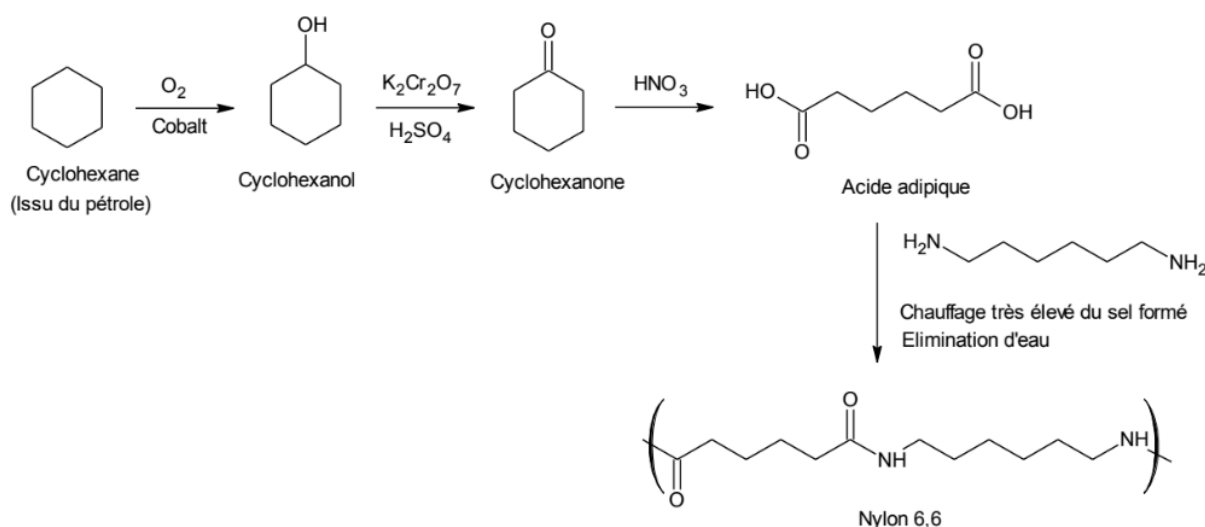


TP 13 : Oxydation « verte » du cyclohexanol en cyclohexanone

Capacités expérimentales travaillées :

- Suivre un protocole expérimental permettant de réaliser une transformation simple en chimie organique
- Analyser et justifier des choix expérimentaux dans une synthèse organique

Des milliers de tonnes de cyclohexanone sont produites industriellement chaque année, notamment pour servir de précurseurs au nylon par le biais de l'acide adipique. La cyclohexanone est obtenue par oxydation successive du cyclohexane.



Ce TP a pour but d'étudier une voie plus verte permettant d'obtenir la cyclohexanone. En effet, l'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone utilise le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, qui est un réactif polluant et très toxique.

Une solution peut être de réaliser cette oxydation en utilisant l'eau de Javel. Le principe actif de l'eau de Javel est les ions hypochlorites ClO^- qui sont peu polluants et qui peuvent être utilisés pour oxyder les alcools à température ambiante avec un bon rendement.

Objectifs : Réaliser l'oxydation du cyclohexanol par l'eau de Javel selon le protocole proposé.
Identifier le produit formé en utilisant plusieurs méthodes.

Document 1 : Informations sur l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution équimolaire d'hypochlorite de sodium $NaClO$ et de chlorure de sodium $NaCl$, obtenue en faisant réagir du dichlore et de la soude selon l'équation :












L'eau de Javel commerciale utilisée ici a un pourcentage en chlore actif (noté % c.a.) de 9,6 %. Cela signifie que 9,6 g de Cl_2 ont été ajoutés à 100 g de solution de soude pour réaliser cette eau de Javel. Sa densité est de 1,158.



L'eau de javel provoque des brûlures, décolore les vêtements et dégage un gaz toxique, le dichlore, au contact d'un acide.

Document 2 : Données sur les produits chimiques utilisés

Produits chimiques	M (g/mol)	Tfus (°C)	Teb (°C)	Densité	Solubilité	Pictogramme de sécurité
<i>Cyclohexanol</i>	100,13	25	160	0,95	Soluble dans l'eau et dans l'éther	
<i>Cyclohexanone</i>	98,1	-45	156	0,95	Soluble dans l'éther. Insoluble dans l'eau.	
<i>Acide éthanóïque</i>	60	16	118		Soluble dans l'eau et dans l'éther.	  Ne pas respirer les vapeurs !
<i>Éther</i>	74		34,5	0,7	Insoluble dans l'eau	
<i>Cyclohexane</i>						 
<i>Eau de Javel</i>						
<i>Solution de NaHSO₃ (hydrogénosulfite de sodium)</i>	104,1					

Couples rédox mis en jeu : HClO/Cl_2 ; I_2/I^- ; $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-$

Masse molaire : O : 16 g/mol ; Cl : 35,5 g/mol

Préparation théorique (à faire avant le TP en vous aidant des documents fournis) :

On souhaite faire réagir dans ce TP **10 mmol de cyclohexanol** avec **12 mmol d'hypochlorite ClO^-** .

