



## XX<sup>èmes</sup> OLYMPIADES DE LA CHIMIE 2004 CONCOURS REGIONAL DE L'ACADEMIE DE LYON

Université Claude Bernard-Lyon1

Le mercredi 25 février 2004

NOM : ..... Prénoms : .....

Etablissement : .....

Série du Baccalauréat préparé.....

Adresse personnelle : .....

N° de téléphone personnel .....

### Méthode de synthèse de plastifiants

Les alcools supérieurs (comportant 6 à 18 C) qu'ils soient primaires ou secondaires, ramifiés ou linéaires, à nombre de carbone pair ou impair, présentent un intérêt industriel tout particulier.

Les mélanges d'alcools en C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub> et C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> doivent leurs appellations respectives « d'alcools plastifiants » et « d'alcools détergents » à leurs principales utilisations.

Parmi les 4 voies développées dans la fabrication des alcools supérieurs, la condensation aldolique (aldolisation) est une réaction importante. En effet, l'aldolisation est le troisième type de réaction utilisant les aldéhydes qui soit exploité industriellement. Elle s'effectue en milieu basique, en phase liquide et conduit initialement à un produit appartenant à la famille des aldols (**aldéhyde-alcool**). La fonction aldéhyde de celui-ci peut être hydrogénée pour obtenir le diol. On peut également, après déshydratation de l'aldol et hydrogénation de la double liaison et de la fonction aldéhyde, obtenir l'alcool primaire supérieur possédant deux fois plus de carbones que l'aldéhyde de départ (figure 1).

On peut citer parmi les monoalcools primaires le 2-éthylhexanol qui, avec le n-butanol, fait partie des produits les plus fabriqués. De tous les alcools supérieurs, le 2-éthylhexanol (2EH) est le plus important économiquement. Il est utilisé comme « alcool adoucissant » depuis le milieu des années trente. Il sert surtout comme ester après réaction avec des acides dicarboxyliques comme l'acide phtalique ou l'acide adipique. Le produit, obtenu à partir du 2EH et de l'anhydride phtalique est un excellent plastifiant inoffensif physiologiquement, utilisé dans l'industrie des plastiques.

