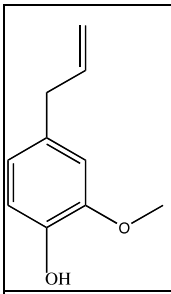
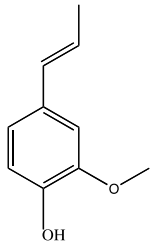
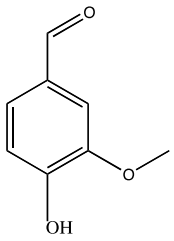
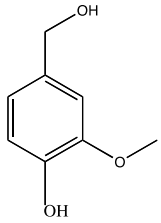
Question simple
Estérification de Fischer entre le propanol et l'acide éthanoïque : conditions expérimentales, caractéristiques, bilan et mécanisme.

Question ouverte : synthèse et dosage de la vanilline
La vanilline est un produit naturel présent sous forme de glucovanilline dans les gousses du vanillier, une variété d'orchidées. Le vin vieilli en fût de chêne possède des notes aromatiques très particulières. L'arôme de vanille en est un exemple. Afin d'éviter une trop grande teneur en vanilline qui donnerait un vin un caractère trop boisé, il est possible d'utiliser des levures (réductases) en cours de fermentation qui permettent la transformation de la vanilline odorante en alcool vanillique inodore.

Partie 1 : synthèse de la vanilline et transformation en alcool vanillique :
Proposer une méthode de préparation de l'alcool vanillique de synthèse à partir de l'eugénol extrait du clou de girofle. Cette méthode transformera tout d'abord l'eugénol en isoeugénol :

- Pourquoi le passage de l'eugénol à l'isoeugénol réalisé en présence de potasse KOH est-il facilité ?
- Proposer ensuite des conditions opératoires pour obtenir l'alcool vanillique partir de l'isoeugénol.

			
eugénol	isoeugénol	vanilline	alcool vanillique

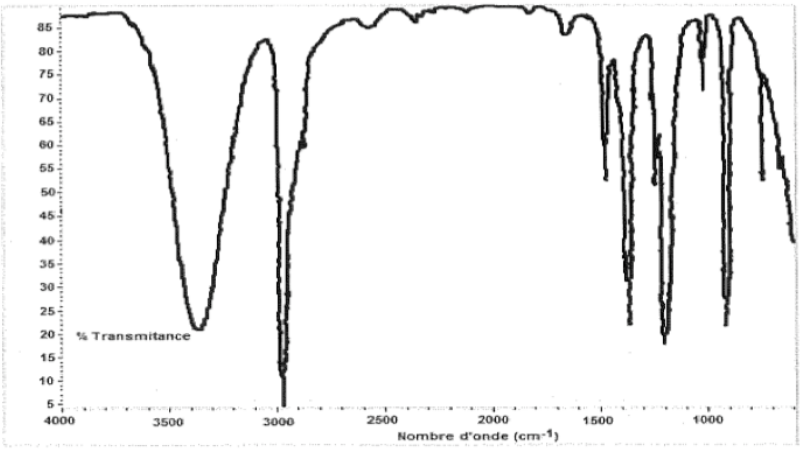
Partie 2 : Dosage de la vanilline
Proposer deux méthodes de dosage de la vanilline. Détailler les résultats expérimentaux.

Document 1 : la vanilline

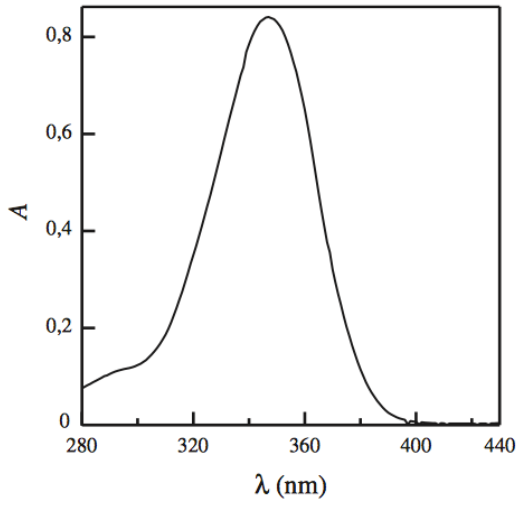
pKa = 7,4 dans l'eau à 298 K

Masse molaire de la vanilline = 152 g·mol^{-1}

Spectre IR de la vanilline :



