

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 la 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, tiédifier 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.

Cette expérience peut illustrer la leçon « séparations, purifications, contrôle de pureté. »

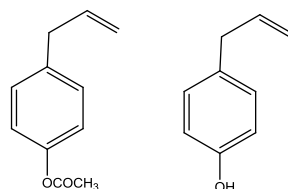
Objectifs : Savoir expliquer le but des différentes étapes d'un protocole comme *la distillation, l'extraction par solvant, la chromatographie sur couche mince*.

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'acétyl'eugénol 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).



Acétyl'eugénol

eugénol

* 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, ...).

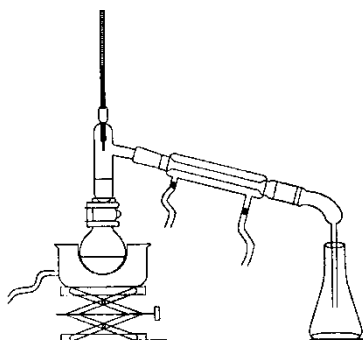
* Densité de l'eau (à 4°C) = 1,0

* 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'acétyl'eugénol et de l'eugénol :** ajouter 20 mL de soude 2 mol.L⁻¹ au contenu de l'ampoule : l'acétyl'eugénol 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.

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 la leçon synthèse organique : « molécules d'intérêts biologiques » ou « solvant. » pour illustrer les propriétés des savons (classe de 1^{ère})

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

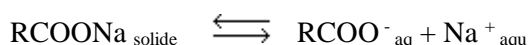
- Ecrire l'équation de la réaction.
- Quel est le rôle de l'éthanol ?
- Quel est le rôle du relargage ?
- Déterminer le rendement.
- Comment mettre en évidence l'action d'un savon ?

Activité expérimentale (Sirius 1^{ère} S enseignement de spécialité nouveau programme 2019 p120)

Dans 100 mL d'eau distillée dissoudre 5 spatules de savon en copeaux puis agiter puis filtrer pour obtenir une solution limpide. Préparer 4 tubes à essais. Introduire dans chaque tube environ 5 mL des liquides suivant :

Tube 1 : eau distillé, tube 2 : eau du robinet, tube 3 : eau minérale, tube 4 : eau de mer. Dans chaque tube, introduire 2 mL de solution de savon puis agiter. Conclure par rapport à l'effet moussant.

A retenir un savon est un peu soluble dans l'eau. Sa dissolution est partielle :



IV. Isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique

Cette réaction peut illustrer la leçon « stéréochimie »

Il s'agit de l'isomérisation par catalyse acide (BUP 777 oct 95); le BUP propose une caractérisation par CCM en plus de la caractérisation par point de fusion.

- Dans un ballon à fond rond de 100 mL, peser 5 g d'acide maléique.
- Ajouter 5 mL d'eau, 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et quelques billes de verre.
- Surmonter le ballon d'un réfrigérant à l'extrémité duquel on reliera un tuyau en caoutchouc. A l'autre bout de ce tuyau, on fixera un entonnoir et on renversera le tout de manière que l'entonnoir effleure à peine la surface d'une solution de soude contenue dans un bêcher de 600 mL ou plus (figure 4). Ce dispositif de sécurité servira à absorber les vapeurs de chlorure d'hydrogène qui pourraient éventuellement s'échapper du ballon.

