

Synthèse de cannizzaro

En 1853, le chimiste italien Stanislao Cannizzaro développe une synthèse qui porte son nom, permettant d'obtenir l'alcool benzylique et l'ion benzoate à partir du benzaldéhyde. L'ion benzoate est transformé en acide benzoïque par acidification. L'acide benzoïque est une espèce chimique utilisée comme conservateur dans l'industrie agro-alimentaire et l'alcool benzylique, quant à lui, est utilisé comme antiseptique dans l'industrie pharmaceutique.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la synthèse de Cannizzaro, puis les techniques permettant d'isoler et de contrôler la pureté des produits obtenus.

Données

espèces chimiques

nom	alcool benzylique	acide benzoïque	benzaldéhyde
formule topologique			
formule usuelle	$C_6H_5 - CH_2 - OH$	$C_6H_5 - COOH$	$C_6H_5 - CHO$
température de fusion	$- 15^{\circ}C$	$122^{\circ}C$	$- 26^{\circ}C$

couples oxydant / réducteur

- ion benzoate / benzaldéhyde : $C_6H_5 - COO^- (aq) / C_6H_5 - CHO (aq)$ en milieu basique
- benzaldéhyde / alcool benzylique : $C_6H_5 - CHO (l) / C_6H_5 - CH_2 - OH (l)$

densité de l'éther diéthylique liquide à $25^{\circ}C$ par rapport à l'eau liquide : $d_{\text{éther}} = 0,71$

solubilité des espèces chimiques dans l'eau et l'éther diéthylique :

	alcool benzylique	acide benzoïque	ion benzoate	benzaldéhyde
eau	insoluble	peu soluble ($2,9 \text{ g.L}^{-1}$ à $20^{\circ}C$ et $1,7 \text{ g.L}^{-1}$ à $0^{\circ}C$)	très soluble	insoluble
éther diéthylique	soluble	soluble	insoluble	soluble

pK_A à $25^{\circ}C$ du couple acide benzoïque $C_6H_5 - COOH (aq) /$ ion benzoate $C_6H_5 - COO^- (aq)$: 4,2.

1 Modélisation de la synthèse de Cannizzaro

La synthèse de Cannizzaro peut être modélisée par une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle un même réactif, le benzaldéhyde, est à la fois l'oxydant et le réducteur ; on parle alors de réaction de dismutation. L'équation de la réaction est la suivante :

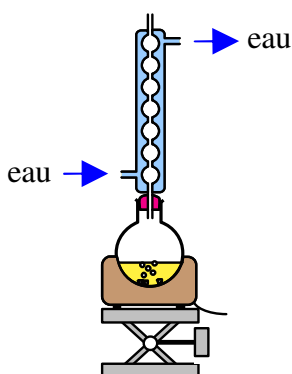
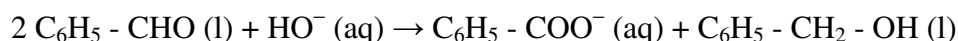


figure 1

montage à reflux
choisi pour
optimiser la
synthèse de
Cannizzaro

- 1.1 Recopier la formule topologique du benzaldéhyde, entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle correspondante.
- 1.2 Justifier, en identifiant les couples oxydant / réducteur, que la réaction modélisant la synthèse de Cannizzaro est une dismutation.

2 Optimisation de la synthèse de Cannizzaro

Pour réaliser la synthèse de Cannizzaro, on mélange dans un ballon une solution d'hydroxyde de potassium et du benzaldéhyde commercial, puis on agite vigoureusement. On choisit de travailler avec une solution concentrée d'hydroxyde de potassium et d'utiliser le montage de la figure 1. Justifier ces choix expérimentaux pour optimiser la synthèse.

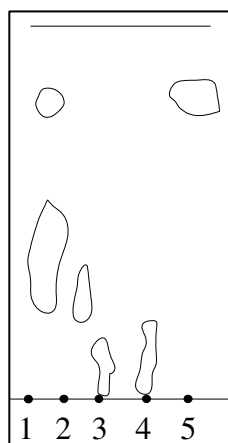
3 Séparation et contrôle de la pureté des produits de la synthèse

En fin de réaction, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et on réalise une extraction liquide-liquide en utilisant de l'éther diéthylique comme solvant extracteur. Après décantation, on distingue une phase aqueuse et une phase organique non-miscibles que l'on sépare l'une de l'autre.

