

TP n°3. Chimie organique

I. Oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque

réf hachette physique chimie 1^{ère} S (2011)

Cette manipulation peut s'intégrer dans une leçon synthèse organique : « caractérisations par spectroscopies » ou « séparations, purifications, contrôle de pureté. »

L'acide benzoïque est utilisé dans l'industrie alimentaire comme agent anti-microorganismes notamment dans les boissons gazeuses sous les codes E210 pour la forme acide, E211, E212, E213 pour les sels.

La synthèse de l'acide benzoïque au laboratoire est réalisée par oxydation de l'alcool benzylique par les ions MnO_4^- . La réaction se faisant en milieu basique, on obtient l'ion benzoate, soluble dans l'eau; l'acide benzoïque, très peu soluble dans l'eau à froid, précipite par acidification de la solution.

Données

	Alcool benzylique	Acide benzoïque
densité	1,04	0,836
T°chgt état	T°éb = 205°C	T°fus = 122°C
M en g.mol ⁻¹	108	122
données de sécurité	nocif par inhalation et ingestion	

Expérience:

- Préparer 120 mL de solution de permanganate de potassium à 0,25 mol.L⁻¹ (M=158 g.mol⁻¹) ; comme on est proche de la saturation, tiédir sur plaque chauffante pour aider à la dissolution.
- Introduire dans un ballon rodé : 2 mL d'alcool benzylique
20 mL de solution de soude 2 mol.L⁻¹
de la pierre ponce
- Réaliser le montage : chauffe-ballon avec le ballon surmonté d'une ampoule à addition et d'un réfrigérant.
- Porter à ébullition douce et additionner peu à peu la solution tiède de permanganate de potassium, tout en maintenant le chauffage. Le dioxyde de manganèse marron précipite. Une fois l'addition terminée, chauffer encore 10 minutes.
- Verser **quelques gouttes** (et non quelques mL comme Hachette) d'éthanol par l'ampoule à addition pour réduire les ions MnO_4^- en excès puis refroidir le ballon.
- **Sous la hotte**, verser le contenu du ballon dans un grand bécher et acidifier lentement, en agitant, par 30 mL d'acide chlorhydrique à 4 mol/L. Vérifier le pH.
- Il faut à ce stade éliminer MnO_2 . Certains livres proposent de filtrer MnO_2 avant acidification pour l'éliminer, mais il est difficile à filtrer et l'élimination par voie chimique est préférable (Bordas). Pour cela, ajouter, **toujours sous la hotte**, 50 mL d'une solution à 20% de sulfite de sodium. Le précipité marron disparaît, on voit le précipité blanc d'acide benzoïque (si toutefois la couleur marron persistait, ajouter un peu d'acide chlorhydrique concentré). Refroidir dans la glace et filtrer sur Büchner, toujours sous la hotte. Rincer à l'eau glacée, sécher et peser le solide obtenu, prendre son point de fusion.

Questions

- Ecrire l'équation de la réaction.
- Pourquoi opère-t-on en milieu basique ?
- Pourquoi doit-on détruire l'excès de MnO_4^- ?
- Pourquoi se placer impérativement sous la hotte pour les opérations ultérieures ?
- Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'ajout de sulfite de sodium.
 $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,17 \text{ V}$
- Calculer le rendement de la réaction.
- Analyse IR alcool benzylique et acide benzoïque
- Comment est préparé l'acide benzoïque industriellement ?

II. Extraction d'une huile essentielle et analyse chromatographique

ref : Chimie organique expérimentale. Belin ou Chime TS spécialité 2001 Belin.

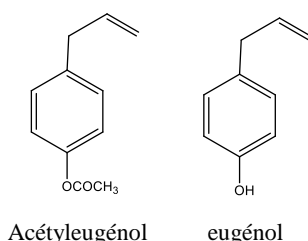
Objectifs : Savoir expliquer le but des différentes étapes d'un protocole comme *la distillation, l'extraction par solvant, la chromatographie sur couche mince*.

Les huiles essentielles sont constituées d'un mélange de composés organiques peu solubles dans l'eau qui confèrent aux végétaux leur odeur. Elles sont employées comme ingrédient en parfumerie ou comme agent de saveur dans l'alimentation.

L'huile est isolée :

- soit par hydrodistillation (entraînement à la vapeur simplifié) suivie d'une extraction et d'un séchage ;
- soit par solvant organique.

Les clous de girofle sont des épices (provenant d'un arbre, le giroflier, originaire d'Indonésie) dont l'odeur est due essentiellement à deux molécules, l'eugénol et l'acétyleugénol dont les formules topologiques sont données ci-après. On se propose d'extraire et de caractériser ses 2 composants par chromatographie sur couche mince (CCM).



