

## SYNTHESE DU PENTAN-3-OL

On se propose de synthétiser le pentan-3-ol par réaction du bromure d'éthylmagnésium avec le propanal.

### I – MODE OPERATOIRE

#### 1 – Préparation de l'organomagnésien

Préparer un bain d'eau glacée à utiliser si la réaction s'emballe. Introduire 4,3 g de magnésium en tournures dans un tricol de 250 mL, équipé d'une agitation, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée surmontés d'un tube de garde contenant un agent desséchant. Recouvrir d'éther diéthylique anhydre. Ajouter environ 5 mL d'une solution de 19,0 g de bromoéthane dans 50 mL d'éther diéthylique anhydre. Lorsque la réaction est amorcée, verser goutte à goutte, en une demi-heure environ, le reste de la solution. Ajuster le débit pour que le reflux soit régulier. Une fois que l'addition est terminée, chauffer à doux reflux pendant vingt minutes, puis refroidir dans un bain de glace.

#### 2 – Réaction avec le propanal

Verser goutte à goutte et sous vive agitation, en quinze minutes environ, une solution de 10,0 g de propanal sec dans 20 mL d'éther diéthylique anhydre. Pendant toute l'addition, garder le réacteur dans un bain de glace. Chauffer à doux reflux pendant vingt minutes.

#### 3 – Hydrolyse

Enlever les tubes de garde. Refroidir le réacteur, puis ajouter lentement, goutte à goutte au début, 40 mL d'eau. Agiter vigoureusement et refroidir dans un bain de glace pendant l'addition. Ajouter une solution à 20 % d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète des sels de magnésium. Transvaser dans une ampoule à décanter.

**Appel n°1** : proposer un protocole pour isoler avec le meilleur rendement possible le pentan-3-ol obtenu. Appeler l'examineur pour lui présenter la proposition de protocole expérimental ou en cas de difficulté.

#### 4 – Purification

Éliminer l'éther diéthylique à l'aide d'un évaporateur rotatif. Rectifier le pentan-3-ol à la pression ambiante (**courbe de rectification à effectuer, appelée aussi courbe d'analyse thermique, cf question 1-1**).

#### 5 – Contrôles de pureté

Transvaser le pentan-3-ol dans un flacon taré et le peser. Déterminer l'indice de réfraction. Réaliser un spectre infrarouge. Effectuer une analyse par chromatographie en phase gazeuse (méthode de la normalisation interne).

## II – DONNEES TECHNIQUES (sous 1,013 bar) ET SECURITE

**Tournures de magnésium** :  $M = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  
Métal combustible ; en cas d'incendie, ne pas utiliser  
d'eau pour éteindre.



DANGER

[H250-H260](#)
[P222-P223-P231 + P232-P370 + P378-P422](#)

**Ether diéthylique** :  $M = 74,1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $T_{\text{Eb}} = 34,6$   
°C ;  $d = 0,708$  ; Extrêmement inflammable ; peut  
former des peroxydes explosifs.



DANGER

[H224-H302-H336](#)
[P210-P261](#)

**Bromoéthane** :  $M = 109,0 \text{ g.mol}^{-1}$   $T_{\text{Eb}} = 38,4$   
°C ;  $d = 1,460$  ; Nocif par inhalation, par contact  
avec la peau et par ingestion.



DANGER

[H225-H302 + H332-H351-H420](#)
[P210-P261-P304 + P340 + P312-P370 + P378-P403 + P235-P502](#)

**Propanal** :  $M = 58,1 \text{ g.mol}^{-1}$   $T_{\text{Eb}} = 49$  °C ;  $d =$   
0,807 ; Très inflammable ; irritant pour les yeux, les  
voies respiratoires et la peau



DANGER

[H225-H302 + H332-H315-H318-H335](#)
[P210-P261-P280-P305 + P351 + P338](#)

**Pentan-3-ol** :  $M = 88,2 \text{ g.mol}^{-1}$   $T_{\text{Eb}} = 115,6$  °C ;  $d =$   
0,817 ; Inflammable ; nocif par inhalation.



