

Analyse de synthèses de la cyclohexanone

Préambule

Extrait du programme d'enseignement spécifique de physique-chimie de la série scientifique en classe terminale ([Bulletin officiel spécial n°8 du 13 octobre 2011](#))

Synthétiser des molécules, fabriquer de nouveaux matériaux

| Notions et contenus | Compétences exigibles |
|---|--|
| <p>Stratégie de la synthèse organique</p> <p>Protocole de synthèse organique :</p> <ul style="list-style-type: none"> • identification des réactifs, du solvant, du catalyseur, des produits ; • détermination des quantités des espèces mises en jeu, du réactif limitant ; • choix des paramètres expérimentaux : température, solvant, durée de la réaction, pH ; • choix du montage, de la technique de purification, de l'analyse du produit ; • calcul d'un rendement ; • aspects liés à la sécurité ; • coûts. | <p>Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, leurs quantités et les paramètres expérimentaux.</p> <p>Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées.</p> <p>Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles.</p> |

1. Le principe

Il s'agit de comparer deux protocoles de synthèse de la cyclohexanone. Les données relatives aux risques et à la sécurité de chaque espèce chimique employées dans les deux protocoles sont disponibles ainsi que leur coût respectif. Les spectres IR et RMN du proton du réactif principal, le cyclohexanol, et du produit principal, la cyclohexanone, sont disponibles. Une étude des montages utilisés dans les protocoles proposés est possible.

Mots clefs :

Stratégie ; Synthèse ; Sécurité ; Analyse ; Critique ; Spectres ; Coûts

Sources :

Les spectres RMN du proton et le protocole de synthèse de la cyclohexanone à partir d'eau de Javel sont tirés des sujets de pratique expérimentale de BTS Chimiste de 2007. Le protocole de synthèse de la cyclohexanone à partir du dichromate de sodium dihydraté est tiré du sujet de travaux pratiques de préparation de BTS Chimiste de 1988.

http://eduscol.education.fr/rnchimie/bts_c/annales/default.htm

Les spectres IR sont tirés du site suivant :

http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

Les montages en chimie organique ont été tirés du site suivant :

<http://sciences-physiques.ac-dijon.fr/documents/lycee/outils/verrierie/verrierie.php>

2. La situation

Le but de cette activité est d'étudier deux protocoles de synthèse de la cyclohexanone ci-dessous (document 1 et document 2). La détermination des quantités de matière des réactifs mises en jeu permet de trouver le réactif limitant et calculer le rendement. Les analyses des spectres RMN du proton et des spectres IR du cyclohexanol et de la cyclohexanone sont aussi possibles. L'étude des données relatives aux mentions de danger et aux conseils de prudence de chaque espèce chimique employée (ainsi que leur coût) permet d'avoir un jugement critique sur chacun des protocoles. Enfin, il est possible de travailler sur la reconnaissance des montages expérimentaux utilisés.

L'analyse critique des deux protocoles peut amener, dans un premier temps, à comparer chaque rendement. Il faut pour cela calculer les quantités de matière de chaque réactif et en déduire le réactif limitant. On trouve un rendement identique dans chaque cas.

Les deux protocoles font intervenir une hydrodistillation. La cyclohexanone et le cyclohexanol forment tous les deux un hétéroazéotrope avec l'eau (95°C pour l'hétéroazéotrope formé par le mélange cyclohexanol / eau et 98°C pour le mélange cyclohexanone / eau). Ils sont tous les deux solubles dans l'éther et leur température d'ébullition sont proches (la cyclohexanone est plus volatile que le cyclohexanol).

Les spectres mis à dispositions dans les **documents 8 à 11** permettent de mettre en évidence les différences entre le cyclohexanol et la cyclohexanone afin de caractériser parfaitement le produit obtenu.

Les élèves ont la possibilité de comparer les mentions de danger et les conseils de prudence de chaque espèce chimique utilisée. Ils peuvent ainsi s'apercevoir de la dangerosité du dichromate de sodium dihydraté. En mettant en œuvre leur esprit critique, ils seront amenés à conclure que la méthode utilisant l'eau de Javel est la plus appropriée pour un coût plus intéressant.

