

## ADDITIFS ALIMENTAIRES D'ORIGINE NATURELLE

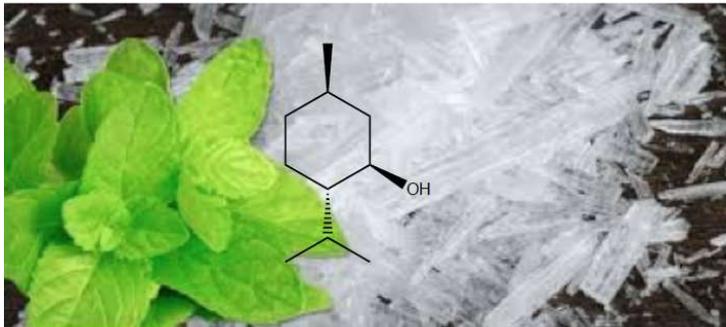
Les additifs sont des espèces chimiques intégrées à la formulation des aliments à des fins technologiques : améliorer leur conservation, réduire les phénomènes d'oxydation, colorer les denrées, renforcer leur goût, etc.

Même s'ils sont utilisés en petites quantités, la réglementation impose que leur présence soit mentionnée sur l'étiquetage de l'aliment concerné, ce qui implique un contrôle rigoureux de leur présence.

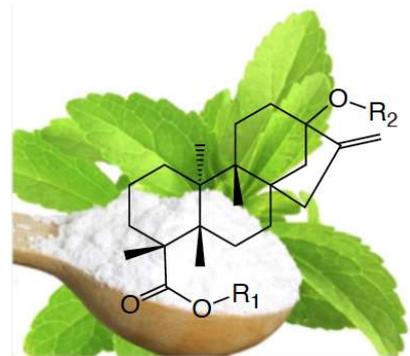
Actuellement, l'industrie alimentaire cherche à utiliser des additifs naturels, c'est-à-dire présents dans la nature en les extrayant directement ou en les synthétisant si nécessaire.

Le sujet comporte deux parties indépendantes, chacune consacrée à un additif alimentaire naturel :

- l'extraction et la comparaison de plusieurs procédés de synthèse d'un arôme alimentaire, le menthol, sont étudiés dans la première partie ;
- la purification et le contrôle qualité d'un édulcorant, la stévia, sont abordés dans la seconde partie.



Le menthol



La stévia

## Partie 1 : le menthol, extrait ou synthétisé

Le menthol est un additif de plus en plus utilisé dans l'industrie alimentaire. Pour satisfaire ce besoin croissant, l'industrie agroalimentaire a recours à l'extraction du menthol mais également à sa synthèse en laboratoire. Dans cette partie, on s'intéresse à différentes méthodes d'obtention du menthol.

### A. Production de menthol par extraction des feuilles de menthe

La plante, *Mentha arvensis*, d'où l'on extrait le menthol, a d'abord été cultivée au Japon, puis en Chine ; elle l'est aujourd'hui principalement en Inde. Les bonnes années, ce dernier pays peut en produire 16 kilotonnes. Le menthol naturel est l'énantiomère lévogyre ou (-)-menthol. Le (+)-menthol présente aussi une odeur de menthe mais seul le (-)-menthol apporte une sensation de fraîcheur.

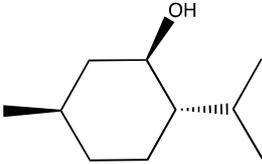
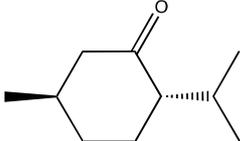
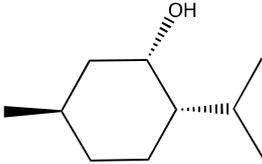
L'extraction du menthol de feuilles de *Mentha arvensis* est effectuée selon le procédé suivant :

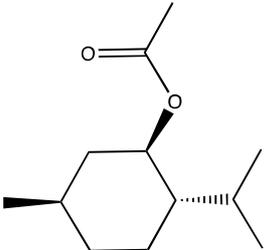
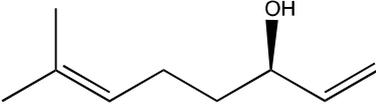
- après séchage partiel et broyage des feuilles, une hydrodistillation est réalisée pour obtenir l'huile essentielle de menthe ;
- l'huile essentielle est refroidie successivement à des températures de 14°C, 10°C et -5°C pendant 8 heures pour isoler le menthol.

Les résultats de l'extraction sont les suivants :

Feuilles de menthe utilisées	11,0 kg
Masse d'huile essentielle extraite	260 g
Masse de (-)-menthol isolé	111 g

L'huile essentielle obtenue est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le tableau ci-dessous fournit les pourcentages massiques dans cette huile.

Composé	Formule	Pourcentage massique (%)
(-)-Menthol		70,0
Menthone		19,5
Néomenthol		1,90

Acétate de menthyle		0,60
Linalol		0,40

Les propriétés physico-chimiques de ces terpènes sont fournies en annexe.

1. Entourer et nommer, sur le **document réponse à rendre avec la copie**, les groupes caractéristiques présents dans les différents terpènes de l'huile essentielle de menthe.
2. Réaliser un schéma légendé du montage à effectuer au laboratoire pour extraire l'huile essentielle de menthe.
3. Justifier la pertinence d'une hydrodistillation pour obtenir l'huile essentielle.
4. Calculer le pourcentage massique en huile essentielle extraite des feuilles lors de l'hydrodistillation. Commenter cette valeur.
5. Justifier le procédé mis en œuvre pour isoler le menthol de l'huile essentielle.
6. Déterminer l'ordre de grandeur de la masse de feuilles de menthe nécessaire pour obtenir un kilogramme de menthol. Commenter.
7. Calculer le pourcentage massique de menthol non récupéré lors du procédé d'isolement et proposer une méthode pour minimiser ces pertes.

## B. Procédés industriels de synthèse du menthol

Compte tenu de l'accroissement de la demande du marché mondial, le recours à du (-)-menthol de synthèse est devenu inévitable.

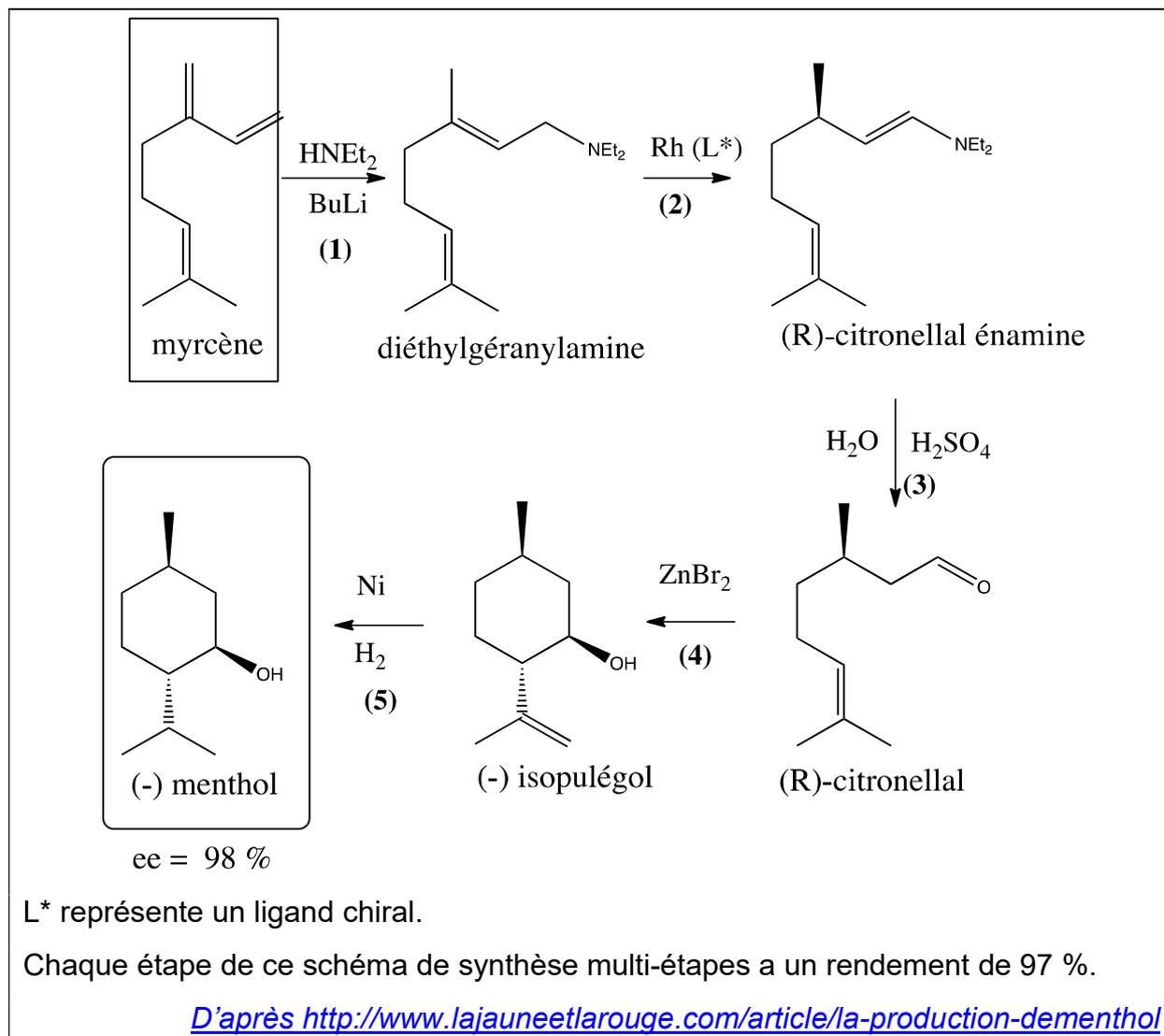
On se propose d'étudier et de comparer trois procédés de synthèse de cette molécule chirale mis en œuvre actuellement dans l'industrie.

