EXERCICE 1 - Synthèse d'une Coumarine (9 points)

La synthèse de la coumarine fut l'une des premières synthèses réalisées vers la fin du XIX^{e} siècle par le chimiste anglais William H. Perkin. Les coumarines possèdent des propriétés anticoagulantes. La famille des coumarines est formée des composés dérivés de la coumarine simple de formule brute $C_9H_6O_2$, dont la formule topologique est représentée en **Figure 1**.

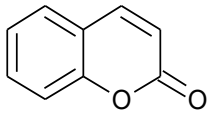


Figure 1. Formule topologique de la coumarine simple

L'objectif de cet exercice est de comparer deux méthodes de synthèse d'une coumarine ainsi que leurs rendements. L'une de ces méthodes met en jeu de l'acide sulfamique, dont les propriétés sont étudiées en première partie, les deux autres parties étant consacrées aux méthodes de synthèse proprement dites.

1. Étude de l'acide sulfamique par pH-métrie

Donnée :
- concentration en quantité de matière standard $c^o = 1\ \text{mol·L}^{-1}$.

Q1. Montrer que pour une solution aqueuse d'un acide fort quelconque AH appartenant à un couple AH/A^- de concentration en quantité de matière apportée en acide fort C, le pH de la solution s'exprime par la relation : $pH = -\log\left(\frac{C}{c^o}\right)$.

On souhaite s'assurer que l'acide sulfamique, de formule NH_2SO_3H, a un comportement d'acide fort par des mesures de pH. Cet acide appartient au couple acide-base $NH_2SO_3H(aq)$ / $NH_2SO_3^-(aq)$.

On commence par préparer, à partir d'une solution S d'acide sulfamique de concentration en quantité de matière $C = 1{,}0\times10^{-1}\ \text{mol·L}^{-1}$, une solution S_1 d'acide sulfamique de volume $V_1 = 100{,}0$ mL et de concentration $C_1 = 1{,}0\times10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}$.

Q2. Calculer le volume V' de solution S à prélever et détailler le protocole pour préparer la solution S_1.

Q3. Écrire l'équation modélisant la réaction entre l'acide sulfamique et l'eau.

On réalise ensuite plusieurs solutions aqueuses S_n d'acide sulfamique de concentrations C_n en quantités de matière différentes dont on mesure la valeur du pH. L'évolution du pH mesuré en fonction de $-\log\left(\frac{C_n}{c^o}\right)$ est représentée sur la **Figure 2**.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 1 / 7
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

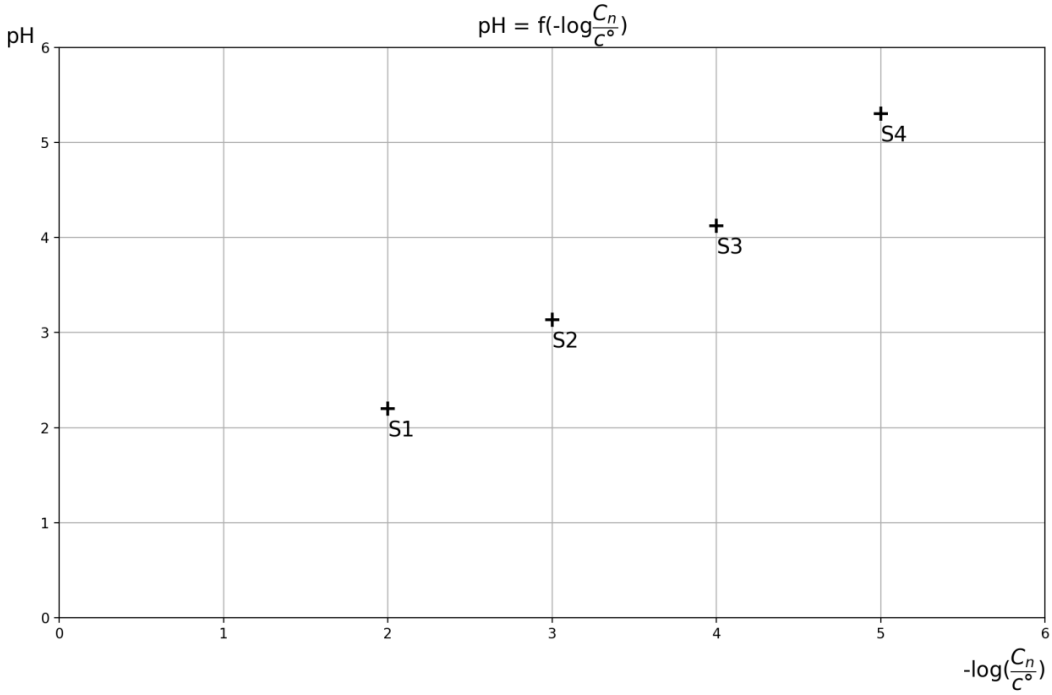
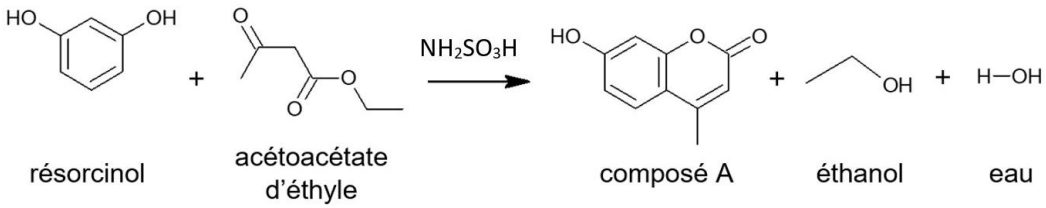


