L'éthanoate de linalyle et le linalol

Bac S 2015 Asie (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

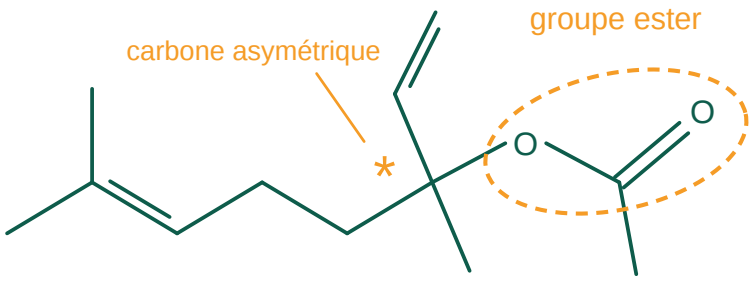
1.1 Sur la formule topologique de l'éthanoate de linalyle (annexe), entourer le ou les groupes caractéristiques et nommer la ou les familles chimiques correspondantes.

La molécule contient l'enchaînement $-CO-O-C$: c'est le groupe caractéristique **ester**, entouré sur l'annexe.

Un seul groupe caractéristique : le groupe ester. La molécule appartient à la famille des **esters**.

PIÈGE
Entourer seulement $C=O$ et répondre « cétone ». Le carbone du $C=O$ est lié à un second oxygène : il faut entourer l'ensemble $-CO-O^-$.

COMPRENDRE
Le nom le confirme : « éthanoate de … » est la terminaison d'un ester. Les deux liaisons $C=C$ en font aussi un alcène, ce que l'on peut ajouter sans pénalité.



1.1 · Annexe complétée : groupe ester entouré, carbone asymétrique repéré par un astérisque

1.2.1 La molécule d'éthanoate de linalyle possède-t-elle des carbones asymétriques ? Justifier et les repérer par un astérisque sur l'annexe.

Un carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

Le carbone qui porte l'oxygène du groupe ester est lié à quatre groupes différents : $-CH_3$, $-CH=CH_2$, $-O-CO-CH_3$ et la chaîne $-CH_2-CH_2-CH=C(CH_3)_2$.

Aucun autre carbone ne convient : les autres portent une double liaison, ou au moins deux atomes d'hydrogène, ou deux groupes méthyle.

Oui : la molécule possède **un seul** carbone asymétrique, marqué * sur l'annexe (figure de la question 1.1).

COMPRENDRE
Carbone asymétrique, chiralité et énantiomérie ne figurent plus au programme actuel de la spécialité de Terminale ; ces questions relèvent de l'ancien programme de Terminale S.

MÉTHODE
Éliminer d'abord les carbones engagés dans une double liaison, puis les CH_2 et les CH_3. Il ne reste qu'à examiner les carbones liés à quatre voisins dont au plus un hydrogène.

1.2.2 La molécule d'éthanoate de linalyle présente-t-elle une diastéréoisomérie de type Z/E ? Justifier.

Il y a isomérie Z/E autour d'une liaison $C=C$ seulement si chacun des deux carbones porte deux groupes différents.

- Liaison $CH=CH_2$: le carbone terminal porte deux atomes d'hydrogène.
- Liaison $CH=C(CH_3)_2$: le carbone de droite porte deux groupes méthyle.

Non : sur chaque double liaison, un des carbones porte deux groupes identiques ; il n'y a **pas d'isomérie Z/E**.

PIÈGE
Répondre « oui » parce que la molécule contient des doubles liaisons $C=C$. La présence d'une double liaison est nécessaire, pas suffisante.

1.2.3 Donner, en conclusion, le type de stéréoisomérie présent dans le mélange obtenu lors de la synthèse.

La molécule possède un seul carbone asymétrique et aucune isomérie Z/E : elle est chirale et n'existe que sous deux formes, images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables.

Le mélange contient deux **énantiomères** : la stéréoisomérie présente est l'énantiomérie.

COMPRENDRE
Avec un seul carbone asymétrique, il ne peut pas y avoir de diastéréoisomères. Le linalol de départ étant racémique, on obtient les deux énantiomères de l'ester en quantités égales.