### Procédé Takasago

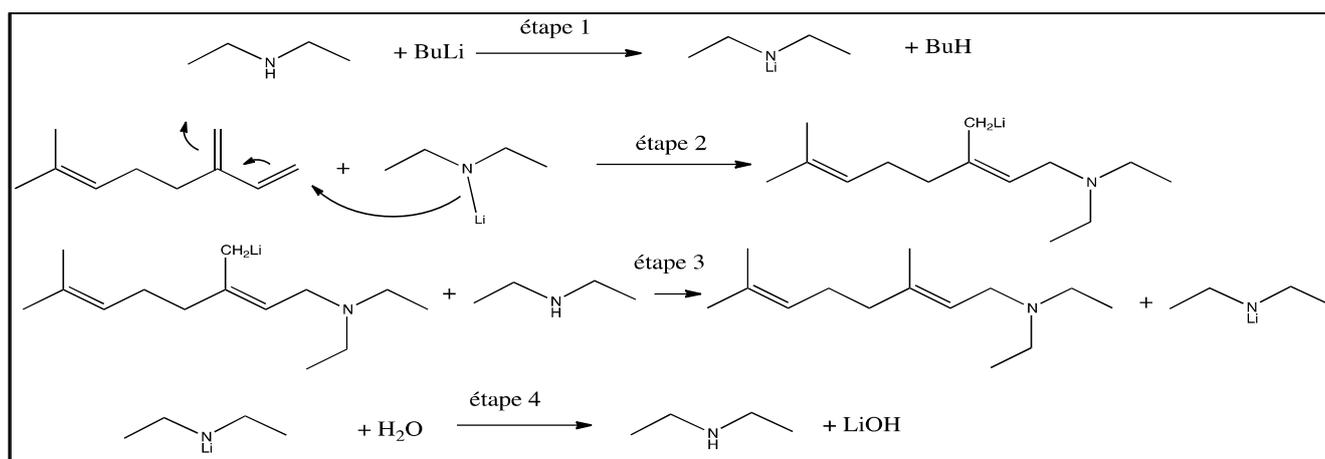
La société nipponne Takasago synthétise le menthol à partir du myrcène.

Le procédé se déroule en cinq étapes schématisées ci-après. Il s'appuie sur la formation d'un précurseur du citronellal par isomérisation asymétrique en présence d'un catalyseur chiral au rhodium mis au point par le professeur Noyori Ryoji, prix Nobel de chimie en 2001.

Il permet la fabrication de 7 kilotonnes de menthol par an, avec un excès énantiomérique de 98 %.



L'étape (1) du procédé Takasago permet l'obtention du diéthylgéranylamine à partir du myrcène selon le mécanisme réactionnel en 4 étapes (actes élémentaires) ci-dessous :



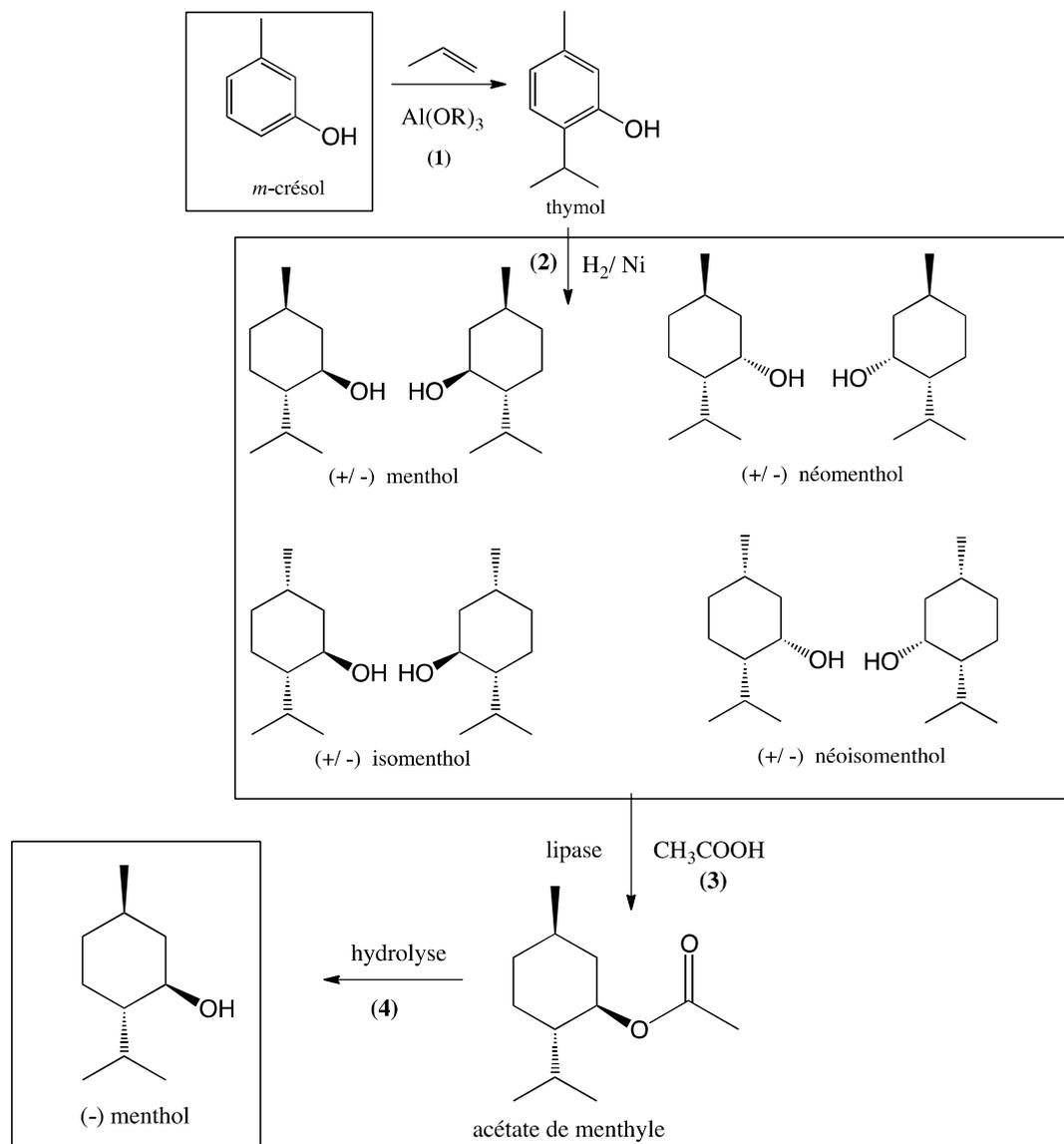
8. En s'appuyant sur le mécanisme, montrer que la réaction est régiosélective.

