

53^{èmes} Olympiades internationales de la chimie

TP de préparation – Chimie organique

TP O1 : Synthèse de l'acide *E*-phénylcinnamique

Rappel des règles de sécurité

Le port de la *blouse* est obligatoire pendant toute la durée de présence au laboratoire, ainsi que celui de *lunettes de sécurité*, même si vous possédez des verres de correction. Les lentilles de contact ne sont pas autorisées au laboratoire. Les cheveux doivent être attachés.

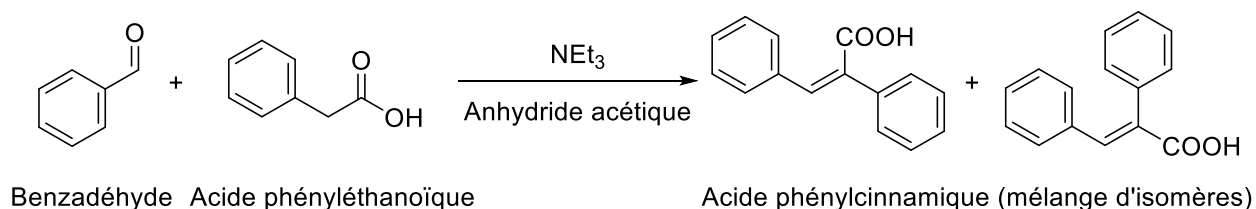
Vous ne recevrez qu'un seul avertissement en cas de non-respect de ces règles élémentaires et serez ensuite expulsé du laboratoire si vous réitérez une de ces fautes.

Le port de gants est obligatoire pour la manipulation des espèces chimiques corrosives utilisées dans ce TP.

ATTENTION : porter des gants dans des situations inappropriées peut être plus dangereux que de ne pas en porter...

But de la manipulation

L'objectif de cette manipulation consiste en la synthèse des deux diastéréoisomères de l'acide phénylcinnamique, par réaction entre le benzaldéhyde et l'acide phényléthanoïque, selon le bilan suivant :



Cette transformation, qui met en jeu un aldéhyde non énoisable et un composé à méthylène activé se déroule dans le solvant anhydride acétique et en présence d'une base : la triéthylamine. Les deux acides formés ayant des pKa différents (4,8 pour l'isomère *Z* et 6,1 pour l'isomère *E*), on se propose d'isoler spécifiquement l'isomère *E* majoritaire par extraction et précipitation à pH contrôlé.

Préambule

On trouvera en annexe les données de sécurité relatives à chacun des produits employés. On portera une attention toute particulière à ces données.

Les réactifs utilisés sont flaconnés et éventuellement pré-pesés, comme dans les conditions du concours international.

L'évaluation porte sur vos qualités de manipulateur (le rendement de votre synthèse, la précision de vos dosages) et **la manière avec laquelle vous respecterez les mesures de sécurité élémentaires**. Si aucune valeur n'est reportée dans les cases *valeur retenue*, aucun point ne vous sera attribué.

Quelques questions théoriques sont posées en complément, mais leur poids dans le barème de notation est relativement faible. Les résultats et les réponses aux questions seront consignés sur la feuille de rédaction jointe, dans les cadres prévus à cet effet.

Vous êtes entièrement responsables de la gestion de votre temps de travail.