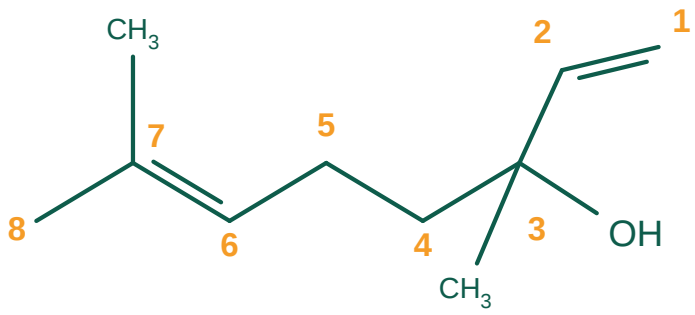
1.3.1 Le linalol a pour nom systématique 3,7-diméthylocta-1,6-dièn-3-ol. Justifier ce nom en précisant le raisonnement suivi.

On repère la chaîne carbonée la plus longue contenant le carbone lié au groupe $-OH$ et les deux doubles liaisons : elle compte 8 carbones, d'où « oct ». On la numérote à partir de l'extrémité la plus proche du groupe hydroxyle, qui se trouve ainsi sur le carbone 3.

- « -3-ol » : groupe hydroxyle (alcool) sur le carbone 3 ;
- « -1,6-dièn- » : deux liaisons $C=C$, qui partent des carbones 1 et 6 ;
- « 3,7-diméthyl » : deux groupes méthyle, sur les carbones 3 et 7.

Chaîne de 8 carbones, $C=C$ en 1 et 6, $-OH$ en 3, méthyles en 3 et 7 : le nom est justifié.

PIÈGE
Numéroter depuis l'autre extrémité : le groupe $-OH$ serait alors en position 6. Le groupe caractéristique doit recevoir le plus petit numéro possible.



1.3.1 · Numérotation de la chaîne principale du linalol

1.3.2 Identifier le groupement R qui apparaît dans la formule simplifiée du linalol.

Dans la formule simplifiée, le carbone central porte $-OH$, $-CH_3$ et $-CH=CH_2$. R est donc le reste de la chaîne, c'est-à-dire les carbones 4 à 8 et le méthyle porté par le carbone 7.

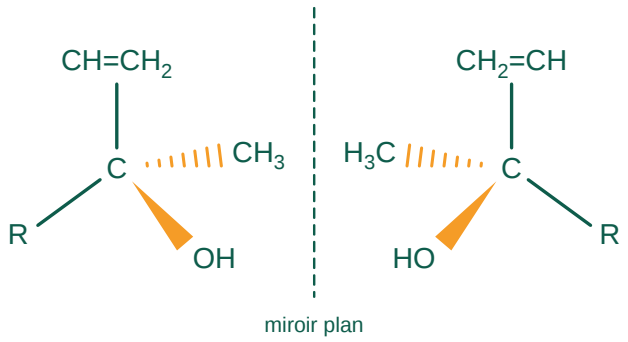
R : $-CH_2-CH_2-CH=C(CH_3)_2$

MÉTHODE
Superposer la formule simplifiée et la formule complète autour du carbone 3 : on coche les trois groupes explicites, le quatrième substituant est R.

1.3.3 Donner la représentation de Cram des deux énantiomères du linalol en utilisant la formule simplifiée.

Autour du carbone asymétrique, deux liaisons sont dessinées dans le plan de la feuille (traits pleins), une vers l'avant (triangle plein) et une vers l'arrière (triangle hachuré). Le second énantiomère est l'image du premier dans un miroir plan.

Les deux représentations de la figure, images l'une de l'autre et non superposables, sont les deux énantiomères du linalol.



1.3.3 · Les deux énantiomères du linalol, images l'un de l'autre dans un miroir plan

PIÈGE
Dessiner les quatre liaisons en traits pleins, ou faire tourner la molécule en croyant en dessiner une autre : on obtient alors deux fois le même énantiomère.

COMPRENDRE
La représentation de Cram n'est plus au programme actuel de la spécialité de Terminale.

MÉTHODE
Pour obtenir le second énantiomère sans erreur : soit dessiner l'image dans un miroir, soit échanger deux substituants seulement sur le premier dessin.

2.1 Associer aux étapes 3 et 5 de la synthèse, en justifiant, une catégorie de réaction parmi : élimination, addition, substitution.

Étape 3 : le composé C perd le groupe $-\mathrm{OH}$ et un atome d'hydrogène porté par le carbone voisin (départ d'une molécule d'eau), et une liaison $\mathrm{C{=}C}$ se forme. C'est une **élimination**.