Un autre procédé de synthèse du (-)-menthol, décrit ci-après, est développé par la société Symrise :

### Procédé Symrise

La première étape permet l'alkylation du méta-crésol en thymol. L'hydrogénation du thymol par voie catalytique conduit à un mélange de 8 stéréoisomères.

L'estérification en présence de lipase et d'acide acétique conduit à l'acétate de menthyle laissant les autres alcools inchangés. Une distillation suivie d'une hydrolyse permet l'obtention du (-) menthol avec un excès énantiomérique  $ee = 96\%$ .



Pour que la voie soit industriellement rentable, les alcools tels que les isomenthols et les néomenthols non transformés par la lipase doivent être recyclés. Le rendement global en (-)-menthol est ainsi de 90 %.

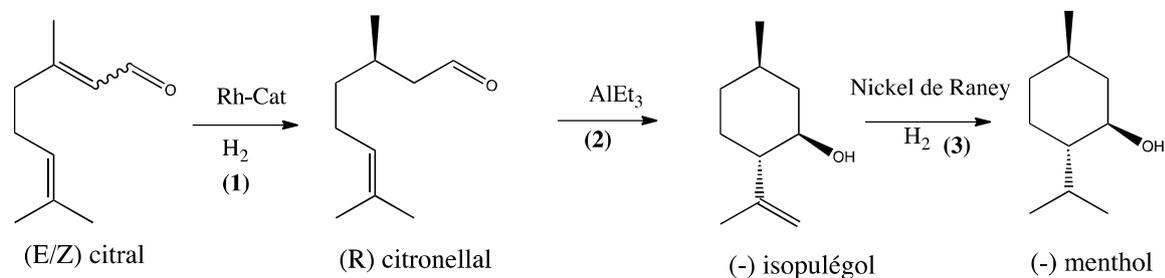
<http://www.lajauneetlarouge.com/article/la-production-dementhol>

9. Ecrire l'équation de la réaction modélisant la première étape (1) du procédé Symrise.
10. Lors de l'hydrogénation du thymol, 8 produits sont formés. Justifier ce nombre.
11. Décrire le rôle de la lipase dans le procédé Symrise.

Une troisième voie de synthèse est celle mise en œuvre par BASF à Leverkusen, en Allemagne, dans une unité capable de produire de 3 à 5 kilotonnes par an.

### Procédé BASF

La matière première est le citral converti en menthol via le (+)-(R)-citronellal, par hydrogénation catalytique asymétrique, suivie d'une cyclisation en (-)-isopulégol, qu'il ne reste plus qu'à hydrogéner en (-)-menthol. On obtient ainsi le (-)-menthol avec un excès énantiomérique de 99%.



Chaque étape de la synthèse a un rendement de 97 %

<http://www.lajauneetlarouge.com/article/la-production-dementhol>

12. Représenter la formule topologique de chaque stéréoisomère du citral.

Dans les questions 13 à 18, on cherche à comparer ces trois procédés. Le tableau correspondant du **document réponse à rendre avec la copie** est à compléter au fur et à mesure.

13. Déterminer le rendement global du procédé Takasago.

Le fournisseur du laboratoire propose les prix de vente suivants pour le réactif initial des différents procédés :

Matière première	CAS	Prix
Z/E citral	5392-40-5	116,0 € le kg
Myrcène	2153-31-3	92,40 € le kg
méta crésol	108-39-4	83,20 € le kg

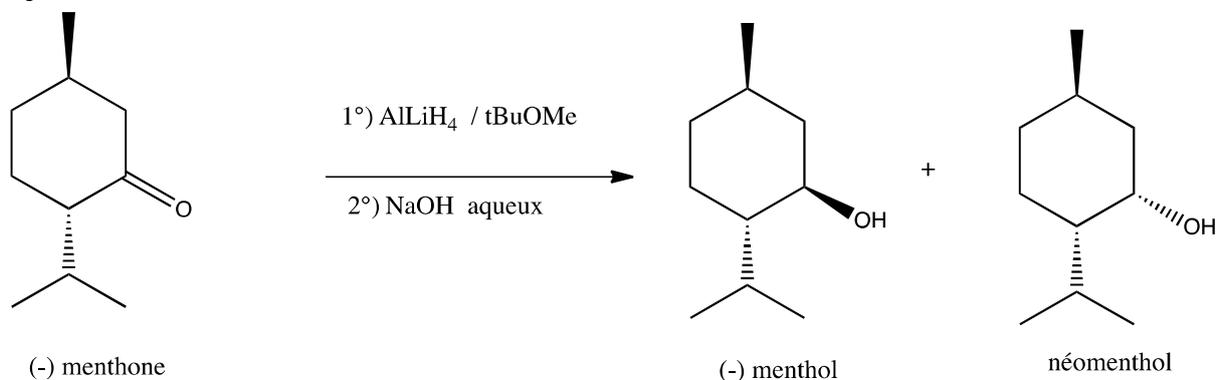
- Calculer le coût en réactif organique initial pour synthétiser 1,0 kg de menthol selon le procédé BASF. Commenter.
- Identifier, pour chaque procédé, l'étape ou les étapes responsable(s) de l'énantiosélectivité du procédé.
- Définir l'excès énantiomérique.
- Déterminer la pureté en (-) menthol obtenue en fin de procédé Symrise en considérant le (+) menthol comme seule impureté restante.
- Indiquer, en argumentant la réponse, le procédé parmi les trois proposés dont le développement est à privilégier au sein d'une entreprise au vu des éléments analysés.

### C. Synthèse du (-)-menthol à partir de la (-)-menthone

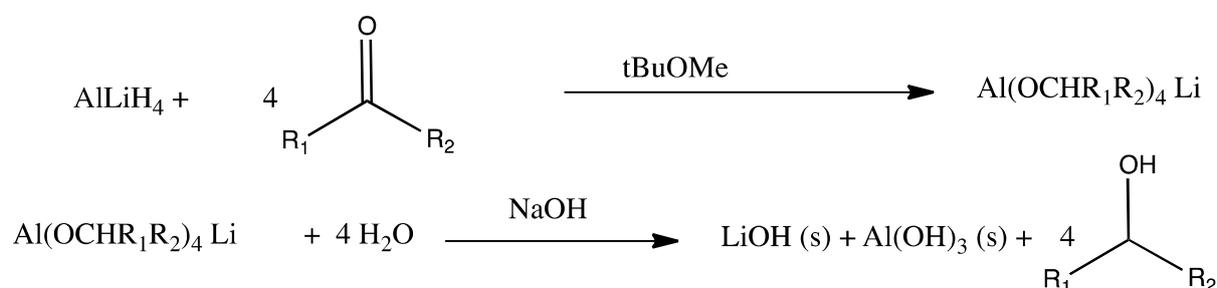
La (-)-menthone, deuxième constituant de l'huile essentielle, peut être valorisée par réduction en (-)-menthol.

Une méthode usuelle de réduction de la menthone est décrite ci-après.

#### Synthèse n°1 :



La réaction s'effectue en deux étapes.



Dans un tricol de 100 mL parfaitement sec et mis sous atmosphère inerte, sont introduits 40 mL de tertibutylméthyléther parfaitement anhydre. A l'aide d'une seringue, une solution contenant 532 mg de  $\text{AlLiH}_4$  est ajoutée en une seule fois. La solution est agitée durant 5 minutes environ, puis, une solution contenant 1,54 g de menthone dans le tertibutylméthyléther est ajoutée goutte à goutte. On porte à reflux pendant 2 heures.

