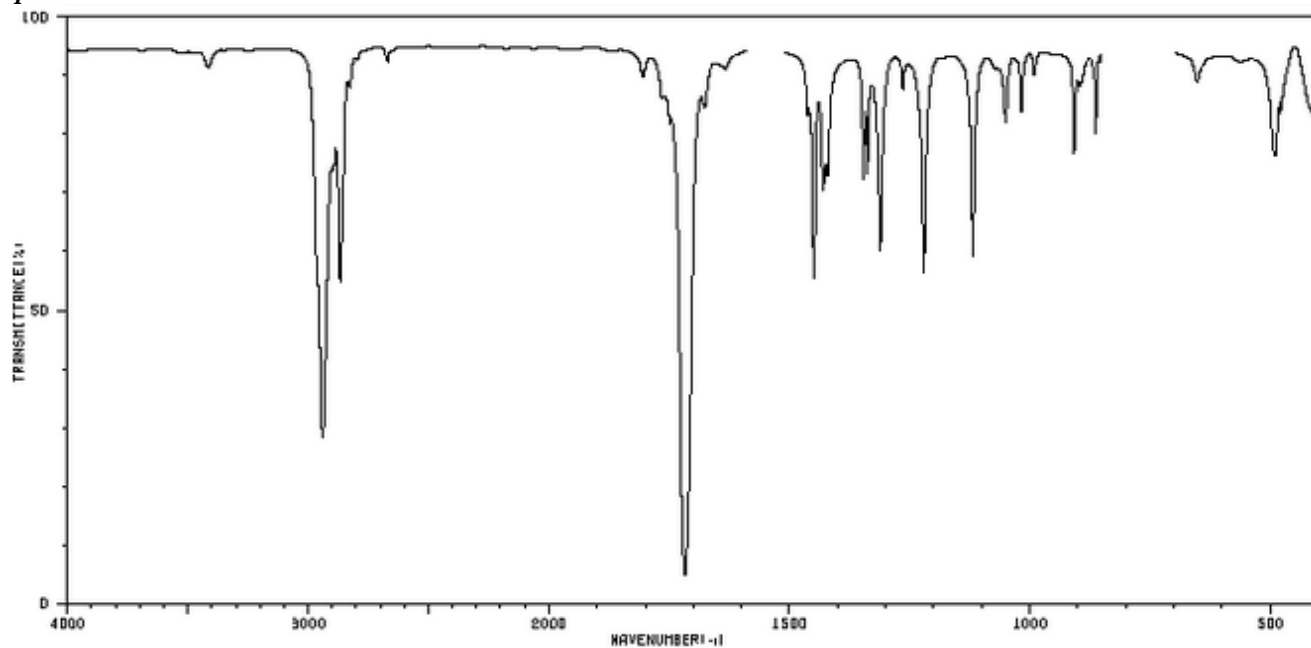
Spectre IR



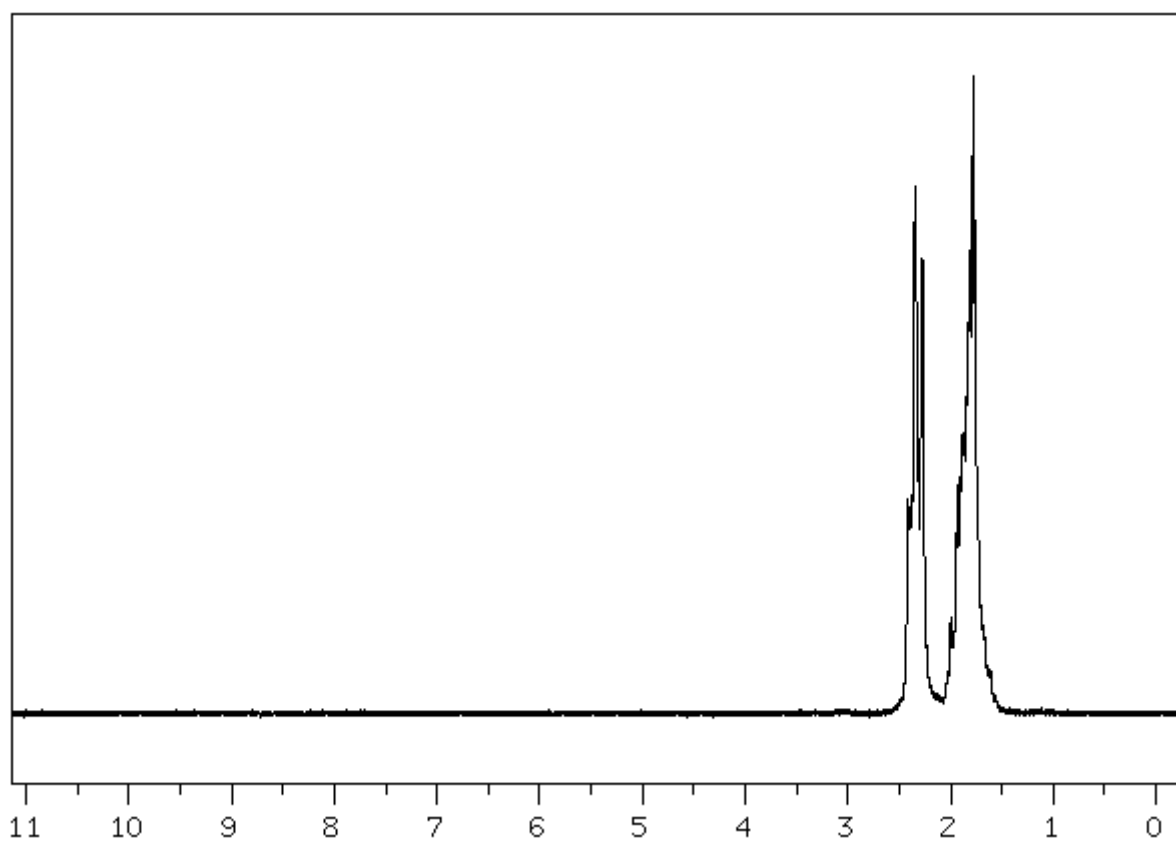
Spectre RMN



Spectre IR



Spectre RMN



Annexe Document (pour les questions)**Document 1 : Synthèse de la cyclohexanone à l'aide du dichromate de sodium dihydraté**

