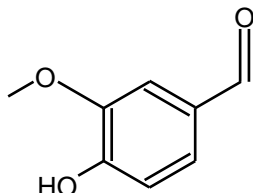


VANILLE ET VANILLINE

La gousse de vanille est le fruit d'une orchidée grimpante ; cette plante s'attache aux branches des arbres à l'aide de racines aériennes et peut atteindre 100 m de long. Les gousses de vanille de la Réunion, de Madagascar et de Tahiti sont réputées.

La vanille naturelle développe un parfum complexe formé de plusieurs centaines de composés aromatiques différents. La note dominante de l'arôme de la vanille naturelle est donnée par la molécule de vanilline ou 4-hydroxy-3méthoxybenzaldéhyde, de formule brute $C_8H_8O_3$ et de formule topologique :



Dans cet exercice, on se propose d'étudier la réactivité de la vanilline, puis une technique d'analyse permettant de doser la vanilline dans un sucre vanillé.

Données :

- Données physico-chimiques

Espèce chimique	Vanilline (HVan)	Alcool vanillique (AVan)
Formule brute	$C_8H_8O_3$	$C_8H_{10}O_3$
Masse molaire moléculaire	152,0 g.mol ⁻¹	154,0 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Peu soluble sous sa forme acide. Soluble sous sa forme basique.	Peu soluble sous sa forme acide. Soluble sous sa forme basique.
pK _a (à 25°C)	7,4	9,8

- Extrait d'une table de données (spectroscopie IR)

Liaison	Famille chimique	Nombre d'onde (en cm ⁻¹)
C - H	Alcane Alcène	2480 – 3000 > 3000
C = O	Acide carboxylique Ester Aldéhyde ou cétone Amide	1760 1700 – 1750 1650 – 1740 1650 – 1695
C = C	Alcène non conjugué Alcène conjugué	1640 – 1670 1600 – 1650

1. La vanilline, molécule polyfonctionnelle

La vanilline est un composé polyfonctionnel qui présente beaucoup d'intérêt en chimie organique. Elle permet entre autres de produire l'alcool vanillique et l'acide vanillique (figure 1)

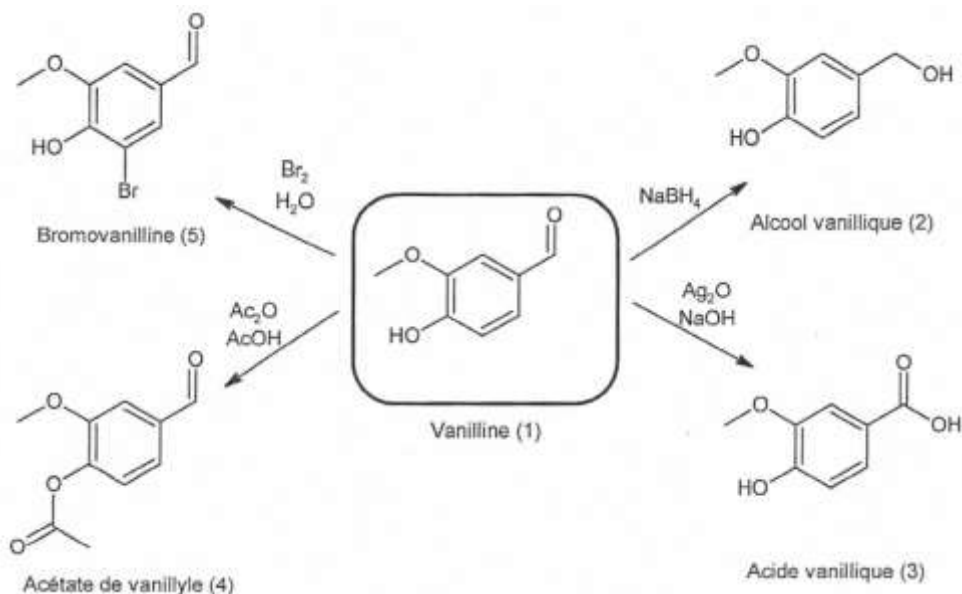


Figure 1. Exemples de synthèses mettant en jeu la vanilline.

1.1. Indiquer pour chacune des réactions de synthèse des composés (2) et (5) s'il s'agit d'une réaction d'addition, d'élimination ou de substitution. Justifier brièvement.

