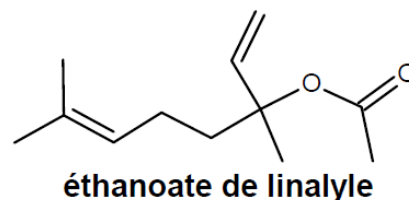
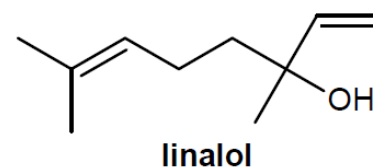


TS	Devoir surveillé N°6	Lundi 29/04/19
----	----------------------	----------------

Nom et Prénom :

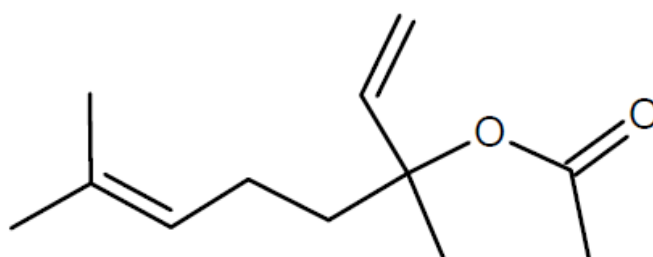
Exercice 1 : L'éthanoate de linalyle et le linalol (16 points)

Le linalol et l'éthanoate de linalyle sont des composés odorants principalement utilisés pour les parfums, cosmétiques, savons, ...
Principales espèces chimiques présentes dans la lavande fine (*lavandula officinalis*) et du lavandin (*lavandula hybrida*), elles peuvent être extraites de ces fleurs par hydrodistillation. Elles peuvent aussi être synthétisées. Le linalol est obtenu à partir de la propanone et l'éthanoate de linalyle est obtenu à partir du linalol.



1. Les molécules d'éthanoate de linalyle et de linalol (5 points)

1.1. Sur la formule topologique de la molécule d'éthanoate de linalyle, donnée ci-dessous, entourer le(s) groupe(s) caractéristique(s) et nommer la (ou les) fonction(s) chimique(s) correspondante(s).



1.2. Lors de la synthèse de l'éthanoate de linalyle à partir du linalol racémique, on obtient un mélange de plusieurs stéréoisomères.

1.2.1. La molécule d'éthanoate de linalyle possède-t-elle des carbones asymétriques ? Justifier et le(s) indiquer, à l'aide d'un astérisque, sur la formule topologique donnée ci-dessus.

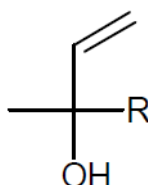
1.2.2. La molécule d'éthanoate de linalyle présente-t-elle une diastéréoisomérisation de type Z/E ? Justifier la réponse.

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

1.3. Le linalol a pour nom systématique : 3,7-diméthyl-octa-1,6-diène-3-ol.

1.3.1. Justifier ce nom en précisant le raisonnement suivi.

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



1.3.3. La molécule de linalol présente deux énantiomères. Donner la représentation de Cram de ces deux énantiomères en utilisant la formule simplifiée ci-dessus.

