

Synthèse de l'octan-2-one à partir de l'octan-2-ol

Compte-tenu du nombre d'aspects abordés dans cette manipulation, nous en donnons ci-dessous le plan

- I- Principe de la synthèse
- II - Risques et sécurité
- III - Données physico-chimiques
- IV - Questions préliminaires
- V - Mode opératoire
 - 1. Montage expérimental
 - 2. Mise en place des réactifs et déroulement de la transformation chimique
 - 3. Lavages de la phase organique
 - 4. Séchage de la phase organique
 - 5. Pesée de la phase organique
 - 6. Caractérisation du groupe carbonyle
 - 7. Caractérisation du produit obtenu par synthèse
- VI - Exploitation du TP
 - Questions relatives au protocole expérimental
 - Rendement
 - Identification du produit
 - Questions complémentaires

Quelques compléments pour les enseignants

Liste du matériel et des produits nécessaires pour réaliser cette synthèse

I. Principe de la synthèse

Le but du TP est la synthèse l'octan-2-one en oxydant l'octan-2-ol par de l'eau de javel en milieu acide éthanoïque. L'octan-2-one est une phéromone.

L'octan-2-one obtenue sera mise en évidence par le test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine, notée D.N.P.H. Si l'équipement du laboratoire le permet (banc Kofler ou tube de Thiele), la température de fusion de la 2,4-dinitrophénylhydrazone obtenue après recristallisation, permettra d'identifier l'octan-2-one.

Ce TP peut donc être échelonné sur une ou deux séances.

II. Risques et sécurité

Les espèces chimiques pouvant présenter des dangers pour les hommes, les animaux ou la flore, portent un pictogramme sur l'étiquette du récipient qui les contient (code européen), une ou plusieurs phrases de risque (R) et les conseils de prudence (S).

1. Relever les pictogrammes qui correspondent à l'eau de javel, à l'octan-2-ol et à l'acide éthanoïque (ou acide acétique). Chercher la signification de ces pictogrammes.
2. Le tableau suivant donne la nature des risques particuliers (R) et les conseils de prudence (S) pour l'eau de javel à 48 °chl, l'octan-2-ol, l'octan-2-one et l'acide acétique pur.
3. Chercher la signification de ces codes et en déduire les précautions expérimentales à prendre pour réaliser cette expérience

	eau de javel	octan-2-ol	octan-2-one	acide acétique
Risques particuliers	R 31 ; R 34	R 38 ; R 41	-	R 10 ; R 35
Conseils de prudence	S1/2;S28; S45 : S 50	S26;S36	S23;S24/25	S23;S26;S45

III Données

	M (g.mol ⁻¹)	Température de fusion sous 1,013 bar θ_{fus} (°C)	Température d'ébullition sous 1,013 bar θ_{Eb} (°C)	Densité d	solubilité dans 1 eau à 20 °C
octan-2-ol		- 32	180	0,819	légèrement
octan-2-one		- 16	173	0,819	légèrement

L'eau de javel est un mélange équimolaire d'hypochlorite de sodium $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ (l'ion hypochlorite ClO^- est la base conjuguée de l'acide hypochloreux ClOH) et de chlorure de sodium, $\text{Na}^+ + \text{Cl}$. La concentration molaire en ions hypochlorite ClO^- d'une solution d'eau de javel à 24 °C vaut $1,07 \text{ mol.L}^{-1}$. En milieu acide éthanoïque, l'espèce qui oxyde l'octan-2-ol est l'acide hypochloreux ClOH . Les couples oxydoréducteurs intervenant au cours de cette transformation sont ClOH/Cl et octan-2-one/octan-2-ol