1.2. La réaction conduisant à l'alcool vanillique (2) correspond-elle à une modification de chaîne ou de groupe caractéristique ? Justifier.

1.3. On s'intéresse à la réaction permettant de passer de la vanilline (1) à l'acide vanillique (3). Recopier les formules de la vanilline (1) et de l'acide vanillique (3). Pour chacune de ces molécules, entourer le groupe caractéristique modifié et indiquer le nom de la fonction chimique associée.

On se propose d'étudier la synthèse de la vanilline (1) en alcool vanillique (2) par le bromohydrure de sodium NaBH_4 . La réaction, qui libère de l'énergie, est réalisée par les ions hydruure H^- apportés par NaBH_4 en excès. Les ions H_3O^+ sont également introduits en excès.

Le protocole expérimental de la synthèse est le suivant.

- Dans un ballon bicol, introduire 3,00 g de vanilline.
- Adapter un réfrigérant à eau.
- Dissoudre la vanilline dans 30 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration molaire voisine de 1 mol.L^{-1} .
- Agiter pour obtenir une solution homogène et refroidir au moyen d'un bain de glace.
- Ajouter 900 mg de bromohydrure de sodium par petites portions en maintenant l'agitation.
- Une fois le bromohydrure de sodium ajouté, retirer le bain de glace et laisser sous agitation, à température ambiante, pendant 30 min.
- Refroidir ensuite à 0°C et ajouter progressivement quelques millilitres d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration molaire voisine de $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Récupérer le précipité d'alcool vanillique obtenu par filtration sur Büchner et le laver deux fois avec de l'eau glacée.
- Purifier l'alcool vanillique obtenu par recristallisation.
- Sécher l'alcool vanillique purifié en le plaçant une heure à l'étuve (enceinte chauffée).

La réalisation de ce protocole a permis de synthétiser 2,29 g d'alcool vanillique.

1.4. Justifier l'utilisation d'un réfrigérant à eau sur le ballon bicol.

1.5. Représenter sur un axe des pH les domaines de prédominance du couple acide-base de la vanilline. On notera HVan la vanilline et Van⁻ sa base conjuguée. Pourquoi ajoute-t-on une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium pour dissoudre la vanilline ?

1.6. Une des étapes du mécanisme simplifié de la synthèse de l'alcool vanillique est représentée ci-dessous.



1.6.1. Écrire la formule développée de Van⁻.

1.6.2. Recopier l'étape du mécanisme et relier par des flèches courbes les sites donneurs et accepteurs d'électrons.

1.7. Justifier l'ajout d'acide chlorhydrique en excès après le refroidissement à 0 °C du mélange réactionnel.

1.8. Les spectres d'absorption infrarouge de la vanilline et du produit de synthèse obtenu sont donnés ci-dessous (figure 2 et figure 3). Vérifier que la vanilline a été consommée lors de la réaction réalisée.

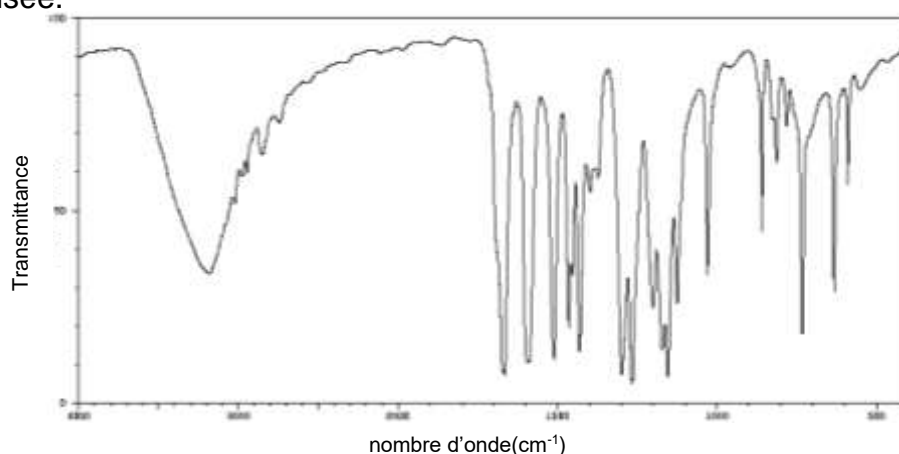


Figure 2. spectre d'absorption IR de la vanilline.