1

0,75

0,5

0,25

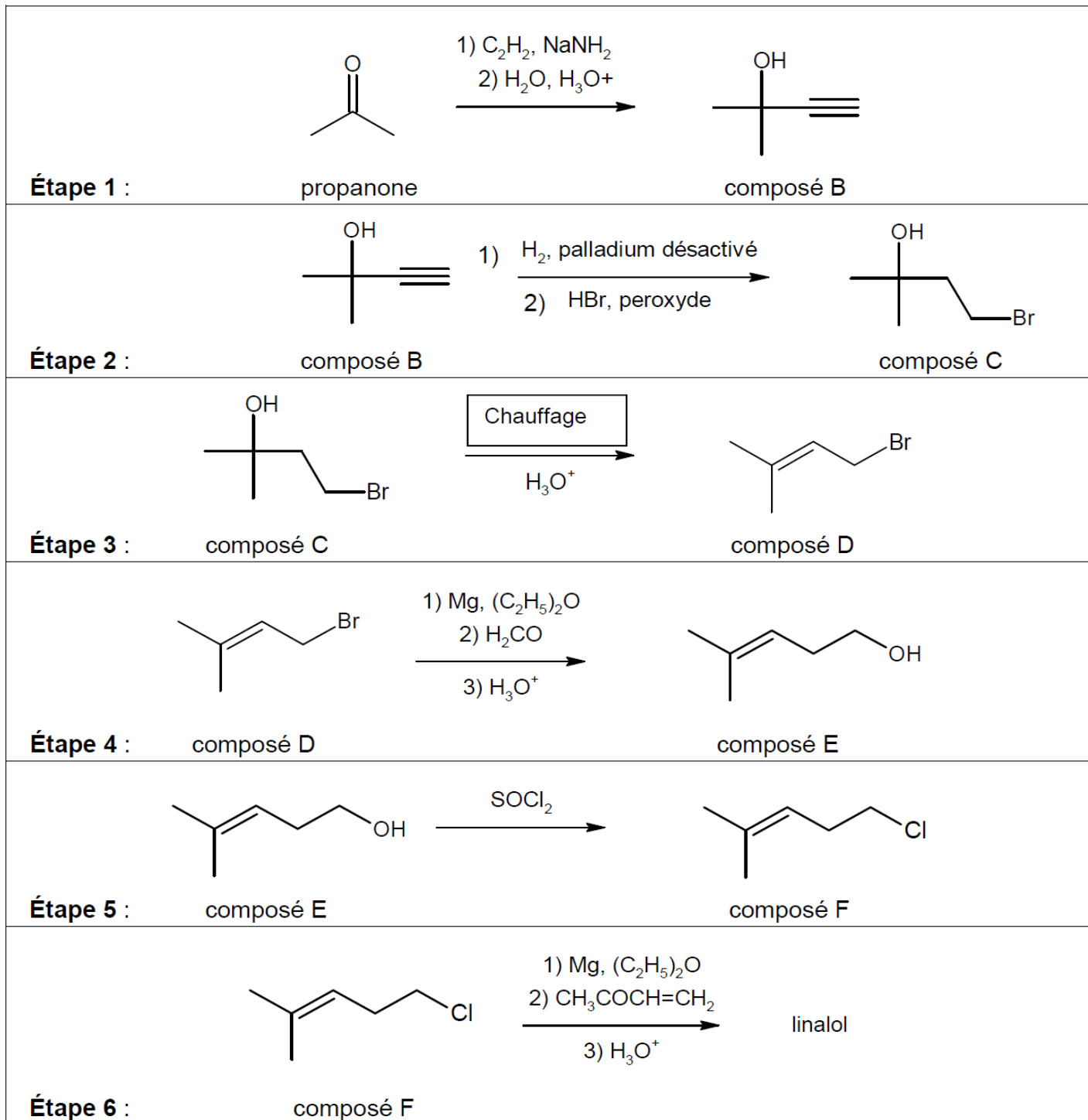
1

0,5

1

2. Synthèse du linalol (5,75 points)

La synthèse du linalol s'effectue en six étapes décrites ci-dessous.



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

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

2.3. Le mécanisme réactionnel de l'étape 1 est donné à la page suivante.

2.3.1. Compléter sur l'énoncé le mécanisme des sous-étapes (a) et (b) avec les flèches courbes et les doublets non liants.

