

P3F2

Les synthèses organiques

EXERCICES

EX1/

On se propose d'extraire le benzaldéhyde (arome d'amande amère) contenu dans du sirop d'orgeat (solution aqueuse). On dispose des données ci-après.

	eau	alcool	éther
densité	1,00	0,80	0,71
solubilité du benzaldéhyde	soluble	très soluble	très soluble
miscibilité à l'eau	-	miscible	non miscible
Température d'ébullition	100°C	78°C	35°C

- Quel est le solvant à utiliser pour réaliser l'extraction? Justifier le choix.
- Faire un dessin de l'opération en indiquant où se situent les phases aqueuse et organique dans l'ampoule à décanter.

EX2/

La menthone est le principe actif d'huiles essentielles extraites de diverses variétés de menthe. Une pré-

	eau	éthanol	toluène	dichlorométhane
Densité	1	0,8	0,87	1,33
Solubilité de la menthone	faible	importante	importante	importante
Miscibilité avec l'eau		miscible	non miscible	non miscible

paration préliminaire fournit la solution aqueuse renfermant la menthone. On souhaite extraire la menthone de cette solution aqueuse en utilisant un solvant, de l'éthanol, du toluène ou du dichlorométhane.

Analyse comparative des profils de toxicité du toluène et du dichlorométhane effectuée par une IA :

Plusieurs fiches de données de sécurité pour le toluène indiquent qu'il s'agit d'un liquide inflammable qui peut être fatal en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires. Il provoque également une irritation cutanée, peut entraîner une somnolence ou des vertiges et est suspecté de nuire au fœtus par inhalation. Une exposition prolongée ou répétée peut endommager certains organes.

Les informations sur la toxicité du dichlorométhane sont globalement cohérentes, mais présentent quelques variations selon les sources. Il semble que le dichlorométhane puisse être nocif en cas d'ingestion, d'inhalation ou d'absorption cutanée. Il provoque une irritation de la peau et des yeux, et peut irriter les voies respiratoires, entraînant somnolence et vertiges.

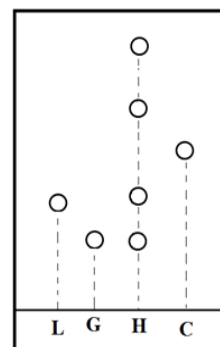
Concernant la toxicité chronique et les effets à long terme, le dichlorométhane est suspecté de provoquer le cancer et pourrait endommager des organes comme le foie, le sang et le système nerveux central en cas d'exposition prolongée ou répétée. Certaines sources mentionnent également des dommages potentiels au foie et aux reins.

L'analyse comparative des profils de toxicité du toluène et du dichlorométhane révèle que les deux solvants présentent des risques significatifs pour la santé. Bien que le toluène pose un risque aigu notable, en particulier en ce qui concerne l'aspiration en cas d'ingestion et les effets sur le système nerveux central lors de l'inhalation, le dichlorométhane se distingue par son potentiel cancérigène pour l'homme. De plus, les réglementations environnementales récentes et plus strictes imposées au dichlorométhane, avec des limites d'exposition beaucoup plus basses que celles du toluène, soulignent une préoccupation accrue concernant sa toxicité globale. Sur la base des preuves actuelles, le dichlorométhane semble présenter un risque de toxicité global plus élevé, principalement en raison de sa cancérogénicité probable et des mesures réglementaires plus strictes en vigueur. Il est important de reconnaître les limites de cette comparaison dues à la disponibilité des données et aux variations dans les méthodologies d'étude à travers les différentes sources.

- Utiliser les informations précédentes afin d'indiquer quel solvant extracteur le chimiste doit choisir ; justifier la réponse
- Dans l'ampoule à décanter, où se situe la phase contenant la menthone ? Expliquer comment on doit procéder pour obtenir la phase contenant la menthone.

EX3/

On désire vérifier si une huile essentielle (H) contient du linalol (L), du géraniol (G) ou du citral (C). On réalise la chromatographie sur couche mince dont le résultat est présenté ci-contre



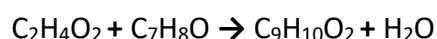
- 1) Indiquer brièvement comment on a procédé obtenir ce chromatogramme.
- 2) Quels constituants de l'huile essentielle analysée le chromatogramme permet-il d'identifier ?
- 3) Quel constituant n'est pas présent dans H ?

EX4/

L'huile essentielle de jasmin contient, entre autres espèces, l'**éthanoate de benzyle**.

On réalise la synthèse de cet ester en chauffant à reflux, **12,0 mL d'alcool benzylique** et **15,0 mL d'acide éthanoïque** en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur.