Le mélange réactionnel est refroidi vers  $0^\circ\text{C}$  puis, goutte à goutte, 1 mL d'eau, suivi d'1 mL d'une solution de soude à 15 % et enfin de 4 mL d'eau sont ajoutés à ce mélange.

Le précipité obtenu est éliminé par filtration sous vide. Le filtrat est séché sur carbonate de potassium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. On obtient 1,35 g d'une huile visqueuse. L'huile est distillée sous pression réduite grâce à un système de micro distillation. 1,05 g de produit sont ainsi obtenus.

<http://www.oc-praktikum.de>

19. Donner la relation d'isomérisie liant le menthol et le néomenthol.
20. Justifier les précautions prises dans le protocole au niveau de la verrerie et des produits utilisés.
21. Définir l'expression « point éclair » et commenter la valeur de celui du tétrahydruroaluminat de lithium ( $\text{AlLiH}_4$ ).

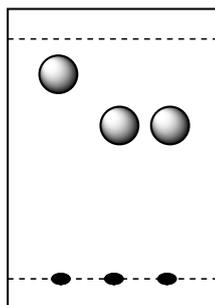
Les analyses menées à l'issue de cette synthèse donnent les résultats décrits ci-dessous.

### CCM

Phase stationnaire : silice F<sub>254</sub> sur feuille d'aluminium

Eluant : éther de pétrole/ acétate d'éthyle (1/1)

Révéléateur : vanilline



1 : menthone

2 : menthol/néomenthol

3 : produit de synthèse après purification

1 2 3

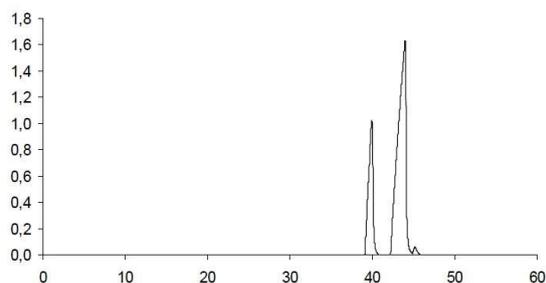
### CPG

Préparation de l'échantillon par dissolution de 40 mg d'échantillon dans 1 mL de dichlorométhane.

Colonne : colonne polaire Zebron ZB-1 de longueur 15 m et de diamètre interne 0,25 mm avec un film d'épaisseur 0,25 µm.

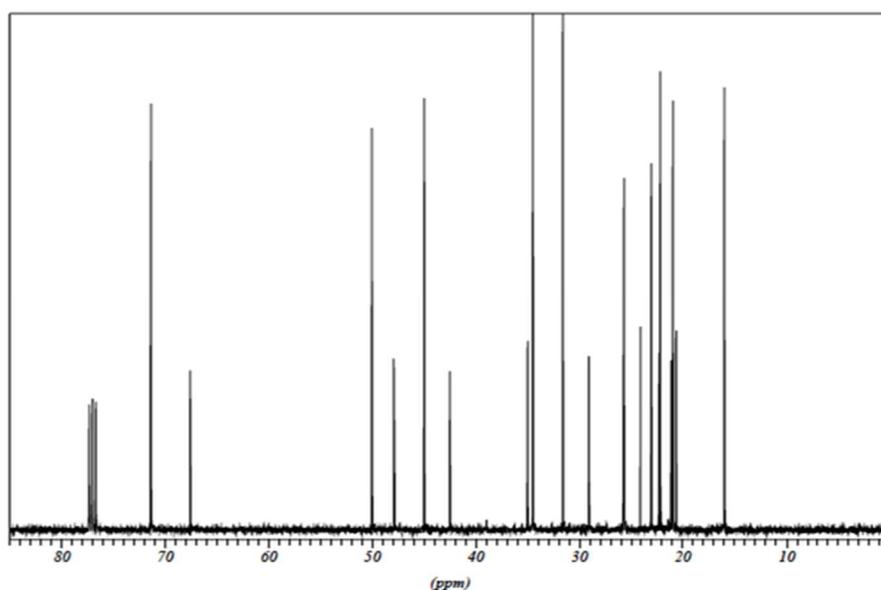
Température de l'injecteur : 260°C ; Température du four : 40°C ; Température du détecteur FID : 260°C.

Gaz vecteur : hélium.



Temps de rétention (min)	Espèce chimique	Surface du pic (%)
39,9	Néomenthol	26,7
44,0	Menthol	72,3
45,1	Inconnu	1,0

### RMN <sup>13</sup>C



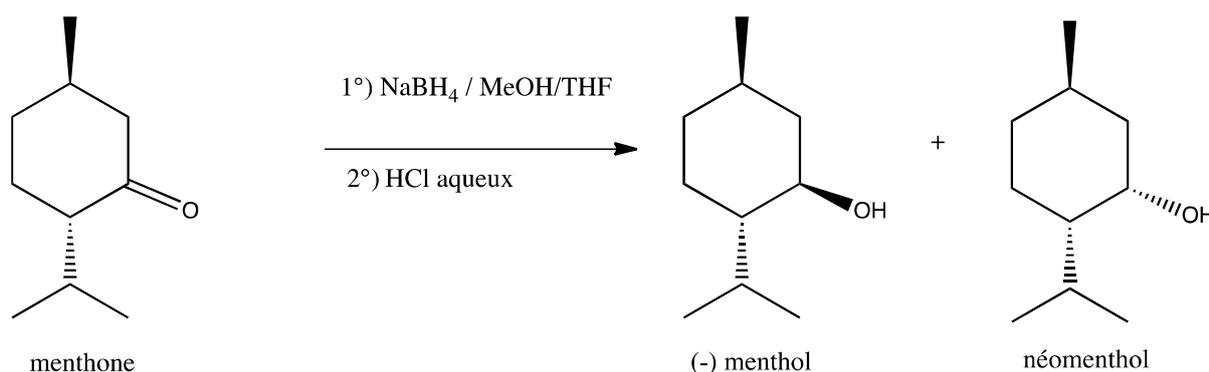
*Le pic obtenu à 77 ppm est dû au solvant utilisé CDCl<sub>3</sub>*

*Aucun pic au-delà de 77 ppm*

22. Montrer que les analyses confirment l'absence de menthone dans le produit final.
23. Montrer que la spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  confirme la présence du néomenthol détecté en CPG.
24. Déterminer la pureté du (-)-menthol obtenu avec la méthode d'analyse appropriée.
25. Calculer le rendement en (-)-menthol de cette synthèse. Commenter la valeur obtenue.

Une autre méthode d'obtention du menthol à partir de la menthone est décrite ci-dessous.

### Synthèse n°2 :



Sodium borohydride (90 mg, 3,36 mmol) was added portionwise to a stirred solution of menthone (320 mg, 2,077 mmol) in tétrahydrofurane/méthanol (10 mL, 9:1, v/v) at  $0^\circ\text{C}$ . (Sodium borohydride is much easier to use because it reacts very slowly with protic solvents at low temperature)

The solution was returned to room temperature and stirred for 30 minutes. The reaction was quenched at  $0^\circ\text{C}$  by slow addition of 4 mL of water, followed by addition of 4 mL of hydrochloric acid (1 M). The menthol derivatives were extracted with dichloromethane and the organic layer was washed with water and brine. The organic layer was then dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent was evaporated under vacuum. GC analysis was performed on a sample of the crude, which gave the product ratio of menthol/neomenthol/neoisomenthol as 60:30:4.

Menthol (165 mg, 51 %), neomenthol (88 mg, 27 %), and neoisomenthol (trace) were separated and isolated by column chromatography using a gradient elution system (hexane/diethylether, 49:1 to 9:1, v/v). Purity of menthol is almost 99,2 % after chromatography.