Étape 5 : le groupe $-\mathrm{OH}$ du composé E est remplacé par un atome de chlore. C'est une **substitution**.

Étape 3 : élimination. Étape 5 : substitution.

MÉTHODE
Comparer réactif et produit : une liaison multiple apparaît (élimination), disparaît (addition), ou un atome ou groupe en remplace un autre (substitution).

2.2 Pour les étapes 4 et 5, indiquer s'il s'agit d'une modification de chaîne et/ou d'une modification de groupe caractéristique.

Étape 4 : la chaîne carbonée passe de 5 carbones (composé D) à 6 carbones (composé E), et l'atome de brome est remplacé par un groupe hydroxyle.

Étape 5 : le squelette carboné est inchangé ; seul le groupe hydroxyle est remplacé par un atome de chlore.

Étape 4 : modification de chaîne **et** de groupe caractéristique.
Étape 5 : modification de groupe caractéristique seulement.

PIÈGE
Pour l'étape 4, ne voir que le passage de $-\mathrm{Br}$ à $-\mathrm{OH}$. Il faut compter les carbones : le méthanal $\mathrm{H_2CO}$ en apporte un.

2.3 Compléter le mécanisme des sous-étapes (a) et (b) de l'étape 1 avec les flèches courbes et les doublets non liants ; indiquer les produits manquants de la sous-étape (c).

Sous-étape (a) : l'ion amidure NH_2^- porte deux doublets non liants sur l'azote. Une flèche part d'un de ces doublets vers un atome H de l'éthyne ; une seconde part de la liaison $C-H$ vers le carbone, qui garde le doublet.

Sous-étape (b) : une flèche part du doublet non liant du carbone chargé négativement vers le carbone du groupe carbonyle (site accepteur) ; une seconde part de la liaison double $C=O$ vers l'atome d'oxygène, qui porte alors trois doublets et la charge négative.

Sous-étape (c) : l'ion alcoolate capte un ion H^+ cédé par H_3O^+.

Produits de (c) : le composé B, $(CH_3)_2C(OH)-C\equiv CH$, et l'eau H_2O.

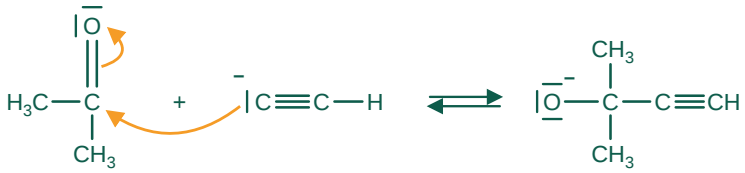
PIÈGE
Une flèche courbe part toujours d'un doublet (non liant ou liaison), jamais d'un atome ni d'une charge, et pointe vers l'atome accepteur.

COMPRENDRE
Le carbone du carbonyle est accepteur car l'oxygène, plus électronégatif, attire les électrons de la liaison $C=O$. Les charges se conservent : une charge négative de chaque côté en (a) et (b), charge globale nulle en (c).

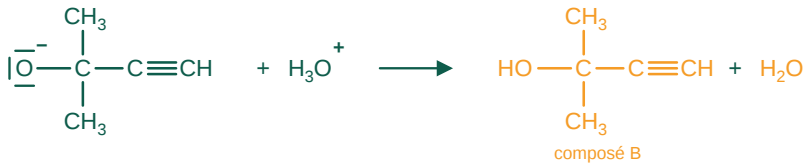
Sous-étape (a)



Sous-étape (b)



Sous-étape (c)



2.3 · Annexe complétée : flèches courbes des sous-étapes (a) et (b), produits de la sous-étape (c)

2.4 Quels éléments du spectre infrarouge du produit de l'étape 6 montrent sans ambiguïté qu'il y a bien eu formation de linalol ?

Données utiles table IR : $O-H$ (alcool) 3200 à 3500 cm⁻¹ ; $C=O$ cétone 1705 à 1725 cm⁻¹ ; $C=C$ 1620 à 1680 cm⁻¹

Le spectre présente une bande large et intense vers 3400 cm⁻¹, dans le domaine 3200 à 3500 cm⁻¹ : elle est caractéristique de la liaison $O-H$ d'un alcool. Ni le composé F ni la cétone $CH_3COCH=CH_2$ ne possèdent cette liaison.

Le spectre ne présente pas de bande intense entre 1705 et 1725 cm⁻¹ : la liaison $C=O$ de la cétone a disparu.