L'équation de la transformation peut s'écrire :

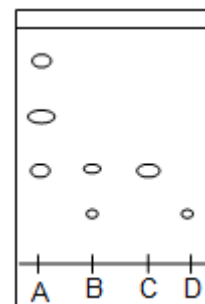


acide éthanoïque + Alcool benzylique → éthanoate de benzyle + eau

On chauffe pendant 20 minutes, puis après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans un bécher contenant une solution saturée de chlorure de sodium ($d = 1,25$). On agite. Puis le contenu du bécher est versé dans une ampoule à décanter.

On observe après agitation puis décantation, deux phases non miscibles, l'une aqueuse, l'autre organique. On recueille la phase contenant l'ester.

On réalise ensuite une chromatographie sur couche mince. On effectue quatre dépôts : une goutte d'huile essentielle de jasmin diluée en A, une de la phase contenant l'ester en B, une d'éthanoate de benzyle commercial en C, et une d'alcool benzylique en D. On obtient après révélation sous U.V., le chromatogramme ci-contre.



	Alcool benzylique	Acide éthanoïque	Ethanoate de benzyle
	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$
	108,0 g.mol ⁻¹	60,0 g.mol ⁻¹	150 g.mol ⁻¹
Densité	1,04	1,05	1,06
Solubilité dans l'eau	faible	grande	faible
Solubilité dans l'eau salée	très faible	grande	très faible

- 1) Faire un schéma annoté du dispositif de chauffage.
- 2) Pourquoi doit-on chauffer le mélange ? Quel est l'intérêt du chauffage à reflux ?

- 3) Pourquoi verse-t-on le contenu du ballon dans un bécher contenant de l'eau salée ? Comment appelle-t-on cette méthode ?
- 4) Dans l'ampoule à décanter, dans quelle phase se trouve l'ester ? Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter.

- 5) L'ester synthétisé est l'éthanoate de benzyle. Justifier cette affirmation. L'ester synthétisé est-il pur ? Justifier.
- 6) Déterminer le réactif limitant de la réaction ; la réaction est-elle terminée au bout de 20 minutes ? justifier la réponse.
- 7) Déterminer la masse puis le volume d'éthanoate de benzyle $C_9H_{10}O_2$ que l'on peut théoriquement obtenir à partir de cette synthèse

EX5/

Le baume du Pérou est extrait d'un arbuste d'Amérique centrale, le myroxylon, après inci-

sion de l'écorce de son tronc. Utilisé pour traiter les gerçures et engelures, il a des propriétés protectrices et hydratantes. Il contient, entre autres, de l'acide benzoïque, de l'alcool benzylique et du benzoate de benzyle.

Espèce chimique	Acide benzoïque	Alcool benzylique	Benzoate de benzyle
Formule	$C_7H_6O_2$	C_7H_8O	$C_{14}H_{12}O_2$
Solubilité dans l'eau	Peu soluble à froid	Partiellement soluble	insoluble
densité	solide blanc	1,04	1,12
Masses molaires	106 g.mol^{-1}	108 g.mol^{-1}	212 g.mol^{-1}

1) Le benzoate de benzyle peut être synthétisé à partir de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque. Écrire l'équation de cette réaction, sachant qu'il se forme aussi de l'eau.

2) On réalise la synthèse en utilisant un chauffage à reflux.

On fait réagir 24,0 g d'acide benzoïque avec 15,0 mL d'alcool benzylique. On obtient 19 mL de benzoate de benzyle.

2.1. Quel est le réactif en excès ?

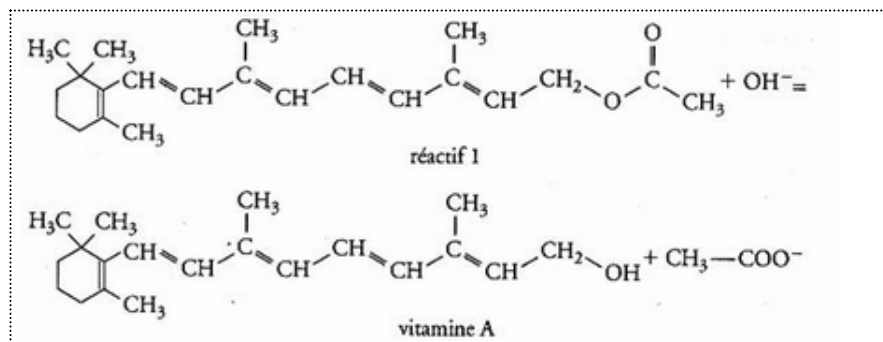
2.2. Déterminer la masse puis le volume de benzoate de benzyle que l'on peut théoriquement obtenir à partir de cette synthèse

2.3. Sachant que l'on obtient réellement 19 mL d'ester, déterminer le rendement de la réaction

EX6/

La vitamine A (appelée rétinol) est un facteur nutritionnel important pour la vision. Une carence en vitamine A provoque l'héméralopie (diminution considérable de la vision lorsque l'éclairage est faible).

