

Sujet O1 (1)

Séquence synthétique en chimie organique

Présentation

Le passage entre fonctions chimiques est une caractéristique de la synthèse organique. Le besoin de transformer des groupes fonctionnels l'un dans l'autre s'impose lorsque l'on souhaite modifier, à la marge ou profondément, la réactivité moléculaire. Ainsi, dans une molécule polyfonctionnelle, il peut être nécessaire de protéger l'un d'entre eux, alors qu'un autre doit être libre, afin d'être engagé dans la séquence synthétique souhaitée.

Dans la manipulation suivante, nous vous proposons de mettre en évidence le passage entre deux fonctions trivalentes, les fonctions nitrile et acide carboxylique.

L'acide benzoïque est utilisé comme conservateur alimentaire. Il est naturellement présent dans certaines plantes. C'est par exemple l'un des principaux constituants de la gomme de benjoin.

Bien qu'étant un acide faible, l'acide benzoïque n'est que peu soluble dans l'eau du fait de la présence du cycle benzénique apolaire.

On trouve de l'acide benzoïque dans les plantes alimentaires :

- dans le Canneberge d'Amérique (*Vaccinium macorcarpon*) : 48,10 mg.100ml⁻¹. □

- dans la poudre de cacao (*Theobroma cacao*) : 0,06 mg.100ml⁻¹.

Parmi les principaux composés qui dérivent de l'acide benzoïque, on peut citer l'*acide salicylique* et l'*acide acétylsalicylique*, ce dernier étant plus connu sous le nom d'aspirine.

En tant qu'*additif alimentaire*, il est référencé en Europe sous le code E 210. Ses sels, que l'on appelle des benzoates, sont référencés sous les numéros :

E 211 : Benzoate de sodium (Ba) ; E 212 : Benzoate de potassium (Ba) ; E 213 : Benzoate de calcium (Ba).

L'acide benzoïque a une odeur forte. Il est facilement inflammable.

Informations diverses et matériel mis à disposition du candidat

- *Molécule initiale*

C'est le benzonitrile, PhCN.

- *Molécule-cible*

C'est l'acide benzoïque, PhCO₂H.

- *Matériel et produits disponibles*

<i>Matériel</i>	<i>Produits</i>
Verrerie ordinaire : bécher, tubes à essais, pipettes...	Solution d'acide chlorhydrique à 6 mol.L ⁻¹
Verrerie classique : ampoule à décanter (250 mL)...	Solution de soude à 10 %
Réfrigérant	Glace en paillettes
Agitateur magnétique chauffant	Série éluotropique :
Petit matériel courant ; barreaux aimantés, spatule...	Cyclohexane/éthanoate d'éthyle
Banc Köfler ; lampe UV 254 nm et 365 nm	Benzonitrile
Verrerie pour CCM sur plaque de silice ; capillaires	
2 ballons de 100 mL bicol	
Fiole (400 mL), et entonnoir de Büchner correspondant	
Sèche-cheveux ; cristalliseur	
Rouleau de papier	

- Sécurité et produits chimiques

Les rappels concernant les pictogrammes de danger, les mentions de danger (H), et les conseils de prudence (P), qui vous ont été fournis en début d'année, sont à votre disposition dans le laboratoire.

<i>Fiche de sécurité</i>			
<i>Produits chimiques</i>	<i>Mentions H</i>	<i>Conseils P</i>	<i>Pictogrammes</i>
Hydroxyde de sodium	290-314	280-303+361+353-304+340+310-305+351+338	
Acide chlorhydrique	290-314-335	261-280-305+351+338-310	
Acide benzoïque	315-318-372	280-305+351+338+310-314	
Benzonitrile	302+312+315	280	

- Données physico-chimiques

- Benzonitrile

Masse molaire : 103 g.mol⁻¹ ; T_f = - 13 °C ; T_{eb} = 191 °C ; n_D²⁵ = 1,530 ; d = 1,0.

- Hydroxyde de sodium

Masse molaire : 40,0 g.mol⁻¹ ; T_f = 318 °C ; T_{eb} = 1390 °C ; pK_a = 14 ;

Solubilité dans l'eau à 20 °C : 1 090 g.L⁻¹.

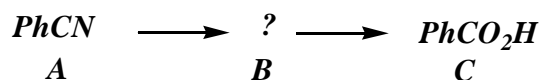
- Acide benzoïque

Masse molaire : 122 g.mol⁻¹ ; pK_A = 4,2 ; T_f = 122,4 °C ; T_{eb} = 249,9 °C ; d = 1,27 ;

solubilité dans l'eau (20 °C) : s = 2,9 g.L⁻¹ ; bonne solubilité dans le chloroforme, l'acétone, l'éthanol...

- Acide chlorhydrique : pK_a = - 3

1. Bilan réactionnel



Déterminer le produit intermédiaire **B**. En déduire les réactifs nécessaires à la réalisation des deux étapes successives.

