

EXERCICE I - DE LA CITRONNELLE DES INDES À L'ÉPOXYCITRAL (4 points)

L'époxycitral, qui possède une odeur citronnée, est utilisé pour lutter contre les mites. La chimiste Anna Cunningham et ses collaborateurs californiens ont proposé en 2011 une voie de synthèse simple et respectueuse de l'environnement pour produire l'époxycitral à partir du citral extrait de la citronnelle des Indes.

La citronnelle des Indes est une plante tropicale originaire du sud-est asiatique. Son huile essentielle est un mélange homogène contenant principalement du citral et du myrcène.



Citronnelle et son huile essentielle

D'après <https://revelessence.com/blog/citronnelle>

L'objectif de cet exercice est d'examiner deux parties de cette synthèse de l'époxycitral :

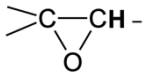

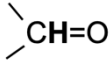
- l'obtention du citral à partir des feuilles de citronnelle des Indes ;
- la synthèse de l'époxycitral à partir du citral.

Données :

- caractéristiques de quelques espèces chimiques à la pression atmosphérique :

	Formule brute	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Masse volumique (g·mL ⁻¹) à 20 °C	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau
Citral	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0,89	229	très faible
Myrcène	C ₁₀ H ₁₆	136	0,79	167	très faible
Époxycitral	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	1,00	227	très faible

- le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ appartient au couple acide/base H₂O₂(aq)/HO₂⁻(aq) de pK_A égal à 11,7 à 20 °C ;
- table simplifiée des déplacements chimiques en spectroscopie RMN du proton ¹H :

Environnement des protons ¹ H	Déplacement chimique δ du proton ¹ H (ppm)
-CH ₃	0,8 - 1,5
-CH ₂ -CH ₂ -	0,8 - 2,5
	3 - 3,5
	4,5 - 6
	9 - 10

1. Obtention du citral à partir des feuilles de citronnelle des Indes

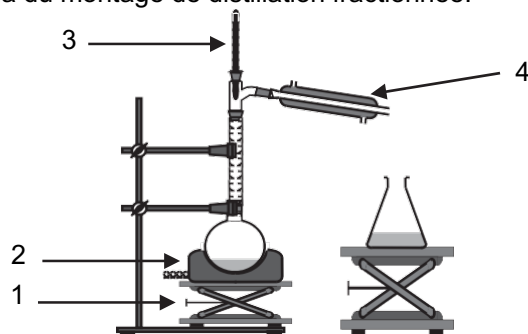
L'huile essentielle de citronnelle des Indes est obtenue par hydrodistillation des feuilles de cette plante. On récupère un mélange hétérogène d'eau et d'huile essentielle de citronnelle. L'huile essentielle de citronnelle est considérée comme un mélange homogène de citral et de myrcène.

Les deux phases de ce mélange hétérogène sont versées dans une ampoule à décanter.

1.1. Schématiser l'ampoule à décanter et indiquer, en justifiant, les deux phases présentes et leur composition.

On recueille l'huile essentielle et on réalise une distillation fractionnée de cette phase organique recueillie, ce qui permet de séparer le citral du myrcène.

On donne ci-dessous le schéma du montage de distillation fractionnée.



1.2. Nommer les éléments du montage numérotés de 1 à 4.

1.3. Expliquer le rôle des éléments 1 et 4 du montage.

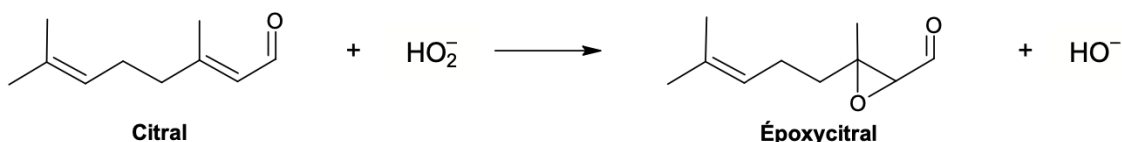
1.4. Identifier, en justifiant, l'espèce chimique recueillie en premier dans l'Érlenmeyer.

2. Synthèse de l'époxycitral

Le protocole simplifié de la synthèse de l'époxycitral est décrit ci-dessous :

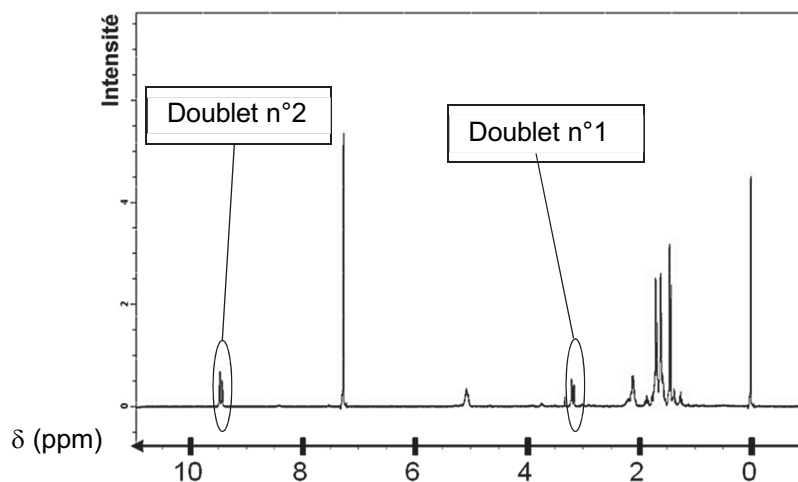
- placer un érlenmeyer dans un bain d'eau glacée. Ajouter successivement :
 - $V_C = 1,0$ mL de citral ;
 - $V_H = 2,0$ mL de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, $H_2O_2(aq)$, de concentration molaire $c = 9,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
 - 7 mL de méthanol (solvant) ;
 - une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium introduite en excès.
- agiter pendant 10 min. Enlever l'érlenmeyer du bain d'eau glacée ;
- ajouter 5 mL d'eau distillée et 15 mL d'éther éthylique pour extraire le produit formé ;
- séparer la phase organique de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter ;
- sécher la phase organique, puis évaporer le solvant sous la hotte ;
- réaliser un spectre RMN du proton du produit formé.

L'équation de la réaction de synthèse est la suivante :



2.1. Indiquer pourquoi il est nécessaire que le milieu réactionnel soit très basique, avec un pH proche de 14, pour réaliser la synthèse de l'époxycitral.

Le spectre RMN du proton du produit obtenu est reproduit ci-après :



Spectre RMN du proton de l'époxycitral (d'après les données d'Anna Cunningham)

2.2. Représenter la formule semi-développée de l'époxycitral.

2.3. Attribuer, en justifiant avec deux arguments, les doublets n°1 et n°2 du spectre RMN aux groupes de protons équivalents de la molécule d'époxycitral.

On obtient après séchage et évaporation du solvant une masse $m_e = 0,95$ g d'époxycitral.

2.4. Déterminer la valeur du rendement de la synthèse effectuée sachant que les ions HO_2^- sont en excès dans le mélange réactionnel.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.