Une des étapes de la synthèse de la vitamine A mise au point par une société chimique allemande est la réaction suivante :



Données :

Masse molaire du réactif 1 :

$$M_1 = 328 \text{ g.mol}^{-1}$$

Masse molaire de la vitamine A :

$$M_A = 286 \text{ g.mol}^{-1}$$

Solubilité de la vitamine A dans l'eau salée : très faible.

Solubilité de l'acétate de sodium dans l'eau salée : élevée.

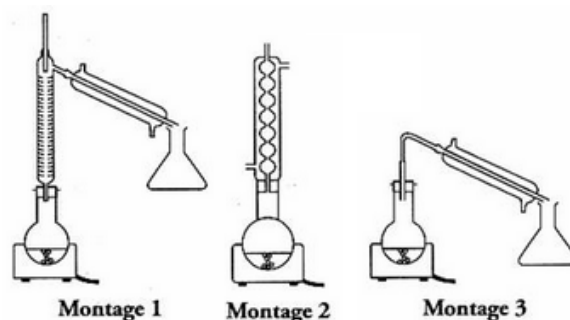
On place dans un ballon $m_1 = 5,4 \text{ g}$ du réactif 1. On ajoute $V_B = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire égale à $C_B = 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et quelques grains de pierre ponce. On chauffe à reflux pendant deux heures.

On laisse refroidir puis on verse le mélange réactionnel dans un bécher. On ajoute 50 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-). Un précipité apparaît. On filtre sur Buchner. Après purification et séchage, on obtient $m_A = 4,2 \text{ g}$ de vitamine A.

1) Quelle est la fonction oxygénée présente dans le réactif 1 ? Même question pour la vitamine A.

2) Quel est le rôle du chauffage ? Pourquoi chauffe-t-on « à reflux » ?

3) Parmi les montages ci-après, choisir celui qui convient. Justifier votre choix. Sans refaire le schéma, donner les noms des différentes parties du montage et préciser le sens de circulation de l'eau.



4) À quoi sert la pierre ponce ?

5)

5.1. Le mélange initial a-t-il été préparé dans les proportions stœchiométriques ?

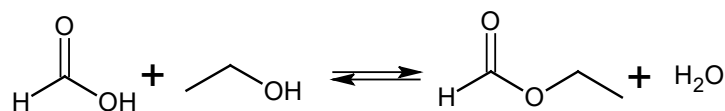
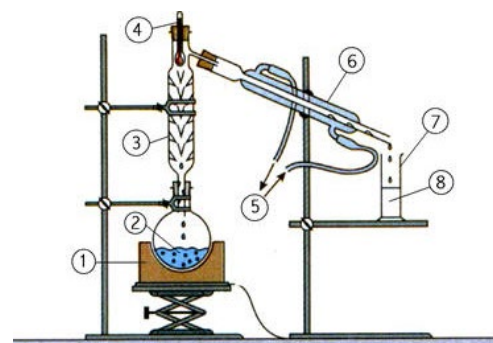
5.2. Calculer le rendement de la synthèse au bout des deux heures de chauffage.

EX7/

On réalise la synthèse d'un ester à l'odeur de rhum, en faisant réagir, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique (corrosif), l'acide méthanoïque ($m_A = 9,2 \text{ g}$) et d'éthanol ($m_B = 11,5 \text{ g}$). Le montage expérimental est un montage à distillation fractionnée.

Une fois la distillation terminée, on introduit dans le distillat.

Une spatule de sulfate de magnésium anhydre et on agite vigoureusement. Après filtration, on obtient une masse finale $m_E = 9,62 \text{ g}$ d'ester E.



Espèces chimiques	Risques	M (g.mol^{-1})	$\theta_{\text{éb}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
Acide méthanoïque	Corrosif	46,0	100,7
Éthanol	Nocifs et inflammables	46,0	78,5
Ester		74,0	54,3
Eau		18,0	100,0

1) Quel est le nom de l'ester formé

2) Quelles sont les précautions expérimentales à prendre lors de la réalisation de cette synthèse ?

3) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

4) Que contient le distillat ? Justifier.

5) Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

6) Calculer le rendement de la réaction.