La phase organique est traitée ensuite grâce à un dispositif qui permet d'évaporer l'éther diéthylique présent et de récupérer un produit A sous forme liquide.

La phase aqueuse est placée dans un grand bécher placé dans un bain d'eau et de glace. On y verse goutte-à-goutte une solution concentrée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 2. On observe la formation d'un solide correspondant au produit B.

Une chromatographie sur couche mince des produits A et B obtenus est réalisée sous une hotte aspirante. Tous les produits sont dissous à 1 % dans le dichlorométhane. La plaque est révélée à l'aide d'une lampe UV et le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 2.



- (1) : produit A
 (2) : alcool benzylique commercial
 (3) : produit B
 (4) : acide benzoïque commercial
 (5) : benzaldéhyde commercial

figure 2

chromatogramme
 obtenu

- 3.1 Effectuer un schéma légendé de l'ampoule à décanter en précisant les phases présentes et leurs compositions respectives après décantation.
- 3.2 Justifier l'utilisation de l'éther diéthylique pour effectuer la séparation des produits de la synthèse.
- 3.3 Justifier que l'on veuille obtenir un pH inférieur à 2 pour la phase aqueuse.
- 3.4 Donner l'intérêt du bain d'eau et de glace.
- 3.5 Citer une technique permettant d'isoler le produit B de la phase aqueuse.
- 3.6 En utilisant le chromatogramme, conclure sur l'efficacité de l'étape de séparation des produits obtenus.
- 3.7 En utilisant le chromatogramme, conclure sur la pureté des produits obtenus.

Corrigé

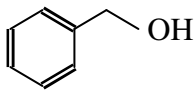
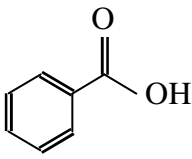
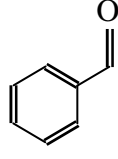
Synthèse de cannizzaro

En 1853, le chimiste italien Stanislao Cannizzaro développe une synthèse qui porte son nom, permettant d'obtenir l'alcool benzylique et l'ion benzoate à partir du benzaldéhyde. L'ion benzoate est transformé en acide benzoïque par acidification. L'acide benzoïque est une espèce chimique utilisée comme conservateur dans l'industrie agro-alimentaire et l'alcool benzylique, quant à lui, est utilisé comme antiseptique dans l'industrie pharmaceutique.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la synthèse de Cannizzaro, puis les techniques permettant d'isoler et de contrôler la pureté des produits obtenus.

Données

espèces chimiques

nom	alcool benzylique	acide benzoïque	benzaldéhyde
formule topologique			
formule usuelle	$C_6H_5 - CH_2 - OH$	$C_6H_5 - COOH$	$C_6H_5 - CHO$
température de fusion	$- 15^\circ C$	$122^\circ C$	$- 26^\circ C$

couples oxydant / réducteur

- ion benzoate / benzaldéhyde : $C_6H_5 - COO^- (aq) / C_6H_5 - CHO (aq)$ en milieu basique
- benzaldéhyde / alcool benzylique : $C_6H_5 - CHO (l) / C_6H_5 - CH_2 - OH (l)$

densité de l'éther diéthylique liquide à $25^\circ C$ par rapport à l'eau liquide : $d_{\text{ether}} = 0,71$

solubilité des espèces chimiques dans l'eau et l'éther diéthylique :

	alcool benzylique	acide benzoïque	ion benzoate	benzaldéhyde
eau	insoluble	peu soluble ($2,9 \text{ g.L}^{-1}$ à $20^\circ C$ et $1,7 \text{ g.L}^{-1}$ à $0^\circ C$)	très soluble	insoluble
éther diéthylique	soluble	soluble	insoluble	soluble

pK_A à $25^\circ C$ du couple acide benzoïque $C_6H_5 - COOH (aq) /$ ion benzoate $C_6H_5 - COO^- (aq)$: 4,2.