III. Questions préliminaires

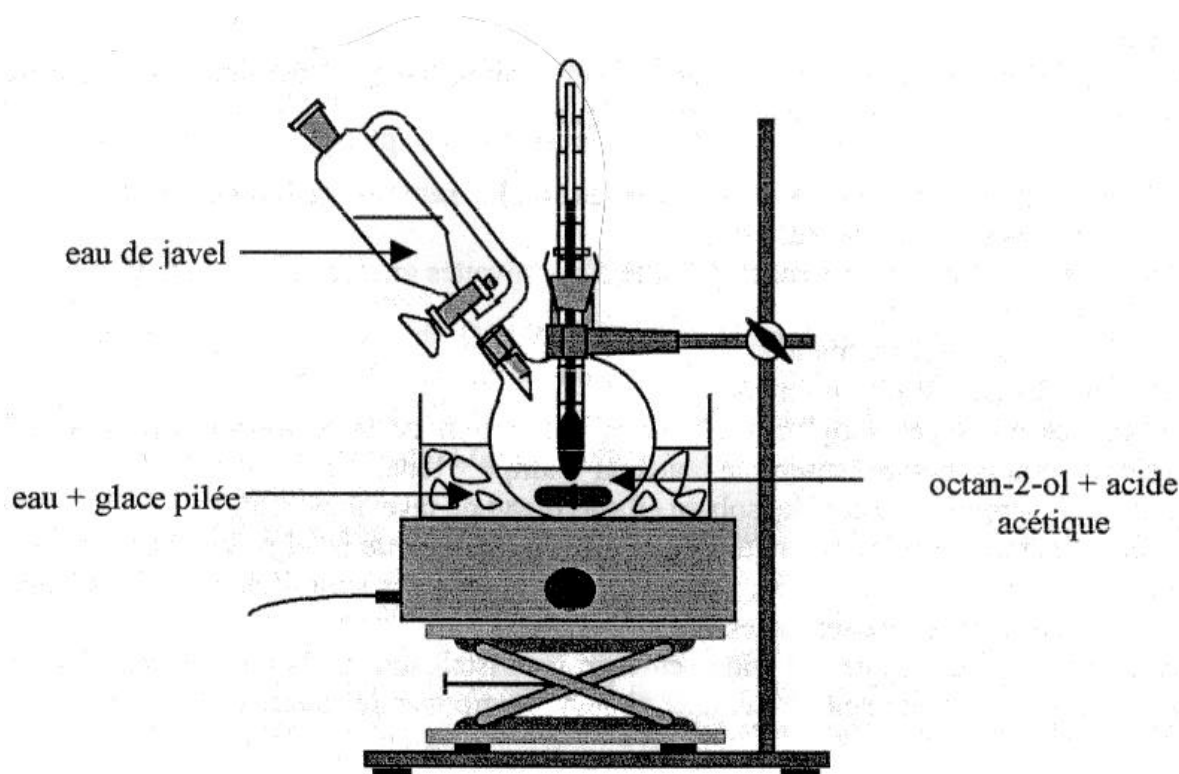
Chercher les réponses aux questions suivantes pendant les phases d'attente de cette expérience.