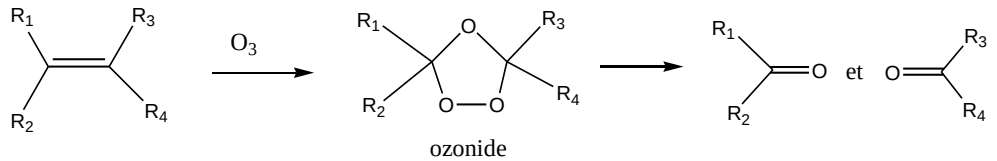
Spectre d'absorption d'une solution basique de vanilline :



– *Spectre d'absorption UV d'une solution de* $Van^-_{(aq)}$ *de concentration* $3,1.10^{-5}\ mol.L^{-1}$.

Document 2 : l'ozonolyse des alcènes

On fait circuler un courant d'air ozoné issu d'un ozoniseur dans une solution d'alcène dans le dichlorométhane à basse température (usuellement le mélange carboglace/acétone à - 78 °C) : on obtient des ozonides. Une réaction intéressante des ozonides est leur transformation en composés carbonylés. Celle-ci peut être effectuée par hydrolyse en milieu acide en présence de réactif réducteur (par exemple le zinc dans une solution d'acide éthanoïque.). L'ozonolyse est incompatible avec la présence de phénol.



ozonide

Document 3 : Titrage d'une solution basique de vanilline

Introduire une masse de 760 mg de vanilline dans une fiole de 100 mL. Ajouter de la soude à environ 0,1 mol·L^{-1} en quantité suffisante pour une obtenir 100 mL de solution (S_1). Prélever précisément 20 mL de la solution S_1 et les introduire dans un bécher de 100 mL. Ajouter 20 mL d'eau distillée.

Réaliser un suivi pH-métrique du dosage de la solution contenue dans le bécher par une solution d'acide chlorhydrique à 0,100 mol·L^{-1}.

Document 4 : Script Python

```python
#import des bibliothèques
import numpy.random as rd
import numpy as np

#Données du problème
V0 = 20                  #volume de titré en mL
u_V0 = 0.03/np.sqrt(3)   #incertitude-type sur la lecture du volume de titré en mL

Ca = 1e-1                #concentration du titrant en mol/L
u_Ca = 1e-3              #incertitude-type sur la concentration du titrant en mol/L

Cb = 1e-1                #concentration du de la soude en mol/L
u_Cb = 2e-3              #incertitude-type sur la concentration du titrant en mol/L

Ve1 = 9.2                #volume équivalent en mL
u_Ve1 = 0.1/np.sqrt(3)   #incertitude-type sur la lecture du volume équivalent en mL

Ve2 = 19.8               #volume équivalent en mL
u_Ve2 = 0.1/np.sqrt(3)   #incertitude-type sur la lecture du volume équivalent en mL


#simulation Monte Carlo
N = 100000                 #nombre de simulations souhaité
V0_sim = rd.normal(V0, u_V0, N)
Ca_sim = rd.normal(Ca, u_Ca, N)
Cb_sim = rd.normal(Cb, u_Cb, N)
Ve1_sim = rd.normal(Ve1, u_Ve1, N)
Ve2_sim = rd.normal(Ve2, u_Ve2, N)

C0_sim = "A COMPLETER"   #valeurs simulées de la concentration en vanilline en mol/L


#calcul de la moyenne et de l'incertitude-type
C0 = np.average(C0_sim)              #Moyenne de la concentration en vanilline en mol/L
u_C0 = np.std(C0_sim,ddof=1)         #écart-type expérimental de la concentration en vanilline en mol/L

print('La concentration de la solution titrée est C0 =', C0, 'mol/L et u_C0=', u_C0, 'mol/L')
```