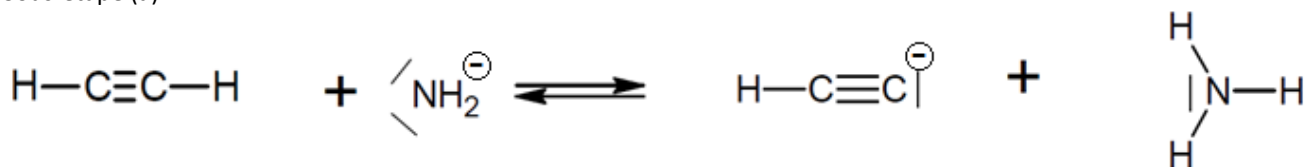
2.3.2. Indiquer sur l'énoncé les produits formés manquants dans la sous-étape (c).

1

0,5

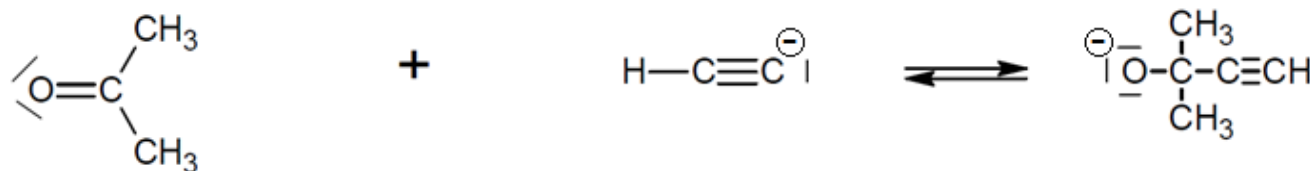
Mécanisme réactionnel de l'étape 1

Sous-étape (a)



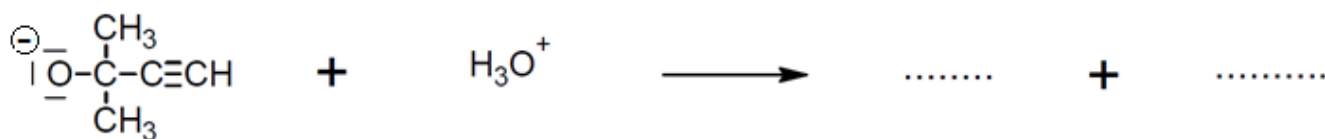
0,5

Sous-étape (b)



0,5

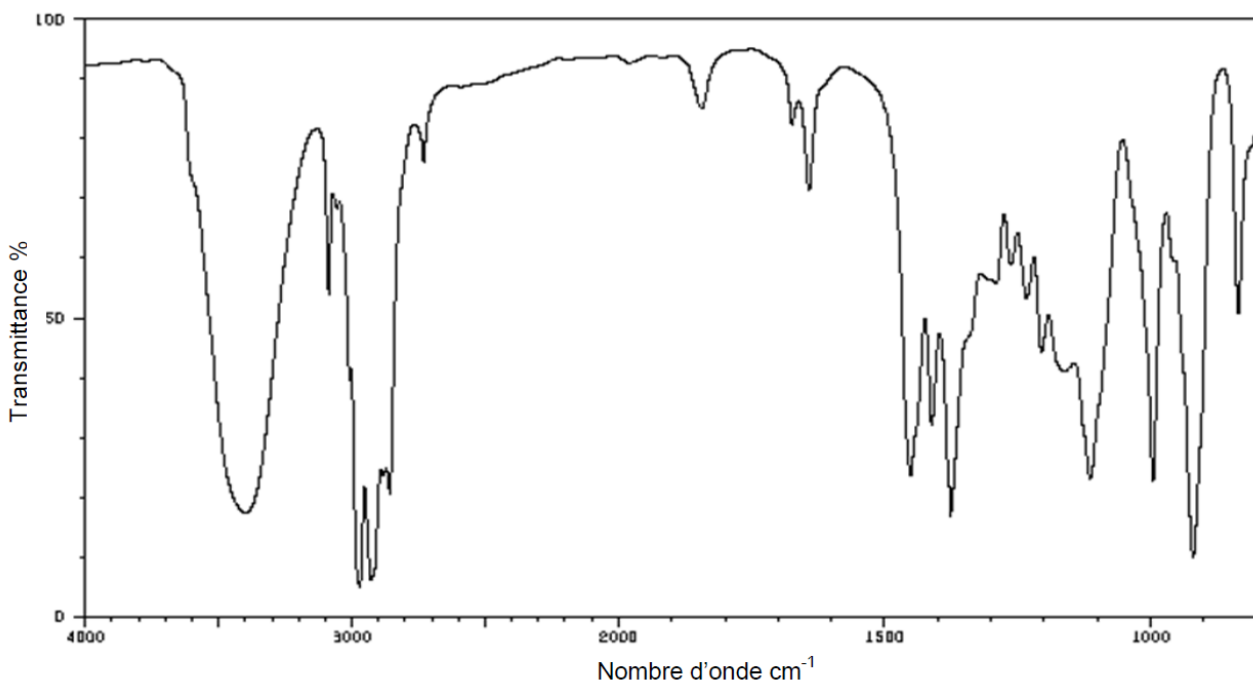
Sous-étape (c)



