

## Synthèse du cyclohexène

*De nombreuses aides et indications seront apportées en cours de séance et vous seront très utiles (réalisation du TP, réponses aux questions, etc.)*

### Présentation

C'est très simple : il s'agit tout simplement de déshydrater du cyclohexanol par chauffage en présence d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) concentré qui joue le rôle de catalyseur. Il y a donc une réaction d'élimination d'eau sur la molécule de cyclohexanol en présence d'ions  $H^+$  (catalyseur)

### Le catalyseur

C'est une espèce chimique qui accélère la réaction, sans intervenir dans son bilan de matière (*il n'est donc pas présent dans l'équation de la réaction, on peut éventuellement l'indiquer sur la flèche de la réaction*).

D'un point de vue mécanistique, le catalyseur va être fixé par la molécule et fragiliser une partie de celle-ci, ce qui va déclencher la transformation. La dernière étape du mécanisme doit être la restitution du catalyseur.

### Données physico-chimiques

- **Cyclohexanol** : liquide à température ambiante (fond aux alentours de  $23\text{ °C}$ ) ;  $T_{eb} = 160\text{ °C}$ , indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,4650$  ; densité  $d = 0,951$ . Incolore. Très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, le dichlorométhane et l'éther diéthylique. Inflammable à partir de  $70\text{ °C}$ .  $M = 100\text{ G.mol}^{-1}$ .
- **Cyclohexène** :  $T_{fu} = -104\text{ °C}$ ,  $T_{eb} = 82\text{ °C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4460$  ;  $d = 0,811$ . Incolore. Très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, le dichlorométhane et l'éther diéthylique. Liquide inflammable.  $M = 82\text{ g.mol}^{-1}$ .
- **Eau** : Liquide incolore à  $T$  ambiante.  $d = 1,00$ ,  $T_{fu} = 0\text{ °C}$ ,  $T_{eb} = 100\text{ °C}$ .  $n_D^{20} = 1,3330$ .
- *Les données concernant l'acide phosphorique ne seront pas prises en compte pour résoudre les différents problèmes pratiques liés à la récupération et à la purification du cyclohexène synthétisé.*

### Remarque : formation d'azéotropes

Si l'on procède à la distillation d'un mélange des trois liquides intervenant dans notre synthèse (l'eau, le cyclohexanol, le cyclohexène), il peut y avoir ébullition avec production de mélanges de vapeurs à des températures différentes des températures d'ébullition des espèces pures. Les températures en tête de colonne doivent donc être surveillées de très près, en particulier si l'on souhaite isoler le cyclohexène par distillation. Ces mélanges de vapeurs sont appelés des azéotropes.

- **Azéotrope cyclohexanol-eau** : 20% de cyclohexanol, 80% d'eau,  $T_{eb} = 97,8\text{ °C}$ .
- **Azéotrope cyclohexène-eau** : 91% de cyclohexène, 9% d'eau,  $T_{eb} = 70,8\text{ °C}$ .
- **Azéotrope cyclohexanol-cyclohexène** : inexistant.
- **Azéotrope ternaire cyclohexanol-cyclohexène-eau** : inexistant.

### Mode opératoire (synthèse, séparation, purification, analyse)

- 1) dans un ballon de 100 mL, introduire 40 g de cyclohexanol et quelques billes de verre. (ou une olive aimantée si vous disposez d'un chauffe-ballon agitant)
- 2) Sous la hotte et par l'intermédiaire d'une burette graduée, couler lentement, en agitant, 7 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. (ou 10 cm<sup>3</sup> d'acide phosphorique concentré)
- 3) Fixer le ballon sur une potence et adapter dessus un **montage de distillation fractionnée**.
- 4) Chauffer doucement de façon à :
  - i. Porter le mélange à ébullition douce ;
  - ii. Laisser monter les vapeurs au milieu de la colonne à distiller ;
  - iii. Rester sur ce régime de chauffe pendant 20 minutes.
- 5) Augmenter l'intensité du chauffage et procéder à la séparation du cyclohexène et du cyclohexanol éventuellement encore présent par distillation fractionnée.
- 6) Arrêter de chauffer lorsque la température en tête indique que tout le cyclohexène a été distillé. Ce distillat contient des traces d'impuretés : de l'eau, obligatoirement, mais aussi des traces d'acide, entraîné dans le flux de vapeur (et peut-être même du cyclohexanol s'il en restait...).
- 7) Introduire le distillat dans une ampoule à décanter et le laver avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (basique, pour neutraliser les traces d'acide) puis avec de l'eau déminéralisée (pour entraîner toutes les traces minérales).

*(voir instructions pendant la séance)*
- 8) De l'eau est éventuellement encore présente en très faible quantité, on l'élimine par séchage sur sulfate de magnésium anhydre. *(voir instructions pendant la séance)*
- 9) On récupère ainsi le produit final. Mesurer le volume récupéré.
- 10) Analyses du produit
  - a. Utiliser une première fraction pour analyser le produit par mesure de son indice de réfraction.
  - b. Utiliser une deuxième fraction pour réaliser le spectre IR de votre produit. Ce spectre sera comparé à celui du cyclohexanol de départ, également réalisé au cours de la séance.

*(voir instructions pendant la séance)*

### Compte-rendu

- a) Ecrire l'équation de la réaction de déshydratation du cyclohexanol en cyclohexène.
- b) Réaliser un schéma soigné et annoté du montage de synthèse/distillation.
- c) Dans le mode opératoire, indiquer quelles étapes correspondent aux phases de synthèse, de séparation, de purification et d'analyse.
- d) Expliquer comment se réalise la séparation du cyclohexène et du cyclohexanol. Sur la base de quel critère décide-t-on de cesser la distillation du liquide contenu dans le bouilleur ?  
*(détailler votre décision)*
- e) Calculer le rendement de la synthèse ( $r = \frac{n_{\text{cyclohexène obtenu}}}{n_{\text{cyclohexène maximum théorique}}}$ )
- f) Commenter la pureté du produit.
- g) Proposer des améliorations au procédé.
- h) Présenter le mécanisme de la réaction.

*Attention, le cyclohexène a l'odeur du « gaz »... mais c'est juste l'odeur...*