Réponse :

```
La concentration de la solution titrée est C0 = 0.052998543418283244 mol/L et u_C0= 0.0006690698889903757 mol/L
```

ELEMENTS DE CORRECTION (niveau facile mais pas mal d'appropriation)

Questions possibles

- Expliquer l'acidité du proton en alpha de la C=C de l'eugénol.
- Expliquer l'intérêt de la protection de fonction en chimie organique ?
- Proposer un mécanisme pour la réduction de l'aldéhyde en alcool.
- Proposer un diagramme de prédominance pour la vanilline en milieu aqueux.
- Déterminer l'allure de la courbe pH-métrique du titrage décrit dans le document 4 (variation, nombre de sauts, volumes équivalents, valeur de de pH particulière à la deuxième demi-équivalence …)
- Pourquoi réaliser le titrage en milieu basique ?
- Expliquer les lignes de code 24 à 30 puis compléter la ligne de code 30.
- Exploiter la réponse du script.

Grille d'évaluation

Synthèse de l'alcool vanillinique

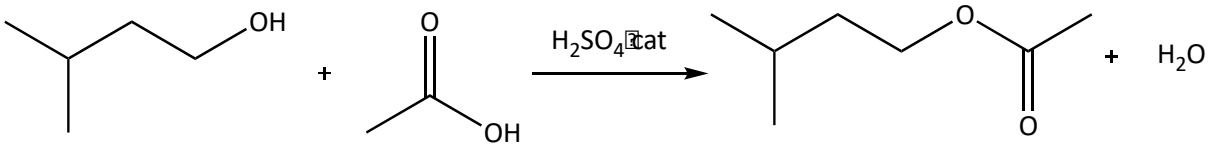
Analyser et s'approprier le problème		
	Présentation du sujet et de la problématique posée	
	Présentation de la stratégie de résolution : 1) Rechercher les réactions possibles en milieu basique pour l'isomérisation. 2) Penser à une coupure oxydante de l'alcène 3) Penser à la protection du phénol 4) Réduction d'un alcool	
Concevoir une stratégie de résolution		
	Recherche des H mobiles. Justification.	
	Mettre en évidence la stabilité de l'isoeugénol.	
	Penser à protéger la fonction phénol. Proposer une méthode.	
	Connaître le réactif permettant la réduction de l'aldéhyde.	
	Discuter des conditions expérimentales (données par l'examinateur) d'utilisation de $NaBH_4$ dans la synthèse.	
Formuler une analyse critique de la démarche		
	Acylation à privilégier sur l'estérification de Fischer	
Interagir et communiquer		
	Clarté de l'exposé et du tableau.	
	Capacité de réponse aux questions de l'examinateur.	
	Capacité d'écoute et de prise en compte des informations fournies par l'examinateur.	

Dosage de la vanilline

Analyser et s'approprier le problème		
	Proposer un dosage acido-basique ou par spectro.	
Concevoir une stratégie de résolution		
	Analyse du protocole de dosage acido-basique proposé.	
	Voir que la soude est ajoutée en excès.	
	Écrire les réactions qui ont lieu lors du dosage.	
	En déduire la concentration en vanilline de la solution S1.	
Formuler une analyse critique de la démarche		
	Précision sur la détermination des Veq	
	Analyse du programme Python, utilisation de l'incertitude-type	
Interagir et communiquer		
	Clarté de l'exposé et du tableau.	
	Capacité de réponse aux questions de l'examinateur.	
	Capacité d'écoute et de prise en compte des informations fournies par l'examinateur.	

Question simple

Exemple de l'acétate d'isoamyle



Rendement 57%

D'un point de vue cinétique, cette transformation est très lente donc doit être catalysée en milieu acide (activation électrophile).
D'un point de vu thermodynamique, cette transformation est athermique (le chauffage n'augmente pas le rendement)
Enfin, les rendements chutent lors que la classe des alcools augmente car il y a compétition avec la déshydratation acido-catalysée des alcools.