1 Modélisation de la synthèse de Cannizzaro

La synthèse de Cannizzaro peut être modélisée par une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle un même réactif, le benzaldéhyde, est à la fois l'oxydant et le réducteur ; on parle alors de réaction de dismutation. L'équation de la réaction est la suivante :

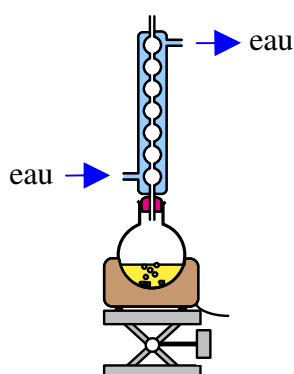
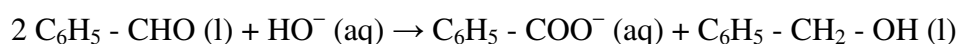
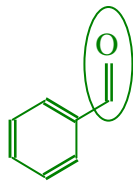


figure 1
montage à reflux
choisi pour
optimiser la
synthèse de
Cannizzaro

- 1.1 Recopier la formule topologique du benzaldéhyde, entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle correspondante.



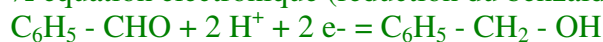
groupe caractéristique
carbonyle qui donne à la
molécule les propriétés d'un
aldéhyde

- 1.2 Justifier, en identifiant les couples oxydant / réducteur, que la réaction modélisant la synthèse de Cannizzaro est une dismutation.

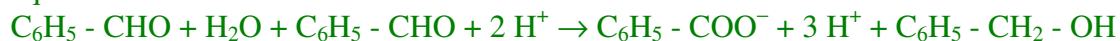
½ équation électronique (oxydation du benzaldéhyde)



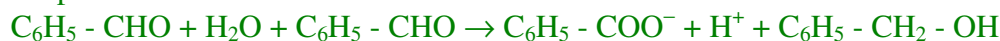
½ équation électronique (réduction du benzaldéhyde)



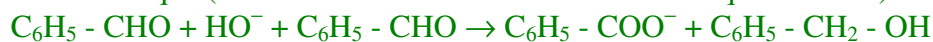
équation de réaction



simplification



milieu basique (on enlève le même nombre de H^+ à chaque membre)



l'équation de réaction est donc le bilan d'une oxydation et d'une réduction du benzaldéhyde

- 2 Optimisation de la synthèse de Cannizzaro

Pour réaliser la synthèse de Cannizzaro, on mélange dans un ballon une solution d'hydroxyde de potassium et du benzaldéhyde commercial, puis on agite vigoureusement. On choisit de travailler avec une solution concentrée d'hydroxyde de potassium et d'utiliser le montage de la figure 1. Justifier ces choix expérimentaux pour optimiser la synthèse.

augmentation de la vitesse d'apparition des produits (diminution de la durée de la synthèse) :

- chauffage (facteur cinétique température)

- solution concentrée d'hydroxyde de potassium (facteur cinétique concentration)

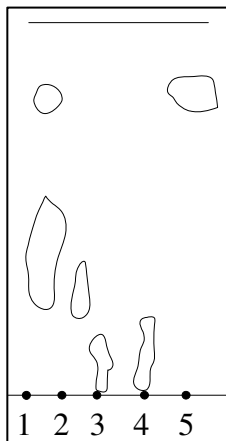
- 3 Séparation et contrôle de la pureté des produits de la synthèse

En fin de réaction, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et on réalise une extraction liquide-liquide en utilisant de l'éther diéthylique comme solvant extracteur. Après décantation, on distingue une phase aqueuse et une phase organique non-miscibles que l'on sépare l'une de l'autre.

La phase organique est traitée ensuite grâce à un dispositif qui permet d'évaporer l'éther diéthylique présent et de récupérer un produit A sous forme liquide.

La phase aqueuse est placée dans un grand béccher placé dans un bain d'eau et de glace. On y verse goutte-à-goutte une solution concentrée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 2. On observe la formation d'un solide correspondant au produit B.

Une chromatographie sur couche mince des produits A et B obtenus est réalisée sous une hotte aspirante. Tous les produits sont dissous à 1 % dans le dichlorométhane. La plaque est révélée à l'aide d'une lampe UV et le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 2.