0,5

2.4. Le spectre infrarouge du produit obtenu lors de l'étape 6 est représenté ci-dessous. Quel élément, dans ce spectre, permet de montrer sans ambiguïté, qu'il y a bien eu formation de linalol lors de cette étape ?

0,5



Extrait d'une table de données de spectroscopie I.R. :

Liaison	C = C	ester C = O	cétone C = O	O-H	C - O
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1620 - 1680	1730 - 1750	1705 - 1725	3200 - 3500	1050 - 1450

2.5. En fin de synthèse, on réalise le spectre R.M.N. du proton du produit obtenu, afin de s'assurer qu'il s'agit bien du linalol. À l'aide de la formule semi-développée du linalol, interpréter le spectre (nombre de signaux ainsi que la multiplicité, l'intégration et, si nécessaire, le déplacement chimique de chaque signal) en annexe du produit obtenu.

2,25

3. Différentes méthodes pour synthétiser l'éthanoate de linalyle (5,25 points)

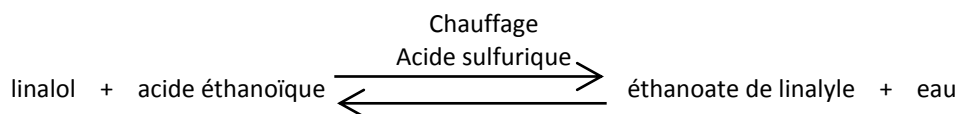
Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser l'éthanoate de linalyle. On peut faire réagir le linalol soit avec un acide carboxylique soit avec un anhydride d'acide.

Données :

Nom de l'espèce chimique	Éthanoate de linalyle	Linalol	Acide éthanoïque	Anhydride éthanoïque	Acide sulfurique	Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$ Quelques mentions de danger : H315 : Provoque une irritation cutanée ; H319 : Provoque une sévère irritation des yeux ; H332 : Nocif par inhalation ; H335 : Peut irriter les voies respiratoires.
Densité	0,89	0,87	1,05	1,08	1,83	
Température d'ébullition (°C) sous pression atmosphérique	220	199	118	139	337	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	196	154	60	102	98	
Pictogrammes de sécurité						
Mentions de danger	H315 H319	H315 H319 H335	H226 H314	H226 H302 H314 H332	H 290 H 314	

3.1. Première méthode : obtention de l'éthanoate de linalyle à partir de l'acide éthanoïque.

Pour obtenir de l'éthanoate de linalyle, on chauffe à reflux le linalol avec un excès d'acide éthanoïque, en présence d'acide sulfurique. On obtient, après séparation, rinçage et séchage, l'éthanoate de linalyle. Le rendement de cette synthèse, modélisée ci-dessous, est de 5 %.



3.1.1. Écrire l'équation de la réaction de synthèse à l'aide des formules brutes.