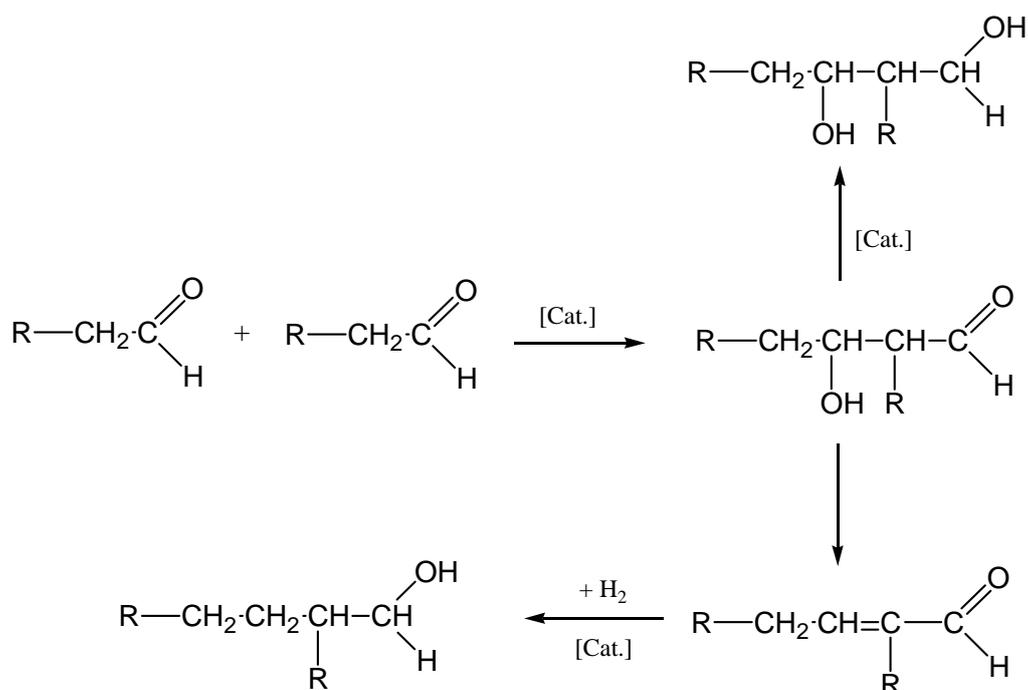


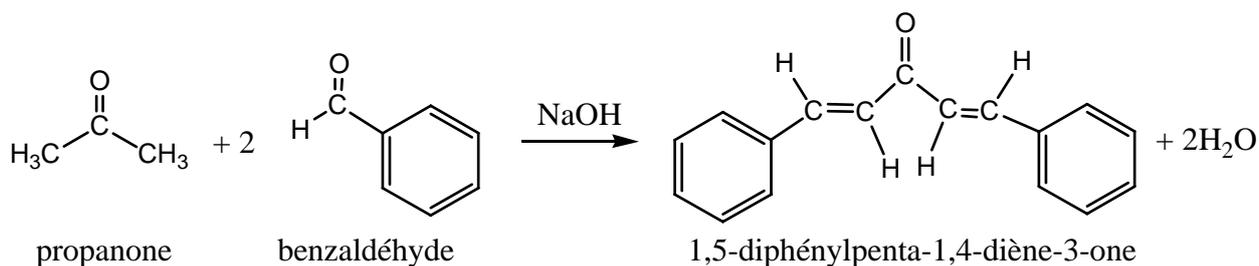
Figure 1

L'aldolisation est une réaction qui se produit également avec des cétones mais aussi en mélangeant aldéhyde et cétone.

**L'expérience proposée est la suivante:**

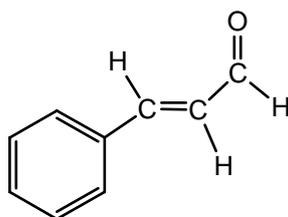
**Réaction d'aldolisation entre une cétone et un aldéhyde :  
obtention de la cinnamone**

**Equation réactionnelle :**



La 1,5-diphénylpenta-1,4-diène-3-one (cinnamone) est très utilisée en synthèse organique comme catalyseur.

Cette molécule est la cétone de l'acide cinnamique. L'aldéhyde correspondant est le cinnamaldéhyde qui est extrait de la cannelle :



### **Risques inhérents aux produits :**

- benzaldéhyde : toxique par ingestion, éviter le contact avec la peau ;
- propanone : très inflammable, peut provoquer des explosions au contact d'une flamme ;
- solution d'hydroxyde de sodium : solution corrosive pour la peau et les yeux ;
- éthanol : inflammable ;
- 1,5-diphénylpenta-1,4-diène-3-one : cause des irritations locales par contact avec la peau.

### **I- Constantes physiques :**

	Masse moléculaire (g/mol)	T fusion (°C)	T ébullition (°C)	Densité
Propanone	58,08	-94	56	1,36
Benzaldéhyde	106,12	-56	179	1,04
NaOH	44			

### **II- Manipulation :**

 Dans un ballon bicol de 250 ml équipé d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule de coulée, introduire 110 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1,3 mol. L<sup>-1</sup>).

 Préparer un mélange de 6,62 g de benzaldéhyde et 1,4 ml de propanone.

**Attention** : le benzaldéhyde est un liquide qui sera prélevé à l'aide d'une pipette.

 Introduire ce mélange dans l'ampoule de coulée.

 Tout en agitant vigoureusement à l'aide d'un barreau aimanté et d'une plaque d'agitation magnétique, ajouter avec un goutte à goutte relativement rapide, la moitié du mélange benzaldéhyde + propanone à la solution d'hydroxyde de sodium.

 Attendre 15 minutes, puis ajouter goutte à goutte le reste du mélange, toujours sous agitation.