Figure 2. Évolution de la valeur du pH en fonction de –log ($\frac{C_n}{c^\circ}$)

Q4. À l'aide de la **Figure 2**, vérifier que l'acide sulfamique peut être considéré comme un acide fort.

2. Synthèse d'une coumarine en présence d'acide sulfamique

On étudie la synthèse du composé 7-hydroxy-4-méthylcoumarine, dérivé de la coumarine simple et noté « composé A », en présence d'acide sulfamique. La transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction représentée ci-dessous.



Cette transformation est effectuée en 20 minutes à la température de 130°C.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 2 / 7
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé
scanner ou cliquer

On réalise le spectre infrarouge du produit obtenu, il est représenté **Figure 3**.

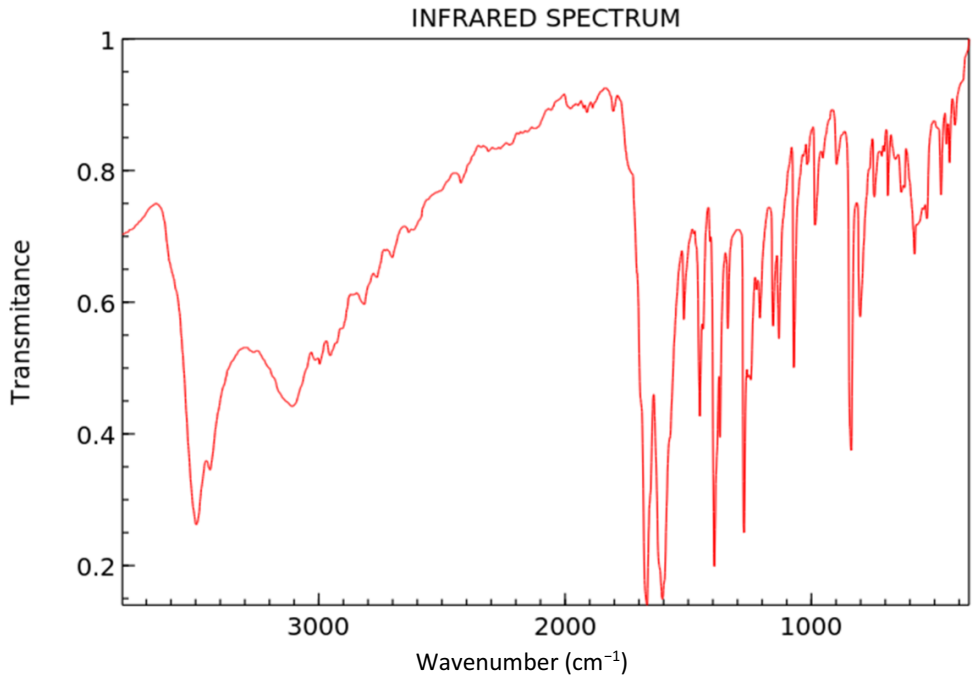


Figure 3. Spectre infrarouge du produit obtenu

Données : Table de données pour la spectroscopie infrarouge

Liaison	σ (cm^{-1})	Intensité
O − H	3500 − 3700	Forte, fine
O − H acide carboxylique	2500 − 3200	Forte à moyenne, large
C = O	1650 − 1740	Forte
C − O	1040 − 1300	Forte à moyenne
N − H	1560 − 1640	Forte à moyenne

Q5. Montrer que le spectre infrarouge du produit obtenu est compatible avec la structure de la molécule de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine (composé A).