0,75

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

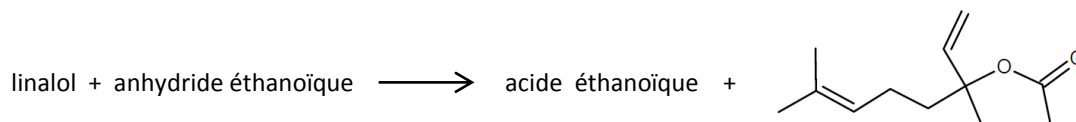
0,5

3.1.3. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur. Parmi les caractéristiques d'une transformation chimique, proposées ci-après, indiquer celle(s) qui est (sont) modifiée(s) par ajout d'un catalyseur : la cinétique, la composition finale du mélange, le mécanisme réactionnel.

0,5

3.2. Deuxième méthode : obtention de l'éthanoate de linalyle à partir de l'anhydride éthanoïque.

On réalise le chauffage à reflux de 10,0 mL de linalol et d'un excès d'anhydride éthanoïque. On obtient, après séparation, rinçage et séchage, 8,4 g d'éthanoate de linalyle. Cette transformation, modélisée ci-dessous, est rapide.



3.2.1. Indiquer les précautions à prendre lors de cette synthèse. Justifier.

1

3.2.2. Déterminer le rendement de cette synthèse.

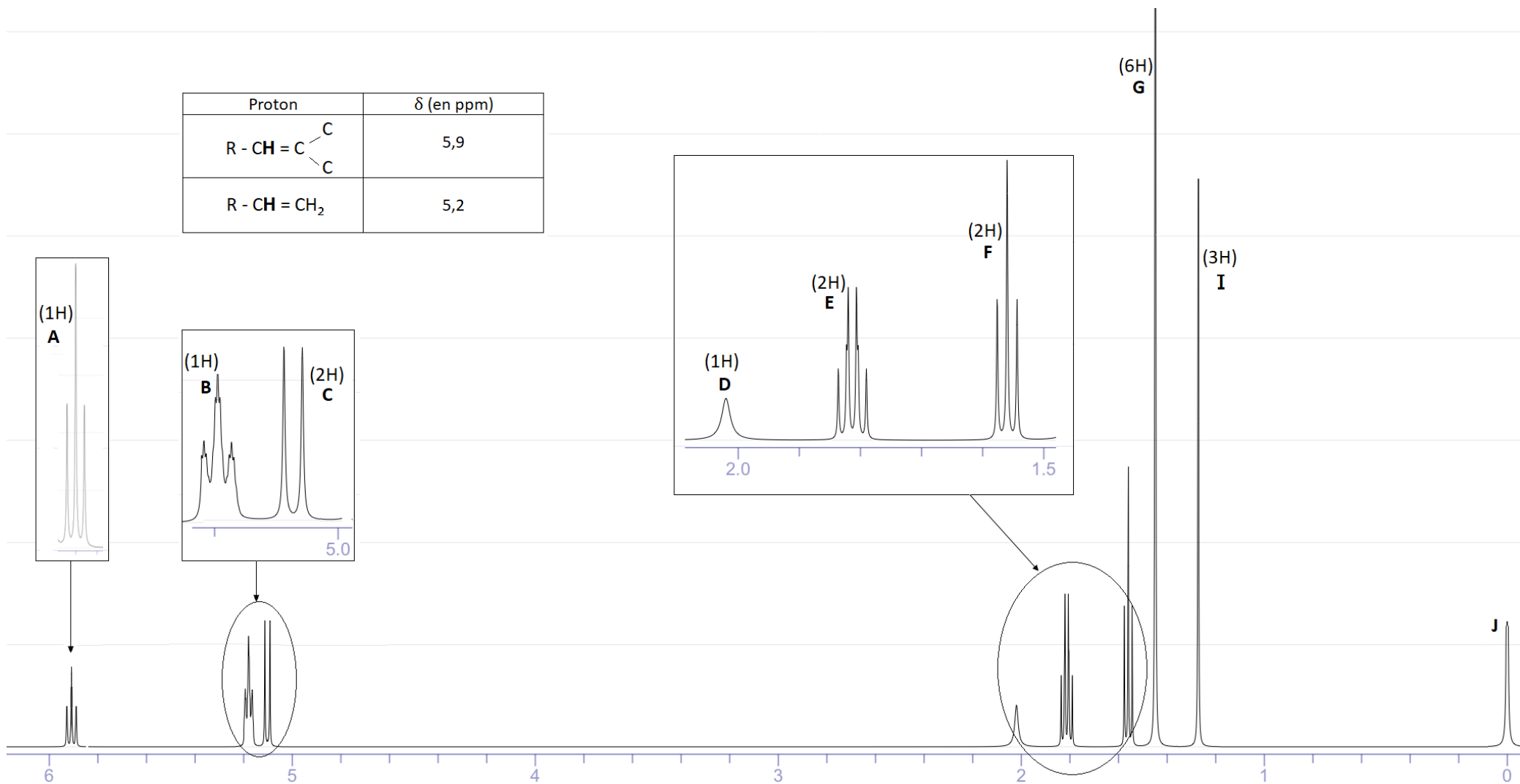
2

3.3. En fin de synthèse, on réalise le spectre R.M.N. du proton du produit obtenu, afin de s'assurer qu'il s'agit bien de l'éthanoate de linalyle. Quel changement majeur va-t-on observer sur le spectre du produit obtenu par rapport à celui du linalol ?

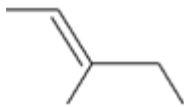
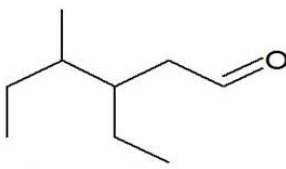
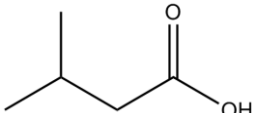