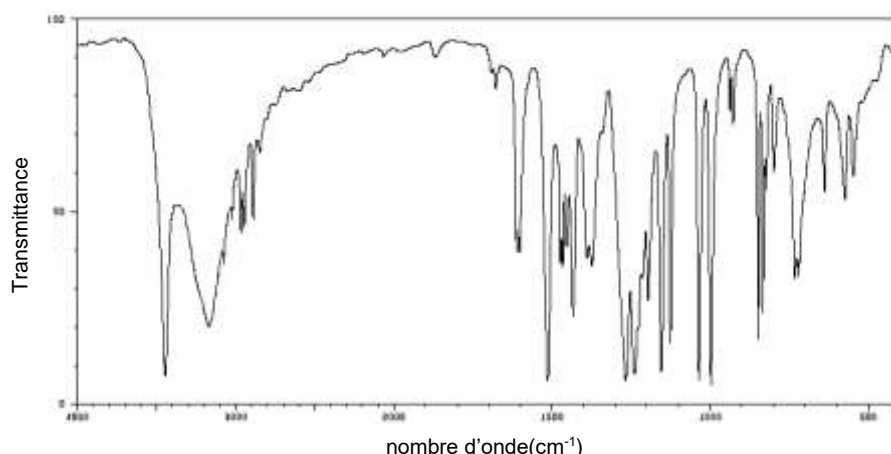


Figure 3. spectre d'absorption IR du produit de synthèse.

1.9. Déterminer la valeur du rendement η de la synthèse.

2. Dosage spectrophotométrique de la vanilline dans un sachet de sucre vanillé

Sur l'étiquette du sachet de sucre vanillé, il est précisé l'information suivante : « 4% en masse de gousse de vanille ». On souhaite vérifier cette information.



Protocole de préparation de la gamme étalon

- Dans une fiole jaugée de 1,00 L, introduire 100 mg de vanilline pure.
- Dissoudre complètement la vanilline et compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. On obtient une solution mère notée F_0 .
- Dans une fiole jaugée de 100,0 mL, introduire 1,00 mL de F_0 et compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium. On note F_1 la solution fille obtenue.
- Préparer de même des solutions filles F_2 à F_6 en prélevant respectivement des volumes égaux à 2,0 ; 3,0 ; 4,0 ; 5,0 et 6,0 mL de F_0 .
- Mesurer l'absorbance A des six solutions pour une longueur d'onde de 348 nm. À cette longueur d'onde, seule la vanilline absorbe.

Protocole de préparation de l'échantillon de sucre vanillé

- Dans une fiole jaugée de 500 mL, introduire 1,0 g de sucre vanillé.
- Dissoudre complètement le sucre et compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium.
- Mesurer l'absorbance de la solution de sucre vanillé pour une longueur d'onde de 348 nm.

Résultats expérimentaux

Solutions filles	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6	sucre vanillé
Concentration (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$)		13	20	26	33	39	
Absorbance A	0,175	0,342	0,510	0,670	0,851	1,020	0,241

*D'après La chimie expérimentale (Chimie organique et minérale)
Romain BARBE, Jean-François LE MARÉCHAL – Édition 2007 DUNOD*

2.1. Montrer que la concentration de la solution mère F_0 est de $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ puis en déduire la concentration de la solution fille F_1 .

2.2. Montrer à l'aide des résultats expérimentaux que la masse de vanilline présente dans 1,00 g de sucre vanillé est d'environ 0,7 mg.

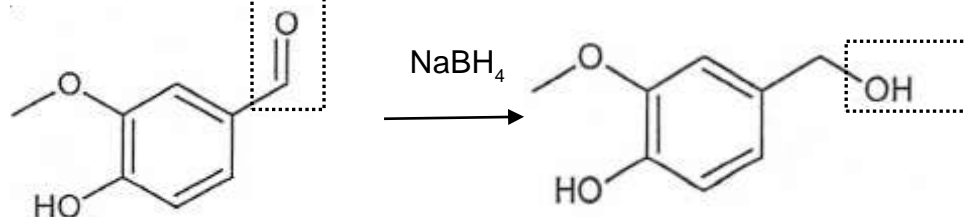
Toute démarche du candidat, même non aboutie, sera prise en compte.

