

BTS CHIMISTE - CHIMIE ORGANIQUE – DS 2

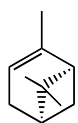
Calculatrice non autorisée

Toute réponse non rédigée et non justifiée ne sera pas prise en considération

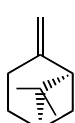
Exercice 1 : Le limonène

A – L'huile essentielle d'orange

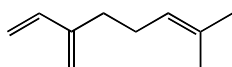
L'huile essentielle d'orange est composée en très grande partie de limonène (de 91 à 97 %) et constitue donc une source naturelle intéressante de ce composé. Cependant, il a été identifié par chromatographie en phase gazeuse 14 autres composés dans l'huile obtenue par pressage.



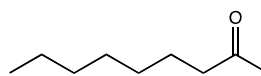
a1)



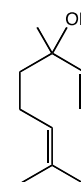
a2)



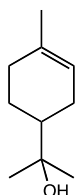
b)



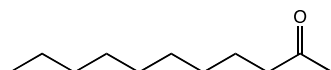
c)



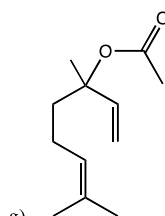
d)



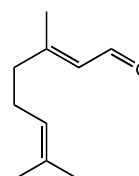
e)



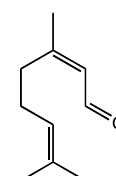
f)



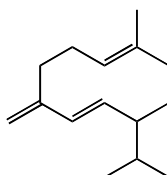
g)



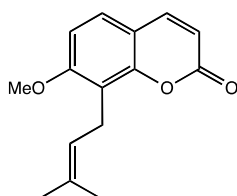
h1)



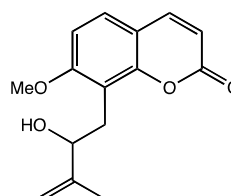
h2)



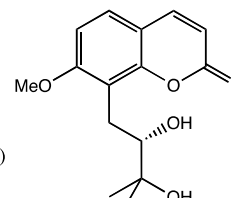
i)



j1)



j2)



j3)

a1) et a2) α et β -pinènes (< 2 %). b) β -myrcène (< 2 %). c) Octanal (< 0,2 %). d) Linalol (< 1 %). e) α -terpinéol (< 1 %). f) Décanal (< 0,5 %). g) Acétate de linalyle (< 0,5 %). h1) Néral et h2) Géraniol (< 0,2 %). i) Germacrène D (< 0,5 %). j1) Osthole j2) Aurapténol j3) Méranzanine (< 1 %).

QA1. Identifier la ou les molécules présentant la fonction ester.

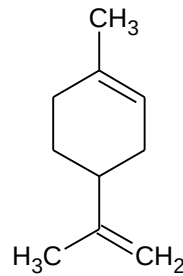
QA2. Déterminer les formules brutes des molécules i) et j1) et en déduire leur nombre d'insaturation(s). Vérifier en indiquant les insaturations effectivement présentes dans les molécules.

QA3. Donner le nom IUPAC des molécules c), d) et h1).

L'huile essentielle d'orange peut être obtenue par distillation en présence d'eau. Si le limonène seul a une température d'ébullition de 175°C (sous pression atmosphérique), un mélange d'eau et de limonène distille à 97,4°C.

QA4. Comment appelle-t-on un tel mélange ?