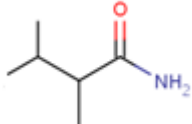
0,5

Annexe : Spectre R.M.N. du linalol et déplacement chimique de deux protons.

Proton	δ (en ppm)
R - CH = C $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix}$	5,9
R - CH = CH ₂	5,2



Exercice 2 : Nomenclature (4 points)

Nom de la molécule	Formule semi-développée (ou topologique)	
		0,5
		0,5
	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	0,5
2-éthyl-4-méthylhexan-3-one		0,5
		0,5
N,N-diméthylbutan-2-amine		0,5
		0,5
éthanoate de méthyléthyle		0,5
Total / 4		



La #TeamPhys félicite les élèves de TS5 ainsi que leurs deux professeurs principales pour leur victoire au Père Cent.

Exercice 1 : L'éthanoate de linalyle et le linalol (16 points)**1. Les molécules d'éthanoate de linalyle et de linalol****1.1. (0,5)**

Groupe caractéristique : Ester

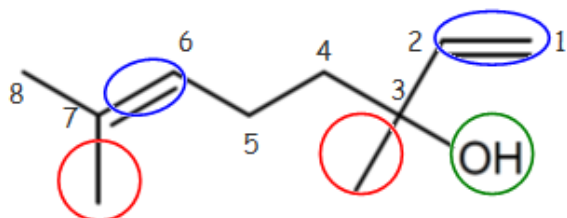
Famille chimique : Ester

1.2.1. (0,25) Un atome de carbone est asymétrique s'il est lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents ; la molécule d'éthanoate de linalyle en possède un seul marqué ci-dessus par *.

1.2.2. (0,25) Cette molécule ne présente pas de diastéréoisomérisation de type Z/E car pour les 2 doubles liaisons C=C présentes, un atome de carbone possède les mêmes substituants.