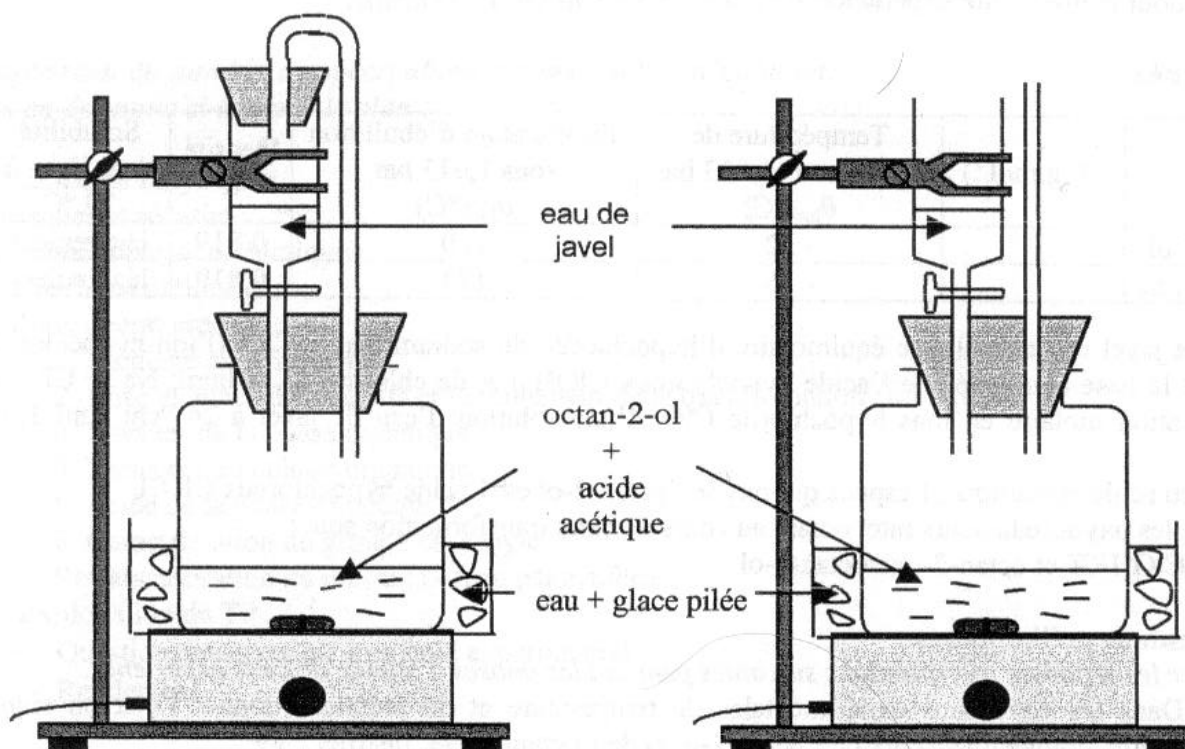
- Dans les conditions expérimentales de température et de pression, donner l'état physique solide, liquide ou gazeux de l'octan-2-ol et de l'octan-2-one. Justifier.
- Ecrire les formules semi-développées de l'octan-2-ol et de l'octan-2-one. En déduire les formules brutes et les masses molaires de ces molécules. Compléter le tableau ci-dessus.
- Donner la classe d'alcool de l'octan-2-ol.
- En milieu acide éthanoïque (ou acide acétique), l'ion hypochlorite ClO^- se transforme en acide hypochloreux ClOH .
Ecrire l'équation de la réaction associée à cette transformation chimique et préciser les couples acido-basiques mis en jeu.
- Ecrire les demi-équations électroniques des couples oxydoréducteurs ClOH/Cl et octan-2-one/octan-2-ol.
- En déduire l'équation de la réaction qui est associée à la transformation réalisée dans ce TP.

V. Mode opératoire

1. Montage expérimental

Idéal



Montages expérimentaux simplifiés

Si le laboratoire du lycée ne possède pas la verrerie rodée et surtout l'ampoule de coulée isobare nécessaire au montage préconisé, les montages ci-dessus peuvent convenir. L'emploi du thermomètre peut être évité si l'addition de l'eau de javel se fait lentement, sous agitation dans un bain eau + glace pilée.

Réaliser le montage (décrit ci-dessous et représenté ci-dessus)

Le ballon bicol, placé dans un cristallisoir contenant un mélange eau + glace pilée, est fixé à un support métallique avec un système pince + noix. L'ensemble bicol + cristallisoir est posé sur un agitateur magnétique. Un thermomètre est fixé à l'un des cols du ballon et permet de repérer la température du mélange réactionnel. Une ampoule de coulée isobare est adaptée à l'autre col du ballon et permet de verser lentement l'eau de javel dans le mélange octan-2-ol et acide acétique.

2. Mise en place des réactifs et déroulement de la transformation chimique.

Mettre des gants et des lunettes.

Introduire dans le ballon le turbulent et, à l'aide d'éprouvettes graduées, sous la hotte

- 5 mL d'octan-2-ol,
- 10 mL d'acide éthanoïque.

Mettre l'agitateur magnétique en fonctionnement.

Dans le cas des montages simplifiés, suivre la diminution de la température jusqu'à 15°C avec un thermomètre, avant de placer l'ensemble bouchon + tulipe + tube.