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac

Voir le corrigé
scanner ou cliquer

Les propriétés physicochimiques des divers composés considérés sont présentées dans le tableau ci-après.

	Résorcinol	**Acétylacétate d'éthyle**	**Composé A 7-hydroxy-4-méthylcoumarine**
Formule chimique	$C_6H_6O_2$	$C_6H_{10}O_3$	$C_{10}H_8O_3$
Masse molaire M ($g \cdot mol^{-1}$)	110	130	176
Densité d	1,08	-	-

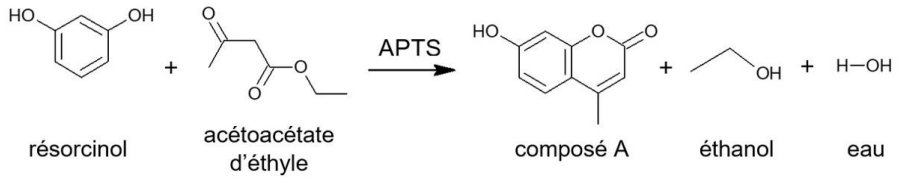
On réalise la réaction en introduisant dans un ballon un volume V_R = 11,1 mL de résorcinol et une masse m_{AE} = 14,2 g d'acétylacétate d'éthyle.

Le produit obtenu, après purification, est sous forme de cristaux de masse : m = 12,4 g.

Q6. Calculer la valeur du rendement η_1 de cette synthèse.

3. Synthèse d'une coumarine en présence d'acide paratoluènesulfonique

Dans un deuxième schéma de synthèse du composé A, le résorcinol réagit avec l'acétoacétate d'éthyle en présence d'un acide organique fort, l'acide paratoluènesulfonique (APTS). La transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction représentée ci-dessous.



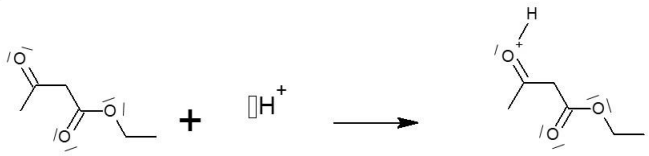
Q7. Recopier la formule topologique de l'acétoacétate d'éthyle, entourer les deux groupes caractéristiques sur la copie et nommer les familles fonctionnelles correspondantes.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac

Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

Le début du mécanisme de la synthèse est proposé **Figure 4** :

Étape 1 :



Étape 2 :

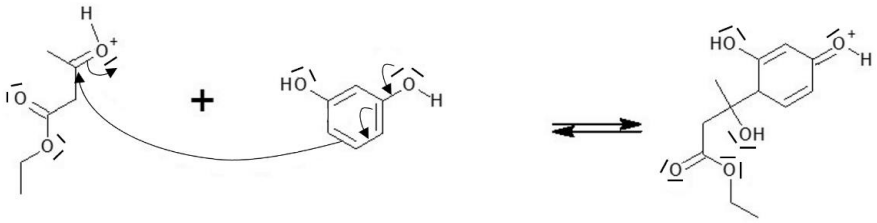


Figure 4. Les deux premières étapes du mécanisme de la synthèse

Q8. Recopier l'étape 1 du mécanisme sur la copie et y placer la flèche courbe expliquant le mécanisme.

Q9. Identifier la catégorie de réaction de l'étape 2 représentée **Figure 4** parmi les suivantes : addition, élimination ou substitution.

L'APTS joue le rôle de catalyseur dans la synthèse du composé A.

Q10. Donner la définition d'un catalyseur.