ATTENTION

[H226-H315-H332-H335](#)
[P261](#)

**Risques associés aux réactions** : Exothermicité élevée de la préparation du bromure  
d'éthylmagnésium, de l'addition du propanal et de l'hydrolyse.

## II – COMPTE RENDU

### 1 – Résultats

Remplir la feuille de résultats.

1-1 Tracer la courbe de rectification : température en tête de colonne en fonction du temps. Commenter.

1-2 Interpréter le spectre IR du pentan-3-ol obtenu ; comparer au spectre de référence. On indiquera les principales bandes observées et leur attribution sous forme d'un tableau.

*Si le spectre IR du produit fabriqué n'a pas pu être obtenu, commenter le spectre de référence.*

1-3 Commenter le chromatogramme du pentan-3-ol obtenu. *Si le chromatogramme du produit fabriqué n'a pas pu être obtenu, analyser le chromatogramme fourni, à votre demande, par le centre d'examen.*

### 2 – Préparation de l'organomagnésien

2-1 Donner l'équation de la réaction mise en jeu.

2-2 Calculer les quantités de matière mises en œuvre.

2-3 Préciser les rôles de l'éther diéthylique.

2-4 Expliquer pourquoi cette synthèse se fait en milieu anhydre. Écrire l'équation de la réaction indésirable de se produire si le milieu n'est pas anhydre.

2-5 Indiquer deux techniques possibles pour amorcer la réaction de formation de l'organomagnésien, si celle-ci ne démarre pas.

### 3 – Réaction avec le propanal

3-1 Donner l'équation de la réaction mise en jeu puis le mécanisme mis en jeu.

3-2 Calculer les quantités de matière mises en œuvre.

3-3 Quel produit (donner les équations de réaction mises en jeu) aurait été obtenu si on avait substitué le propanal par :

3-3.a du propanoate d'éthyle,

3-3.b de l'acide propanoïque,

3-3.c de l'éthanol à 96%.

### 4 – Hydrolyse

4-1 Donner l'équation de la réaction mise en jeu.

4-2 Préciser les rôles de l'acide chlorhydrique.

### 5 – Réaction de synthèse globale

5-1 Indiquer quelle est l'espèce limitante lors de cette synthèse. Justifier.

5-2 Calculer la masse théorique de pentan-3-ol attendu.

5-3 Calculer la pureté CPG.

5-4 Exprimer et calculer le rendement de la préparation.

### 6 – Analyse

6-1 Interpréter les spectres RMN du proton du pentan-3-ol et du propanal, sous forme de tableaux.

6-2 Proposer l'allure du spectre RMN <sup>13</sup>C du pentan-3-ol.

6-3 En CPG, préciser le type de colonne à utiliser pour analyser le pentan-3-ol. Justifier. Prévoir alors l'ordre de sortie de l'éther diéthylique, du propanal et du pentan-3-ol.

6-4 Indiquer les fragments correspondant aux trois pics les plus intenses du spectre de masse du pentan-3-ol. Identifier le cas échéant le pic de base et le pic parent.

