

Chapitre n°9

Aspects microscopiques

Fiche liée à cette séquence :

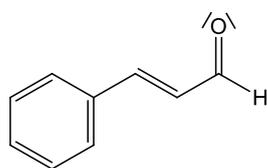
► Fiche de synthèse Chapitre n°9

Activité 2 : Synthèse de l'arôme de cannelle

La première synthèse du cinnamaldéhyde (arôme de cannelle) date de 1854. Il fut obtenu par condensation en milieu basique du benzaldéhyde avec l'éthanal, suivie d'une déshydratation.

Document 1 : Cinnamaldéhyde

Le cinnamaldéhyde, également appelé aldéhyde cinnamique, est le composant principal de l'essence de cannelle. Il se trouve à l'état naturel dans l'écorce d'un arbre originaire d'Asie, le cannelier. Il est utilisé dans divers domaines tels que l'alimentation, où il sert d'arôme, en parfumerie dans les parfums à odeur fruitée ou orientale, ou encore pour l'agriculture où il est utilisé comme fongicide et insecticide.



Cinnamaldéhyde

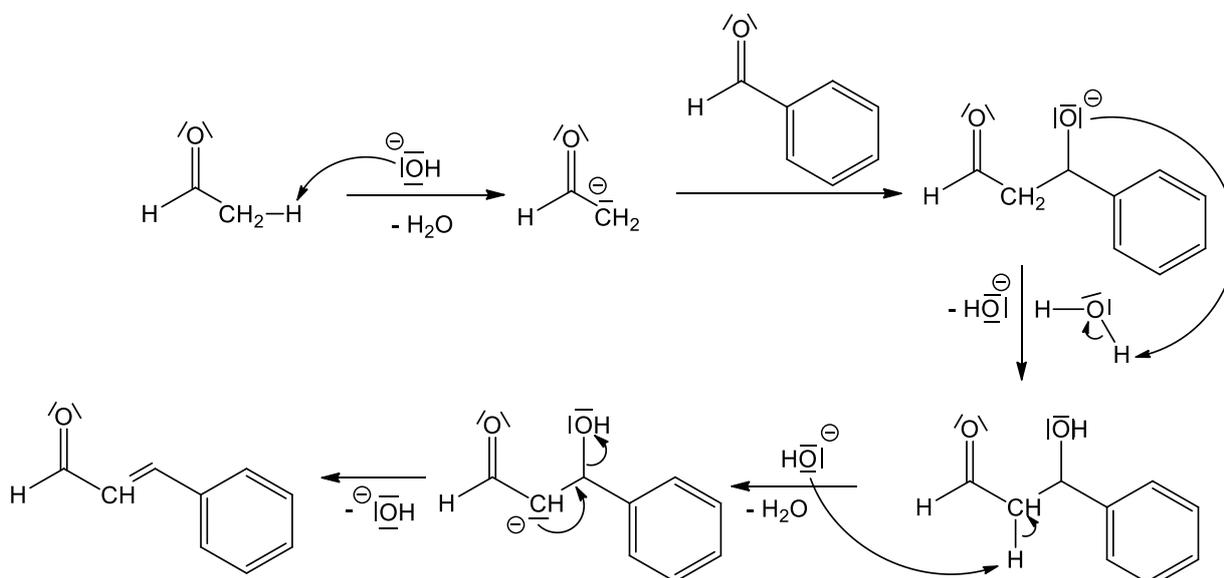


Document 2 : Données physico-chimiques et sécurité

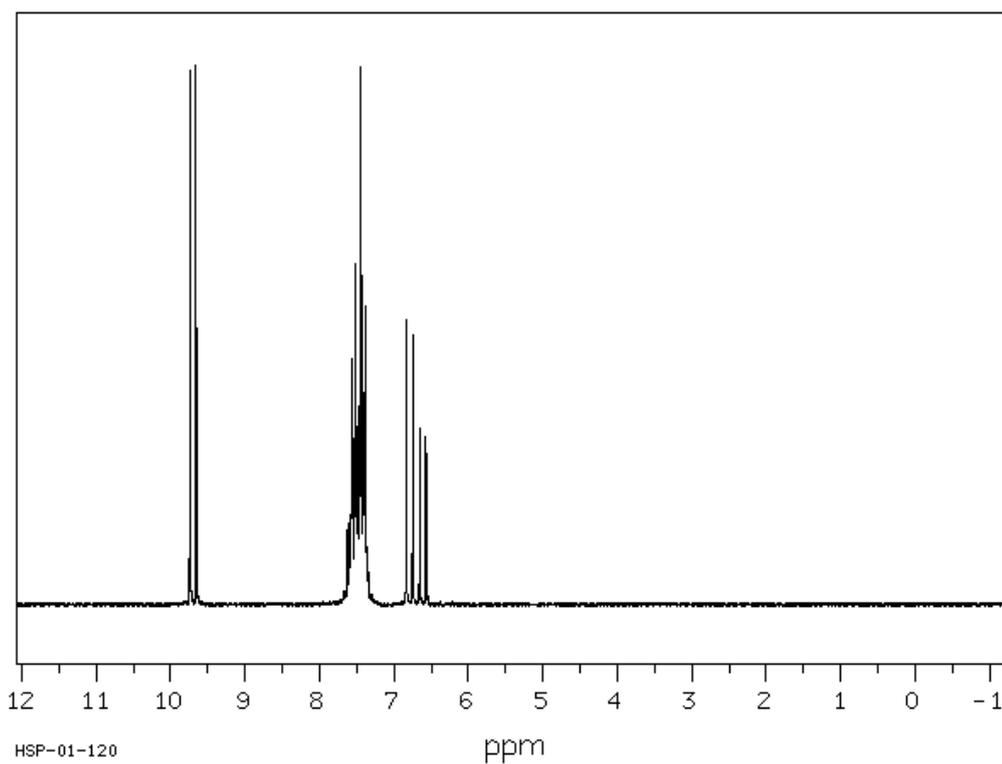
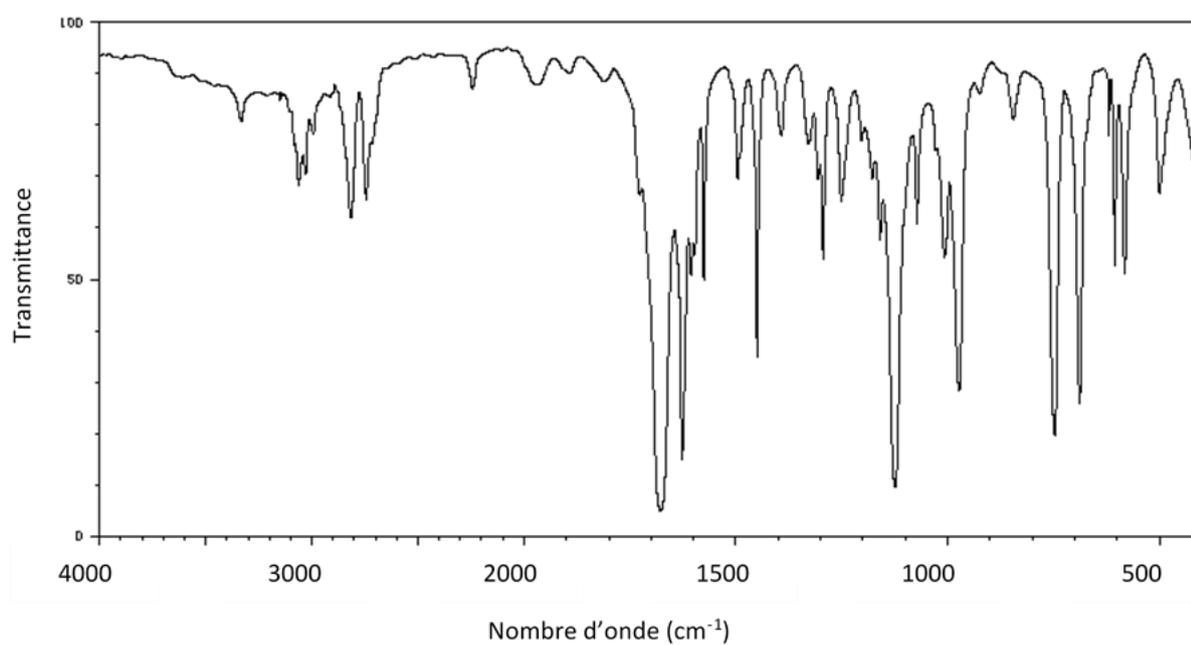
Espèce chimique	DANGER	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C)	Indice de réfraction	Solubilité
Ethanal	H224- Liquide et vapeurs extrêmement inflammables H319- Provoque une sévère irritation des yeux. H335- Peut irriter les voies respiratoires H351- Susceptible de provoquer le cancer	44,0	0,78	-123	20		Très soluble dans l'eau
Benzaldéhyde	H302- Nocif en cas d'ingestion	106,0	1,05	-26	179		Légèrement soluble dans l'eau, l'éthanol, l'éther, l'acétone
Cinnamaldéhyde	H315- Provoque une irritation cutanée H317- Peut provoquer une allergie cutanée. H319- Provoque une sévère irritation des yeux. H335- Peut irriter les voies respiratoires	132,0	1,05	-7,5	251	n ²⁰ = 1,614	Peu soluble dans l'eau. Très soluble dans l'éthanol, l'éther
Hydroxyde de sodium	H314- Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves	40,0	-	-	-		Très soluble dans l'eau
Acide chlorhydrique	H314- Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H335- Peut irriter les voies respiratoires	36,5	1,2	-	-		Très soluble dans l'eau