* Densité de l'eugénol = 1,06

* Solubilité de l'eugénol : faible dans l'eau, décroît avec la température. Encore plus faible dans l'eau salée. Elevée dans le dichlorométhane ainsi que dans les solvants organiques (cyclohexane, ...).

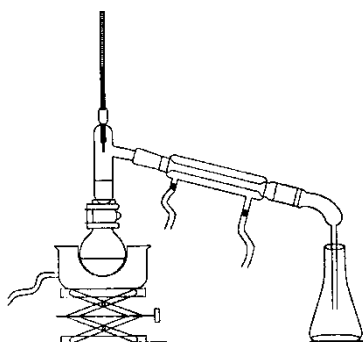
* Densité de l'eau (à 4°C) = 1,0

* Densité de l'eau salée = 1,10

* Densité du dichlorométhane = 1,3

expérience

1) Extraction par hydrodistillation



- **Hydrodistillation:** 7,5g de clous de girofle moulus très finement et 150 mL eau; distiller environ 50 mL.
- **Extraction :** extraire dans une ampoule à décanter avec 20 mL de dichlorométhane ($d=1,33$), conserver quelques gouttes de l'extrait brut pour la chromatographie. Il est également possible de réaliser un relargage.
- **Séparation chimique de l'acétyleugénol et de l'eugénol :** ajouter 20 mL de soude 2 mol.L⁻¹ au contenu de l'ampoule : l'acétyleugénol reste dans la phase organique et l'eugénol sous forme de phénate passe dans la phase aqueuse. Eliminer la phase organique.
- **Régénération de l'eugénol :** traiter avec précaution la phase aqueuse dans l'ampoule

à décanter par une solution d'acide chlorhydrique 2 mol.L⁻¹ jusqu'à l'obtention d'un pH acide. L'eugénol insoluble dans l'eau se sépare. Ajouter 20 mL de dichlorométhane dans l'ampoule à décanter. Récupérer la phase organique. Laver à l'eau et sécher sur sulfate de sodium anhydre.

Questions

- Quel est le rôle de l'eau introduite dans le ballon ?
- Observer le distillat. Quelle est sa couleur ? son odeur ? Pourquoi le distillat obtenu n'est-il pas limpide ?
- Quel est le rôle de la pierre ponce ?
- En quoi la température de sortie des vapeurs permet-elle d'affirmer que le distillat n'est pas de l'eau pure ? Comment évoluera la température une fois que toute l'huile essentielle aura été extraite ?

- Calculer le rendement de l'extraction de l'huile essentielle de clou de girofle

2) Identification des constituants par chromatographie sur couche mince (C.C.M.)

Réaliser les dépôts et révéler sous UV : déposer le brut, l'eugénol distillé et l'eugénol commercial.

Eluant : 19 vol toluène + 1 vol méthanol. Révélation UV ou vapeurs I₂.

III. Préparation et action d'un savon

Ref : la chimie expérimentale, chimie organique et minérale, R. Barbe, Edition Dunod.

Cette manipulation peut s'intégrer dans une leçon en lien avec le thème : « molécules d'intérêts biologiques » ou « solvant. » pour illustrer les propriétés des savons .

Cette expérience illustre une des plus anciennes réactions utilisées dans l'industrie depuis la nuit des temps. Les savons sont des molécules comportant une longue chaîne carbonée et une terminaison hydrophile souvent ionisée. Cette structure leur permet de dissoudre les graisses. Les corps gras ou huiles sont souvent des triesters du glycérol (propane-1,2,3-triol).

Mode opératoire : Introduire une masse précise d'huile d'olive, correspondant à environ 10 mL, dans un ballon de 100 mL ; Ajouter avec précaution environ 20 mL d'éthanol et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium constituée d'environ 10 g d'hydroxyde de sodium dans 30 mL d'eau.

- Surmonter le ballon d'un réfrigérant à eau. Le milieu est agité et chauffé à reflux pendant 40 min. le mélange s'éclaircit jusqu'à obtention d'une unique phase.
- Procéder à un relargage : verser le mélange encore chaud dans 150 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Agiter fortement puis refroidir à 0°C. Filtrer sur Büchner et laver 3x à l'eau glacée.
- Peser le solide après l'avoir séché à l'étuve. Ne pas utiliser ce savon car il contient encore de la soude !