2.3. Sachant qu'un gramme de gousse de vanille peut contenir de 5 à 25 mg de vanilline, vérifier si la mention sur l'étiquette est acceptable.

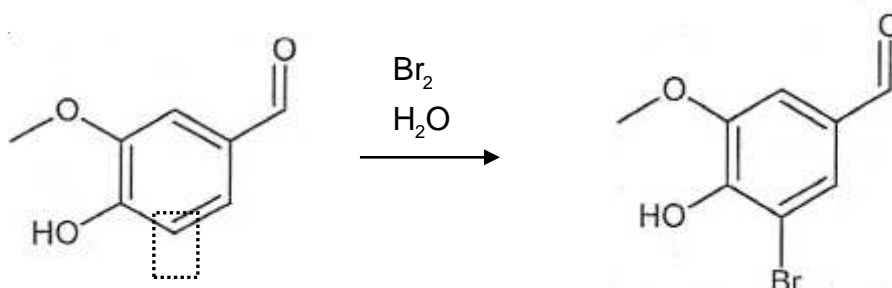
VANILLE ET VANILLINE- CORRECTION

1. La vanilline, molécule polyfonctionnelle

1.1. Synthèse de l'alcool vanillique (2) : il s'agit d'une réaction d'**addition** sur la double liaison C=O : un atome d'hydrogène H est venu se rajouter sur chaque atome de la double liaison et celle-ci est devenue une liaison simple C-O.

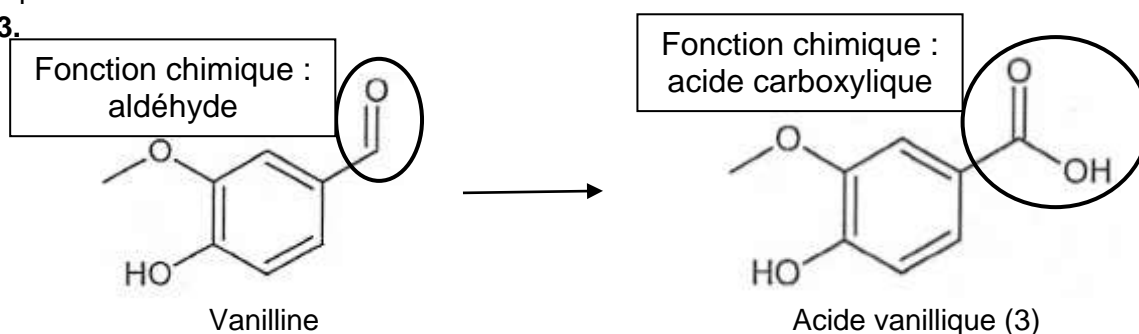


Synthèse de la bromovanilline (5) : il s'agit d'une réaction de **substitution** car un atome d'hydrogène H (non écrit en formule topologique) a été remplacé par un atome de brome Br.



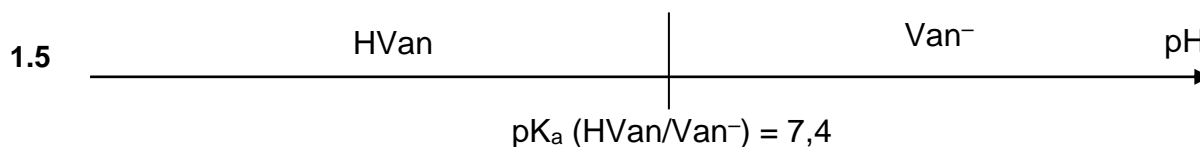
1.2. Il s'agit d'une modification de groupe caractéristique sans modification de chaîne : le groupe carbonyle (fonction aldéhyde) est devenu un groupe hydroxyle (fonction alcool) mais la chaîne carbonée n'a pas été modifiée.

1.3.



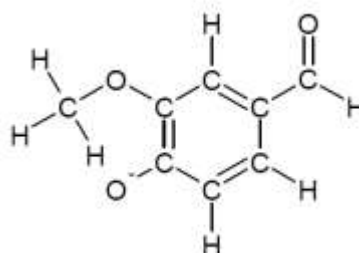
1.4. De façon générale, le réfrigérant à eau permet de condenser (liquéfier) les vapeurs et donc d'éviter les pertes de matière par évaporation ou ébullition.