 Continuer l'agitation pendant 30 minutes après de la fin de l'addition.

 Refroidir le mélange à l'aide d'un bain de glace.

 Filtrer le précipité obtenu sur verre fritté (P = 300 Torr).

 Laver le solide plusieurs fois avec de l'eau glacée en contrôlant ces lavages avec du papier pH  
Noter le nombre de lavage  $n = \dots\dots$ , le volume d'eau utilisé  $V = \dots\dots$ ml ainsi que les pH obtenus : .....

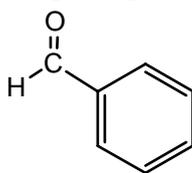
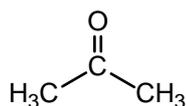
 Essorer au maximum le solide à l'aide du tapon.

 Peser le produit brut ainsi synthétisé.

(Afin de purifier le produit, il serait nécessaire d'effectuer une recristallisation dans le minimum d'éthanol absolu).

### III- Questions :

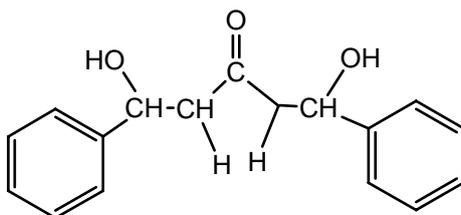
1. Entourer et donner le nom de la fonction principale des molécules suivantes :



Nom : .....

2. La molécule **C** ci-dessous est un intermédiaire réactionnel obtenu au cours de la réaction d'aldolisation.

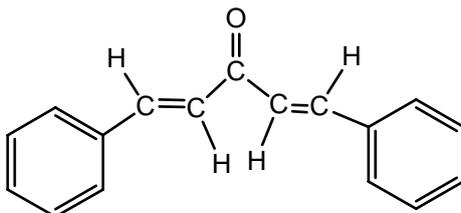
Entourer les fonctions principales :



**C**

A quelle famille appartient ce composé ? .....

3. La molécule **C** est ensuite transformée en **D** dans le milieu réactionnel.



**D**

Quel est le type de réaction pour passer de **C** à **D** ? .....

4. Quelle est la couleur du milieu réactionnel après l'ajout de quelques gouttes du mélange propanone + benzaldéhyde ?

.....

5. Que pouvez-vous dire sur la température du mélange lors de cet ajout ?

.....

6. Comment évoluent la couleur et l'aspect du mélange réactionnel au cours du goutte à goutte ?

.....

.....

7. Pourquoi ne chauffe-t-on pas lors de cette réaction ?

.....

8. Quel est l'aspect du brut réactionnel après le refroidissement ?

.....

9. Quelle est la couleur du solide obtenu ? Expliquer.

.....

.....

10. Donner la masse du produit brut obtenu :

11.