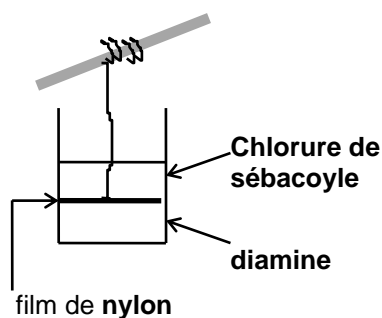
Questions

- Ecrire l'équation de la réaction.
- Quel est le rôle de l'éthanol ?
- Quel est le rôle du relargage ?
- Déterminer le rendement.
- Comment mettre en évidence l'action d'un savon ?

IV. Polymérisation par condensation : synthèse du nylon 6-10

Ref : la chimie expérimentale, chimie organique et minérale, R. Barbe, Edition Dunod.

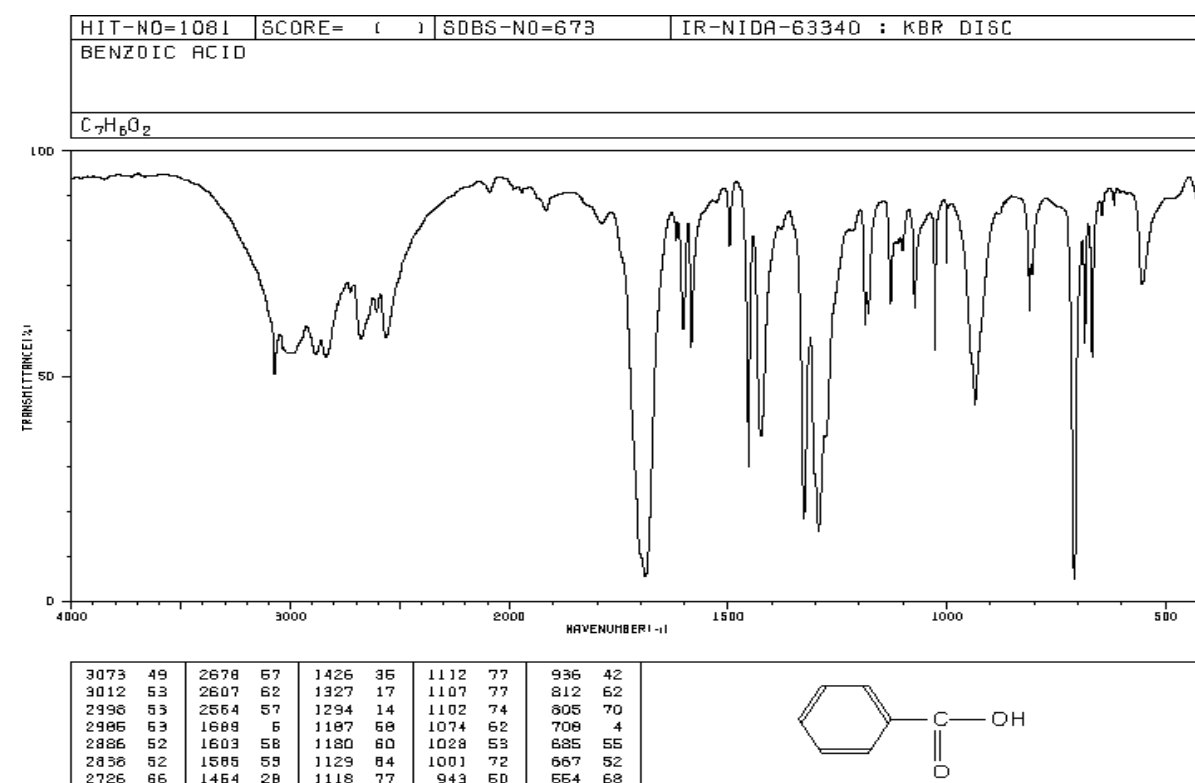
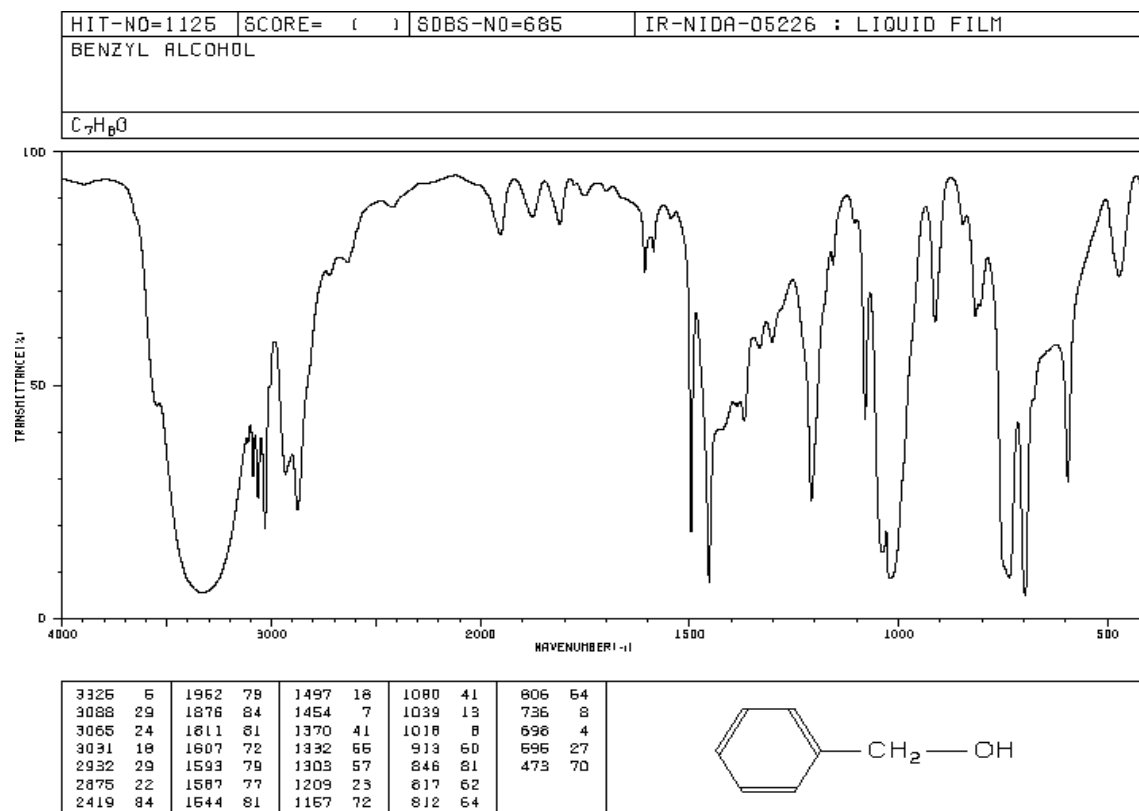
- Introduire dans un bécher de 50 mL
- 10 mL de solution 1,6-diaminohexane coloré avec de la phénolphtaléine ou un colorant autre pour mieux voir l'interface
- 10 mL de solution de dichlorure de sébacoyl (à verser très lentement !).
- Les deux liquides ne sont pas miscibles. Un film blanc apparaît entre les deux liquides : c'est du nylon 6-10.
- Les deux phases sont non miscibles. Le nylon 10,6 peut être tiré à l'interface entre les deux liquides. Il s'agit d'une polycondensation interfaciale. A l'aide d'une pince tirer sur le film blanc et l'entourer sur une baguette