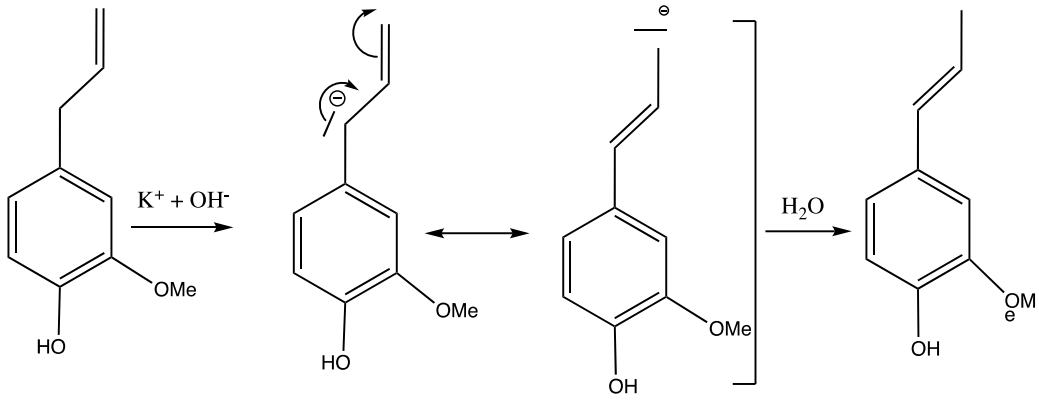
Mécanisme :

AE de l'acide carboxylique / AN de l'alcool / prototropie / départ du groupe partant / régénération du catalyseur

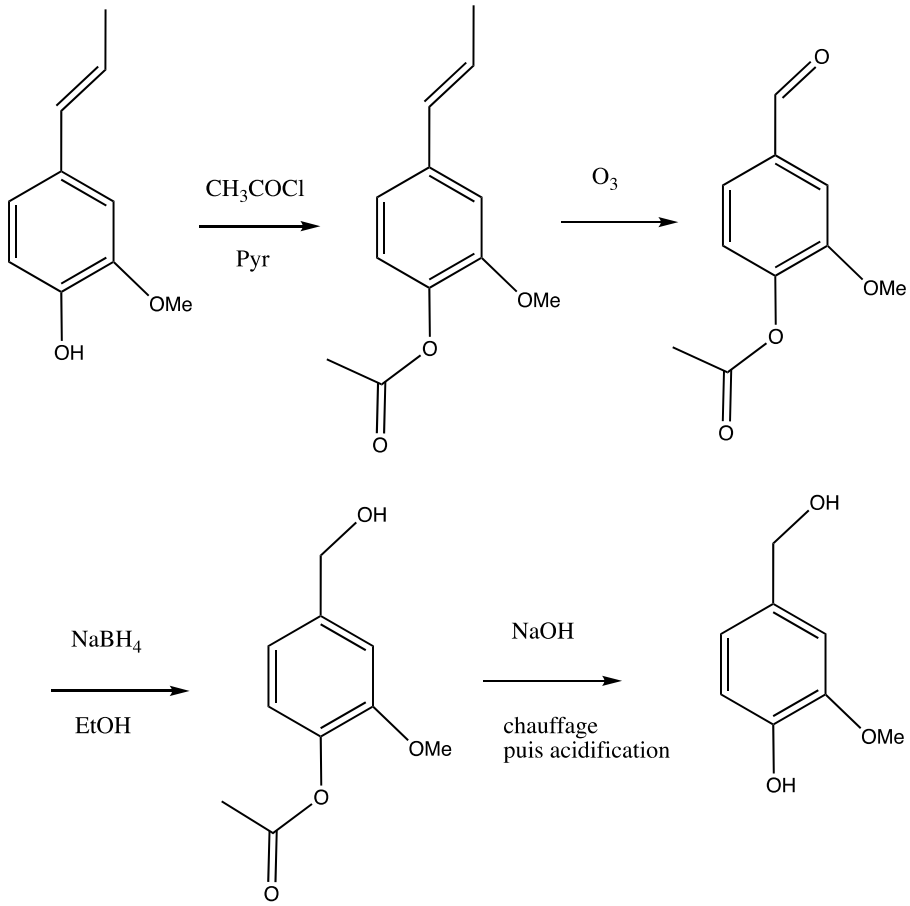
Question ouverte

Partie 1

Formation de l'isoeugénol à partir de l'eugénol :



Formation de l'alcool vanillique à partir de l'isoeugénol :



RQ : au regard des faibles rendements de l'estérification de Fischer, la protection de phénol se fera à l'aide d'un chlorure d'acyle.

