Le baume du tigre est un onguent issu de la pharmacopée chinoise dont la commercialisation remonte à la fin du XIXème siècle. En particulier, le baume du tigre rouge est très utilisé pour soulager les douleurs musculo-squelettiques ; il est donc particulièrement apprécié des sportifs.

Le camphre constitue le principal composant du baume du tigre. Historiquement, le camphre était d’origine naturelle : le plus anciennement connu semble avoir été le camphre de Bornéo, fourni par un grand arbre de l’île de Sumatra en Indonésie. Actuellement, la majorité du camphre produit en France est obtenue par une synthèse multi-étapes à partir de l’α-pinène extrait de la résine de pin. Cette synthèse est présentée ci-dessous.

Cet exercice s’intéresse à la dernière étape qui permet de produire le camphre par oxydation du bornéol avec comme oxydant l’acide chromique (réactif de Jones).

La transformation chimique peut être modélisée par la réaction chimique d’équation :

Le protocole de cette étape ainsi que les données spécifiques à ce dernier, sont fournis ci-après.

1SPÉ BAUME DU TIGRE Activité

OH

2 H2CrO4 + 3 + 3 O + 2 Cr

3+ H 8H2O + 6

bornéol camphre

+

Protocole de synthèse du camphre à partir du bornéol

Étape 1 Dans un ballon bicol de 250 mL, placé dans un bain de glace, muni d’une agitation magnétique, d’un réfrigérant à eau et d’une ampoule de coulée, dissoudre 5,0 g de bornéol commercial dans 15 mL de propanone. Ajouter goutte à goutte 11,0 mL de solution d’acide chromique de concentration C = 2,0 mol·L-1. Enlever le bain de glace et attendre que la température du mélange atteigne la température ambiante.

Étape 2 Introduire le mélange dans une ampoule à décanter de 250 mL contenant 120 mL d’eau et ajouter 25 mL d'éther diéthylique. Agiter, décanter et séparer la phase organique. Traiter deux
fois la phase aqueuse avec chaque fois 25 mL d'éther diéthylique.

Étape 3 Regrouper et laver les phases organiques avec successivement 25 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium (Na+(aq) + Cl-

(aq)), 25 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate
de sodium (Na+(aq) + HCO3−(aq)) et 25 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre. Éliminer le solvant grâce à un montage de distillation simple. Verser le résidu du ballon dans bécher taré, refroidir et recueillir les cristaux obtenus, les sécher.

Étape 4 Déterminer la masse puis réaliser le spectre infrarouge du solide obtenu.

junk

Jasdelt
! 㱺

bornéo

= camphre+21f

Données

• Données physico-chimiques relatives aux espèces chimiques mises en jeu dans ce protocole :

• Données de spectroscopie infrarouge :

Nom Données physico-chimiques et pictogrammes

Acide
chromique
H2CrO4

Solution
aqueuse
d’acide
chromique

Propanone
C3H6O

• Température d’ébullition : 56 °C sous 1,013 hPa
• Densité : d = 0,79
• Solvant organique miscible à l’eau et à l’éther
diéthylique

Éther
diéthylique
C4H10O

• Température d’ébullition : 34 °C sous 1,013 hPa
• Densité : d = 0,71
• Solvant organique très peu miscible à l’eau

Bornéol
C10H18O

• Masse molaire M = 154,2 g·mol-1
• Température de fusion : 208 °C
• Solubilité : presque insoluble dans l'eau ; très soluble dans l'éthanol ; soluble
dans l'éther de pétrole, dans la propanone et l'éther diéthylique

Camphre
C10H16O

• Masse molaire M = 152,2 g·mol-1
• Température de fusion : 175 - 177 °C
• Solubilité : peu soluble dans l’eau ; très soluble dans l’éthanol ; soluble dans
l’éther diéthylique

Liaison Nombre d’onde (cm-1) Bande d’absorption

O-H libre 3580 - 3650 Bande forte et fine

O-H liée (pont hydrogène) 3100 - 3500 Bande forte et large

O-H (acide carboxylique) 2500 - 3300 Bande forte et large

Ctri-H (Ctri : carbone trivalent) 3000 - 3100 Bande moyenne

Ctet-H (Ctet : carbone tétravalent) 2800 - 3000 Bande forte

C-H de CHO (aldéhyde) 2650 - 2800 Bande moyenne

C=O (aldéhyde, cétone) 1650 - 1730 Bande forte

C=O (acide carboxylique) 1690 - 1760 Bande forte

C=C 1625 - 1685 Bande moyenne

Ctet-H 1415 - 1470 Bande forte

C-O 1050 - 1450 Bande forte

1. Indiquer, en justifiant, les précautions à prendre lors de cette étape de la synthèse.

2. Caractériser chacune des étapes du protocole en utilisant les termes suivants : analyse du produit
synthétisé ; transformation des réactifs ; isolement du produit synthétisé.

3. Justifier l’utilisation de l’éther diéthylique dans l’étape 2 du protocole.

Le schéma du montage de distillation simple est donné ci-dessous.