B- Extraction du limonène

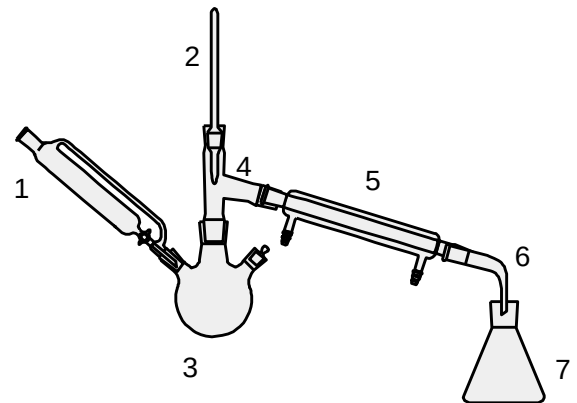


Mode opératoire

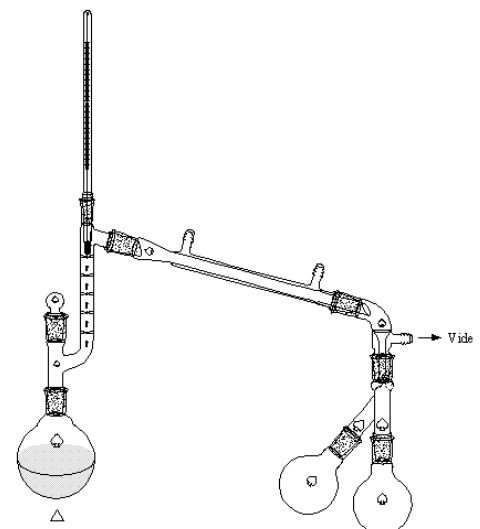
1. Peler les oranges en laissant le minimum de peau blanche sur le zeste. Couper les peaux d'oranges en carrés d'environ 1 cm de côté. Placer les peaux dans un b cher de 2 L et ajouter 1 L d'eau distillée. Broyer les peaux à l'aide d'un mixeur pour obtenir une purée homogène.
2. Placer la purée de peaux dans le ballon de distillation de 2 L.
3. Rincer le b cher avec de l'eau distillée que l'on versera ensuite dans le ballon. On remplira ainsi le ballon au 2/3 de son volume.
4. Réaliser le 1^{er} montage ci-contre.
5. Chauffer doucement le ballon à l'aide d'un chauffe-ballon ou d'un bain d'huile jusqu'à ébullition douce.
6. Recueillir environ 750 mL de distillat.
7. Ajouter du chlorure de sodium (NaCl) dans le distillat jusqu'à saturation.
8. Placer le distillat dans une ampoule à décanter d'un litre et récupérer la phase surnageante (l'huile essentielle).
9. Extraire l'huile essentielle restante en phase aqueuse par trois lavages successifs avec 75 mL de dichlorométhane.
10. Rassembler les phases organiques et l'huile séparée précédemment et sécher-les sur sulfate de sodium anhydre.
11. Filtrer et évaporer le solvant sous vide.
12. Réaliser le montage ci-contre (2^{ me} montage) :
13. Placer l'huile sèche dans le ballon de distillation puis placer le montage sous vide.
14. Chauffer doucement le ballon de distillation jusqu'à ébullition douce et collecter environ 20 gouttes de distillat dans le premier ballon, puis collecter le reste dans le second ballon.
15. La distillation sera arrêtée alors qu'il reste encore 1 à 2 mL d'huile dans le ballon de distillation.

Lors de cette manipulation, 2,000 kg d'oranges ont permis d'obtenir 13,125 g de limonène.

Cette quantité peut varier selon le type d'oranges, leur maturité et leur provenance.



1^{er} montage



2ième montage

QB1.a. Légender le 1^{er} montage représenté en annexe 1.

b. Quand choisit-on un montage du type 2^{ème} montage ?

QB2. Comment se nomme l'étape réalisée au point 7, à quoi sert-elle ?