Partie 2

Titrage pH-métrique :

La concentration de la solution de vanilline dosée est :

$$C_0 = \frac{m}{MV_0} = 5{,}3 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$$

La solution de soude est à C_b = 0,1 mol·L^{-1}. La soude étant en excès, la vanilline est sous forme anionique notée V^-.

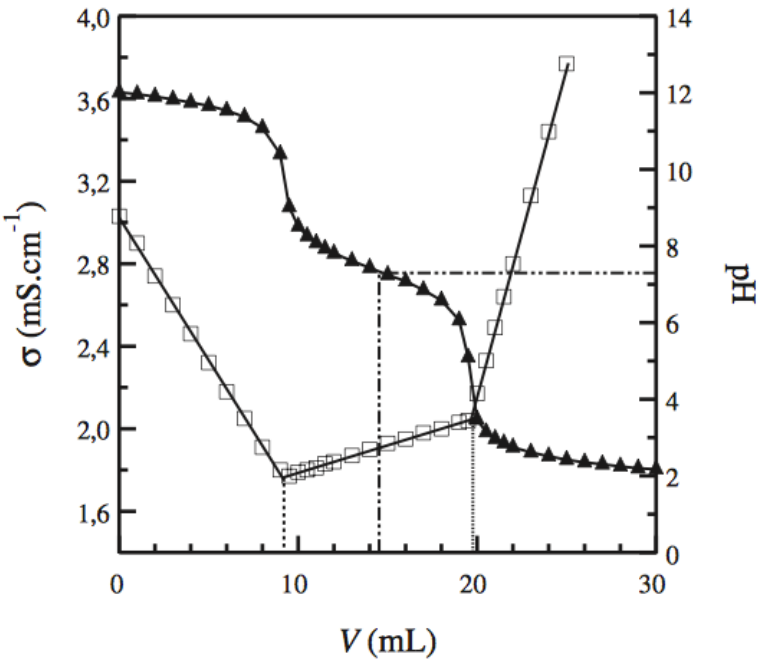
Réactions de titrage :

RT1 : $OH^- + H_3O^+ = 2H_2O$ $\quad K_1 = 10^{14}$

RT2 : $V^- + H_3O^+ = VH + H_2O$ $\quad K_2 = 10^{7,4}$

Les deux RT sont successives : RT1 puis RT2

Allure de la courbe pH = f(V) :



Relations aux équivalences :

V_0 : volume de solution titrée

Ve1 , Ve2 : volumes équivalents

C_b : concentration en quantité de matière de soude

C_a : concentration en quantité de matière d'acide chlorhydrique

- $C_bV_0 - C_0V_0 = C_aVe1$ donc Ve1 = 9,2 mL
- $C_0V_0 = C_a(Ve2 - Ve1)$ donc Ve2 = 19,8 mL

Dosage par étalonnage :

A = $\varepsilon \ell C$

A l'aide du document 1, on estime $\varepsilon \ell$ = 2,5 X 10^4 L·mol^{-1}

Préparation de la gamme étalon :

A partir d'une solution mère de vanilline dans la soude à 1,00·10^{-4} mol·L^{-1}, on prépare une gamme étalon. On mesure l'absorbance de chaque solution. Les concentrations en quantité de matière des

solutions filles sont choisies pour ne pas dépasser une absorbance de 2. Le blanc est réalisé avec la solution de soude. On trace A = f(C).

Dosage de la solution de vanilline :
La solution de vanilline S1 est diluée d'un facteur 100 (c'est beaucoup … s'interroger sur la précision). On mesure une absorbance à environ 1,3.