*ACS Synth. Biol.* 2015, 4, 1112–1123

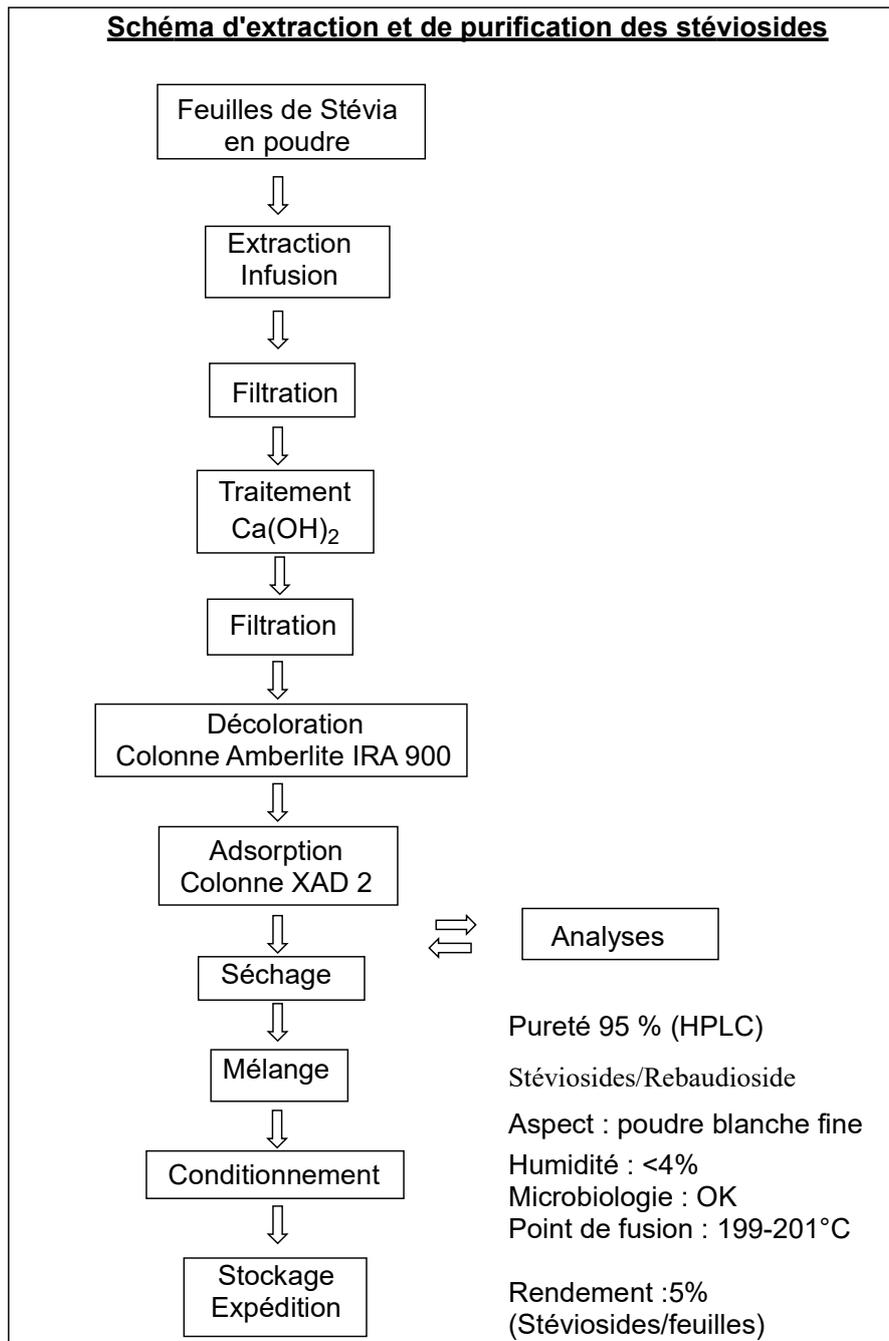
26. Indiquer les avantages de la synthèse n°2 par rapport à la synthèse n°1. Trois arguments sont attendus et pourront s'appuyer sur les principes de la chimie verte.

## Partie 2 : la stévia, de la plante ... au sachet

C'est en 1931 que les stévioides de *Stevia rebaudiana* Bertoni sont cristallisés et identifiés par Bridel et Lavielle.

Les « stévioides » constituent une famille de molécules de diterpènes glycosylés aujourd'hui appelés « **stéviol glycosides** ».

Parmi les différentes espèces chimique qui constituent la stévia, la commercialisation de cet édulcorant n'autorise que certaines d'entre elles, d'où un procédé d'extraction et de purification bien spécifique.



*Extrait de stevia-natura.fr ; dossier Steviol glycosidesV4.doc*

## A. Etude de la purification du jus obtenu après la première filtration

Le jus obtenu après la première filtration, de pH valant 7, contient des impuretés d'origine organiques (protéines, pectines, acide organiques...) et minérales (sels de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium...).

La première étape de purification, appelée « préchaulage » consiste à effectuer une précipitation sélective des acides organiques, des cations métalliques et de certains anions (sulfate et phosphate).

Parmi ces acides organiques, on trouve l'acide oxalique de formule brute  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

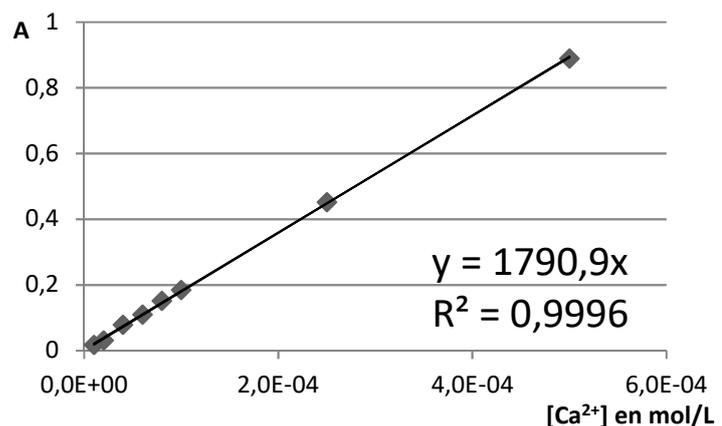
27. Déterminer l'espèce prédominante de l'acide oxalique dans le jus de filtration.
28. En déduire l'équation de la réaction de précipitation ayant lieu lors de l'ajout de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , déterminer la valeur de sa constante d'équilibre et commenter cette valeur.

Les ions hydroxyde libérés par la réaction de précipitation précédente entraînent la précipitation d'hydroxydes métalliques, éliminés par filtration avec les sels de calcium solides formés.

Le pH du filtrat est alors d'environ 10. On le ramène à 7 par ajout d'acide citrique. Le jus traverse ensuite une colonne dans laquelle les pigments sont éliminés puis une résine échangeuse d'ions retenant les ions calcium introduits en excès. La quantité maximale d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  tolérée en sortie de résine est de  $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le taux est contrôlé par absorption atomique.

Une gamme étalon avec des concentrations en calcium comprises entre  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , a été réalisée. L'absorbance des solutions étalons est mesurée après avoir fixé à zéro celle de la solution d'acide chlorhydrique à  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après et on trace la droite de calibration externe des ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$ .

Absorbance	$[\text{Ca}^{2+}]$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0,018	$1,0 \times 10^{-5}$
0,032	$2,0 \times 10^{-5}$
0,079	$4,0 \times 10^{-5}$
0,110	$6,0 \times 10^{-5}$
0,152	$8,0 \times 10^{-5}$
0,185	$1,0 \times 10^{-4}$
0,452	$2,5 \times 10^{-4}$
0,890	$5,0 \times 10^{-4}$



Quelques millilitres de jus, en sortie de la résine échangeuse d'ions, sont filtrés sur une membrane de porosité  $0,45 \mu\text{m}$  et le filtrat est récupéré. Un volume de  $1000 \mu\text{L}$  de ce filtrat est prélevé puis, introduit dans une fiole jaugée de  $100 \text{ mL}$ , complétée au trait de jauge avec le solvant. L'absorbance de la solution obtenue vaut  $0,545$ .

29. Déterminer la concentration en quantité de matière (« molaire ») en ions calcium de la solution de jus dilué.

30. Déterminer la concentration en quantité de matière (« molaire ») en ions calcium du jus obtenu en sortie de résine.
31. En déduire la masse de calcium puis déterminer la concentration en masse d'ions calcium.
32. Vérifier si ce procédé d'extraction permet de respecter la quantité maximale d'ions calcium tolérée.