Introduire dans l'ampoule de coulée isobare 40 mL d'eau de javel à 24 °chl.

Lorsque la température est inférieure à 15°C, faire couler l'eau de javel goutte à goutte en veillant à ne pas dépasser la température de 25°C.

Dans le cas des montages simplifiés l'addition lente préconisée suffit. La durée de cette opération est environ 10 minutes.

Lorsque l'ampoule de coulée est vide, enlever le cristallisoir et laisser revenir à la température ambiante tout en agitant pendant 15 minutes. Enlever l'ampoule de coulée et la rincer.

La solution doit rester de couleur jaunâtre ce qui prouve que l'eau de javel est en excès par rapport à l'octan-2-ol. On peut réaliser le test au papier iodo-amidoné pour prouver cet excès (test positif si apparition de couleur violette-noire). Si l'eau de javel n'est pas en excès, ajouter quelques mL d'eau de javel dans le mélange réactionnel et vérifier au papier iodo-amidoné que l'excès est bien réalisé.

En fin de synthèse, remettre l'ampoule de coulée en place et y placer environ 5 mL d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium ($\text{Na}^+ \text{HSO}_3^-$). Faire couler goutte à goutte la solution d'hydrogénosulfite de sodium dans le mélange réactionnel jusqu'à décoloration totale de la solution. Contrôler l'opération au papier iodo-amidoné (test négatif le papier reste blanc).

3. Lavages de la phase organique

Récupérer le turbulent.

Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter, rincer le ballon avec 20 mL d'eau distillée froide et récupérer cette eau de lavage dans l'ampoule à décanter.

Ajouter dans l'ampoule à décanter 50 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium saturée qui a été préalablement refroidie dans le bain eau + glace pilée.

Agiter l'ampoule à décanter et laisser reposer quelques minutes afin de séparer la phase aqueuse et la phase organique. Eliminer la phase aqueuse. La phase organique est peu abondante.

Laver la phase organique avec 50 mL d'une solution d'hydrogénéocarbonate de sodium à 5 %, solution qui a été préalablement refroidie dans le bain réfrigérant.

Attention au dégagement gazeux !! Lorsque celui-ci est atténué, agiter l'ampoule à décanter en dégazant l'ampoule plusieurs fois. Laisser reposer et éliminer la phase aqueuse.

Laver une dernière fois la phase organique avec 50 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium saturée, préalablement refroidie dans le bain réfrigérant. Eliminer la phase aqueuse et recueillir la phase organique dans un erlenmeyer propre.

4. Séchage de la phase organique

Sécher la phase organique avec un sel anhydre comme par exemple du sulfate de magnésium anhydre

5. Pesée de la phase organique

Peser un becher ou pilulier propre et parfaitement sec, soit la masse m_1 . Laisser décanter et transvaser lentement l'octan-2-one dans le becher taré. Peser de nouveau le becher, soit la masse m_2 ; déduire la masse m d'octan-2-one synthétisée $m =$

6. Caractérisation de la fonction cétone

Dans un tube à essai, verser environ 2 mL de solution de D.N.P.H. et y ajouter quelques gouttes d'octan-2-ol. Agiter le tube à essai et observer.

Refaire la même opération avec quelques gouttes du liquide organique obtenu au cours de cette synthèse.

Conclure.

7. Caractérisation du produit obtenu

Dans un becher, placer 5 mL de solution de D.N.P.H. et y ajouter environ 1 mL du liquide organique obtenu au cours de cette synthèse. Agiter avec une tige de verre et constater la formation d'un précipité de 2,4-dinitrophénylhydrazone. Chauffer éventuellement au bain-marie bouillant, pendant *quelques* minutes, pour favoriser la formation du précipité.

Mouiller le papier filtre à l'éthanol à 95°.

Recueillir le précipité par filtration sous vide sur entonnoir de Büchner après avoir mouillé le papier filtre avec de l'éthanol à 95°.

Recristalliser le précipité dans de l'éthanol à 95° à chaud.