Mode opératoire

I) Réaction de condensation

- 1) Dans un erlenmeyer rodé de 100 mL, transférer quantitativement 2,50 g d'acide phényléthanoïque et 3,00 mL de benzaldéhyde à l'aide de 2,0 mL d'anhydride éthanoïque et 2,0 mL de triéthylamine.
- 2) Introduire un barreau aimanté, puis agiter la solution. Installer un réfrigérant à eau.
- 3) Porter le milieu à reflux pendant 20 minutes.
- 4) Laisser refroidir à température ambiante, puis placer l'erlenmeyer dans un bain d'eau froide.
- 5) Sans enlever le réfrigérant et toujours sous agitation, ajouter **goutte-à-goutte** environ 4 mL d'acide chlorhydrique concentré par le haut du réfrigérant. *Un précipité se forme.*
- 6) Ajouter alors environ 15 mL d'éther diéthylique puis tiédir l'erlenmeyer sous agitation jusqu'à dissolution de l'essentiel du solide. Placer alors l'erlenmeyer dans un bain d'eau glacée.
- 7) Transvaser l'ensemble de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter. Enlever la phase aqueuse et laver la phase organique avec 2 fois 25 mL d'eau distillée. *Les phases aqueuses obtenues à ce stade pourront être réunies et pourront être conservée par précaution ou jetées à l'évier ; il ne faut en revanche pas les mélanger aux phases aqueuses ultérieures.*
- 8) Extraire le contenu de la phase étherée par plusieurs fractions de 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol L⁻¹. Contrôler à chaque extraction le pH de la phase aqueuse avec du papier pH. Dès que le pH atteint 10, arrêter l'extraction. Si un précipité se forme dans

l'ampoule, ajouter de l'eau distillée jusqu'à sa dissolution. Toutes les phases aqueuses seront récupérées dans un même erlenmeyer.

- 9) Fixer l'erlenmeyer contenant les phases aqueuses et le placer dans un bain d'eau froide, sous agitation magnétique. Ajouter précautionneusement de l'acide éthanoïque glacial jusqu'à obtenir un pH voisin de 4-5. *Un précipité apparaît.*
- 10) Prolonger le refroidissement dans un bain d'eau glacée pendant quelques minutes.
- 11) Transvaser le solide dans un entonnoir BÜCHNER garni d'un papier filtre. Rincer le solide à l'aide trois fractions de 10 mL d'eau distillée glacée. Laisser le solide sécher sous flux d'air quelques minutes.
- 12) Récupérer le produit dans une boîte de PETRI portant vos initiales et préalablement tarée (noter la tare dans le compte-rendu) et mesurer la masse de produit obtenu. Reporter cette valeur dans le compte-rendu.
- 13) Noter dans le compte-rendu l'aspect et la couleur du solide obtenu.

II) Purification par recristallisation du produit

- 1) Procéder à une recristallisation de l'acide E-phénylcinnamique obtenu dans un mélange eau/éthanol (4/6 en volume) dans l'erlenmeyer **rodé** de 100 mL.
- 2) Collecter les cristaux obtenus et les transférer dans une boîte de PETRI portant vos initiales et préalablement tarée. Reporter sur le compte-rendu les valeurs de la tare et de la masse obtenue.
- 3) Laisser sécher le produit à l'étuve et noter la masse de produit obtenu après séchage. Reporter cette valeur sur le compte-rendu.
- 4) Noter dans le compte-rendu l'aspect et la couleur du solide obtenu, ainsi que la température de fusion mesurée.

Compte-rendu

I) Réaction de condensation

	Valeur	Signature
Tare du récipient utilisé pour peser le produit brut		
Masse du produit brut + récipient avant prélèvement		
Masse du produit brut + récipient – produit prélevé pour la recristallisation avant séchage		
Masse du produit brut + récipient – produit prélevé pour la recristallisation après séchage		
Rendement de la synthèse en produit brut		
Aspect du produit		
Couleur du produit		

II) Purification par recristallisation du produit

	Valeur	Signature
Masse de produit utilisé pour la recristallisation		
Tare du récipient utilisé pour peser le produit recristallisé		
Masse du produit recristallisé + récipient avant séchage		
Masse du produit recristallisé + récipient après séchage		
Rendement de la recristallisation		
Rendement total de la synthèse		
Température de fusion		
Aspect du produit		
Couleur du produit		

Questions théoriques

- 1) Déterminer l'équation de la réaction. Justifier le rôle de la triéthylamine et le choix de l'anhydride acétique comme solvant.

- 2) Déterminer la quantité de matière initiale en benzaldéhyde et en acide phénylcinnamique. En déduire le réactif limitant, la masse maximale d'acide phénylcinnamique attendu, puis le rendement de la réaction.

- 3) Proposer un mécanisme pour cette réaction.

- 4) Déterminer le contenu des phases aux différents stades des lavages et extractions dans l'ampoule à décanter.