Ici, le milieu réactionnel n'est pas chauffé mais l'énoncé indique que la réaction libère de l'énergie ce qui va provoquer une augmentation de la température du milieu et peut favoriser l'évaporation.

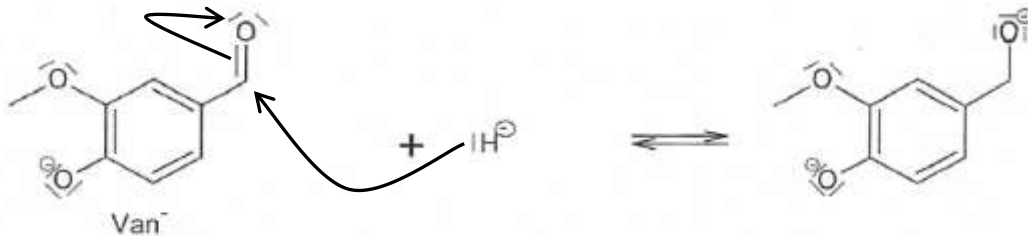


La vanilline est peu soluble sous sa forme acide mais soluble sous sa forme basique. C'est pourquoi on rajoute une solution d'hydroxyde de sodium (qui contient l'anion hydroxyde HO^- , base forte) pour dissoudre la vanilline.

1.6.1. Formule développée de Van^- :



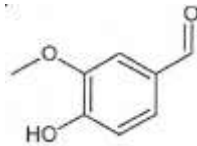
1.6.2.



1.7. On rajoute de l'acide chlorhydrique en excès pour que tout l'alcool vanillique synthétisé passe sous sa forme acide AVan, peu soluble (contrairement à sa forme basique) : celui-ci va donc précipiter et pourra être récupéré par filtration (étape suivante du protocole).

1.8.

Transformation de la vanilline HVan



en alcool vanillique AVan,

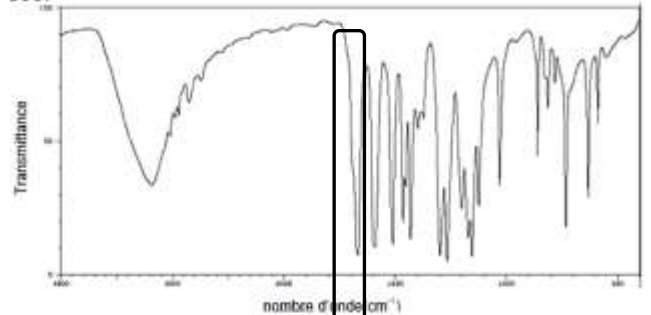
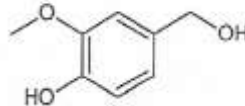


Figure 2. spectre d'absorption IR de la vanilline.

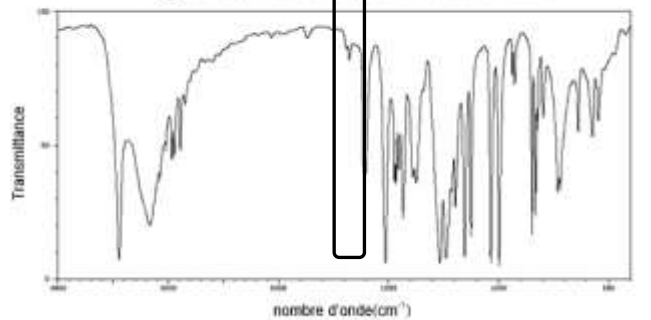


Figure 3. spectre d'absorption IR du produit de synthèse.

1.9. Le rendement est défini par : $\eta = \frac{n(\text{produit})_{\text{récupéré expérimentalement}}}{n(\text{produit})_{\text{formé si transformation totale}}}$, soit ici $\eta = \frac{n(\text{AVan})_{\text{exp}}}{n(\text{AVan})_{\text{MAX}}}$

- On a synthétisé 2,29 g d'alcool vanillique donc $m(\text{AVan})_{\text{exp}} = 2,29 \text{ g}$.

