L'huile essentielle d'anis étoilé

Bac S 2018 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 L'anéthol et l'estragol sont deux isomères. Justifier.

Anéthol : $CH_3O-C_6H_4-CH=CH-CH_3$, soit 10 C, 12 H et 1 O.

Estragol : $CH_3O-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2$, soit 10 C, 12 H et 1 O.

Les deux molécules ont la même formule brute mais des enchaînements d'atomes différents (la double liaison n'est pas à la même place).

Même formule brute $C_{10}H_{12}O$, formules semi-développées différentes : ce sont des isomères.

MÉTHODE
Pour prouver une isomérie : compter les atomes de chaque molécule, écrire la formule brute commune, puis dire en quoi les formules semi-développées diffèrent.

1.2 Lequel, de l'anéthol ou de l'estragol, présente des stéréoisomères de configuration ? Les représenter et préciser leur configuration.

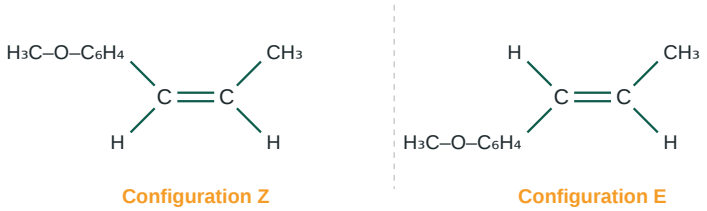
Aucune des deux molécules ne possède de carbone asymétrique : il faut examiner la double liaison $C=C$ de la chaîne.

- Anéthol : chaque carbone de $-CH=CH-CH_3$ porte deux groupes différents (H et le cycle pour l'un, H et CH_3 pour l'autre). Il existe deux dispositions dans l'espace.
- Estragol : le carbone terminal de $-CH=CH_2$ porte deux H identiques. Une seule disposition possible.

Seul l'anéthol présente deux stéréoisomères de configuration, Z et E (voir figure).

PIÈGE
Le cycle aromatique contient des doubles liaisons, mais elles ne donnent pas d'isomérie Z/E. Seule la double liaison de la chaîne latérale compte.

COMPRENDRE
Z (zusammen) : les deux H sont du même côté de la double liaison. E (entgegen) : ils sont de part et d'autre. L'isomérie Z/E n'est plus au programme actuel de spécialité.



1.2 · Les deux stéréoisomères de l'anéthol

1.3 Quelle relation de stéréoisomérie lie ces stéréoisomères ?

Les isomères Z et E ont le même enchaînement d'atomes, ne sont pas superposables et ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir.

Ce sont des diastéréoisomères.

COMPRENDRE
Deux stéréoisomères de configuration sont soit énantiomères (images dans un miroir, non superposables), soit diastéréoisomères (tous les autres cas). Cette classification relève de l'ancien programme.

1.4 Peut-on différencier facilement ces deux stéréoisomères au laboratoire ? Justifier.

Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes : température de fusion, température d'ébullition, solubilité, migration en chromatographie.

Oui : une mesure de température de changement d'état ou une chromatographie suffit à les distinguer.

PIÈGE
Ne pas confondre avec des énantiomères, qui ont les mêmes températures de changement d'état et la même solubilité, et que l'on ne distingue pas par ces mesures.

2.1 Schématiser l'ampoule à décanter et identifier les différentes phases en précisant les espèces chimiques présentes.

Données utiles masses volumiques : eau $1{,}0\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, dichlorométhane $1{,}33\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; anéthol soluble dans le dichlorométhane, très peu soluble dans l'eau

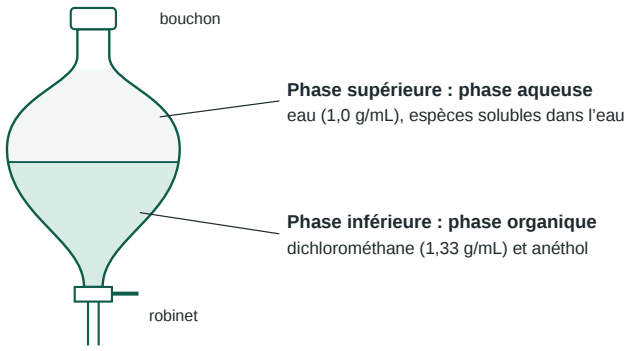
L'eau et le dichlorométhane ne sont pas miscibles : on observe deux phases.