Document 3 : Protocole de synthèse du cinnamaldéhyde

- Dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant à boules, d'une ampoule de coulée et muni d'une agitation magnétique, introduire 10,0 mL de benzaldéhyde (prélevé sous la hotte) et 15 mL d'hydroxyde de sodium à 2,0 mol.L⁻¹.
- Placer le ballon dans un cristalliseur avec de la glace et mettre en marche l'agitation.
- Ajouter, à l'aide de l'ampoule de coulée, 6,0 mL d'éthanal tout en agitant pendant 10 min.
- Retirer l'ampoule de coulée et la remplacer par un thermomètre. Enlever également l'eau froide contenue dans le cristalliseur, la remplacer par de l'eau à température ambiante et mettre en route le chauffage de l'agitateur magnétique chauffant de manière à atteindre une température de 40°C au sein du mélange réactionnel.
- Agiter le mélange à 40 °C pendant 10 min.
- Arrêter le chauffage et laisser refroidir le contenu du ballon.
- Verser le mélange dans une ampoule à décanter.
- Ajouter au mélange 30 mL d'acide chlorhydrique dilué. Laisser décanter et éliminer la phase aqueuse.
- Laver la phase organique avec 20 mL d'eau distillée.
- Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer et la sécher sur du sulfate de magnésium anhydre.
- Filtrer en recueillant le filtrat dans un flacon propre et sec (préalablement pesé).
- Peser le produit brut obtenu.

Document 4 : Mécanisme de formation du cinnamaldéhyde

Document 5 : Spectres infrarouge et RMN du proton



I- Etude du mécanisme de la réaction de formation du cinnamaldéhyde

- 1) Combien d'étapes comporte ce mécanisme ?
- 2) Il manque une flèche courbe permettant d'expliquer la rupture d'une liaison lors de la 1^{ère} étape. Ajouter la flèche manquante.
- 3)
 - a) Identifier le site nucléophile et le site électrophile qui interagissent lors de la 2^{ème} étape.
 - b) Représenter les déplacements électroniques qui ont lieu lors de cette 2^{ème} étape à l'aide du formalisme des flèches courbes.
- 4) A quelles catégories (addition, élimination, substitution ou réaction acide-base) appartiennent les réactions qui ont lieu lors de la première, la deuxième et la dernière étape ?
- 5) Retrouver l'équation globale de la réaction de formation du cinnamaldéhyde décrite par ce mécanisme.
- 6) La réaction est catalysée. Quelle espèce joue le rôle de catalyseur ?
- 7) Expliquer le mode d'action du catalyseur à l'échelle microscopique : permet-il de renforcer le caractère nucléophile ou électrophile d'un site ? De quel site s'agit-il ?

II- Etude de la synthèse du cinnamaldéhyde au laboratoire

- 8) Faire un schéma légendé du montage réalisé pour synthétiser le cinnamaldéhyde.
- 9) Quel est l'intérêt du réfrigérant à boules ?
- 10) Quel est le rôle de l'ampoule de coulée ?
- 11) La formation de cinnamaldéhyde se fait-elle en milieu acide ou basique ?
- 12) Calculer les quantités de matière initiales des réactifs.
- 13) Construire le tableau d'avancement de la réaction et déterminer l'avancement maximal x_{\max} ainsi que le réactif limitant.
- 15) Dessiner l'ampoule à décanter et placer les phases aqueuse et organique ainsi que les différentes espèces qu'elles contiennent. Justifier leur position.
- 16) Pourquoi ajoute-t-on de l'acide chlorhydrique dans l'ampoule à décanter ?
- 17) Quel est le rôle du lavage à l'eau ?
- 18) Quel est le rôle du séchage ?
- 19) Pour purifier le cinnamaldéhyde synthétisé, quelle méthode utiliseriez-vous ? Expliquer.
- 20) Quelle(s) technique(s) utiliseriez-vous pour vérifier que l'espèce synthétisée est bien du cinnamaldéhyde et qu'elle est pure ?
- 21) Pour caractériser le produit obtenu, on a réalisé ses spectres IR et RMN (Document 4).
 - a) Analyser le spectre IR et conclure quant à la nature du produit obtenu.
 - b) A quels protons correspond le doublet situé à 9,7 ppm sur le spectre RMN ? Pourquoi ce signal est-il sous forme de doublet ?
- 22) Calcul du rendement de la synthèse :
 - a) Déterminer la quantité de matière de cinnamaldéhyde n_{th} théoriquement attendue. En déduire la masse théorique maximale m_{th} de cinnamaldéhyde attendue.
 - b) La masse de cinnamaldéhyde obtenue expérimentalement est $m_{\text{exp}} = 8,4$ g. En déduire le rendement η de la synthèse.