Le **document 12** permet de travailler sur la reconnaissance des montages utilisés dans les deux protocoles de synthèse de la cyclohexanone : montage à reflux **a**, hydrodistillation **b**, extraction liquide-liquide **c** ou distillation **d**.

Cette activité permet d'évaluer les compétences suivantes :

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| Compétences attendues : 1 – non maîtrisées 2 – insuffisamment maîtrisées 3 – maîtrisées 4 – bien maîtrisées | | | | |
| Compétences générales : | | | | |
| Rechercher, extraire et exploiter l'information | | | | |
| Raisonner, argumenter et faire preuve d'esprit critique | | | | |
| Compétences expérimentales : | | | | |
| Analyser les phénomènes, protocoles et résultats | | | | |

3. Documents

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.

Document 3 : Données sur les espèces chimiques utilisées

| Produit, prix indicatif | Données physico-chimiques | Sécurité |
|---|---|---|
| Cyclohexanol 37 € pour 1 L | M = 100,2 g.mol ⁻¹ T _f = 23 °C T _{eb} = 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 éthanoïque (Acide acétique) 42 € pour 1 L | M = 60,1 g.mol ⁻¹ T _f = 17 °C T _{eb} = 118 °C d = 1,0491 très soluble dans l'eau |  Danger H226 ; H314 P280 ; P305 + P351 + P338 ; P310 |
| Éther diéthylique (éthoxyéthane) 65 € pour 1 L | M = 74,1 g.mol ⁻¹ T _f = -116 °C T _{eb} = 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 _{eb} = 155 °C d = 0,9460 peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther |  Attention H226 ; H332 |

| Produit, prix indicatif | Données physico-chimiques | Sécurité |
|--|--------------------------------|--|
| Dichromate de sodium dihydraté 52 € pour 1 kg | $M = 298,0 \text{ g.mol}^{-1}$ |  <p>Danger H272 ; H301 ; H312 ; H314 ; H317 ; H330 ; H334 ; H340 ; H350 ; H360 ; H372 ; H410 P201 ; P220 ; P260 ; P273 ; P280 ; P284</p> |

Document 4 : Mentions de danger

| Code | Explications |
|------|---|
| H224 | Liquide et vapeurs extrêmement inflammables |
| H226 | Liquide et vapeurs inflammables |
| H272 | Peut aggraver un incendie ; comburant |
| H301 | Toxique en cas d'ingestion |
| H302 | Nocif en cas d'ingestion |
| H312 | Nocif par contact cutané |
| H314 | Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves |
| H315 | Provoque une irritation cutanée |
| H317 | Peut provoquer une allergie cutanée |
| H318 | Provoque des lésions oculaires graves |
| H330 | Mortel par inhalation |
| H332 | Nocif par inhalation |
| H334 | Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation |
| H335 | Peut irriter les voies respiratoires |
| H336 | Peut provoquer somnolence ou vertiges |
| H340 | Peut induire des anomalies génétiques |
| H350 | Peut provoquer le cancer |
| H360 | Peut nuire à la fertilité ou au fœtus |
| H372 | Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée |
| H400 | Très toxique pour les organismes aquatiques |
| H410 | Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme |

Document 5 : Conseils de prudence

| Code | Explications |
|--------------------------|--|
| P201 | Se procurer les instructions avant utilisation |
| P210 | Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. Ne pas fumer |
| P220 | Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles |
| P260 | Ne pas respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols |
| P261 | Éviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols |
| P273 | Éviter le rejet dans l'environnement |
| P280 | Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage |
| P284 | Porter un équipement de protection respiratoire |
| P310 | Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin |
| P305 + P351 + P338 | EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer |