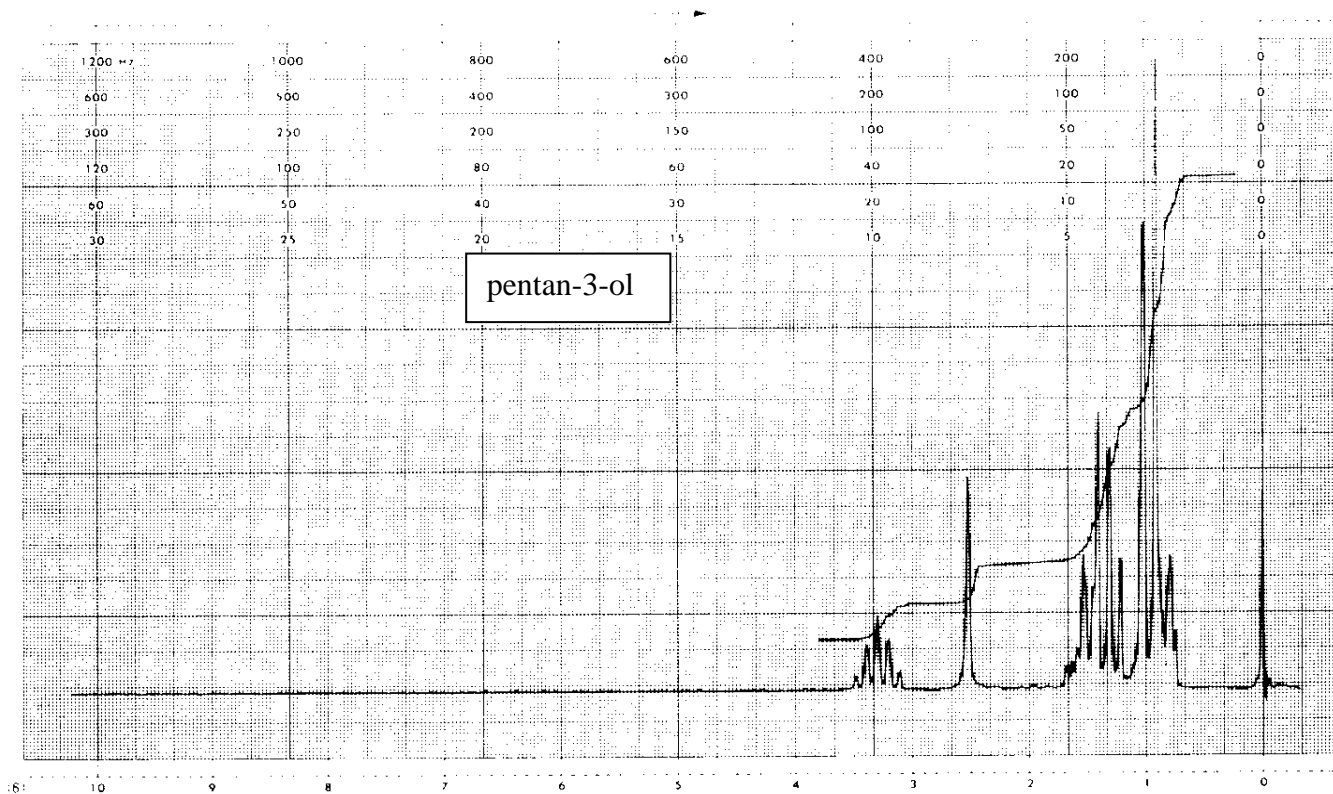
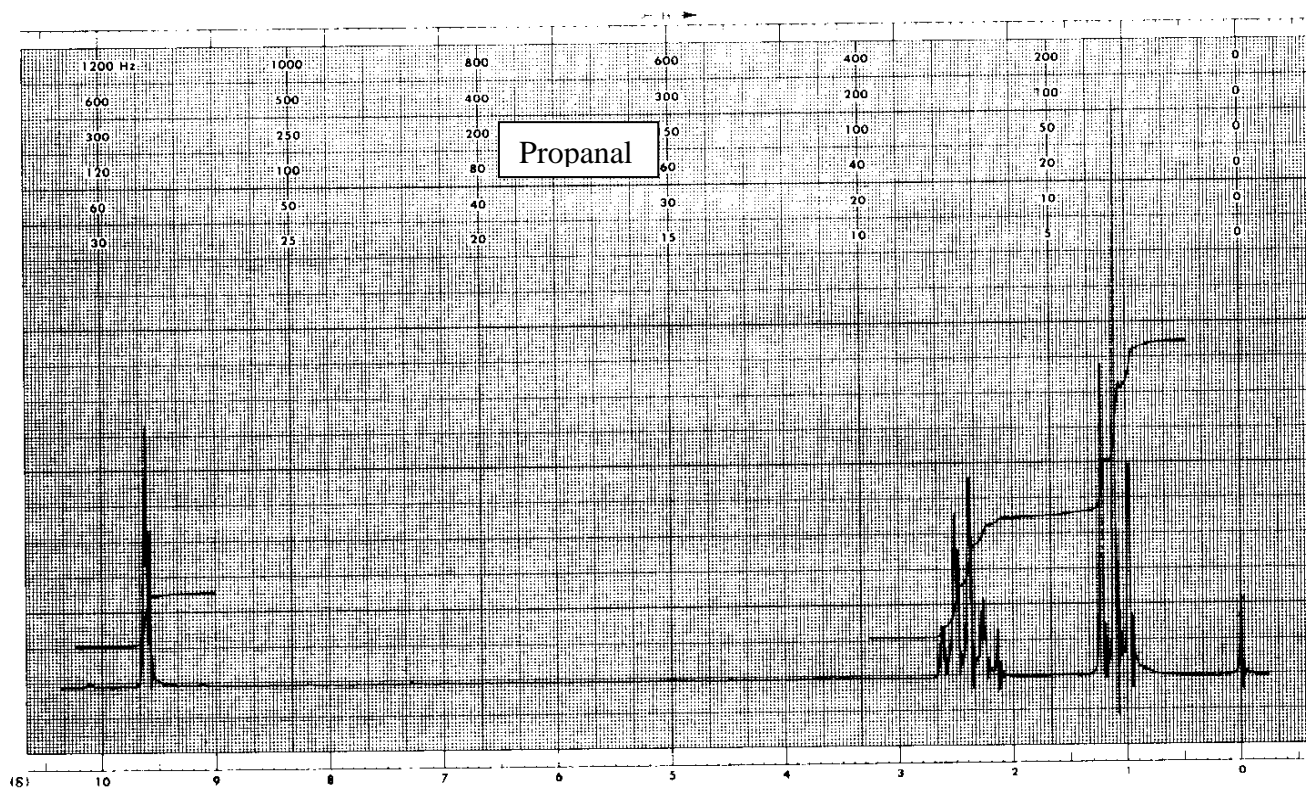
### 7 - Données pour le calcul CPG, Méthode de la normalisation interne