Le dichlorométhane est plus dense que l'eau ($1{,}33 > 1{,}0$) : la phase organique est en dessous.

L'anéthol, soluble dans le dichlorométhane et très peu dans l'eau, se trouve dans la phase organique.

Phase supérieure : eau. Phase inférieure : dichlorométhane et anéthol.

PIÈGE
La phase organique n'est pas toujours au-dessus. Il faut comparer les masses volumiques : ici le solvant chloré, plus dense que l'eau, est en bas.



2.1 · Ampoule à décanter après décantation

2.2 Quelles précautions doit-on prendre pendant cette expérience ? Expliquer.

D'après ses pictogrammes, le dichlorométhane est dangereux pour la santé (toxique à long terme) et nocif ou irritant. Il est de plus volatil.

- Manipuler sous la hotte pour ne pas respirer les vapeurs.
- Porter une blouse, des gants et des lunettes de protection pour éviter tout contact.
- Pendant l'agitation de l'ampoule à décanter, ouvrir régulièrement le robinet (ampoule retournée) pour évacuer la surpression.

Hotte, gants, lunettes, blouse, et dégazage de l'ampoule.

MÉTHODE
Une précaution se justifie toujours par un danger lu sur un pictogramme : nommer le danger, puis la protection qui lui répond.

2.3 Sur quels critères est choisi le solvant d'extraction ?

Le solvant d'extraction doit :

- dissoudre très bien l'espèce à extraire : l'anéthol est soluble dans le dichlorométhane ;
- ne pas être miscible avec l'eau, pour former deux phases séparables dans l'ampoule ;
- s'évaporer facilement, pour être éliminé en fin d'extraction ;
- être le moins dangereux possible.

L'éthanol dissout l'anéthol mais il est miscible à l'eau ; l'anéthol est peu soluble dans le cyclohexane.

Le dichlorométhane est le seul solvant du tableau qui dissout bien l'anéthol sans être miscible à l'eau.

COMPRENDRE
Le dernier critère n'est pas rempli ici : le dichlorométhane est le plus efficace, pas le plus sûr. C'est ce qui impose les précautions de la question 2.2.

2.4 Quel est le rôle de l'ajout de sulfate de sodium anhydre ?

Après la décantation, la phase organique contient encore des traces d'eau. Le sulfate de sodium anhydre capte cette eau ; on l'élimine ensuite par filtration.

C'est un agent desséchant : il sèche la phase organique.

2.5 Proposer une technique d'analyse pour s'assurer de la présence d'anéthol dans le filtrat et indiquer les résultats attendus.

On réalise une chromatographie sur couche mince (CCM).

- Sur la ligne de dépôt de la plaque : un dépôt du filtrat et un dépôt d'anéthol pur (référence).
- Élution dans une cuve avec un éluant adapté, puis révélation (sous lampe UV par exemple).

Si le filtrat contient de l'anéthol, son dépôt donne une tache à la même hauteur que celle de l'anéthol pur.

COMPRENDRE
Dans des conditions données, une espèce migre toujours à la même hauteur (même rapport frontal). Le filtrat peut donner d'autres taches : il contient aussi les autres espèces extraites.

2.6 À partir de 50,0 g d'anis étoilé, on récupère 1,90 mL d'huile essentielle, assimilée à de l'anéthol. Déterminer le pourcentage massique de l'anéthol dans l'anis étoilé. Commenter.