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

$$n(\text{AVan})_{\text{exp}} = \frac{2,29}{154,0} = 1,49 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

- Pour déterminer $m(\text{AVan})_{\text{MAX}}$, il faut d'abord déterminer le réactif limitant. D'après l'énoncé, les ions hydruure H^- puis les ions oxonium H_3O^+ ont été introduits en excès : le réactif limitant est donc la vanilline HVan.

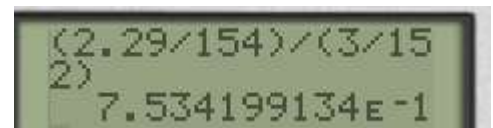
L'équation de la réaction modélisant la transformation peut s'écrire $\text{HVan} \xrightarrow[\text{(H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-)]{\text{NaBH}_4} \text{AVan}$

On a alors $n(\text{AVan})_{\text{MAX}} = n(\text{HVan})_{\text{initiale}}$

$$\text{Ainsi, } n(\text{AVan})_{\text{MAX}} = \frac{m(\text{HVan})_i}{M(\text{HVan})}$$

$$n(\text{AVan})_{\text{MAX}} = \frac{3,00}{152,0} = 1,97 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

- Rendement: $\eta = \frac{1,49 \times 10^{-2}}{1,97 \times 10^{-2}} = 0,753 = 75,3\%$



Calculs effectués avec les valeurs non arrondies.

2. Dosage spectrophotométrique de la vanilline dans un sachet de sucre vanillé

2.1. Par définition de la concentration molaire en soluté apporté : $c_0 = \frac{n(\text{HVan})_0}{V_{\text{fiolle } 0}} = \frac{m(\text{HVan})_0}{M(\text{HVan}) \times V_{\text{fiolle } 0}}$

$$C_0 = \frac{100 \times 10^{-3}}{152,0 \times 1,00} = 6,58 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ce résultat est cohérent avec la valeur de $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ donnée.

La solution fille F_1 a été préparée par dilution.

Solution mère :

$$V_0 = 1,00 \text{ mL}$$

$$C_0 = 6,58 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Solution fille :

$$V_1 = 100,0 \text{ mL}$$

$$C_1 = ?$$

Au cours d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve, $n_0 = n_1$

$$C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot V_1$$

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_0}{V_1}$$

$$C_1 = \frac{6,58 \times 10^{-4} \times 1,00}{100,0} = 6,58 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.2. Quand elle est vérifiée, la loi de Beer-Lambert implique une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de l'espèce qui absorbe : $A = k \cdot C$.

Vu que le sujet ne demande pas tracer la courbe $A = f(C)$, et qu'il n'y a ni papier millimétré fourni, ni annexe à rendre, nous allons vérifier qu'il y a bien proportionnalité entre A et C :

Solution filles	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6
Concentrations C (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$)	6,6	13	20	26	33	39
Absorbance A	0,175	0,342	0,510	0,670	0,851	1,020
$k = \frac{A}{C}$ (en $\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$)	0,027	0,026	0,026	0,026	0,026	0,026

Le rapport $k = \frac{A}{C}$ étant sensiblement constant, on peut considérer que la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

Ainsi, par proportionnalité : $C_{\text{SV}} = \frac{A_{\text{SV}}}{k}$ (SV pour solution de Sucre Vanillé)

$$C_{\text{SV}} = \frac{0,241}{0,026} = 9,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$$

On cherche $m(\text{HVan}) = n(\text{HVan}) \times M(\text{HVan})$

$$= C_{\text{SV}} \times V_{\text{fiolle SV}} \times M(\text{HVan})$$

$$m(\text{HVan}) = 9,3 \times 10^{-6} \times 500 \times 10^{-3} \times 152,0 = 7,0 \times 10^{-4} \text{ g} = 0,70 \text{ mg} \text{ comme indiqué.}$$

2.3. Un gramme de gousse de vanille peut contenir de 5 à 25 mg de vanilline (énoncé).

Les « 4 % en masse de gousse de vanille » indiqués sur le sachet correspondent donc à une masse de

vanilline comprise dans l'intervalle $\frac{4}{100} \times 5 \leq m \leq \frac{4}{100} \times 25 \text{ mg}$

$$0,2 \leq m \leq 1 \text{ mg}$$

La valeur trouvée à la question précédente (0,7 mg) est incluse dans cet intervalle : l'indication est donc correcte