Calcul des **coefficients de réponse relatifs** : 
$$K_{Y/P} = \frac{\%m_Y^{\text{Réf}}}{\%m_P^{\text{Réf}}} \times \frac{\%A_P^{\text{Réf}}}{\%A_Y^{\text{Réf}}}$$

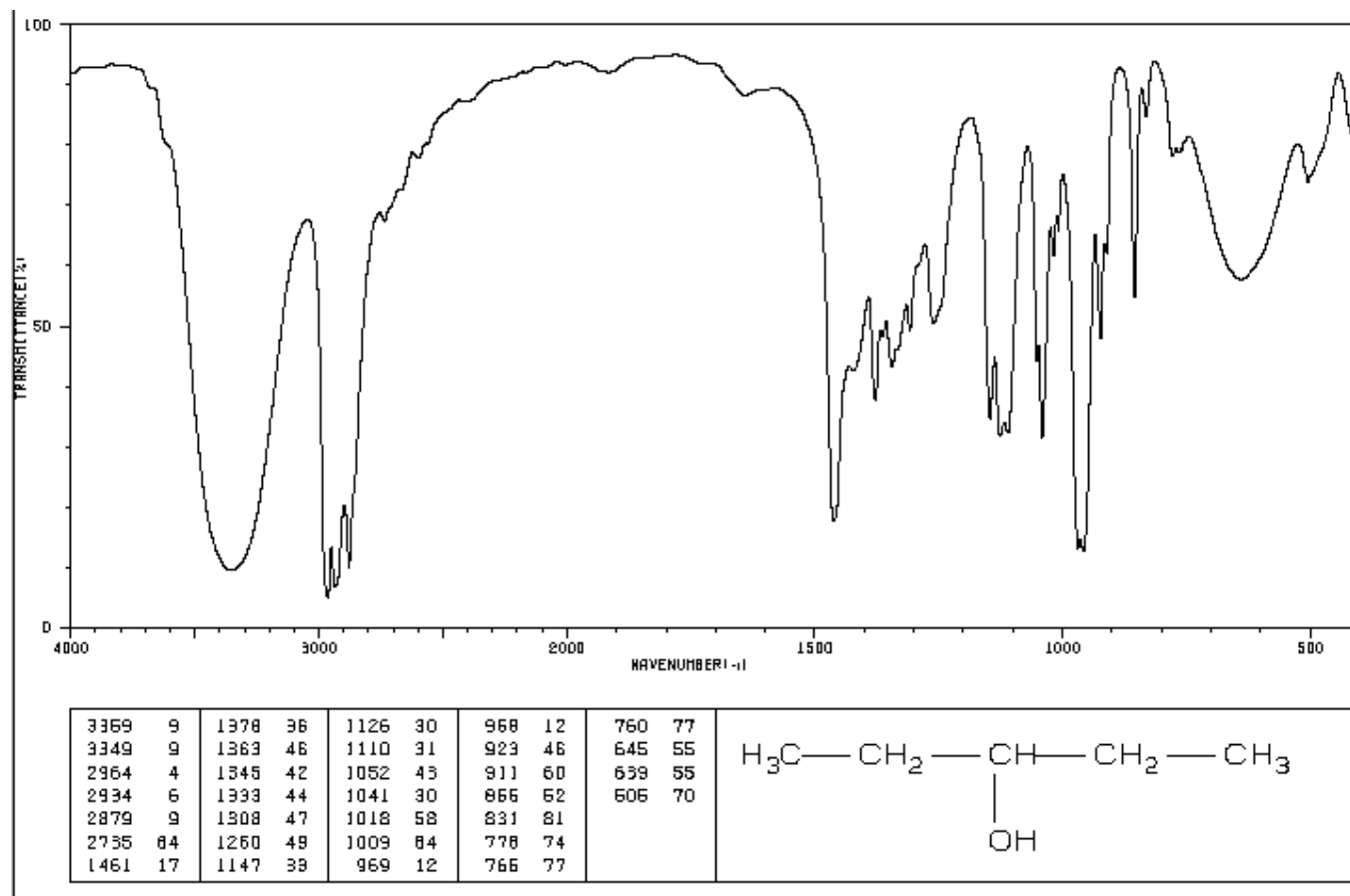
On calculera ces coefficients par rapport au pentan-3-ol de coefficient  $K = 1$ .

Exemple de calcul des pourcentages massiques : 
$$\%m_Y = \frac{K_{Y/P} \times \%A_Y}{\sum_{X_i} K_{X_i/P} \times \%A_{X_i}}$$