## B. Analyse d'un lot de Stévia

La composition d'un lot de Stevia peut varier en fonction du génotype de la plante *Stevia rebaudiana* de laquelle il est extrait.

Les intervalles de proportions massiques des quatre steviols glycosides les plus courants dans la plante sont les suivants :

- Stevioside                    63 % - 73 %
- Rebaudioside A            13 % - 17 %
- Rebaudioside C            7 % - 10 %
- Dulcoside A                3 % - 6 %

Compte tenu de ces variations de composition possibles, un lot de Stevia est considéré conforme si :

- les quatre steviols glycosides les plus courants constituent plus de 95 % de la composition ;
- la somme des pourcentages de Stevioside et Rebaudioside A est supérieure à 70 %.

La méthode d'analyse est décrite ci-dessous.

### METHODE D'ANALYSE : HPLC

Standards :

Stevioside pureté > 99.3 % et Rebaudioside A pureté > 97 %

Phase mobile :

Mélange acétonitrile HPLC et eau (80 /20), pH ajusté à 3.0

Solution standard : 50 mg de stevioside sec dans 100ml de la phase mobile.

Solution échantillon : 60 à 120 mg de l'échantillon dans 100ml de la phase mobile.

Conditions opératoires :

Colonne : Phase inverse Luna NH<sub>2</sub> 250\*4.6 mm (5 µm 100 Å)

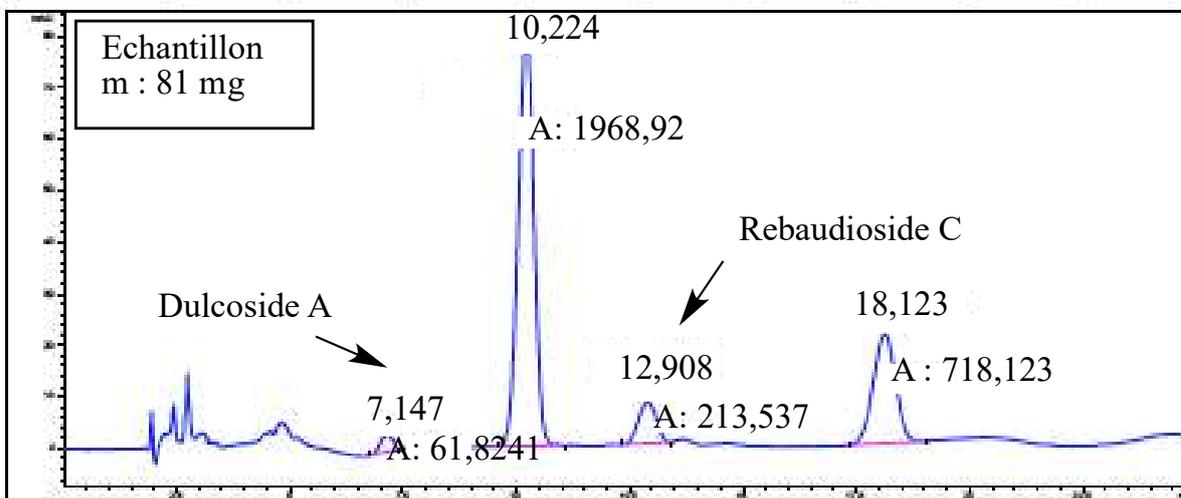
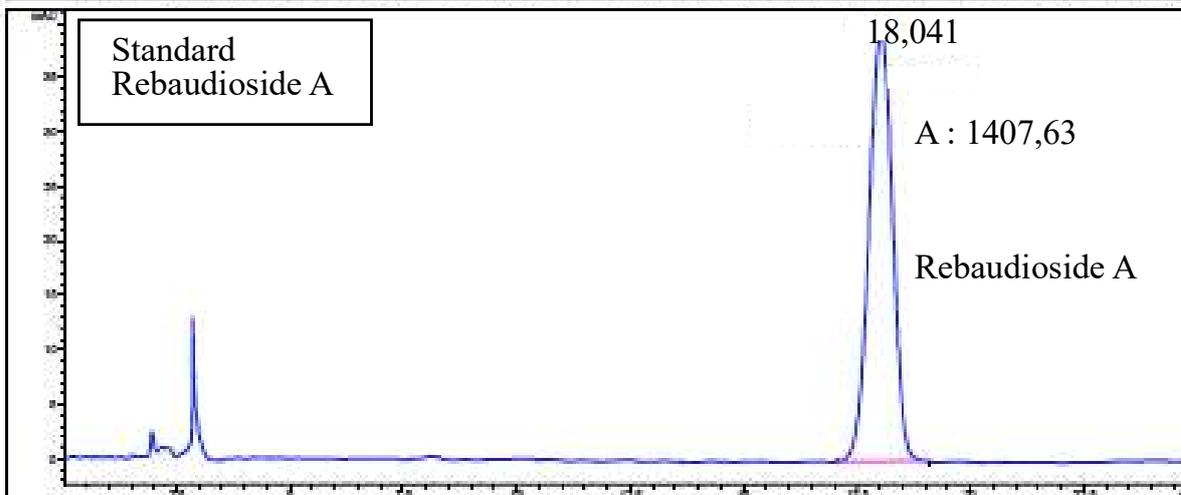
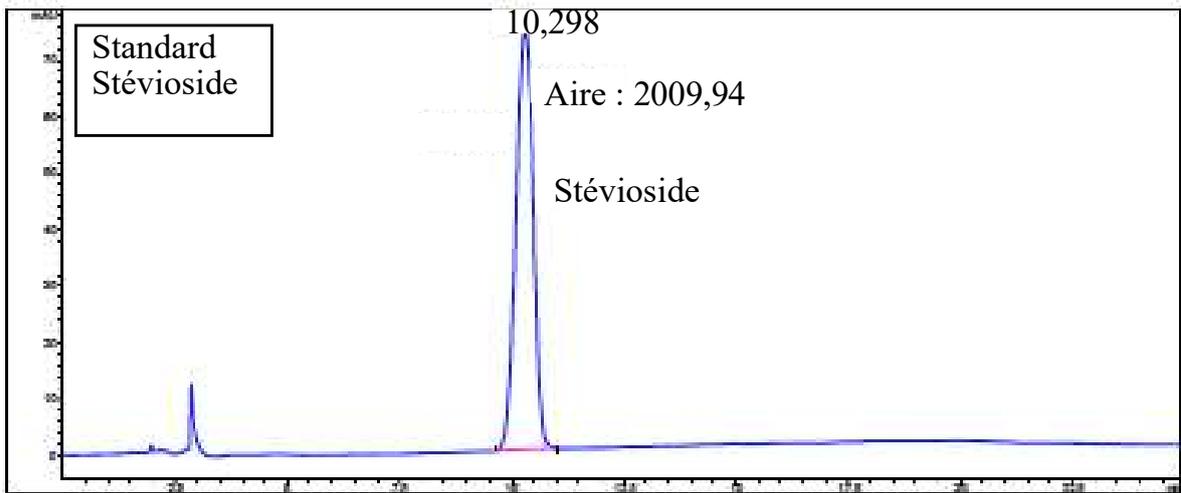
Débit : 1,2 mL·min<sup>-1</sup> (Ajuster pour avoir un temps de rétention du stevioside de 10min)

Volume d'injection : 5 - 10 µL

Détection : détecteur UV à 205 nm

Température de la colonne : 40 °C

Les chromatogrammes obtenus sont reproduits ci-dessous.



Les traitements préconisés des résultats sont fournis ci-après.