Document 6 : Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

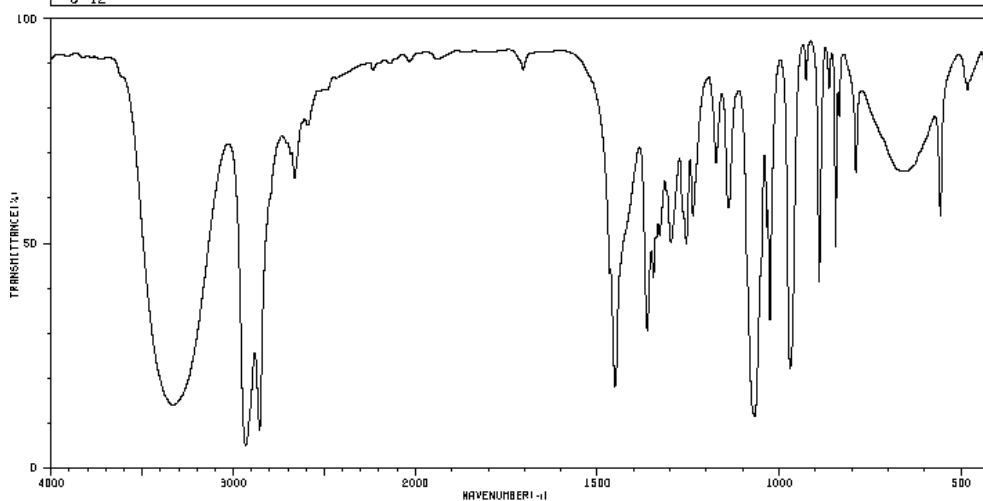
| Type de proton | δ en ppm |
|-----------------------|-----------------|
| -CH ₂ - | 0,8-1,6 |
| -CH-O- | 3,2-3,6 |
| -CH ₂ -C=O | 2,1-2,6 |
| R-OH | 0,5-5,5 |

Document 7 : Table des nombres d'onde

| Liaison | Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible |
|------------------------|-----------------------------------|--|
| O-H alcool libre | 3590-3650 | F (fine) |
| O-H alcool lié | 3200-3600 | F (large) |
| C-H | 2850-2970 | F |
| C=O aldéhyde et cétone | 1700-1740 | F |
| C-H | 1430-1470 | F |
| C-H (CH ₃) | 1370-1390 | F ; 2 bandes |
| O-H | 1260-1410 | F |
| C-OH (alcools) | 1010-1200 | |
| C-C | 1000-1250 | F |

Document 8 : Spectre IR du cyclohexanol

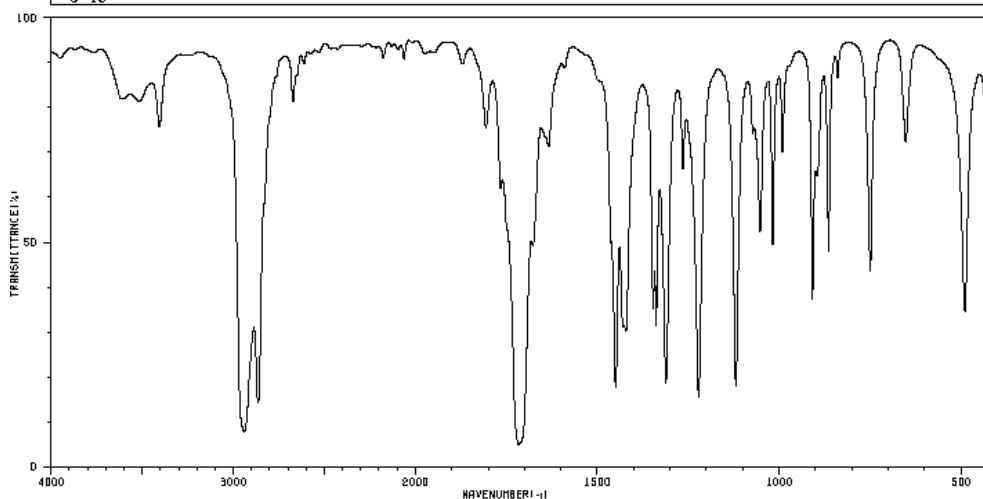
| | | | |
|----------------------------------|------------|-------------|-----------------------------|
| HIT-NO=1077 | SCORE= () | SDBS-NO=581 | IR-NIDA-09018 : LIQUID FILM |
| CYCLOHEXANOL | | | |
| C ₆ H ₁₂ O | | | |



| | | | | | | | | | |
|------|----|------|----|------|----|-----|----|-----|----|
| 3331 | 13 | 1704 | 86 | 1256 | 47 | 970 | 21 | 657 | 54 |
| 2932 | 4 | 1467 | 42 | 1238 | 53 | 926 | 84 | 557 | 53 |
| 2856 | 6 | 1452 | 17 | 1174 | 86 | 890 | 39 | 482 | 61 |
| 2686 | 68 | 1363 | 29 | 1140 | 66 | 863 | 81 | | |
| 2666 | 62 | 1346 | 41 | 1068 | 11 | 845 | 47 | | |
| 2566 | 74 | 1329 | 50 | 1034 | 52 | 835 | 74 | | |
| 2233 | 84 | 1298 | 48 | 1025 | 32 | 789 | 64 | | |