Bande $O-H$ présente (3200 à 3500 cm⁻¹) et bande $C=O$ de la cétone absente : un alcool s'est formé, en accord avec le linalol.

PIÈGE
Citer la bande $C=C$ vers 1650 cm⁻¹ : les réactifs de l'étape 6 possèdent déjà une liaison $C=C$, cette bande ne prouve rien.

3.1.1 Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'éthanoate de linalyle à partir du linalol et de l'acide éthanoïque.

Données utiles masses molaires : linalol 154 g·mol^{-1} ; éthanoate de linalyle 196 g·mol^{-1}

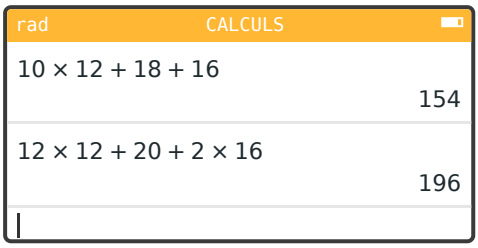
Linalol : $C_{10}H_{18}O$; acide éthanoïque : $C_2H_4O_2$; éthanoate de linalyle : $C_{12}H_{20}O_2$.

$$C_{10}H_{18}O + C_2H_4O_2 \rightleftharpoons C_{12}H_{20}O_2 + H_2O$$

PIÈGE
Écrire une flèche simple : le sujet représente une double flèche, la transformation est limitée (rendement de 5 %).

MÉTHODE
Compter les atomes sur les formules topologiques, puis contrôler avec les masses molaires du tableau : $10 \times 12 + 18 + 16 = 154$ et $12 \times 12 + 20 + 2 \times 16 = 196$ g · mol^{-1}.

À LA CALCULATRICE



3.1.2 Quel est le rôle d'un chauffage à reflux ?

Le chauffage élève la température du milieu réactionnel : la température étant un facteur cinétique, la transformation est accélérée.

Le reflux évite les pertes de matière : les vapeurs se liquéfient dans le réfrigérant et retombent dans le ballon.

Chauffer à reflux permet d'accélérer la transformation sans perdre de réactifs ni de produits.

PIÈGE
Écrire que le chauffage « augmente le rendement » : on ne demande ici que son effet sur la vitesse, et la conservation de la matière grâce au réfrigérant.

3.1.3 Parmi la cinétique, la composition finale du mélange et le mécanisme réactionnel, indiquer la ou les caractéristiques modifiées par l'ajout d'un catalyseur.

Un catalyseur accélère la transformation : il modifie la **cinétique**. Il y parvient en intervenant dans les étapes de la réaction, où il est consommé puis régénéré : le **mécanisme réactionnel** est modifié.

Il ne change pas l'état final : la composition finale du mélange est la même, atteinte plus vite.

Sont modifiés : la cinétique et le mécanisme réactionnel. La composition finale ne l'est pas.

PIÈGE
Cocher « composition finale » : un catalyseur ne déplace pas un équilibre, le rendement de 5 % reste le même avec ou sans acide sulfurique.

3.2.1 Indiquer, en les justifiant, les précautions à prendre lors de la synthèse à partir de l'anhydride éthanoïque.

Données utiles anhydride éthanoïque : H226, H302, H314, H332 ; linalol : H315, H319, H335 ; acide éthanoïque (produit) : H226, H314 ; éthanoate de linalyle : H315, H319

- Gants, lunettes de protection et blouse : l'anhydride éthanoïque et l'acide éthanoïque formé provoquent des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves (H314) ; le linalol et l'ester sont irritants pour la peau et les yeux (H315, H319).
- Travail sous hotte : l'anhydride éthanoïque est nocif par inhalation (H332) et le linalol peut irriter les voies respiratoires (H335).
- Aucune flamme à proximité, chauffage par un chauffe-ballon électrique : l'anhydride et l'acide éthanoïque sont inflammables (H226).

Gants, lunettes et blouse ; manipulation sous hotte ; chauffage électrique loin de toute flamme.

MÉTHODE
Associer chaque précaution à une mention de danger du tableau : une précaution citée sans justification ne rapporte pas tous les points.