Les fractions massiques de stevioside, de dulcoside A, de rebaudioside A et de rebaudioside C, en %, sont déterminés à partir des relations suivantes :

$$\% \text{ Stevioside} = \frac{W_S}{W} \times \frac{A_a}{A_S} \times 100$$

$$\% \text{ Dulcoside A} = \frac{W_S}{W} \times A_b \times \frac{0,98}{A_S} \times 100$$

$$\% \text{ Rebaudioside A} = \frac{W_S}{W} \times A_c \times \frac{1,20}{A_S} \times 100$$

$$\% \text{ Rebaudioside C} = \frac{W_S}{W} \times A_d \times \frac{1,18}{A_S} \times 100$$

avec :

Ws = Masse (mg) de stevioside dans la solution standard ;

W = Masse de l'échantillon analysé (mg) ;

As = Surface du pic de stevioside de la solution standard ;

Aa = Surface du pic de stevioside de la solution échantillon ;

Ab = Surface du pic de dulcoside A de la solution échantillon ;

Ac = Surface du pic de rebaudioside A de la solution échantillon ;

Ad = Surface du pic de rebaudioside C de la solution échantillon.

Les facteurs 0,98, 1,20, et 1,18 pour, respectivement, le dulcoside A, le rebaudioside A, et le rebaudioside C correspondent au rapport de leur masse moléculaire par rapport à la masse moléculaire du Stevioside.

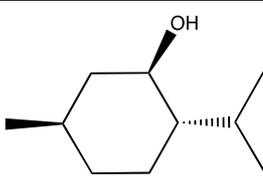
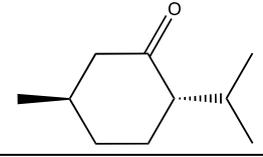
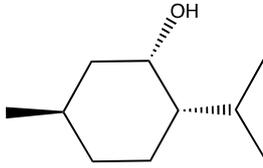
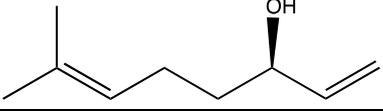
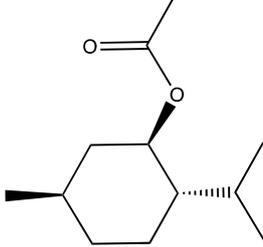
*Extrait de stevia-natura.fr ; dossier Steviol glycosidesV4.doc*

33. Vérifier si l'échantillon analysé est conforme au cahier des charges.

*Pour cette question, la rigueur des calculs, la rédaction du raisonnement et toute initiative prise durant la démarche, même inaboutie, seront valorisées lors de la correction.*

**DOCUMENT REPONSE**  
**A RENDRE AVEC LA COPIE**

Question 1.

Composé	Groupe(s) caractéristiques(s)
	
	
	
	
	

Questions 13, 14, 15 et 17.

Procédé	Rendement global	Coût en réactif(s) par kg de menthol	Etape clé énantiosélective	Pureté en (-)-menthol
Tagasako		93,8 €		99 %
Symrise	90 %	64 €		
BASF	91 %			99,5 %

## ANNEXES : Table des matières

CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS .....	2
RMN du $^{13}\text{C}$ .....	3
Tables de déplacements chimiques .....	3
Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de la menthone : .....	4
Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du menthol : .....	4
Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du néomenthol : .....	4
FICHES DE DONNEES DE SECURITE .....	5
$\text{AlLiH}_4$ .....	5
$\text{NaBH}_4$ .....	6
PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES .....	7
CONSTANTES THERMODYNAMIQUES À 298 K .....	7
PRINCIPES DE LA CHIMIE VERTE .....	8

# CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

→ colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ périodes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	<sup>1</sup> <sub>1</sub> H hydrogène 1,0																	<sup>4</sup> <sub>2</sub> He hélium 4,0
2	<sup>3</sup> <sub>3</sub> Li lithium 6,9	<sup>4</sup> <sub>4</sub> Be béryllium 9,0														<sup>8</sup> <sub>8</sub> O oxygène 16,0	<sup>9</sup> <sub>9</sub> F fluor 19,0	<sup>10</sup> <sub>10</sub> Ne néon 20,2
3	<sup>11</sup> <sub>11</sub> Na sodium 23,0	<sup>12</sup> <sub>12</sub> Mg magnésium 24,3														<sup>16</sup> <sub>16</sub> S soufre 32,1	<sup>17</sup> <sub>17</sub> Cl chlore 35,5	<sup>18</sup> <sub>18</sub> Ar argon 39,9
4	<sup>19</sup> <sub>19</sub> K potassium 39,1	<sup>20</sup> <sub>20</sub> Ca calcium 40,1	<sup>21</sup> <sub>21</sub> Sc scandium 45,0	<sup>22</sup> <sub>22</sub> Ti titane 47,9	<sup>23</sup> <sub>23</sub> V vanadium 50,9	<sup>24</sup> <sub>24</sub> Cr chrome 52,0	<sup>25</sup> <sub>25</sub> Mn manganèse 54,9	<sup>26</sup> <sub>26</sub> Fe fer 55,8	<sup>27</sup> <sub>27</sub> Co cobalt 58,9	<sup>28</sup> <sub>28</sub> Ni nickel 58,7	<sup>29</sup> <sub>29</sub> Cu cuivre 63,5	<sup>30</sup> <sub>30</sub> Zn zinc 65,4					<sup>35</sup> <sub>35</sub> Br brome 79,9	<sup>36</sup> <sub>36</sub> Kr krypton 83,8
5	<sup>37</sup> <sub>37</sub> Rb rubidium 85,5	<sup>38</sup> <sub>38</sub> Sr strontium 87,6	<sup>39</sup> <sub>39</sub> Y yttrium 88,9	<sup>40</sup> <sub>40</sub> Zr zirconium 91,2	<sup>41</sup> <sub>41</sub> Nb niobium 92,9	<sup>42</sup> <sub>42</sub> Mo molybdène 95,9	<sup>43</sup> <sub>43</sub> Tc technétium 98,9	<sup>44</sup> <sub>44</sub> Ru ruthénium 101,1	<sup>45</sup> <sub>45</sub> Rh rhodium 102,9	<sup>46</sup> <sub>46</sub> Pd palladium 106,4	<sup>47</sup> <sub>47</sub> Ag argent 107,9	<sup>48</sup> <sub>48</sub> Cd cadmium 112,4					<sup>53</sup> <sub>53</sub> I iode 126,9	<sup>54</sup> <sub>54</sub> Xe xénon 131,3
6	<sup>55</sup> <sub>55</sub> Cs césium 132,9	<sup>56</sup> <sub>56</sub> Ba baryum 137,3		<sup>72</sup> <sub>72</sub> Hf hafnium 178,5	<sup>73</sup> <sub>73</sub> Ta tantalum 180,9	<sup>74</sup> <sub>74</sub> W tungstène 183,9	<sup>75</sup> <sub>75</sub> Re rhenium 186,2	<sup>76</sup> <sub>76</sub> Os osmium 190,2	<sup>77</sup> <sub>77</sub> Ir iridium 192,2	<sup>78</sup> <sub>78</sub> Pt platine 195,1	<sup>79</sup> <sub>79</sub> Au or 197,0	<sup>80</sup> <sub>80</sub> Hg mercure 200,6					<sup>85</sup> <sub>85</sub> At astate -210	<sup>86</sup> <sub>86</sub> Rn radon -222
7	<sup>87</sup> <sub>87</sub> Fr francium -223	<sup>88</sup> <sub>88</sub> Ra radium 226,0																<sup>118</sup> <sub>118</sub> X -

<b>L</b>	<b>A</b>
----------	----------

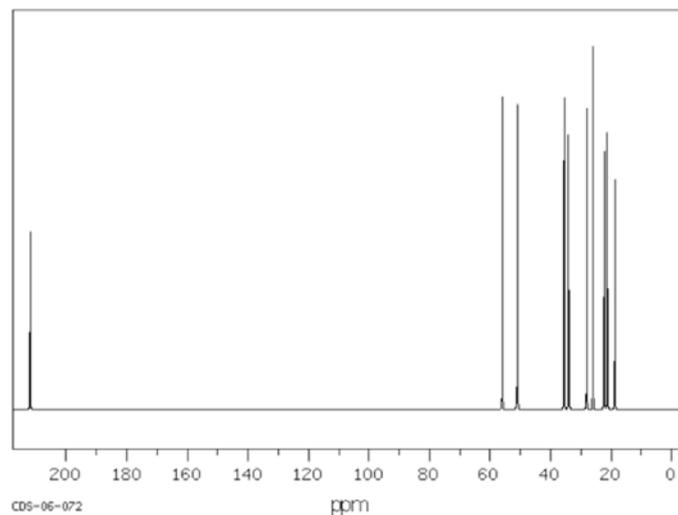
L = Lanthanides : 57 à 71  
A = Actinides : 89 à 103