Le mode opératoire, décrit ci-après, utilisé pour cette synthèse, a été mis au point par deux chercheurs japonais :

- Préparer un bain-marie d'eau tiède dans un cristallisoir, dont la température doit être au voisinage de 60-70 °C.
- Dans un erlenmeyer de 50 mL, introduire un barreau aimanté puis les masses m_r = 2,20 g de résorcinol, m_{AE} = 2,60 g d'acétoacétate d'éthyle et m_{APTS} = 0,18 g d'APTS.
- Placer l'erlenmeyer dans le bain-marie et maintenir, sous agitation magnétique, une température voisine de 60 °C pendant une durée de 10 minutes. Le milieu devient un liquide homogène.
- Refroidir avec un cristallisoir rempli d'eau glacée. Laisser refroidir à l'air libre l'erlenmeyer contenant le mélange réactionnel.
- Sous agitation magnétique, y ajouter progressivement 15 mL d'eau distillée. On observe qu'un solide cristallise. Refroidir pour achever la cristallisation et obtenir des cristaux bruts.

Pour récupérer des cristaux purifiés du composé A formés lors de la synthèse, on procède de la manière suivante :

- Sous pression réduite, collecter le solide dans un entonnoir Büchner garni d'un filtre rond.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac

Voir le corrigé
scanner ou cliquer

- Rincer le solide à l'aide de 3 × 5 mL d'eau froide. Recueillir les cristaux bruts dans une boîte de Pétri préalablement tarée.
- Recristalliser le produit dans un mélange éthanol-eau. Une très faible quantité de solvant doit être utilisée.
- Collecter les cristaux purifiés. Les recueillir sur un verre de montre taré.

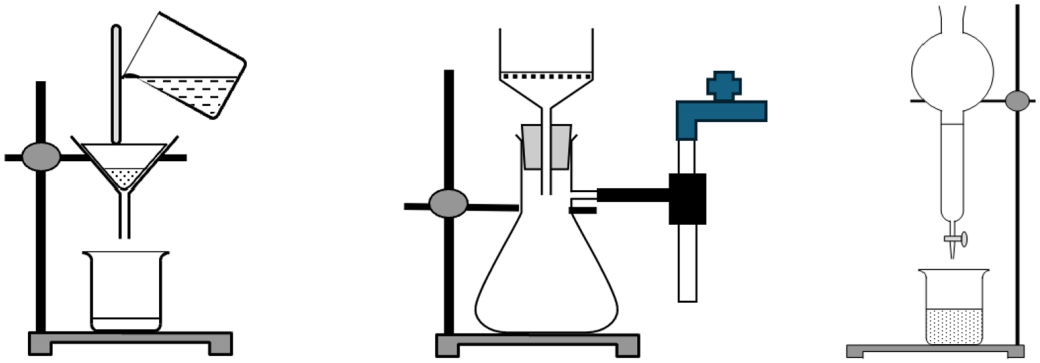
Données : Tableau des solubilités des espèces en fonction du solvant

	Résorcinol	Acétoacétate d'éthyle	APTS	Composé A
Eau	Insoluble	Insoluble	Soluble	Insoluble
Éthanol	Soluble	Soluble	Soluble	Peu soluble à froid Soluble à chaud

Q11. Indiquer le rôle de l'eau dans la cristallisation du produit brut obtenu qu'on recueille dans la boîte de Pétri.

Suite à la recristallisation, on observe une perte de masse du solide récupéré.

Q12. En supposant que la transformation n'est pas totale, indiquer les espèces éliminées du solide après recristallisation dans le mélange éthanol-eau.



Montage A Montage B Montage C

Figure 5. Montages proposés pour la filtration des cristaux obtenus

Q13. Indiquer, parmi les montages A, B et C proposés **Figure 5** celui utilisant une pression réduite et un entonnoir de Büchner.

Données :

➢ masses molaires des différentes espèces chimiques :

Acétoacétate d'éthyle M_{AE} = 130 g·mol^{-1}, Résorcinol M_r = 110 g·mol^{-1}, Composé A recristallisé M_A = 176 g·mol^{-1}.

On note n_{AE} la quantité de matière en acétoacétate d'éthyle et n_r la quantité de matière en résorcinol.
Q14. À l'aide des données du protocole, vérifier que les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.

On recueille une masse de produit m_A = 2,0 g de composé A purifié.
Q15. Calculer la valeur du rendement η_2 de cette synthèse.

Q16. Discuter d'un avantage et d'un inconvénient de chaque voie de synthèse.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac

Voir le corrigé
scanner ou cliquer