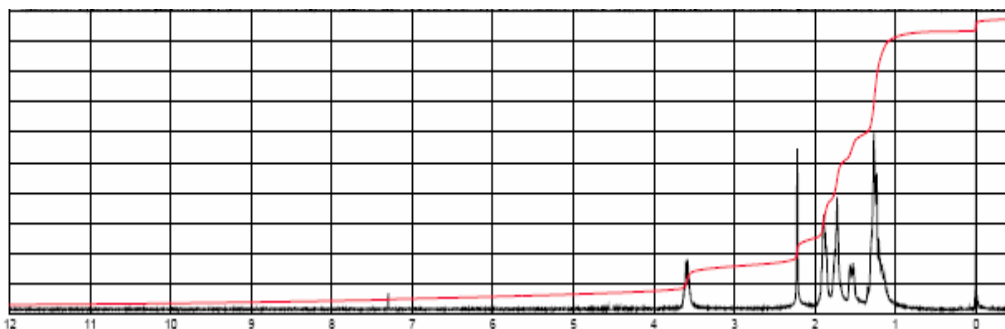
Document 9 : Spectre IR de la cyclohexanone

| | | | |
|----------------------------------|------------|-------------|-----------------------------|
| HIT-NO=1070 | SCORE= () | SDBS-NO=571 | IR-NIDA-05262 : LIQUID FILM |
| CYCLOHEXANONE | | | |
| C ₆ H ₁₀ O | | | |

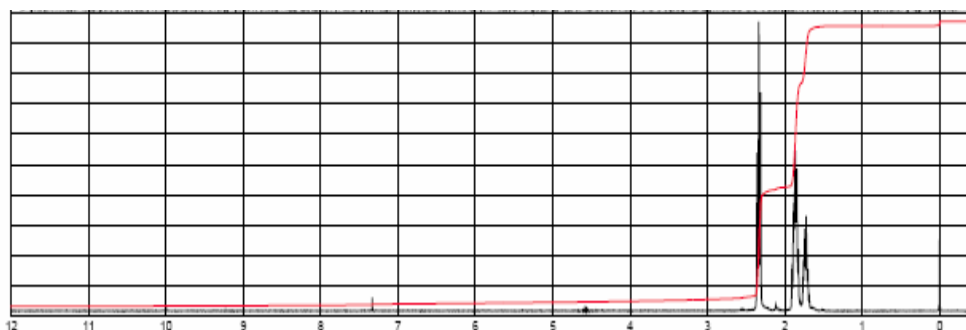


| | | | | | | | | | |
|------|----|------|----|------|----|------|----|-----|----|
| 3610 | 79 | 2611 | 86 | 1450 | 17 | 1222 | 16 | 896 | 52 |
| 3515 | 79 | 1870 | 86 | 1429 | 30 | 1119 | 17 | 864 | 46 |
| 3407 | 72 | 1808 | 72 | 1422 | 26 | 1073 | 72 | 839 | 64 |
| 2941 | 7 | 1766 | 60 | 1347 | 34 | 1052 | 50 | 750 | 42 |
| 2864 | 13 | 1716 | 4 | 1338 | 30 | 1018 | 47 | 652 | 70 |
| 2870 | 79 | 1677 | 47 | 1311 | 17 | 991 | 68 | 490 | 33 |
| 2654 | 84 | 1634 | 68 | 1265 | 64 | 909 | 36 | | |

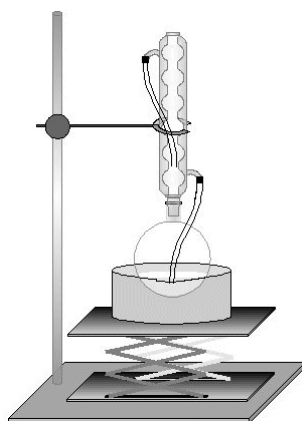
Document 10 : Spectre RMN du proton du cyclohexanol



