

La notation prend en compte la qualité de la copie, la lisibilité, la propreté et le soin. Il vous est demandé de respecter les numérotations des questions. Ne pas écrire au crayon à papier.

I. Réaction de Cannizzaro - Séparation de l'acide benzoïque et de l'alcool benzylique

A la fin de la réaction de Cannizzaro (traitement du benzaldéhyde PhCHO par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 50%), on obtient un mélange contenant du benzoate de potassium Ph-COOK, de l'alcool benzylique Ph-CH₂OH et une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium. Il peut rester dans ce mélange du benzaldéhyde non transformé.

I.1. Ecrire l'équation équilibrée de la réaction de Cannizzaro.

I.2. Indiquer un mécanisme possible pour cette réaction. Quel est le rôle de l'hydroxyde de potassium?

I.3. Indiquer un protocole pour préparer la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 50%.

Afin de récupérer l'acide benzoïque et l'alcool benzylique bruts vous disposez des solvants et réactifs suivants : eau distillée, eau salée, sulfate de magnésium MgSO₄, oxyde de diéthyle EtOEt, acide chlorhydrique concentré, glace. Vous disposez de tout le matériel pour effectuer une extraction liquide-liquide (ampoule à décanter, erlenmeyers, bechers, ...), une filtration sur entonnoir de Büchner et une évaporation à l'évaporateur rotatif.

I.4. Rédiger un mode opératoire succinct vous permettant de récupérer séparément l'acide benzoïque et l'alcool benzylique bruts. Vous détaillerez les différentes étapes de votre protocole et vous indiquerez à l'aide de schémas dans quelles phases se trouvent les différents composés à chaque stade de votre protocole.

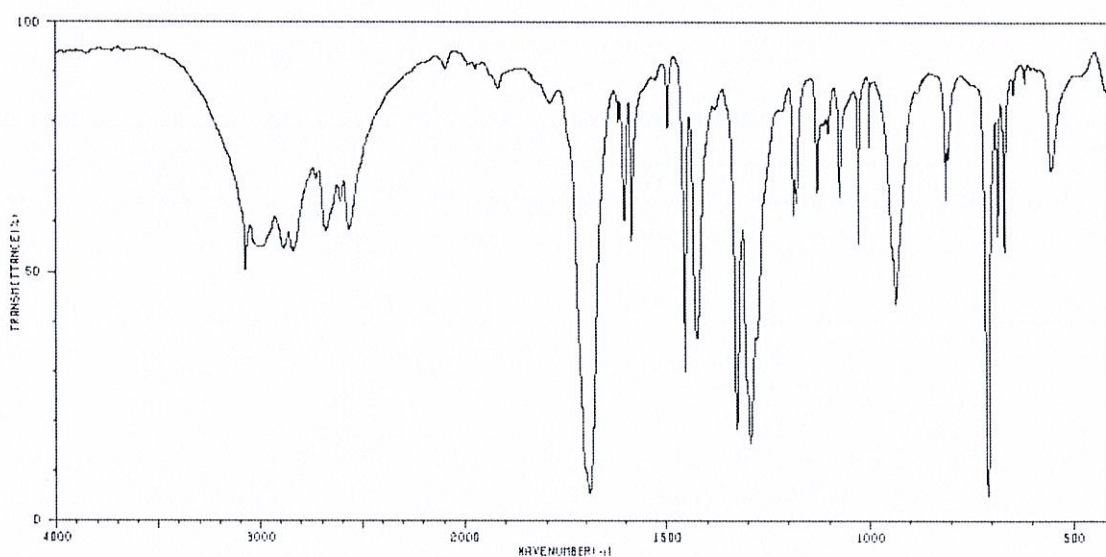
I.5. Afin d'identifier l'acide benzoïque et l'alcool benzylique, leurs spectres IR ont été enregistrés.

I.5.1. En salle de TP, quel mode d'enregistrement du spectre IR avez-vous utilisé : ATR ou transmission ? Pourquoi ?