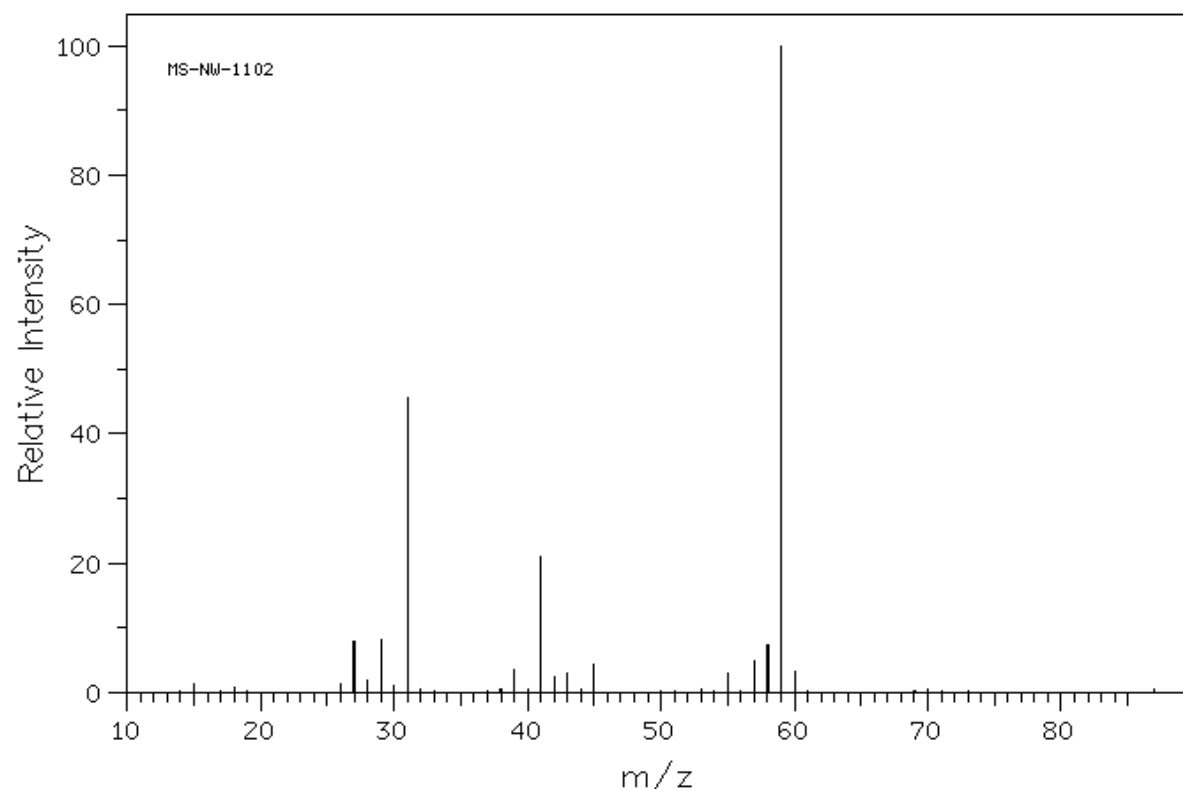
## SPECTRES RMN DU PROTON DU PROPANAL ET DU PENTAN-3-OL



## SPECTRE IR DU PENTAN-3-OL



## SPECTRE DE MASSE DU PENTAN-3-OL



**NOM :****FEUILLE DE RESULTATS****Pentan-3-ol**

- Aspect :
  
- Masse :
  
- Rendement global (tenir compte de l'analyse CPG) :
  
- Indice de réfraction :
  
- ANALYSE CPG

CPG	Chromatogramme de référence			$K_Y/\text{pentan-3-ol}$	Chromatogramme du mélange		
	$t_r / \text{min}$	% <sup>réf</sup> $A_i$	% <sup>réf</sup> $m_i$		$t_r / \text{min}$	% $A_i$	% $m_i$
Propanal							
Ether					–	–	–
Pentan-3-ol							

- Joindre le spectre IR réalisé.

**SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.****Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.**

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande imine	Valence	3300-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C <sub>di</sub> -H	Valence	≈ 3300	m ou f
C <sub>tri</sub> -H	Valence	3030-3100	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C <sub>tet</sub> -H	Valence	2850-2970	F
C <sub>tri</sub> -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2260	f
C≡N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850 1740-1790	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740	F
		abaissement de 20 à 30 cm <sup>-1</sup> si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO <sub>2</sub> ) conjugué	Valence	1500-1550 1290-1360	F ; 2 bandes
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C <sub>tet</sub> -H	Déformation	1430-1470	F
C <sub>tet</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Valence	1250-1310	F
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tet</sub> (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C <sub>tet</sub> -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C <sub>tri</sub> -O-C <sub>tri</sub> (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C <sub>tri</sub> -H de -HC=CH- (E)	Déformation	960-970	F
(Z)	Déformation	670-730	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>tri</sub> -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C <sub>tet</sub> -Cl	Valence	600-800	F
C <sub>tet</sub> -Br	Valence	500-750	F
C <sub>tet</sub> -I	Valence	≈ 500	F

F:fort ; m:moyen ; f: faible