4. Sans reproduire le schéma, indiquer sur votre copie chaque nombre de la légende ainsi que le terme
associé. Préciser quelle(s) espèce(s) chimique(s) est(sont) présente(s) dans le distillat (10).
5. À l’aide des couples d’oxydo-réduction : H2CrO4 / Cr3+ et camphre / bornéol, retrouver l’équation de
la réaction de synthèse et justifier que le bornéol subit bien une oxydation.

combustible

des pictogrammes indiquent:. corrosivité㱺 gants+ lunettes 㱺 éloignerdesflammes
• nocivité 㱺 + hotteventilée
• portion 㱺 repassera.""

ÏÎÎ!!

chaleur

étapel: transformationdesréactifs

étapes} étapes isolementduproduitsynthétisé Ilétaperstmème

une

purificatio

n) étape 4: analyseduproduitsynthétisé.
On veutisolerlecamphreavecune extractionliquide-liquide.

㱺 Ilfaututiliserun solvantdanslequellecamphreestplussolublequedans le solvantd'origineKeauletilfautquece solvantsoit non miscible avecle solvantd'origine.L'étherdiéthyliquerespecteces 2 conditions.

thermomètre

sortied'eau

Ometrouvedansle distillat.
l'étherdiéthyliquequiaseraià
l'extraction carc'estl'espècela

plusvolatile(plusfaibletempérature

d'ébullition)

ballon réfrigérantdroit
Mélange
réactionnel

chauffe

µ

épre
uve

ballon graduée entrée

étouffeur

f1,404subitune réduction: f-4404+ 6f43e- = Cr"+

4HzÙ×2

le bornéesubitune oxydation: bornéo = camphre#te-1×3
puisqu'il perdun électron (
2Hzco xÜ¥ 23p6 Â

6. Montrer que l’acide chromique et le bornéol ont été introduits dans les propositions
stœchiométriques.

7. Montrer que la masse maximale de camphre que l’on peut former à l’issue de la synthèse vaut
mthéorique = 5,0 g.

Une synthèse réalisée au laboratoire en suivant ce protocole a permis d’obtenir 2,2 g de solide.
8. En supposant que le solide obtenu est du camphre pur, déterminer le rendement de cette synthèse.

Lors de la synthèse au laboratoire, le technicien a réalisé une chromatographie sur couche
mince. Il a noté sur son cahier de laboratoire : Rf(camphre) = 0,52 attendu dans les
conditions de la CCM et il a reproduit ci-contre le chromatogramme obtenu après élution
et révélation.

9. Analyser l’allure du chromatogramme obtenu et indiquer les informations qu’il
fournit sur la synthèse.

1. Prélèvement au début de la transformation
2. Prélèvement en cours de transformation
3. Prélèvement en fin de transformation

Mf4fr041 omd.tl/x(11.lPU--2,2.loTndnf- = CeV = &, bornedl--m--p5jf,z--3,2-là' mot

㱺 On a bien n,¥

!

=

nid)

onauraitpudireplusdirectement

xmas, = M¥1

" l! e,e.ici2nd qu'onformeautantdecamphrequ'on
consommedebornéod'aprèsl'équation "flan#À= 3 + Xena× = %'Wi nd}

deréaction.
C'estplusdirectetpluscorrectKaemoins
decalculsetdonc 㱺
d'arrondismais mppée=

ngkan#à"M" "À
on* = 4,9g!

Visiblement,cen'estpascequ'ils

= 3,3.Ici? × 1542 attendaientpuisqu'onobtiendrait
= 5,0 g

y = mm.IT=

Ça= 944=44%

au débutde la transformationa- à agir,

ÎÉÎÏÏÏÏ

tâche 㱺 la substanceestpure㱺 lorsduprélèvement3, la transformation estbien terminéeEtesttotale!)
Le rapportfrontalde0,52mentionnépourlecamphre correspondà la tâchela plushautequ'onidentifiedoncbiencomme étantdu
camphre.

En cours de transformation,on observelogiquemen

t un mélangedu
réactif(bornée)et duproduit(tâcheduhaut).

Le spectre IR du bornéol commercial est fourni ci-dessous. Il représente la transmittance (en %) en fonction du nombre d’onde (wavenumbers en anglais) exprimé en cm-1.

Donald L. Pavia, George S. Kriz, Gary M. Lampman, Randall G. Engel. A Small Scale Approach
to Organic Laboratory Techniques, p. 256.

10. Donner les principales modifications attendues sur le spectre IR du solide obtenu par rapport celui du bornéol si le solide est du camphre pur.

2-alcool de

É

Î Kcétone

㱺 on doitvoirdisparaîtrelabande caractéristique dugroupehydroxyle(bandeforteetlargede3100 à 35 on-'car

on

estdansl'eau㱺 pontshydrogènes.

㱺 on doitvoirapparaitre unebandecaractéristique
du groupe carbonyledescétones(bandefortede1650à 1730

coût