- 5) Justifier le choix de l'acide acétique pour faire précipiter l'acide E-phénylcinnamique.

Données numériques

Élément	H	C	N	O
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,0	12,0	14,0	16,0

$M(\text{benzaldéhyde}) = 170,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$d(\text{benzaldéhyde}) =$

$M(\text{acide phényléthanoïque}) = 172,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{triéthylamine}) = 170,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$d(\text{triéthylamine}) =$

$M(\text{anhydride acétique}) = 170,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$d(\text{anhydride acétique}) =$

$M(\text{acide phénylcinnamique}) = 172,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Couple acidobasique	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{HNEt}_3^+ / \text{NEt}_3$	Acide E- phénylcinnamique	Acide Z- phénylcinnamique
pK_a (à 25 °C)	4,8	10-11	6,1	4,8

Sécurité

- Benzaldéhyde : **Attention** H302 + H312, H315, P280, P301 + P312 + P330.
- Acide phényléthanoïque : pas d'indication particulière.
- Triéthylamine : **Danger (corrosif, inflammable, nocif)** H225, H302, H311 + H331, H314, H335 ; P210, P261, P280, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338, P370 + P378.
- Anhydride acétique : **Danger (corrosif, inflammable, nocif)** H226, H302, H314, H330 ; P210, P260, P280, P304 + P340 + P310, P305 + P351 + P338, P370 + P378.
- Acide acétique glacial : **Danger (corrosif)** H226, H290, H314 ; P210, P280, P303 + P361 + P353, P304 + P340 + P310, P305 + P351 + P338 + P310, P370 + P378.
- Solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol L⁻¹ : **Danger (corrosif)** H290, H314 ; P234 + P264 + P280.
- Acide chlorhydrique concentré : **Danger (corrosif)** H290, H314, H335 ; P261, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P304 + P340 + P310, P305 + P351 + P338 + P310.
- Acide phénylcinnamique : pas d'indication particulière.
- Éthanol à 95 % : **Danger** H225 ; P210.
- Éther diéthylique : **Danger (extrêmement inflammable)** H224, H302, H336 ; P210, P261.

Matériel

Par poste

Déjà présent sur chaque paillasse

- 1 agitateur magnétique chauffant
- 1 pissette d'eau distillée
- 1 pissette d'éthanol
- 1 saladier pour bain de glace
- Noix, pinces, anneau, ...

Sur les chariots

- 2 erlenmeyers rodés de 100 mL
- 1 réfrigérant à eau adapté aux erlenmeyers de 100 mL
- 1 éprouvette de 10 mL
- 1 éprouvette de 25 mL en verre
- 1 pipette graduée de 5 mL
- 2 pipettes graduées de 2 mL
- 1 cristalliseur en pyrex
- 1 fiole à vide + entonnoir BÜCHNER + papiers filtre ronds + tapon
- 2 boîtes de PETRI (le bas seulement)
- 1 baguette de verre
- 3 pipettes jetables
- 1 entonnoir à solide
- 1 entonnoir à liquide
- 1 ampoule à décanner (125 mL ou 250 mL) + bouchon
- 2 erlenmeyers de 100 mL non rodés
- 2 béchers de 150 mL
- 2 béchers de 100 mL
- 3 béchers de 50 mL

Matériel commun

- Balance au 1/100^{ème}
- Étuve à 80 °C
- Bancs KÖFLER
- Papier pH

Produits

Par poste

PRODUIT	Par poste	Global
Benzaldéhyde	3,0 mL	90 mL
Acide phényléthanoïque	2,5 g	75 g
Triéthylamine	2,0 mL	60 mL
Anhydride éthanoïque	2,0 mL	60 mL
Ether diéthylique	50 mL	1,5 L
Acide chlorhydrique concentré	10 mL	300 mL
Acide éthanoïque glacial	10 mL	300 mL
Solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol L ⁻¹	35 mL	1 L
Éthanol à 95 %	pissette	

Solutions à préparer

Solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol L ⁻¹	1 L au total
--	--------------