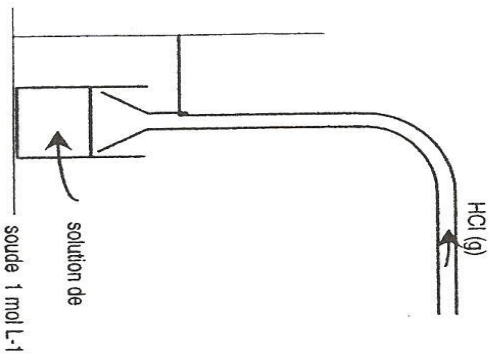


Figure 4

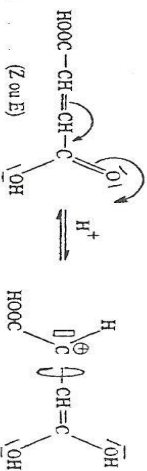
- Placer le ballon dans un chauffe-ballon et chauffer le mélange à reflux pendant douze minutes. Le reflux doit se faire dans la moitié inférieure du réfrigérant.
- Le chauffage terminé, laisser refroidir le tout, placer le ballon dans la glace jusqu'à refroidissement complet, filtrer sous vide l'acide fumarique formé en vous servant d'un filtre Büchner.
- Laver les cristaux sur le filtre avec 3 mL ou 4 mL d'eau froide.
- Sécher les cristaux en les plaçant environ quinze minutes dans une étuve thermostatée à environ 120°C.
- Peser les cristaux une fois séchés (un calcul de rendement pourra être réalisé $r \approx 75\%$).

Étaler en utilisant un mélange éthanol/eau/ammoniac 80 : 16 : 4. Regarder les taches sous lumière ultraviolette.

L'ISOMÉRIISATION

Elle est effectuée par une catalyse acide (chauffage de l'acide maléique en présence d'acide chlorhydrique). Le bris temporaire de la liaison «pi» centrale peut s'expliquer :

- soit par l'addition directe d'un H^+ sur la liaison π (figure 5),
- soit par l'addition de H^+ sur l'oxygène du groupe carboxyle (figure 6).

Figure 5 : Addition de H^+ sur la liaison π .Figure 6 : Addition de H^+ sur le groupe carboxyle.

Les deux intermédiaires sont des formes tautomères. L'un et l'autre permettent une rotation autour de la liaison «sigma» entre les deux carbones centraux.

Après un certain temps, l'intermédiaire perd le proton pour redonner soit l'isomère Z soit le E. On a ainsi une réaction mettant en équilibre les acides maléique et fumarique (figure 7).