Données utiles $m_{\text{anis}} = 50{,}0$ g ; $V = 1{,}90$ mL ; $\rho_{\text{anéthol}} = 0{,}9882\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; hydrodistillation : 8 à 9 % d'huile, contenant 80 à 90 % d'anéthol

Masse d'anéthol récupérée : $m = \rho_{\text{anéthol}} \times V = 0{,}9882 \times 1{,}90 = 1{,}88$ g.

Pourcentage massique : $P = \dfrac{m}{m_{\text{anis}}} = \dfrac{\rho_{\text{anéthol}} \times V}{m_{\text{anis}}}$

$$P = \frac{0{,}9882 \times 1{,}90}{50{,}0} = 0{,}0376$$

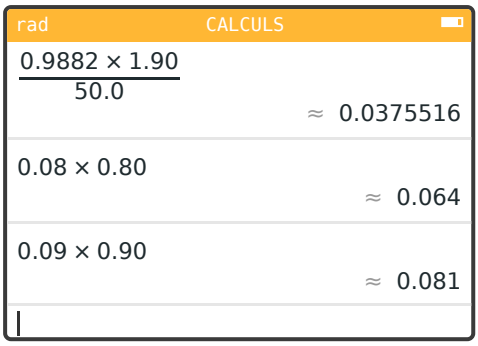
Commentaire : l'hydrodistillation fournit 8 à 9 % d'huile contenant 80 à 90 % d'anéthol, soit entre $0{,}08 \times 0{,}80 = 6{,}4$ % et $0{,}09 \times 0{,}90 = 8{,}1$ % d'anéthol dans l'anis. La valeur obtenue ici est environ deux fois plus faible : cette extraction par solvant est moins efficace que l'hydrodistillation.

$P = 3{,}76$ % d'anéthol en masse dans l'anis étoilé, moins que par hydrodistillation (6,4 à 8,1 %).

PIÈGE
Comparer directement 3,76 % aux « 8 à 9 % » compare de l'anéthol à de l'huile essentielle. Il faut d'abord ramener l'huile à sa teneur en anéthol.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($1{,}90$ mL et $50{,}0$ g). On garde ρ en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ puisque V est en mL : la masse sort en grammes.

À LA CALCULATRICE



3.1 Quel est le rôle des ions hydroxyde HO^- dans la première étape de la synthèse ? En déduire la nature de la réaction.

Entre le phénol et l'ion phénolate, le groupe $O-H$ a perdu un ion H^+. C'est l'ion hydroxyde qui le capte :

$$C_6H_5OH + HO^- \longrightarrow C_6H_5O^- + H_2O$$

L'ion HO^- joue le rôle de base, le phénol celui d'acide.

HO^- est une base qui arrache un proton au phénol : c'est une réaction acide-base.

COMPRENDRE
Une réaction acide-base est un transfert d'ion H^+ de l'acide d'un couple (phénol / ion phénolate) vers la base d'un autre couple (H_2O / HO^-).

3.2 Recopier le mécanisme de la deuxième étape, indiquer et justifier le site donneur et le site accepteur de doublets d'électrons, puis le compléter par des flèches courbes en rappelant leur signification.

Données utiles électronégativités : C 2,5 ; Br 3,0

Site donneur : l'atome d'oxygène de l'ion phénolate. Il porte une charge négative et des doublets non liants : il est riche en électrons.

Site accepteur : l'atome de carbone de H_3C-Br. Le brome est plus électronégatif que le carbone ($3{,}0 > 2{,}5$) : la liaison $C-Br$ est polarisée, le carbone porte une charge partielle $\delta+$ et il est pauvre en électrons.