2. Mode opératoire

Le port de la blouse et des lunettes est obligatoire durant toute la durée de la manipulation

Le candidat travaillera sur la quantité de matière 40 mmol. de benzonitrile.

2.1. Première étape

- Calculer la (les) quantité(s) de réactif (s) nécessaire(s) à la réalisation de la transformation envisagée.
- Proposer un montage permettant de réaliser l'opération.
- Proposer une technique permettant de suivre, qualitativement, l'évolution de la quantité de benzonitrile au cours de cette première étape.

→ Appel n° 1 de l'examineur.

- Effectuer le montage décrit ci-dessus, et approuvé par l'examineur. Utiliser le mode opératoire fourni.
- Contrôler la disparition du benzonitrile.

2.2. Seconde étape

- Tracer le diagramme de prédominance des espèces (HA) et (A⁻) d'un couple acido-basique faible, en solution aqueuse. Cas de l'acide benzoïque en solution aqueuse.
- En déduire une méthode de récupération de l'acide benzoïque
- Indiquer une mesure simple permettant de déterminer la fin de la transformation.
- Proposer une technique d'isolement du produit final, de son milieu réactionnel.
- Proposer une observation, une mesure... montrant que le composé obtenu est différent du benzonitrile.

→ *Appel n° 2 de l'examineur.*

- Effectuer les opérations menant au produit final ;
- Contrôler une grandeur importante, utilisée dans le 2.2.
- Isoler la molécule-cible.

2.3. Purification du produit

- Proposer une méthode classique de purification du produit que vous venez de préparer. Quel solvant allez-vous utiliser ?
- Proposer une mesure permettant de caractériser le produit synthétisé.

→ *Appel n° 3 de l'examineur.*

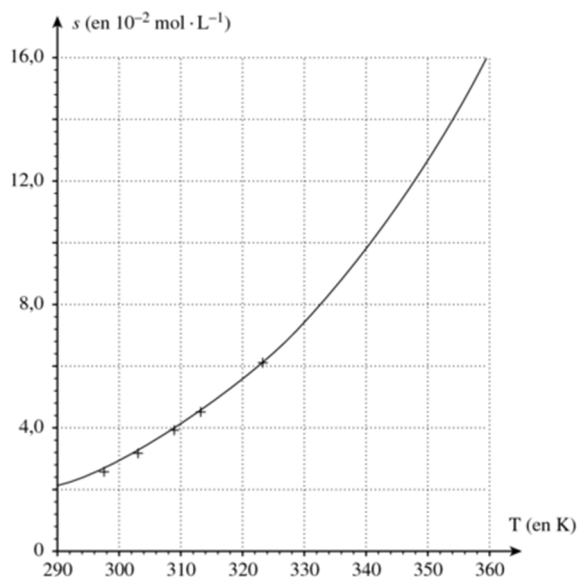
- Réaliser ces opérations.

3. Résultats et questions

- Comparer la valeur de la grandeur caractérisant le produit, aux données de la littérature.
- Calculer le rendement global des deux étapes. Conclusion ?
- Commenter les spectres Infra-rouge et RMN ¹H fournis, caractéristiques de la molécule-cible, à l'aide des tables fournies.

4. Ouverture

- L'acide benzoïque est un composé à la fois lipophile et hydrophile. Expliquer cette double qualité. A votre avis, quel est le caractère prépondérant ?
- Sa solubilité dans l'eau est fonction de la température : elle augmente avec celle-ci. Ce fait expérimental suffit-il à indiquer le signe de l'enthalpie de dissolution de ce composé dans l'eau ? Justifier votre réponse, en indiquant l'équilibre étudié.
- La variation de la solubilité *s* de l'acide benzoïque dans l'eau, en fonction de la température *T*, est indiquée ci-dessous, dans une gamme relativement étendue des valeurs de *T* :



- Parmi les équations ci-dessous, choisissez celle qui représente le mieux cette variation :

$s = a.T + b$; $s = b.exp(-aT)$; $s = b.exp(-a/T)$; $s = a/T + b$; justifiez votre choix.

- Déterminez la valeur de la solubilité s à 20 °C, et 77 °C. En déduire la valeur de $\Delta_r H^\circ_{diss.}$ de l'acide benzoïque, en supposant cette grandeur *constante* sur l'intervalle de température considéré. Comparer votre résultat à celui de la littérature ($\Delta_r H^\circ_{diss.} = 27,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

- La protection des aliments par l'acide benzoïque vient du fait que les microorganismes bactériens dont on veut éviter le développement nécessitent un pH interne cellulaire appartenant à un intervalle très étroit (6,5-7,5 en général). En quoi le fait d'ajouter des benzoates peut-il contribuer à la conservation des aliments ? Quelle forme de cette molécule est-elle « biologiquement active » ?

- Le pH du sang est compris entre 7,35 et 7,45. Sous quelle forme l'acide benzoïque est-elle le plus soluble dans ce milieu considérée comme une solution aqueuse ? Justifiez votre réponse.

→ *Appel n° 4 de l'examineur.*