1.2.3. (0,25) Vu qu'elle possède un seul atome de carbone asymétrique, la molécule d'éthanoate de linalyle est **chirale** et lors de sa synthèse, il peut se former un couple d'**énantiomères**.

1.3.1. (1) Justifions le nom systématique du linalol (3,7-diméthyl-octa-1,6-diène-3-ol) :



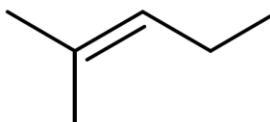
3,7-diméthyl : 2 groupes méthyle en positions 3 et 7 de la chaîne carbonée principale,

octa : la chaîne carbonée principale est longue de 8 atomes,

1,6-diène : présence de doubles liaisons C=C en position 1 et 6,

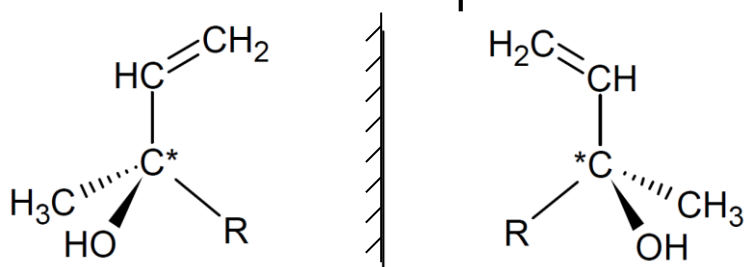
3-ol : fonction alcool OH en position 3.

1.3.2. (0,5) Par identification, R est :



1.3.3.

(1)

**2. Synthèse du linalol.**

2.1. (1) L'étape 3 est une réaction d'**élimination** car une molécule d'eau H₂O a été éliminée du composé C et il y a formation d'une double liaison C=C.

L'étape 5 est une réaction de **substitution** car le groupe OH a été remplacé par un atome Cl.

Rq : on ne peut pas raisonner ici en comparant le nombre de réactifs et de produits car les équations données ne traduisent que la modification subie par le composé considéré.

2.2. (0,5) L'étape 4 est à la fois une modification de chaîne (un atome de carbone en plus portant le OH) et une modification de groupe caractéristique (passage d'un composé halogéné avec Br à un alcool).

L'étape 5 est une modification de groupe caractéristique (passage d'un alcool à un composé halogéné) sans modification de la chaîne.

3.1.2. (0,5) Le chauffage permet de diminuer la durée de réaction car la température est un facteur cinétique. Le reflux permet d'éviter les pertes de matière car les vapeurs se condensent dans le réfrigérant à boules et retombent dans le milieu réactionnel (cela évite que des vapeurs toxiques se répandent dans le laboratoire).

3.1.3. (0,25) La cinétique et le mécanisme réactionnel d'une transformation chimique sont modifiés par l'ajout d'un catalyseur : en effet, l'ajout d'un catalyseur remplace une réaction globale lente en une succession de réactions plus rapides au cours desquelles le catalyseur est consommé puis régénéré. Par contre, l'ajout d'un catalyseur ne modifie pas la composition finale d'un mélange.

3.2.1. (1) Le port des lunettes de protection et de la blouse est obligatoire en chimie et d'autant plus ici (H314 et H319). On portera des gants car l'acide sulfurique et l'anhydride éthanoïque sont corrosifs (H314). On travaillera sous hotte aspirante (H332 pour l'anhydride éthanoïque et H335 pour le linalol). On évitera toute flamme (H226 pour l'anhydride éthanoïque).

