

École : X/ESPCI

Durée de préparation : 0 Durée de passage : 3 h Examineurs : K. LAHLIL et N. MEZAILLES

**Sujet** : déshydratation du benzyl-1-cyclohexanol

## I. Manipulations :

Peser 1,2 g de benzyl-1-cyclohexanol et 10 g d'acide oxalique ( $HOOC - COOH$ ) avec 20 mL d'eau dans un ballon et quelques grains de carborandum.

Chauffer à reflux pendant 45 min.

Refroidir dans un bain de glace.

Filtrer sur Büchner.

Laver la phase aqueuse avec 2 fois 30 mL d'éther.

Laver la phase organique avec du bicarbonate de sodium. (attention : dégagement gazeux)

Sécher la phase organique avec du sulfate de sodium anhydre.

Évaporer avec le rotavapor

Faire une chromatographie sur couche mince du produit déshydraté et de l'alcool de départ avec comme éluant du cyclohexane et de l'acétate de je sais pas quoi (proportions 1/9) [ à préparer ].

Peser une goutte de produit dans une fiole jaugée de 25 mL (noter la masse au mg près) puis remplir avec de l'éthanol pour spectrophotométrie jusqu'au trait de jauge. Diluer 25 fois la solution obtenue. Appeler l'examineur pour savoir comment procéder pour la spectrophotométrie UV.

## II. Questions :

- Mécanisme de la réaction ? Type de réaction ? Peut-on prévoir plusieurs produits ? Lequel est le majoritaire ?
- Pouvait-on remplacer l'acide oxalique par l'acide chlorhydrique ?
- Quel est l'intérêt du lavage de la phase aqueuse ?
- Quel est l'intérêt du lavage de la phase organique ? Nature du dégagement gazeux ?
- Calcul du rendement
- Commentaire de la chromatographie
- Rappeler la relation entre la densité optique et la concentration molaire. Cette relation est-elle toujours vraie ?
- La solution analysée contient deux produits (A majoritaire et B minoritaire) Sachant que le maximum d'absorption du styrène est  $\lambda_{\max} = 205$  et celui de l'éthylbenzène est  $\lambda_{\max} = 245$ , déduire la structure du produit minoritaire. Sachant que  $\log_e = 4,04$  pour ce produit, déduire le pourcentage de A et de B. Déduire ensuite  $\varepsilon_{205 \text{ nm}}$  pour le produit A.
- On donne le diagramme RMN du produit déshydraté pur et du produit obtenu par la manip. Attribuer les pics et les massifs de protons. Que peut-on en déduire pour la pureté. Proposer une autre méthode de synthèse qui permette d'arriver au produit pur.

**Commentaires** :

Il me semble qu'il y avait d'autres questions mais c'est tout ce dont je me souviens. J'ai été surpris par le matériel : pas de clips (l'examineur me dit : « oh, ça a l'air de tenir comme ça »), pas de chauffe ballon (mais un bain d'huile), le Büchner est démonté, il faut le monter et le brancher au robinet de la paillasse (au Lycée, tout est déjà prêt). Les manipulations en elles-mêmes n'étaient pas compliquées mais je n'ai pas été très bon. La chromatographie ne présente AUCUNE tache (c'est gênant). Le produit final (après évaporation) s'est recristallisé au bout de quelques minutes. (commentaire de l'examineur : je n'ai jamais vu ce produit cristalliser jusqu'à présent). J'ai oublié d'arrêter le robinet d'eau lorsque j'ai défait la colonne de refroidissement. Conséquence : j'ai inondé la paillasse et l'énoncé du TP. (l'examineur reprend son sujet du bout du doigt et me demande, la voix tremblante : « mais qu'est-ce que c'est ça ? »).

En revanche, je n'ai pas trouvé que le TP était long, contrairement à ce qui a été dit. Je n'ai pas hésité à laver plusieurs fois le solide (et à utiliser l'éther pour aider le solide à glisser depuis ballon dans le Büchner). Conséquence : j'avais tellement d'éther que ça ne rentrait plus dans l'ampoule à décanter. Du coup, j'ai dû en demander une plus grande. Ensuite, lorsque j'agitais puis ouvrais pour faire partir le gaz qui s'échappait, le bouchon est parti. L'ampoule a commencé à pisser sur la paillasse (qui n'en avait déjà pas besoin). Du coup, il m'a donné une troisième ampoule à décanter.