Dissoudre 15,0 g de dichromate de sodium dihydraté dans 25 mL d'acide éthanoïque à chaud dans un erlenmeyer. Dissoudre 15,0 g de cyclohexanol dans 10 mL d'acide éthanoïque dans un erlenmeyer de 250 mL. Refroidir les deux erlenmeyers à 15°C puis mélanger les deux solutions, en rinçant avec un peu d'acide éthanoïque. Laisser le mélange se réchauffer pour que la réaction démarre. Maintenir la température à 60°C pendant 15 minutes, puis à 65°C pendant 20 minutes. Lorsque la température baisse, attendre encore 5 minutes puis verser le mélange dans un ballon de 500 ml que l'on installera pour une hydrodistillation. Rincer l'erlenmeyer avec 100 mL d'eau puis les ajouter dans le ballon. Poursuivre l'hydrodistillation 10 minutes après la disparition des gouttes huileuses.

Ajouter au distillat 0,2 g de chlorure de sodium par millilitre d'eau. Dissoudre en remuant. Ajouter 25 mL d'éther, décanter. Laver la phase organique avec 25 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10 %. Laver avec une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher sur sulfate de sodium anhydre. Distiller l'éther puis la cyclohexanone.

On obtient 8,8 g de cyclohexanone.

Document 2 : Synthèse de la cyclohexanone à l'aide de l'eau de Javel

Dans un tricol de 500 mL équipé d'une agitation, d'un réfrigérant surmonté d'un piège à vapeurs de dichlore, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre, dissoudre 10,0 g de cyclohexanol dans 25 mL d'acide acétique. Refroidir à 15 °C

Placer dans l'ampoule de coulée 100 mL d'eau de Javel concentrée commerciale à 36° chlorométrique.









Ajouter goutte à goutte l'eau de Javel en surveillant la température du mélange réactionnel, qui doit être maintenue entre 40 °C et 45 °C, sur une durée de 20 minutes.

Quand l'addition est terminée le mélange réactionnel est jaune-verdâtre, sinon rajouter de l'eau de Javel. Agiter pendant 10 minutes à température ambiante. Faire un test au papier iodoamidonné.

Ajouter une solution saturée d'hydrogénosulfite de sodium jusqu'à ce que le mélange devienne juste incolore et donne un test négatif au papier iodoamidonné.

Ajouter une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Vérifier que le pH soit voisin de 6. Ajouter 100 mL d'eau dans le tricol puis transvaser le mélange dans un ballon de 500 mL que l'on installera pour une hydrodistillation. Poursuivre l'hydrodistillation 10 minutes après la disparition des gouttes huileuses. Saturer le distillat à l'aide de chlorure de sodium. Agiter pendant 5 minutes. Transférer dans une ampoule à décanter (en filtrant si nécessaire).

Extraire la phase aqueuse avec au total 60 mL d'éther diéthylique. Regrouper les phases organiques. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Distiller l'éther puis la cyclohexanone. On obtient 5,9 g de cyclohexanone.

Produit, prix indicatif	Données physico-chimiques	Sécurité
Cyclohexanol 37 € pour 1 L	M = 100,2 g.mol ⁻¹ T _f = 23 °C T _{ab} = 161 °C d = 0,9624 Insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther	 Attention H302 ; H315 ; H332 ; H335 P261
Eau de Javel à 36° chlorométrique (mélange de chlorure et d'hypochlorite de sodium en milieu basique) 1 € pour 1 L	M = 74,4 g.mol ⁻¹	 Danger H314 ; H400 P273 ; P280 ; P305 + P351 + P338 ; P310
Acide éthanolique (Acide acétique) 42 € pour 1 L	M = 60,1 g.mol ⁻¹ T _f = 17 °C T _{ab} = 118 °C d = 1,0491 très soluble dans l'eau	 Danger H226 ; H314 P280 ; P305 + P351 + P338 ; P310
Ether diéthylique (éthoxyéthane) 65 € pour 1 L	M = 74,1 g.mol ⁻¹ T _f = -116 °C T _{ab} = 35 °C d = 0,7000	 Danger H224 ; H302 ; H336 P210 ; P261
Sulfate de sodium anhydre 31 € pour 1 kg		
Hydrogénosulfite de sodium (solide) 150 € pour 1 kg	M = 104,1 g.mol ⁻¹	 Danger H302 ; H318 P280 ; P305 + P351 + P338
Hydroxyde de sodium 30% 69 € pour 2,5 kg de pastilles d'hydroxyde de sodium avec une pureté de 97 %	M = 40,0 g.mol ⁻¹ d = 1,33	 Danger H314 P280 ; P305 + P351 + P338 ; P310
Cyclohexanone 31 € pour 500 mL	M = 98,1 g.mol ⁻¹ T _f = - 16 °C T _{ab} = 155 °C d = 0,9460 peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther	 Attention H226 ; H332
Dichromate de sodium dihydraté 52 € pour 1 kg	M = 298,0 g.mol ⁻¹	 Danger H272 ; H301 ; H312 ; H314 ; H317 ; H330 ; H334 ; H340 ; H350 ; H360 ; H372 ; H410 P201 ; P220 ; P260 ; P273 ; P280 ; P284