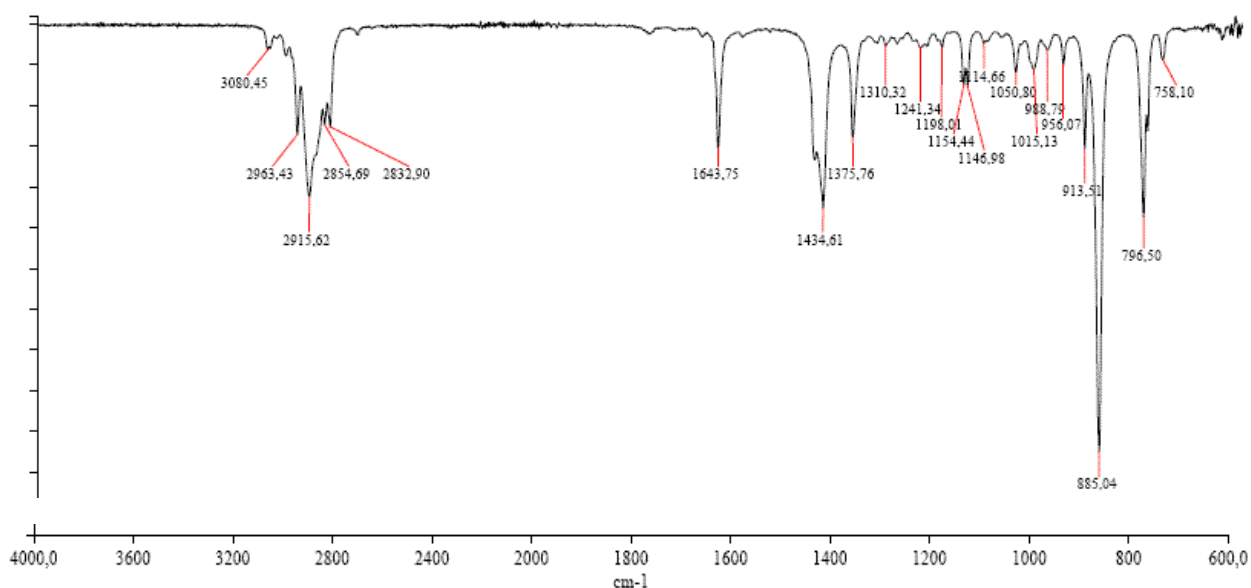
QB3. Expliquer la nécessité de l'étape 10.

QB4. Quel montage utilise-t-on pour réaliser le point 11 ?

QB5. Calculer le rendement de cette extraction.

QB6. Indiquer le rôle des étapes 13 à 15.

QB7. Le spectre infrarouge du limonène est reproduit ci-dessous. Identifier les quelques pics caractéristiques permettant de confirmer que le composé est bien du limonène.

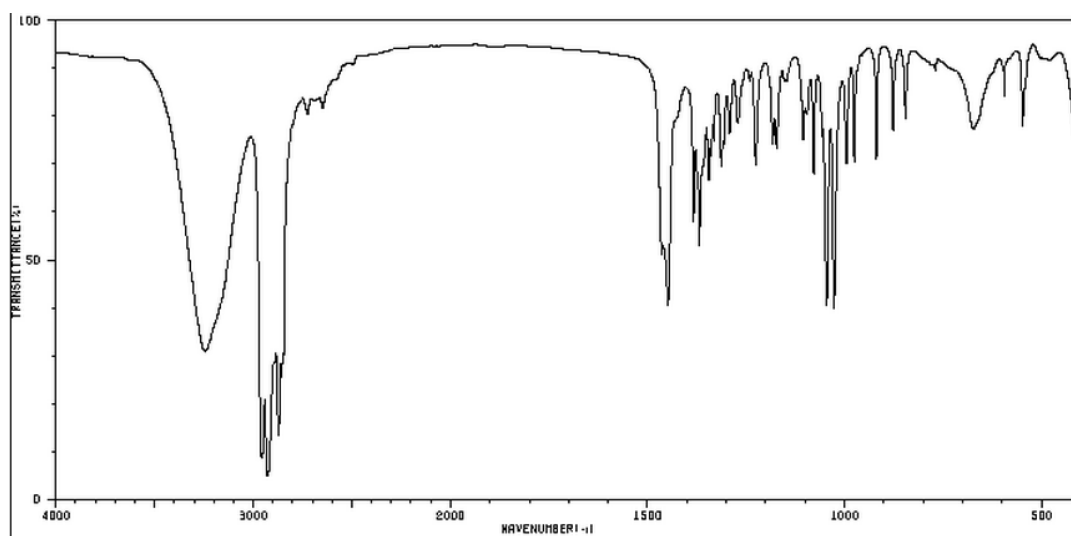


Exercice 2 : Nomenclature et spectroscopie infrarouge

La menthone (2-isopropyl-5-méthylcyclohexanone) peut être obtenue à partir du menthol (2-isopropyl-5-méthylcyclohexanol).