3.2.2. (2) Notons EL l'éthanoate d'éthyle. Par définition du rendement :

$$\eta = \frac{n(\text{produit})_{\text{exp}}}{n(\text{produit})_{\text{max}}} \quad \eta = \frac{n(\text{EL})_{\text{exp}}}{n(\text{EL})_{\text{max}}}$$

Détermination de $n(\text{EL})_{\text{exp}}$:

Expérimentalement, on a récupéré une masse d'EL $m(\text{EL})_{\text{exp}} = 8,4 \text{ g}$

$$n(\text{EL})_{\text{exp}} = \frac{m(\text{EL})_{\text{exp}}}{M(\text{EL})}$$

Donc

$$n(\text{EL})_{\text{exp}} = \frac{8,4}{196} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad (\text{valeur non arrondie stockée})$$

Détermination de $n(\text{EL})_{\text{max}}$:

D'après l'énoncé, l'anhydride éthanoïque est en excès donc le linalol est le réactif limitant.

$$\frac{n(\text{EL})_{\text{max}}}{1} = \frac{n(\text{linalol})_i}{1}$$

En tenant compte des nombres stoechiométriques de l'équation de la réaction :

$$n(\text{EL})_{\text{max}} = \frac{m(\text{linalol})_i}{M(\text{linalol})} = \frac{r(\text{linalol}) \cdot V(\text{linalol})_i}{M(\text{linalol})} = \frac{d(\text{linalol}) \cdot r(\text{eau}) \cdot V(\text{linalol})_i}{M(\text{linalol})}$$

Donc

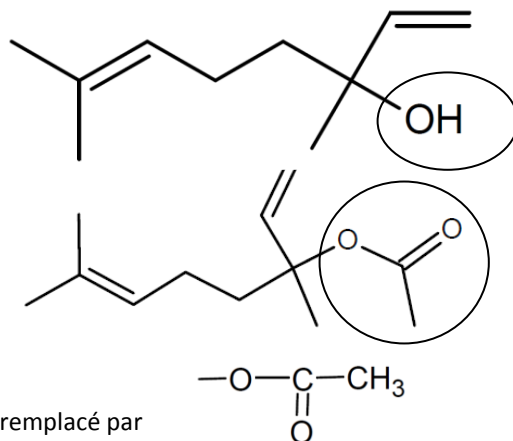
$$n(\text{EL})_{\text{max}} = \frac{0,87 \times 1,0 \times 10,0}{154} = 5,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad (\text{valeur non arrondie stockée})$$

$$\eta = \frac{4,3 \times 10^{-2}}{5,6 \times 10^{-2}} = 0,76 = 76 \%$$

Calcul du rendement :

3.3. (1) En passant du linalol

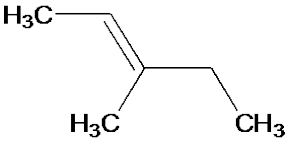
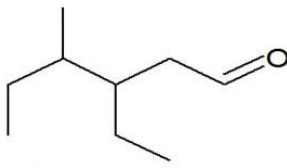
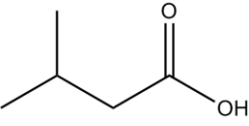
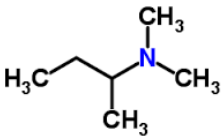
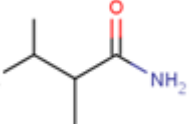
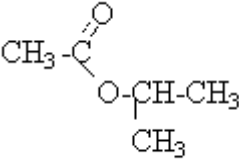
à l'éthanoate d'éthyle



on remarque que le groupe -OH est remplacé par
Le nombre de signaux ne change pas.

Ainsi, le singulet de hauteur relative à 1H dû au proton du -OH du linalol va être remplacé par un singulet de hauteur relative à 3H (pas de protons voisins) dû au groupe méthyle CH₃.

Rq : ce nouveau singulet n'apparaîtra pas pour la même valeur de déplacement chimique.

Nom de la molécule	Formule semi-développée (ou topologique)	
3-méthylpent-2-ène		0,5
3-éthyl-4-méthylhexanal		0,5
3-méthylpentan-3-ol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0,5
2-éthyl-4-méthylhexan-3-one	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	0,5
acide 3-méthylbutanoïque		0,5
N,N-diméthylbutan-2-amine		0,5
2,3-diméthylbutanamide		0,5
éthanoate de méthyléthyle		0,5