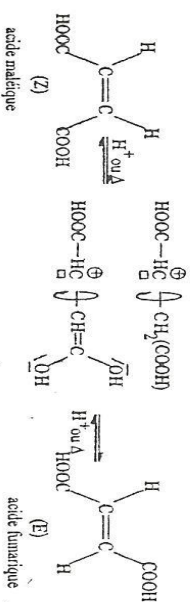
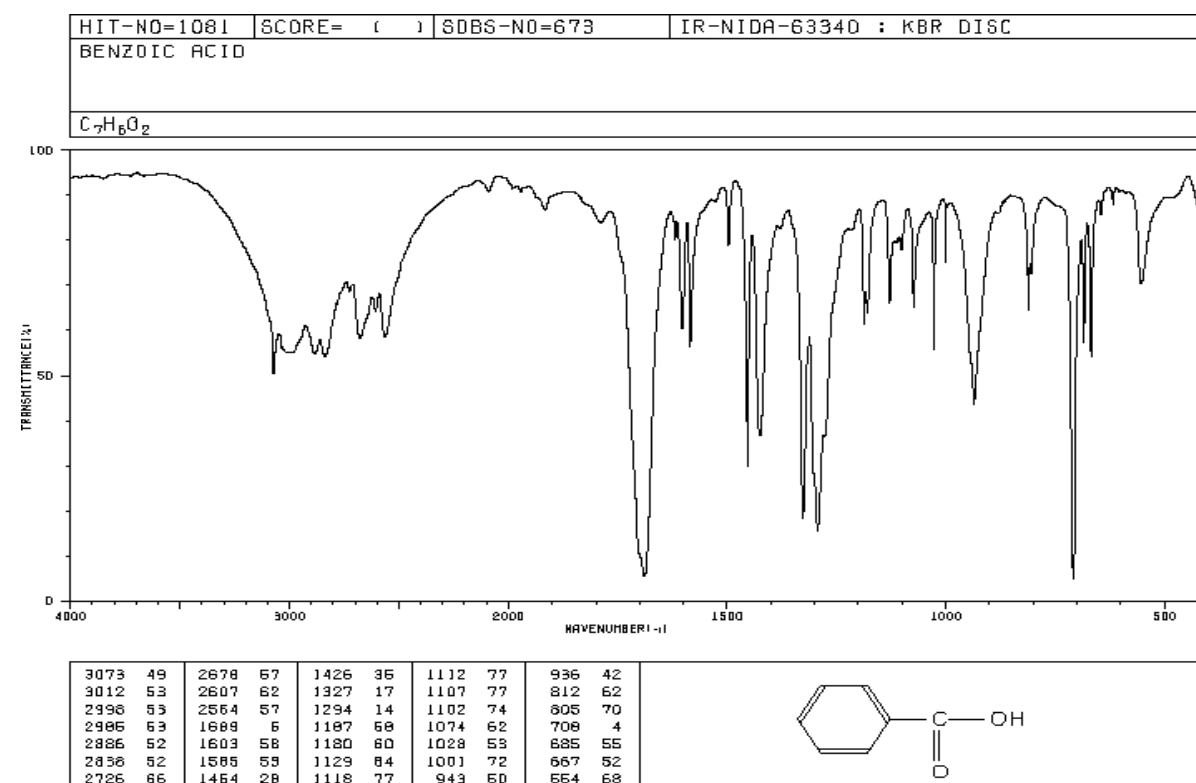
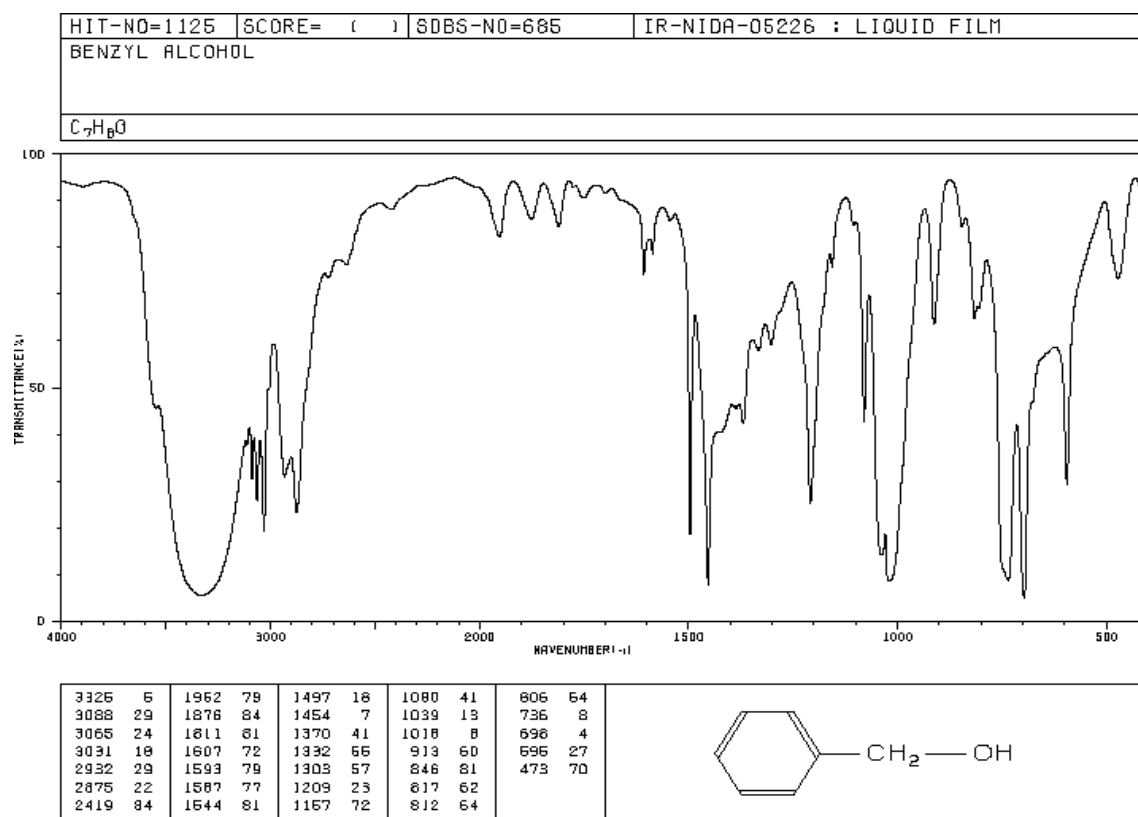


Figure 7

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
---	---