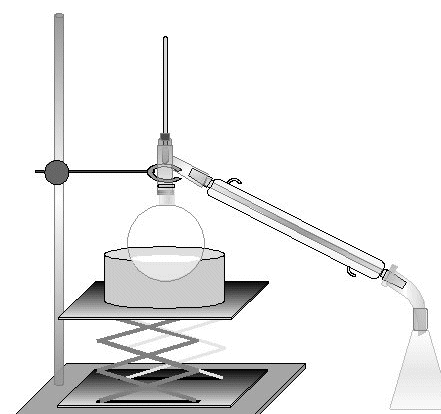
Document 11 : Spectre RMN du proton de la cyclohexanone



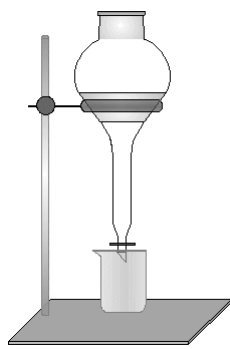
Document 12 : Différents montages utilisés en chimie organique



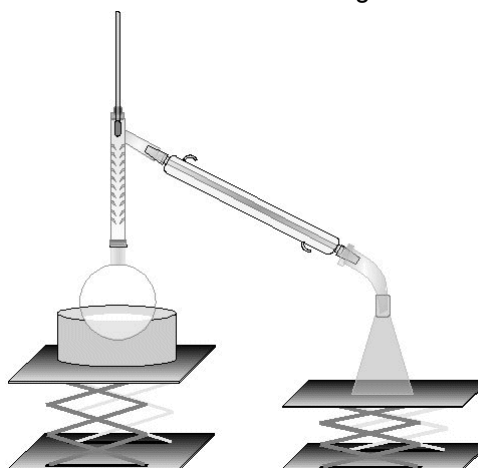
Montage a



Montage b



Montage c



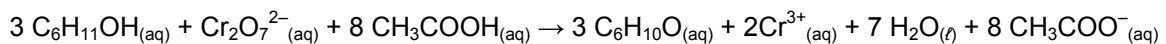
Montage d

4. Éléments de réponses

1. Analyse des rendements des deux réactions

Synthèse de la cyclohexanone à l'aide du dichromate de sodium dihydraté

L'équation qui modélise la réaction d'oxydoréduction est :



Quantité de matière des réactifs et produits

Il est possible de déterminer la quantité de matière de chaque réactif afin de trouver le réactif limitant. La quantité de matière d'acide éthanóique est approximative car le protocole utilisé préconise de rincer l'un des erlenmeyer avec un peu de cet acide.

- $n_{\text{cyclohexanol}} = \frac{m_{\text{cyclohexanol}}}{M_{\text{cyclohexanol}}} = \frac{15,0}{100,2} = 1,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$
- $n_{\text{dichromate}} = \frac{m_{\text{dichromate}}}{M_{\text{dichromate}}} = \frac{15,0}{298,0} = 5,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- $n_{\text{acide}} = \frac{\rho_{\text{acide}} \times V_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{1,0491 \times 35}{60,1} = 6,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$
- $n_{\text{cyclohexanone}}^{\text{obtenue}} = \frac{m_{\text{cyclohexanone}}^{\text{obtenue}}}{M_{\text{cyclohexanone}}} = \frac{8,8}{98,1} = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Rendement de la réaction

Dans des conditions stœchiométriques, on a : $\frac{n_{\text{cyclohexanol}}}{3} = n_{\text{dichromate}} = \frac{n_{\text{acide}}}{8}$

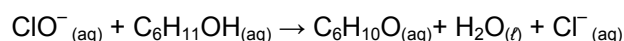
On s'aperçoit que le cyclohexanol joue le rôle de réactif limitant. L'acide éthanóique est introduit en excès et il joue aussi le rôle de solvant de réaction car il sert à dissoudre les deux réactifs.