On rappelle que Isopropyl- = méthyléthyl-

- 1) Représenter, en formule topologique, les molécules de menthol et de menthone.
- 2) Représenter le menthol, en adoptant une conformation chaise, tous les substituants étant en position équatoriale.
- 3) Quel grand type de réaction permet de passer du menthol à la menthone ?



4) Le spectre infrarouge ci-dessus correspond-t-il au menthol ou à la menthone ? Justifier.

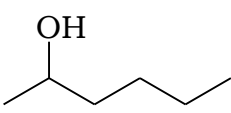
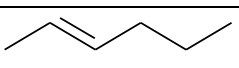
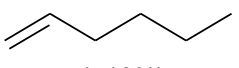
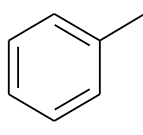
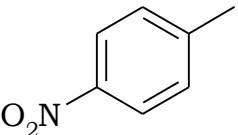
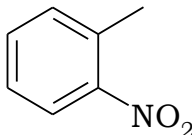
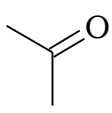
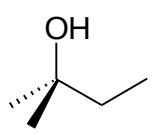
5) Expliquer comment utiliser la spectroscopie infrarouge pour effectuer un suivi de la transformation menthol → menthone.

3242	29	1454	49	1333	72	1173	70	996	68
2957	8	1449	38	1313	66	1105	72	975	68
2929	4	1383	55	1308	70	1096	77	919	66
2871	12	1374	64	1292	72	1078	66	877	74
2856	24	1369	50	1272	77	1057	72	845	77
2723	77	1345	64	1226	86	1046	38	674	74
2649	79	1339	68	1183	70	1027	38	649	74

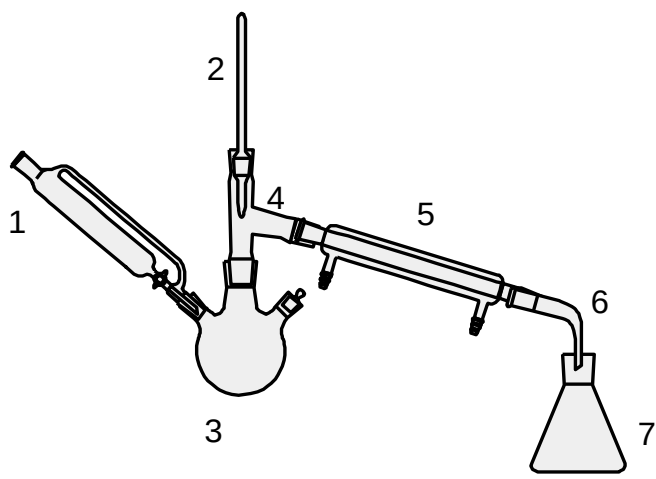
Exercice 3 : Nomenclature et représentation 2-3D

Voici ci-dessous quelques réactions que nous étudierons prochainement dans le cadre du programme de chimie organique. Pour certaines de ces réactions, indiquer la catégorie de transformation mise en jeu (substitution, addition, élimination) dans le tableau de l'annexe 2. Donner les noms des réactifs et des produits (à consigner dans le tableau de l'annexe 2). Donner la structure de Lewis et la représentation 3D (VSEPR, estimation des angles de valence) des co-réactifs, catalyseurs et sous-produits labellisés d'une étoile (*) (à consigner dans le tableau de l'annexe 3).

Estérification		+		$\xrightarrow[\text{- H}_2\text{O}^*]{\text{H}_2\text{SO}_4^*}$	
Réactions de Diels-Alder		+		$\xrightarrow{\text{H}^+}$	 <i>Ne pas nommer celui-ci</i>
Chloration d'un alcool			$\xrightarrow[\text{- HCl}]{\text{SOCl}_2^*}$ - SO_2^*		
Réduction			$\xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^{+*}]{1. \text{NaBH}_4}$		

Déshydratation d'un alcool		$\xrightarrow{\Delta, \text{H}_3\text{O}^+}$	 (~90%) +  (~10%)
Nitration du toluène		$\xrightarrow[\text{HNO}_3^*]{\text{H}_2\text{SO}_4}$	 (~40%)  (~60%)
Synthèse de Grignard (organomagnésien)		$\xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{CH}_3\text{MgCl}}$	

