

Chapitre 24 – Stratégie de la synthèse organique

Corrigés des parcours en autonomie

Préparer l'évaluation – 11 – 14 – 17

11 Préparation de la menthone

Exercice résolu.

14 Oxydation de l'alcool benzylique

- Les réactifs sont l'alcool benzylique et les ions hypochlorite. Le produit est le benzaldéhyde.
- On observe une phase aqueuse (solvant eau) et une phase organique (solvant éthanoate d'éthyle).
- Dans la phase aqueuse se trouvent les ions hypochlorite et les ions. Dans la phase organique se trouve l'autre réactif, l'alcool benzylique.
- Les deux réactifs se trouvent dans deux phases différentes. Or, lors de l'étape de transformation, il faut que les réactifs soient en contact. On utilise donc du bromure de tétrabutylammonium qui permet de transférer un réactif d'une phase à une autre pour que la transformation ait lieu (ici les ions hypochlorite « passent » en phase organique). Cette espèce chimique n'apparaît pas dans le bilan de la réaction et permet à la transformation d'avoir lieu, d'où son nom de « catalyseur de transfert de phase ».
- Le réactif limitant est l'alcool benzylique. Le rendement de cette synthèse est :

$$r = \frac{n_{\text{obtenu}}}{n_{\text{max}}}$$

$$n_{\text{obtenu}} = \frac{0,880}{106} = 8,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{max}} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$r = 83 \%$$

L'analyse C.C.M. montre que le brut réactionnel contient du benzaldéhyde mais aussi de l'alcool benzylique (deux taches). Il est nécessaire de purifier le brut réactionnel par recristallisation.

17 Choix d'un solvant d'extraction

- La solution présente un aspect laiteux car c'est une émulsion : de fines gouttelettes de phase organique (eugénol) dans l'eau. C'est le phénomène de diffusion.
- Pour récupérer l'eugénol, on va utiliser la technique d'extraction liquide-liquide.
- Les critères de choix d'un solvant d'extraction sont :
 - l'espèce à extraire doit être plus soluble dans le solvant extracteur que dans le solvant initial (ici l'eau) ;
 - le solvant extracteur et le solvant initial ne doivent pas être miscibles.
 On peut donc utiliser l'éther, le dichlorométhane et le cyclohexane sur ces deux critères. De plus, le solvant d'extraction devra être éliminé grâce à un évaporateur rotatif. Il sera plus facile d'éliminer un solvant de faible température d'ébullition. On choisira plutôt

l'éther ou le dichlorométhane. Sur un critère de sécurité, on préférera l'éther (le dichlorométhane étant suspecté CMR).

d. Protocole d'expérience

- Verser dans une ampoule à décanter la solution laiteuse contenant l'eugénol.
- Ajouter 20 mL d'éther. Agiter l'ampoule à décanter en dégazant de temps en temps. Laisser la décantation se faire. Séparer les phases. Extraire la phase aqueuse avec deux fois 20 mL d'éther. Rassembler les phases organiques.
- Sécher la phase organique résultante sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer et évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif.

Approfondir – 19 – 21

19 Synthèse d'un biocarburant

a. Le montage à reflux n'est pas correct car il n'y a pas de support élévateur sous le chauffe-ballon. De plus, on ne plonge pas un thermomètre directement dans le ballon en le positionnant dans le réfrigérant, il faut utiliser un ballon avec un deuxième col dans lequel on place un thermomètre de façon étanche.

b. Le méthanol est une espèce chimique toxique : elle est classée dans la catégorie CMR (cancérogène, mutagène, toxique pour la reproduction).

c. Aspects de sécurité non respectés :

– protection des personnes : oubli des lunettes pour manipuler, les manches de la blouse sont relevées, oubli des gants pour manipuler le méthanol qui devrait être manipulé sous hotte aspirante ;

– montage : voir réponse **a.** ;

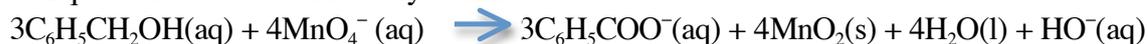
– utilisation de la verrerie et des produits : le prélèvement de l'huile de colza s'effectue en deux fois, il est préférable d'utiliser une éprouvette plus grande et d'effectuer le prélèvement en une seule fois. Le méthanol doit être manipulé avec des gants et sous hotte aspirante.

d. Mode opératoire : dans un ballon de 250 mL, introduire 100 g d'huile de colza, 25 g de méthanol et de la soude. Chauffer le mélange réactionnel à 80°C pendant 60 minutes. Laisser refroidir le milieu réactionnel, puis transférer le tout dans une ampoule à décanter. Attendre la séparation des deux phases. Récupérer la phase inférieure contenant le glycérol.

21 Synthèse de l'acide benzoïque

Spectre	Déplacement chimique (µm)	Hauteur de la courbe d'intégration (cm)	Signal
Spectre 1	2,5	1	singulet
	4,7	2	singulet
	7,4	5	massif
Spectre 2	7,6	5	massif
	12,0	1	singulet

a. Équation de la réaction d'oxydation :



b. Réactifs : alcool benzylique, ions permanganate ; produits : ionS benzoate, dioxyde de manganèse, de l'eau et des ions hydroxyde sont aussi produits ; le solvant est l'eau.

c. Le solide éliminé lors de la première filtration sur célite est le dioxyde de manganèse (solide marron).

d. Dans le filtrat aqueux se trouve les ions et en particulier l'acide benzoïque sous forme d'ions benzoate, car le pH du filtrat est basique (présence d'ions hydroxyde), bien supérieur au $\text{p}K_a$ du couple acide benzoïque/ion benzoate.

e. On ajoute de l'acide chlorhydrique au filtrat afin de neutraliser les ions hydroxyle présents (introduits en excès) puis de protoner l'ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- (\text{aq})$ pour former l'acide benzoïque. Ce dernier, très peu soluble en milieu aqueux, précipite.

f. L'analyse C.C.M. montre que :

– le deuxième filtrat contient encore de l'alcool benzylique, ce qui est normal puisqu'il a été introduit en excès ; il contient également de l'acide benzoïque qui n'a pas précipité ;

– le produit obtenu ne contient que de l'acide benzoïque.

g. Les quantités de matière introduites sont les suivantes :

$$\text{alcool benzylique} : n_{\text{alcool}} = \frac{2,1}{108} = 19,4 \text{ mmol} ;$$

$$\text{ion permanganate} : n_{\text{MnO}_4^-} = 25 \text{ mmol}.$$

D'après l'équation de la réaction ($\frac{n_{\text{alcool}}}{3} > \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{4}$), l'ion permanganate est en défaut.

$$\text{Donc } n_{\text{max}} = \frac{3}{4} \times n_{\text{MnO}_4^-}. \text{ La quantité de matière obtenue est } n_{\text{obtenue}} = \frac{m}{M_2}.$$

Le rendement obtenu est de 79 %.