Refroidir.

Filtrer à nouveau le précipité et l'essorer et le sécher entre deux feuilles de papier filtre.

Prendre le point de fusion du précipité de 2,4-dinitrophénylhydrazone (banc Kofler ou tube de Thiele).

Conclure en sachant que la température de fusion de la 2,4-dinitrophénylhydrazone de l'octan-2-one vaut $\theta_{\text{fus}} = 58^\circ \text{C}$.

VI. Exploitation du TP**Questions relatives au protocole expérimental**

1. Pourquoi faut-il ajouter tout doucement l'eau de javel dans le mélange octan-2-ol, acide acétique et refroidir le mélange réactionnel ?
2. Quel est le principe de l'ampoule de coulée isobare ?
3. Expliquer le rôle du papier iodo-amidoné. On donne les couples d'oxydoréduction suivants $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$ et I_2 / I^- .
Le papier renferme des ions iodure et de l'amidon. En présence de diiode, le papier se colore en violet-noir par réaction entre le diiode et l'amidon.
4. Expliquer le rôle joué par l'hydrogénosulfite de sodium en fin de synthèse. On donne les couples d'oxydoréduction suivants: $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$ et $\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$.
5. Pourquoi les lavages de la phase organique doivent-ils se faire avec des solutions préalablement refroidies dans le bain eau + glace pilée ?
6. Pourquoi le premier et le dernier lavage se font avec une solution saturée d'eau salée ?
7. Quel est le rôle du deuxième lavage avec la solution d'hydrogencarbonate de sodium ? Quelle est la nature du gaz qui se dégage ? Comment pourrait-on l'identifier ? Ecrire l'équation de la réaction associée à la transformation réalisée. Préciser la nature des couples acido-basiques qui participent à cette réaction.
8. Quel est le rôle du sel anhydre utilisé pour l'opération de séchage de la phase organique ?
9. Ecrire l'équation de la réaction de caractérisation de l'octan-2-one avec la D.N.P.H.

Rendement de la synthèse

1. Etablir le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation réalisée et montrer que l'octan-2-ol est le réactif limitant de cette synthèse.
2. En déduire la masse maximale d'octan-2-one que l'on pourrait obtenir.
3. Déterminer le rendement de cette synthèse.

Identification de l'octan-2-one

1. Pourquoi faut-il recrystalliser le précipité de 2,4-dinitrophénylhydrazone avant de déterminer sa température de fusion ?
2. Expliquer, en quelques lignes, le principe de la recrystallisation. Préciser le rôle joué par l'éthanol à 95° en tant que solvant à chaud et à froid.
3. Comparer la température de fusion de la 2,4-dinitrophénylhydrazone synthétisée avec la température de fusion tabulée. Conclure.

Questions complémentaires

A. L'eau de javel utilisée dans cette expérience est à 24 ° chlorométriques (° chl).

Le degré chlorométrique d est le nombre de litres de dichlore gazeux Cl_2 , pris dans les conditions normales de température et de pression, qu'il faut dissoudre dans un litre d'une solution d'hydroxyde de sodium pour obtenir un litre d'eau de javel titrant d °chl, selon la réaction



Montrer que la concentration molaire en ions hypochlorites ClO^- de la solution d'eau de javel à 24 ° chl est égale à 1,07 mol.L⁻¹.

- B.** Le degré chlorométrique est aussi défini comme le nombre d de litres de dichlore gazeux, Cl_2 , que l'on obtient par acidification de un litre d'eau de javel titrant d °chl dans les conditions normales de température et de pression.
- a. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lorsqu'on acidifie de l'eau de javel par de l'acide chlorhydrique par exemple. Les couples oxydoréducteurs qui participent à cette réaction sont: $\text{HClO} / \text{Cl}_2$ et $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$
 - b. Est-il dangereux d'acidifier de l'eau de javel par une solution d'acide chlorhydrique ?
 - c. Si cet incident se produisait malencontreusement dans un laboratoire, que faudrait-il faire ? Cela peut-il se produire dans un cadre domestique ?