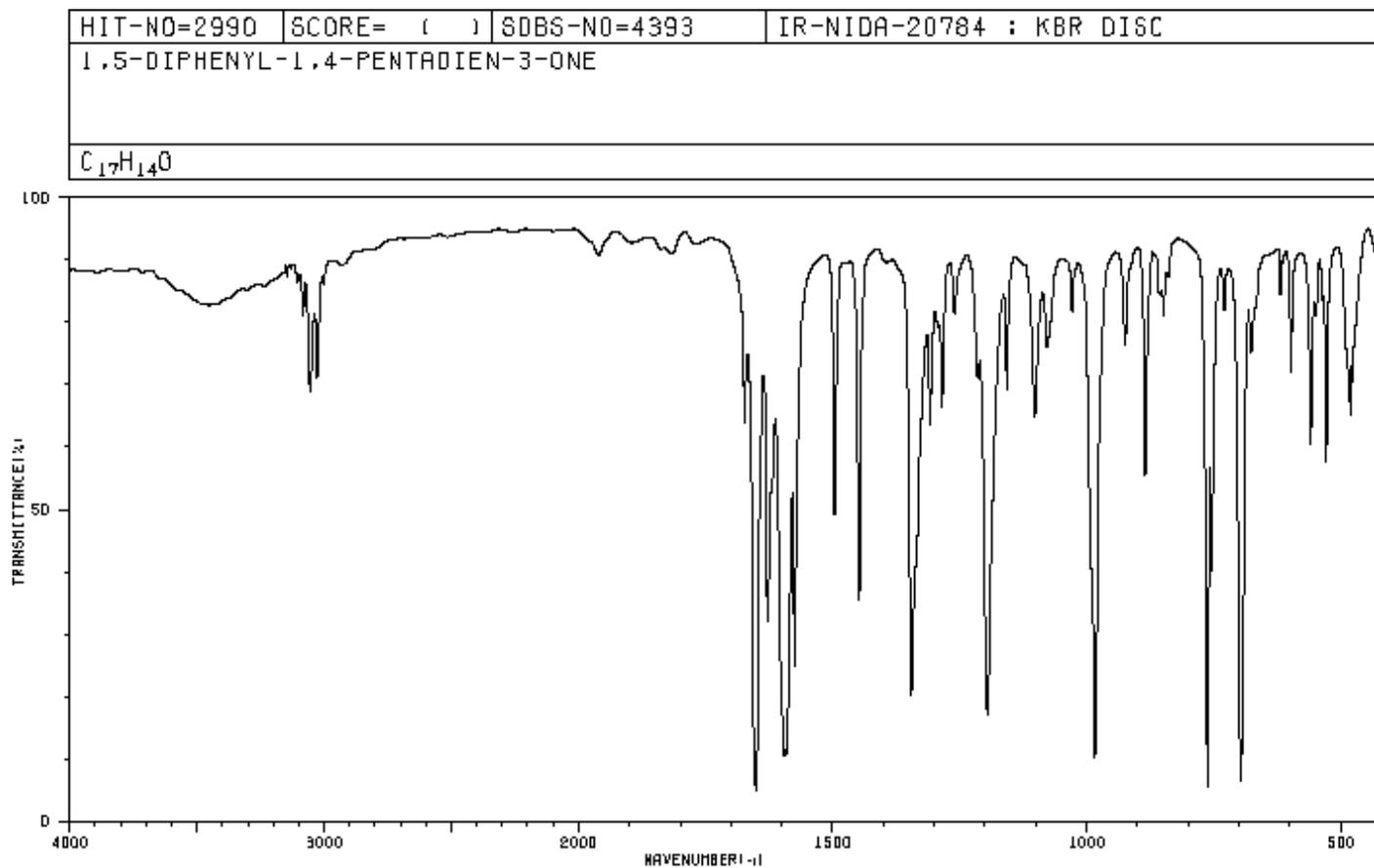
$$m = \dots\dots\dots\text{g}$$

12. Compléter le tableau ci-dessous en considérant que le produit brut obtenu est pur.

Produit	M (g/mol)	Densité	Quantités théoriques			Quantités pratiques			Excès %	Rdt %
			mL	g	mol	mL	g	mol		
propanone										
benzaldéhyde										
NaOH										
<b>D</b>										

Rdt = Rendement

13. Annoter le spectre IR suivant :



On donne :

Liaison	Fonction	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )
C - C	alcanes	600 - 1400
C = C	alcènes	1650
C $\equiv$ C	alcynes	2200
C - O	alcools, acides, esters	1000 - 1300
C = O	carbonyles, acides, esters	1700 - 1750
C - H	alcanes	2800 - 3000
= C - H	alcènes	3000 - 3100
$\equiv$ C - H	alcynes	3300
O - H	alcools	3300 - 3600

3083	79	1676	29	1216	68	924	72	677	72
3055	86	1497	47	1196	16	885	53	598	68
3026	86	1448	34	1158	86	849	79	560	58
1673	62	1346	19	1102	62	762	6	648	79
1651	4	1309	60	1078	72	754	38	529	55
1628	30	1285	64	1029	79	730	79	489	72
1596	10	1260	79	984	9	698	6	481	62