NOM :

ANNEXES : à rendre avec la copie**ANNEXE 1 : Montage de l'hydrodistillation, à légender**

1 :

2 :

3 :

4 :

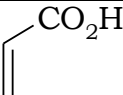
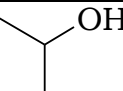
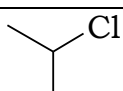
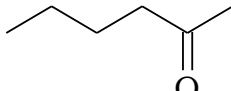
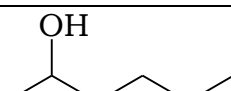
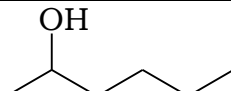
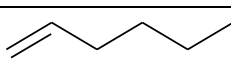
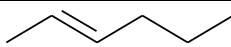
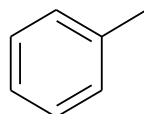
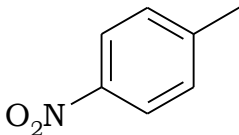
5 :

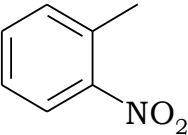
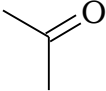
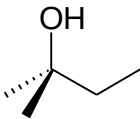
6 :

7 :

ANNEXE 2 : Nomenclature (exercice 3)

REACTION ETUDIEE	NOM DES MOLECULES
Estérification Catégorie de réaction :	
Réactions de Diels-Alder Catégorie de réaction :	

	
Chloration d'un alcool Catégorie de réaction :	
	
	
Réduction	
	
	
Déshydratation d'un alcool Catégorie de réaction :	
	
	
	
Nitration du toluène Catégorie de réaction :	
	
	

	
Synthèse de Grignard	
	
	

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

 C_{tet} : C tétragonal C_{tre} : C trigonal $>C=$ C_{dl} : C digonal $-C\equiv$

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	M
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
$C_{dl}-H$	Élongation	~ 3300	M ou f
$C_{tri}-H$	Élongation	3030-3100	M
$C_{tri}-H$ aromatique	Élongation	3000-3100	M
$C_{tet}-H$	Élongation	2850-2970	F
$C_{tri}-H$ aldéhyde	Élongation	2700-2900	M
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
$C\equiv C$	Élongation	2100-2260	F
$C\equiv N$ nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
$C=O$ anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
$C=O$ chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
$C=O$ ester	Élongation	1735-1750	F
$C=O$ aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
$C=O$ acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
$C=O$ amide	Élongation	1650-1700	F
$C=C$	Élongation	1620-1690	M
$C=C$ aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
$N=O$ (de $-NO_2$) Conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
$N=N$	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
$C=N$	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
$C_{tet}-H$	Déformation	1430-1470	F
$C_{tet}-H$ (CH_3)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
$C_{tet}-O-C_{tet}$ (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
$C_{tet}-OH$ (alcools)	Élongation	1010-1200	
$C_{tet}-O-C_{tri}$ (esters) $C_{tri}-O-C_{tri}$ (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
$C-N$	Élongation	1020-1220	M
$C-C$	Élongation	1000-1250	F
$C-F$	Élongation	1000-1040	F
$C_{tri}-H$ de $-HC=CH-$ (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F M
$C_{tri}-H$ aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
$C_{tri}-H$ aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
$C_{tri}-H$ aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
$C_{tet}-Cl$	Élongation	600-800	F
$C_{tet}-Br$	Élongation	500-750	F
$C_{tet}-I$	Élongation	~ 500	F

ANNEXE 3 : formules de Lewis et représentations 3D

Molécule	Nbe électrons de valence	Formule de Lewis	Catégorie VSPER	Géométrie de l'environnement électronique	Géométrie de la molécule	Représentation 3D (avec angles de valence)
EXEMPLE NH_3	8		AX_3E	tétraédrique	Pyramidale à base triangulaire	
H_2SO_4						
H_2O						
SOCl_2						
SO_2						
H_3O^+						
HNO_3						