3.2.2 Déterminer le rendement de la synthèse à partir de l'anhydride éthanoïque.

Données utiles $V = 10{,}0$ mL de linalol, de densité $d = 0{,}87$ et de masse molaire $M_1 = 154\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $m_{\text{exp}} = 8{,}4$ g d'éthanoate de linalyle, $M_2 = 196\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'anhydride éthanoïque est en excès : le linalol est le réactif limitant.
Une mole de linalol donne une mole d'ester, donc $n_{\text{max}} = n(\text{linalol})$.

$$n_{\text{max}} = \frac{d\,\rho_{\text{eau}}\,V}{M_1} = \frac{0{,}87 \times 1{,}0 \times 10{,}0}{154} = 5{,}6 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Quantité d'ester obtenue :

$$n_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{exp}}}{M_2} = \frac{8{,}4}{196} = 4{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

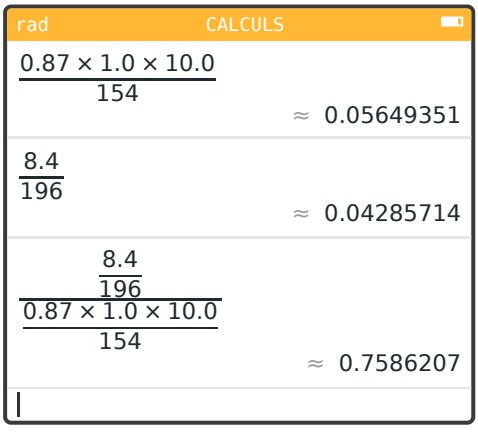
Rendement : $\eta = \dfrac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}} = \dfrac{m_{\text{exp}}\,M_1}{M_2\,d\,\rho_{\text{eau}}\,V} = 0{,}76$

$\eta = 0{,}76$, soit un rendement de 76 %.

PIÈGE
Diviser 8,4 g par la masse de linalol (8,7 g) : on trouverait 97 %. Les masses molaires diffèrent, le rendement se calcule sur les quantités de matière.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme d, ρ_{eau} et m_{exp}. Le rendement se calcule avec les valeurs non arrondies : $4{,}3 \div 5{,}6$ donnerait 0,77.

À LA CALCULATRICE



3.3 Quels changements (nombre et multiplicité des signaux, courbe d'intégration) observe-t-on sur le spectre RMN du proton du produit par rapport à celui du linalol ?

En passant du linalol à l'ester, le groupe $-\mathrm{OH}$ est remplacé par le groupe $-\mathrm{O}-\mathrm{CO}-\mathrm{CH_3}$; le reste de la molécule est inchangé.

- Le signal du proton du groupe hydroxyle disparaît : c'était un singulet intégrant pour 1 H.
- Un signal apparaît pour les trois protons équivalents du groupe $\mathrm{CH_3}-\mathrm{CO}$: ils n'ont aucun proton voisin (le carbone voisin n'en porte pas), c'est donc un singulet, intégrant pour 3 H.

Même nombre de signaux ; un singulet (1 H) est remplacé par un autre singulet, à un déplacement chimique différent, dont le saut d'intégration est trois fois plus grand (3 H).

COMPRENDRE
La spectroscopie RMN n'est plus au programme actuel de la spécialité de Terminale. Règle utilisée : un proton ayant n voisins équivalents donne un signal à $n+1$ pics.

MÉTHODE
Comparer les deux formules et ne raisonner que sur le groupe modifié : les protons du reste de la molécule gardent leur multiplicité et leur intégration.

3.4 D'après les informations fournies, comparer les deux méthodes proposées pour synthétiser l'éthanoate de linalyle.

Données utiles méthode 1 : rendement 5 % ; méthode 2 : rendement 76 % (Q3.2.2), transformation rapide

Première méthode (acide éthanoïque) : la transformation est limitée, le rendement n'est que de 5 %, et il faut ajouter un catalyseur, l'acide sulfurique, corrosif.

Deuxième méthode (anhydride éthanoïque) : la transformation est rapide, sans catalyseur, et le rendement atteint 76 %. En contrepartie, l'anhydride éthanoïque présente davantage de dangers que l'acide éthanoïque : il est en plus nocif par ingestion et par inhalation (H302, H332).

La deuxième méthode est bien plus efficace (76 % contre 5 %, et rapide), mais elle utilise un réactif plus dangereux, qui impose davantage de précautions.

MÉTHODE
« Comparer » demande des critères communs aux deux méthodes : rendement, durée, sécurité. Chaque critère est appuyé sur une donnée chiffrée ou une mention de danger.