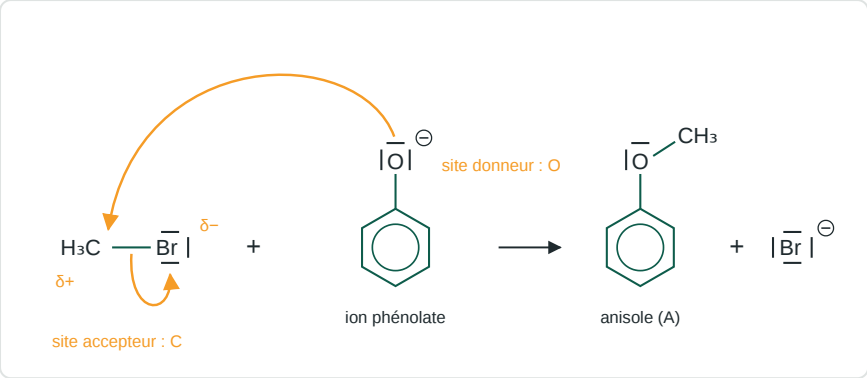
Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons. Elle part d'un doublet (non liant ou liant) et pointe vers l'atome qui le reçoit.

- Première flèche : d'un doublet non liant de O vers l'atome C ; la liaison $O-C$ se forme.
- Seconde flèche : de la liaison $C-Br$ vers l'atome Br ; la liaison se rompt et le brome part avec le doublet, sous forme d'ion Br^-.

Donneur : O du phénolate. Accepteur : C lié à Br. Deux flèches courbes (voir figure).

PIÈGE
Une flèche courbe part toujours d'un doublet, jamais d'une charge ni d'un atome pauvre en électrons. Tracer la flèche de C vers O fait perdre les points.

MÉTHODE
Repérer le site riche (charge négative, doublet non liant) et le site pauvre (atome lié à un atome plus électronégatif), puis tracer la flèche du riche vers le pauvre. Vérifier que le carbone garde quatre liaisons.



3.2 · Mécanisme complété : flèches courbes en orange

3.3 Le spectre de RMN du proton du produit final confirme-t-il qu'il s'agit bien de l'anéthol ?

Données utiles signaux du spectre et table des déplacements chimiques du sujet

On attribue chaque signal à un groupe de protons de l'anéthol $CH_3O-C_6H_4-CH=CH-CH_3$:

- singulet, 3 H, 3,8 ppm : CH_3-O (table : 3,3 à 4,0 ppm) ; aucun H sur l'atome voisin, donc un seul pic ;
- doublet, 3 H, 1,9 ppm : $CH_3-C=C$ (1,5 à 1,9 ppm) ; un seul H voisin, donc $1+1=2$ pics ;
- massif, 4 H, vers 7 ppm : les quatre H du cycle aromatique (6,0 à 8,5 ppm) ;
- multiplets, 1 H chacun, 5,5 et 6 ppm : les deux H de $-CH=CH-$ (4,8 à 6,0 ppm), couplés entre eux.

Total : $3+3+4+1+1=12$ H, comme dans $C_{10}H_{12}O$.

L'estragol donnerait au contraire un signal pour 2 H ($CH_2=C$) et aucun doublet de 3 H vers 1,9 ppm.

Tous les signaux sont attribués et compatibles avec l'anéthol : le spectre confirme la nature du produit.

COMPRENDRE
La RMN du proton figurait au programme de Terminale S. Elle n'est plus au programme actuel de spécialité, qui conserve les spectroscopies infrarouge et UV-visible.

MÉTHODE
Trois informations par signal : le déplacement chimique (type de proton), l'intégration (nombre de H), la multiplicité (n voisins donnent $n+1$ pics).

4.1 À quel domaine de rayonnement électromagnétique correspond la longueur d'onde de 260 nm ?

Le domaine visible s'étend de 400 nm à 800 nm environ. Or $260\ \text{nm} < 400\ \text{nm}$.

Ce rayonnement appartient au domaine des ultraviolets (UV).

4.2 Justifier, en analysant la structure de l'anéthol, que le maximum d'absorption correspond à cette gamme de longueur d'onde.

Données utiles document : benzène $\lambda_{max} = 254$ nm ; naphtalène $\lambda_{max} = 314$ nm

L'anéthol possède un cycle benzénique (trois doubles liaisons conjuguées) et la double liaison $C=C$ de la chaîne, conjuguée avec celles du cycle : quatre doubles liaisons conjuguées.