1. Écrire l'équation bilan équilibrée de la réaction d'oxydation du cyclohexanol.
2. Calculer la concentration molaire de l'ion hypochlorite ClO^- dans l'eau de Javel commerciale.
3. Dans ce TP, la solution d'ions hypochlorite a été préparée en diluant par 2 une eau de Javel concentrée à 9,6% c.a. Calculer le volume de cette solution à utiliser pour fournir 12 mmol d'hypochlorite.
4. En utilisant les données du *doc 2*, calculer le volume de cyclohexanol à introduire, correspondant à 10 mmol de cyclohexanol.
5. Quel est le réactif en excès ?

Travail pratique :

① Transformation chimique

- Dans un ballon de 100 mL muni d'une agitation magnétique, introduire le cyclohexanol (volume calculé à la question 5.) et 7 mL d'acide éthanoïque pur. Placer un réfrigérant au-dessus du ballon.
- Placer le ballon dans un mélange eau-glace afin que la température ne dépasse pas 15°C.
- Remplir l'ampoule de coulée isobare avec de l'eau de Javel à **9,6% c.a. qui a été diluée 2 fois**. Le volume ajouté est celui de la question 4.
- Verser goutte à goutte le contenu de l'ampoule de coulée en contrôlant la température qui ne doit pas dépasser 25°C. L'addition doit durer environ 5 à 10 minutes.
- Agiter encore le milieu réactionnel environ 10 min en laissant revenir à température ambiante ($T \approx 25^\circ\text{C}$). La solution doit rester jaunâtre, ce qui prouve l'excès d'eau de Javel.
- Vérifier avec une bandelette de papier iodo-amidoné que l'eau de javel est en excès (le papier iodo-amidoné est un papier chargé d'ions iodures I^- et d'amidon, se colorant en bleu foncé au contact d'un oxydant).

② Traitement du brut réactionnel

- Ajouter peu à peu une solution d'hydrogénosulfite de sodium NaHSO_3 à 2 mol.L⁻¹. Vérifier que le test au papier iodo-amidoné est négatif. Si l'hydrogénosulfite de sodium est introduit en excès un précipité peut apparaître car il peut former un précipité au contact d'une cétone. Le dissoudre dans ce cas avec de l'acide sulfurique dilué.
- Verser le contenu du ballon dans 20 mL de solution saturée de chlorure de sodium. Si un précipité apparaît, rajouter de l'eau.
- Extraire **deux fois avec 10 mL d'éther**. Réunir les phases éthérées.
- Laver la phase organique avec une solution **d'hydroxyde de sodium à 1 mol.L⁻¹**. Le pH de la solution aqueuse doit être neutre ou très légèrement basique.
- Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Filtrer sur papier filtre.
- Évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif.
- Peser le produit obtenu.

③ Identification du composé d'intérêt

1. Test caractéristique : DNPH

- A 10 mL de solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine, ajouter environ 0,5 ml de produit.

2. Indice de réfraction

- Mesurer l'indice de réfraction du produit obtenu ($n_{20}^D = 1,4641$ pour la cyclohexanone).

3. Chromatographie sur couche mince

- Réaliser une CCM : Faire un dépôt de cyclohexanol, de la cyclohexanone synthétisée et de cyclohexanone commerciale (réaliser préalablement une dilution dans le cyclohexane pour chaque dépôt). L'éluant utilisé sera un mélange cyclohexane (90 %) /éther (10 %). On pourra révéler à l'aide de la lampe UV.

4. Spectre IR

- Prendre le spectre IR du cyclohexanol (réactif) et du produit obtenu

□ A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme présentant la démarche suivie pour la synthèse de la cyclohexanone à partir de cyclohexanol. Pour cela, aidez-vous de la liste ci-dessous de points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu.

Points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu pour une synthèse organique

Présentation de la réaction étudiée

- Équation de réaction
- Quantités de matière de réactifs introduites
- Réactif limitant

Transformation chimique

- Schéma du montage + explication du rôle des différents éléments utilisés
- Explication du test au papier iodo-amidoné

Traitement du brut réactionnel

- Rôle de l'ajout de l'hydrogénosulfite de sodium
- Principe de l'extraction à l'éther : schéma de l'ampoule de coulée, composition de la phase organique et de la phase aqueuse
- Rôle du lavage à la soude
- Rôle du séchage au sulfate de magnésium anhydre
- Intérêt de l'évaporateur rotatif
- Masse de cyclohexanone recueillie, rendement

Identification du produit

- Principe du test à la 2,4-DNPH et conclusion
- Mesure de l'indice de réfraction
- CCM réalisée (en fonction du temps) : schéma de la CCM, rapports frontaux, conclusion
- Interprétation du spectre IR (en fonction du temps)