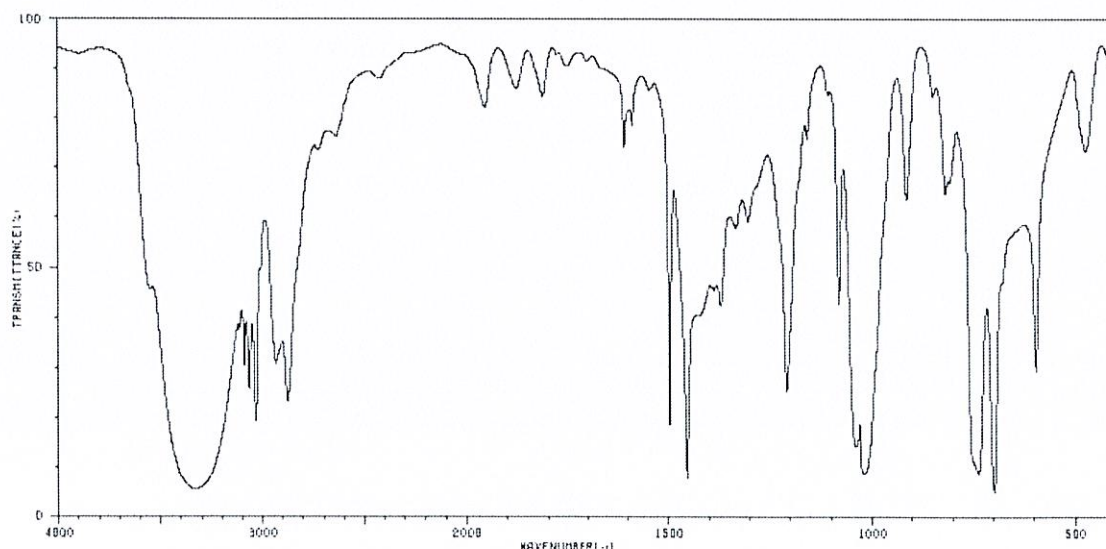
I.5.2. En cas d'enregistrement du spectre IR en mode ATR, une correction est-elle conseillée ? Pourquoi ?

I.5.3. Attribuer, en justifiant succinctement par la donnée des bandes caractéristiques, chaque spectre IR aux deux molécules.

Spectre IR A : acide benzoïque ou alcool benzylique ?



Spectre IR B : acide benzoïque ou alcool benzylique ?



II. Un mode opératoire simplifié de la synthèse du triphénylméthanol est donné ci-dessous

Une première étape de la synthèse consiste à verser au goutte à goutte une solution de 1-bromobenzène dans le diéther anhydre sur du magnésium recouvert de diéther anhydre. Sur le réactif obtenu, on ajoute au goutte à goutte, une solution de benzophénone dans le diéther anhydre puis on porte à reflux 30 minutes. Le mélange réactionnel est refroidi, puis on hydrolyse par de la glace pilée, puis de l'eau, puis une solution aqueuse de NH_4Cl . On transfère le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter, on sépare les phases, on extrait à l'éther puis on lave à l'eau et à l'eau saturée en NaCl . On sèche sur sulfate de magnésium et on évapore le solvant à l'évaporateur rotatif.

II.1. Sans détailler le mécanisme réactionnel, écrire la suite des réactions chimiques

II.2. Pourquoi la solution de 1-bromobenzène est-elle versée au goutte à goutte ?

II.3. On utilise un solvant anhydre pour cette synthèse. Quelle réaction pourrait se produire si le milieu contenait de l'eau ?

II.4. A quoi sert la solution aqueuse de NH_4Cl ? Ecrire l'équation de réaction correspondante.

II.5. A l'aide de schémas, détailler les opérations réalisées à l'ampoule à décanter. On indiquera clairement dans quelles phases se trouvent les composés.

II.6. Quel est le principe de l'évaporateur rotatif ?

II.7. Le triphénylméthanol est un solide dont le point de fusion est $T_f = 161^\circ\text{C}$. Quel appareil utilise-t-on et comment procède-t-on pour mesurer cette température ?

II.8. On souhaite identifier simplement et rapidement le triphénylméthanol synthétisé. Citer une méthode utilisable dans la salle de TP et expliquer le critère qui vous permettra d'identifier le composé préparé.

Fréquences d'absorption dans l'infra-rouge de quelques groupes fonctionnels

Groupe	Fonction	ν (cm^{-1})	intensité
C-H	Alcanes	2965-2850 (val)	F
	- CH_3	1450 (cis)1380 (cis)	m
	- CH_2 -	1465	m
	Alcène	3095-3010 (val)	m
		700-1000 (tors)	F
	Alcyne	~ 3000	F
C-C	Alcanes	700-1200	f
C=C	Alcène	1680-1620	var.
C \equiv C	Alcyne	2260-2100	var.
C=O	Cétone	1725-1705	F
	Aldehyde	1740-1720	F
	Acide carboxylique	1725-1700	F
	Ester	1750-1730	F
	Amide	1700-1630	F
	Anhydride	1850-1800	F
C-O	Alcool, ester, éther, Acide carboxylique	1300-1000	F
O-H	Acool monomère	3650-3590	var. et f
	Alcool associé	3400-3200	F et large
	Acide carboxylique associé	3300-2500	très large
N-H	Amine, amide	~ 3500 (val)	m
C \equiv N	Nitrile	~ 2250	m

f: faible ; m: moyenne ; F: forte ; var.: variable

val : vibration d'élongation valence ; cis : déformation cisaillement ; tors : déformation torsion