D'après le document, λ_{max} augmente avec le nombre de liaisons conjuguées. L'anéthol en a une de plus que le benzène (254 nm) et une de moins que le naphtalène (cinq, 314 nm).

Son maximum d'absorption est attendu un peu au-dessus de 254 nm : 260 nm est cohérent.

COMPRENDRE
Des doubles liaisons sont conjuguées lorsqu'elles alternent avec des liaisons simples. Avec peu de liaisons conjuguées, l'espèce absorbe dans l'UV et elle est incolore.

4.3 L'indication du fabricant apposée sur l'étiquette (« Anéthol : 0,2 % en masse ») est-elle correcte ?

Données utiles $A_S = 0{,}80$; boisson diluée 50 fois ; $M = 148{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; densité de la boisson : 1,0

Les points de la gamme sont alignés avec l'origine : A est proportionnelle à C (loi de Beer-Lambert). On trace la droite moyenne.

Lecture graphique : pour $A_S = 0{,}80$, on lit $C_S = 0{,}26\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La boisson a été diluée 50 fois : $C = 50 \times C_S = 50 \times 0{,}26 = 13\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Concentration massique : $C_m = C \times M = 13 \times 10^{-3} \times 148{,}0 = 1{,}9\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

La densité de la boisson vaut 1,0 : un litre de boisson a une masse de $1{,}0 \times 10^3$ g et contient 1,9 g d'anéthol.

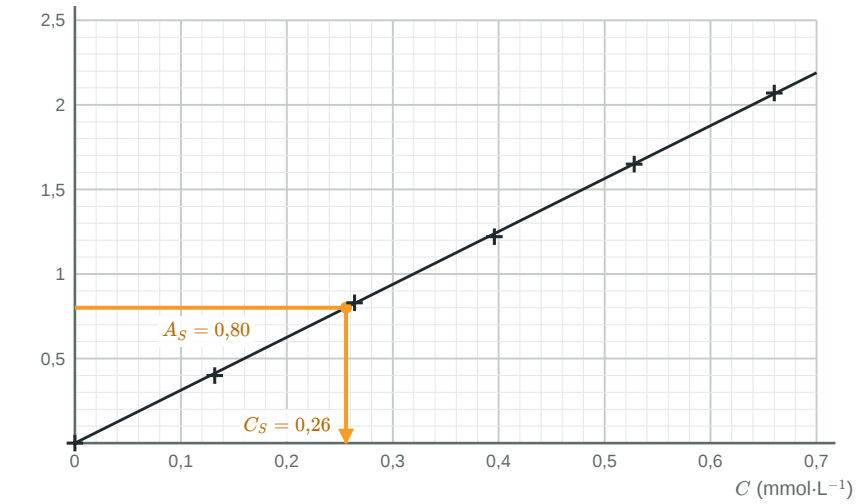
$$P = \frac{1{,}9}{1{,}0 \times 10^3} = 1{,}9 \times 10^{-3}$$

$P = 0{,}19\ \% \approx 0{,}2\ \%$: l'indication de l'étiquette est correcte.

PIÈGE
Oublier le facteur de dilution : C_S est la concentration de la solution S, 50 fois plus faible que celle de la boisson. Attention aussi aux mmol à convertir en mol.

COMPRENDRE
La lecture graphique donne deux chiffres significatifs, le résultat aussi. L'étiquette n'en donne qu'un : 0,19 % s'arrondit bien à 0,2 %.

MÉTHODE
Dosage par étalonnage : droite moyenne, lecture de C_S à partir de A_S, facteur de dilution, puis conversion dans la grandeur demandée (ici un pourcentage massique).



4.3 · Courbe d'étalonnage du sujet : droite moyenne et lecture pour la solution S

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

50×0.26 ≈ 13

$13 \times 10^{-3} \times 148.0$ ≈ 1.924

$\frac{1.924}{1.0 \times 10^3}$ ≈ 0.001924