La quantité maximale de cyclohexanone formée est de : $n_{\text{cyclohexanone}}^{\text{maximale}} = n_{\text{cyclohexanol}}^{\text{initiale}} = 1,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$

Le rendement est donc de : $\eta = 100 \times \frac{n_{\text{cyclohexanone}}^{\text{obtenue}}}{n_{\text{cyclohexanone}}^{\text{maximale}}} = 100 \times \frac{9,0 \cdot 10^{-2}}{1,50 \cdot 10^{-1}} = 60 \%$

Synthèse de la cyclohexanone à l'aide de l'eau de Javel

L'équation de la réaction est :



Quantité de matière des réactifs et produits

La quantité de matière de chaque réactif est :

- $n_{\text{cyclohexanol}} = \frac{m_{\text{cyclohexanol}}}{M_{\text{cyclohexanol}}} = \frac{10,0}{100,2} = 9,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

1 L de solution à 1° chlorométrique libère 1 L de dichlore gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Dans ces conditions le volume molaire du gaz est de $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Une eau de Javel (mélange stœchiométrique d'ions hypochlorite et d'ions chlorure) concentrée commerciale à 36° chlorométrique a donc une concentration de :

$$C_{\text{eau de Javel}} = \frac{36}{22,4} = 1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La quantité de matière d'ions $\text{ClO}^{-}_{(\text{aq})}$ est donc de :

- $n_{\text{ClO}^{-}} = C_{\text{eau de Javel}} \times V_{\text{eau de Javel}} = 1,6 \times 0,100 = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$
- $n_{\text{cyclohexanone}}^{\text{obtenue}} = \frac{m_{\text{cyclohexanone}}^{\text{obtenue}}}{M_{\text{cyclohexanone}}} = \frac{5,9}{98,1} = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Rendement de la réaction

Dans des conditions stœchiométriques on a : $n_{\text{cyclohexanol}} = n_{\text{ClO}^-}$

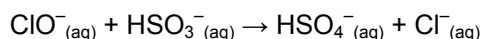
Le cyclohexanol est donc le réactif limitant. L'acide éthanoïque sert de solvant ainsi que l'eau issue de la solution d'eau de Javel.

La quantité maximale de cyclohexanone formée est de : $n_{\text{cyclohexanone}}^{\text{maximale}} = n_{\text{cyclohexanol}}^{\text{initiale}} = 9,98.10^{-2} \text{ mol}$

Le rendement est donc de : $\eta = 100 \times \frac{n_{\text{cyclohexanone}}^{\text{obtenue}}}{n_{\text{cyclohexanone}}^{\text{maximale}}} = 100 \times \frac{6,0.10^{-2}}{9,98.10^{-2}} = 60 \%$

Compléments :

L'ion hydrogénosulfite $\text{HSO}_3^-_{(\text{aq})}$ réagit avec l'excès d'ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$. L'équation associée à cette réaction est :



Le papier iodoamidonné contient de l'iodure de potassium qui peut être oxydé en diiode s'il reste des traces d'ions hypochlorite. Le diiode forme ensuite un complexe bleu - violet en présence de l'amidon présent sur le papier.

2. Étude des spectres IR et RMN du proton

Les spectres IR

On observe, sur le spectre IR du **document 8** relatif au cyclohexanol, une large bande caractéristique de l'alcool à 3331 cm^{-1} qui correspond à la bande du groupe hydroxyle (-OH) en présence de liaisons hydrogène. Le spectre IR du **document 9**, relatif à la cyclohexanone, comporte une bande intense caractéristique de la cétone à 1716 cm^{-1} correspondant au groupe caractéristique carbonyle, C=O.

Les spectres RMN du proton

On observe, sur le spectre RMN du proton du **document 10** relatif au cyclohexanol, un singulet à 3,6 ppm, associé à 1H sur la courbe d'intégration, correspondant au proton du groupe CH. Le singulet à 2,2 ppm, associé à 1H sur la courbe d'intégration, correspond au proton du groupe OH. Enfin, le massif compris entre 1,2 et 1,9 ppm, associé à 10 H sur la courbe d'intégration, correspond aux protons des groupes CH_2 .

Le spectre RMN du proton du **document 11**, relatif à la cyclohexanone, comporte un singulet apparent à 2,3 ppm associé à 4 H et qui correspond aux deux groupes CH_2 à proximité du groupe carbonyle C=O. Le massif compris entre 1,7 et 1,9 ppm, associé à 6 H, correspond aux autres groupes CH_2 .