Questions

- Pourquoi ce polyamide s'appelle le nylon 6-10 ?
- Ecrire l'équation de la polycondensation
- A votre avis pourquoi le nylon forme-t-il des fibres ?

Annexe Etude en spectroscopie IR. Oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque



MATERIEL TP agreg n°3:

Ballon rodé 250 mL

Adaptateur en Y

Ampoule à addition

Réfrigérant rodé

Produits :

Balances :

Permanganate de potassium

Sulfite de sodium

Acide maléique

Clous de girofle

Hottes :

alcool benzylique + bécher + pipette graduée pour 2 mL à prélever + propipette

soude 2 mol/L + bécher + éprouvette 25 mL

acide chlorhydrique concentré+ bécher + éprouvette 10 mL

acide chlorhydrique 1/3+ bécher + éprouvette 50 mL

lampe UV, plaques de silice et capillaires, cuves

dichlorométhane + bécher + éprouvette 10 mL

acide sulfurique concentré

Hydrodistillation clous de girofle

Matériel :

Clous de girofle, mortier pilon, coupelle, balance, Entonnoir large en plastique, ballon 250 mL, Montage d' hydrodistillation, erlenmeyer 100 mL, Ampoule à décanter, Sel, becher 50 mL, Eluents :toluène, méthanol	Cuve à CCM, Gants, Lunettes, Plaque de chromatographie et capillaires pour les dépôts, Huile commerciale de clou de girofle Lampe UV
---	---

Nylon

Bécher 100 mL

Baguette en verre

pince

6-diaminohexane en solution dans l'eau (1g pour 20 mL)

dichlorure de sébacoyl en solution dans l'hexane (1 mL pou 20 mL d'hexane)