- (1) : produit A
- (2) : alcool benzylique commercial
- (3) : produit B
- (4) : acide benzoïque commercial
- (5) : benzaldéhyde commercial

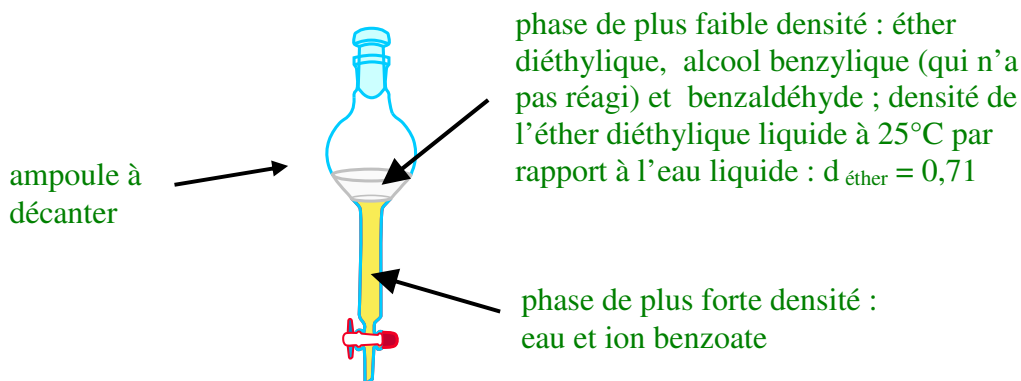
figure 2
chromatogramme
obtenu

3.1 Effectuer un schéma légendé de l'ampoule à décanter en précisant les phases présentes et leurs compositions respectives après décanter.

l'éther diéthylique a plus d'affinité que l'eau (solvant de la solution concentrée d'hydroxyde de potassium) pour l'alcool benzylique et le benzaldéhyde

l'eau a plus d'affinité que l'éther diéthylique pour l'ion benzoate

l'acide benzoïque n'est pas présent dans le système car on est en milieu basique



3.2 Justifier l'utilisation de l'éther diéthylique pour effectuer la séparation des produits de la synthèse.

les produits de la synthèse sont l'alcool benzylique et l'ion benzoate

l'éther diéthylique a plus d'affinité que l'eau pour l'alcool benzylique

l'eau a plus d'affinité que l'éther diéthylique pour l'ion benzoate

comme l'éther diéthylique et l'eau ne sont pas miscibles (conditions indispensable pour utiliser ces solvant dans une extraction liquide-liquide), les produits de la réaction sont séparés

3.3 Justifier que l'on veuille obtenir un pH inférieur à 2 pour la phase aqueuse.

énoncé : le pK_A à $25^\circ C$ du couple acide benzoïque $C_6H_5 - COOH (aq)$ / ion benzoate $C_6H_5 - COO^- (aq)$ est égal à 4,2

diagramme de prédominance :

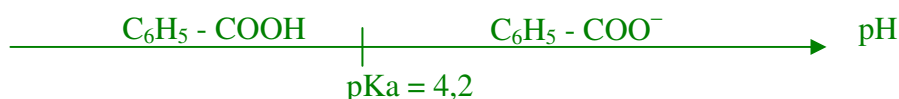


diagramme ci-dessus montre qu'à un pH de 2 l'espèce prédominante est l'acide benzoïque (température de fusion = 122°C) est solide à température ambiante

3.4 Donner l'intérêt du bain d'eau et de glace.

la température du bain d'eau et de glace est égale à 0°C
la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau à cette température est très faible

3.5 Citer une technique permettant d'isoler le produit B de la phase aqueuse.

énoncé : verser l'acide chlorhydrique et observer la formation d'un solide correspondant au produit B
le produit B est donc l'acide benzoïque

on peut utiliser une filtration (sous vide avec un Büchner) pour le séparer de la phase aqueuse

3.6 En utilisant le chromatogramme, conclure sur l'efficacité de l'étape de séparation des produits obtenus.

le dépôt n°1 (produit A) donne 2 taches que l'on peut identifier : benzaldéhyde et alcool benzylique

le dépôt n°3 (produit B) donne 1 tache que l'on peut identifier : acide benzoïque

la séparation des produits de la transformation a été efficace (il reste cependant aussi un réactif non consommé)

3.7 En utilisant le chromatogramme, conclure sur la pureté des produits obtenus.

le dépôt n°1 (produit A) donne 2 taches (donc ce n'est pas un produit pur)

le dépôt n°3 (produit B) donne 1 tache (donc c'est un produit pur)