<sup>139</sup> <sub>57</sub> La lanthane 138,9	<sup>140</sup> <sub>58</sub> Ce cérium 140,1	<sup>141</sup> <sub>59</sub> Pr praseodyme 140,9	<sup>142</sup> <sub>60</sub> Nd néodyme 144,2	<sup>146</sup> <sub>61</sub> Pm prométhium -145	<sup>152</sup> <sub>62</sub> Sm samarium 150,4	<sup>153</sup> <sub>63</sub> Eu europium 152,0	<sup>158</sup> <sub>64</sub> Gd gadolinium 157,2	<sup>159</sup> <sub>65</sub> Tb terbium 158,9	<sup>164</sup> <sub>66</sub> Dy dysprosium 162,5	<sup>165</sup> <sub>67</sub> Ho holmium 164,9	<sup>166</sup> <sub>68</sub> Er erbium 167,3	<sup>169</sup> <sub>69</sub> Tm thulium 168,9	<sup>174</sup> <sub>70</sub> Yb ytterbium 173,0	<sup>175</sup> <sub>71</sub> Lu lutécium 175,0
<sup>227</sup> <sub>89</sub> Ac actinium -227	<sup>232</sup> <sub>90</sub> Th thorium 232,0	<sup>231</sup> <sub>91</sub> Pa protactinium 231,0	<sup>238</sup> <sub>92</sub> U uranium 238,0	<sup>237</sup> <sub>93</sub> Np néputium -237	<sup>244</sup> <sub>94</sub> Pu plutonium -244	<sup>243</sup> <sub>95</sub> Am américium -243	<sup>247</sup> <sub>96</sub> Cm curium -247	<sup>247</sup> <sub>97</sub> Bk berkélium -247	<sup>251</sup> <sub>98</sub> Cf californium -251	<sup>254</sup> <sub>99</sub> Es einsteinium -254	<sup>257</sup> <sub>100</sub> Fm fermium -257	<sup>258</sup> <sub>101</sub> Md mendelevium -258	<sup>259</sup> <sub>102</sub> No nobélium -259	<sup>260</sup> <sub>103</sub> Lr lawrencium -260

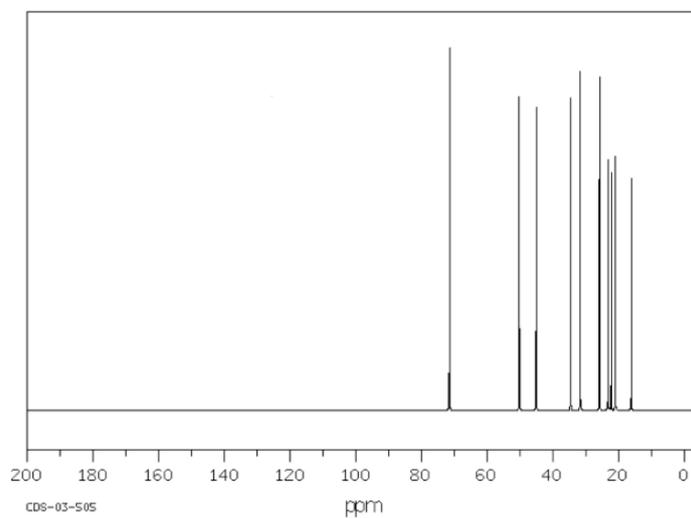
## Tables de déplacements chimiques

<b>Alcanes</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>	<b>Dérivés halogénés</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>	<b>Acides carboxyliques et dérivés d'acides</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>
Cyclopropane	0-8	$\text{CH}_3\text{X}$	5-25	$\text{RCOOH}$	160-190
Cycloalcane	5-25	$\text{RCH}_2\text{I}$	10-40	$\text{RCOOR}'$	150-180
$\text{RCH}_3$	5-35	$\text{RCH}_2\text{Br}$	20-40	$\text{RCOOCR}_1\text{R}_2\text{R}_3$	70-85
$\text{R}_2\text{CH}_2$	15-50	$\text{RCH}_2\text{Cl}$	25-90	$\text{RCONH}_2$	150-170
$\text{R}_3\text{CH}$	30-60	$\text{R}_2\text{CHX}$	30-60	$\text{RCOCl}$	140-170
$\text{R}_4\text{C}$	25-40	$\text{R}_3\text{CX}$	35-75	$(\text{RCO}_2)\text{O}$	150-170
<b>Hydrocarbures insaturés</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>	<b>Éthers, alcools</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>	<b>Amines, imines, nitriles</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>
Aromatiques	110-175	$\text{CH}_3\text{-O-}$	45-60	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	10-45
Alcènes	100-150	$\text{R-CH}_2\text{-O-}$	50-70	$\text{RCH}_2\text{NH}_2$	20-70
Alcyne	50-95	$\text{R}_1\text{R}_2\text{CH-O-}$	65-80	$\text{R}_2\text{CHNH}_2$	50-70
		$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C-O-}$	70-85	$\text{R}_3\text{CNH}_2$	60-75
				$\text{R}_2\text{C=NR}$	145-160
				$\text{RCN}$	115-125
<b>Composés carbonylés</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>				
$\text{RCOR}'$	190-220				
$\text{RCHO}$	185-205				

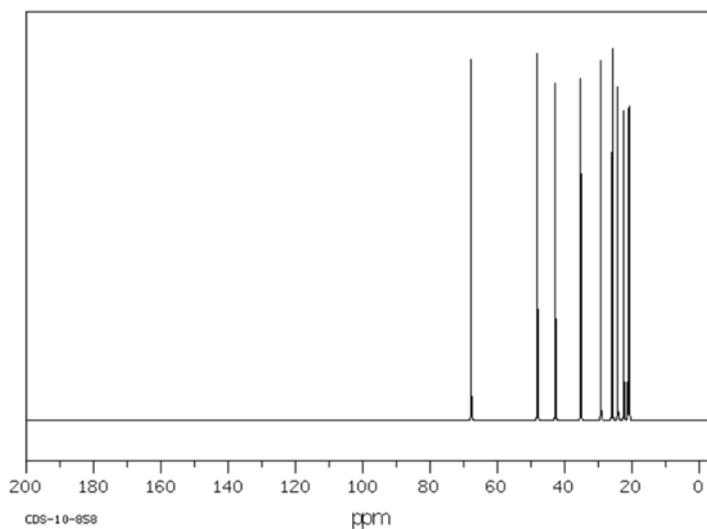
Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de la menthone :



Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du menthol :



Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du néomenthol :



# FICHES DE DONNEES DE SECURITE

AlLiH<sub>4</sub>

FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ conformément au Règlement (CE) No.1907/2006  
Date de révision 25.07.2019 Version 7.4

## SECTION 1. Identification de la substance/ du mélange et de la société/ l'entreprise

### 1.1 Identificateur de produit

Code produit	818876
Nom du produit	Lithium-aluminium hydrure (poudre) pour la synthèse
Numéro d'Enregistrement REACH	Aucun numéro d'enregistrement disponible pour cette substance car la substance ou son utilisation sont dispensées d'enregistrement selon l'article 2 de la réglementation REACH (EC) N° 1907/2006, le tonnage annuel ne nécessite aucun enregistrement ou l'enregistrement est prévu pour un délai ultérieur.
No.-CAS	16853-85-3

### 1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisations identifiées      Produit chimique pour la synthèse  
Produit intermédiaire à utiliser dans des conditions strictement contrôlées

## SECTION 2. Identification des dangers 2.1 Classification de la substance ou du mélange

### Classification (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008)

Substances qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables, Catégorie 1, H260 Corrosion cutanée, Catégorie 1A, H314  
Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 16.

### 2.2 Éléments d'étiquetage Étiquetage (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008)

Pictogrammes de danger



H260 Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément.

H314 Provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.

EUH014 Réagit violemment au contact de l'eau.

## SECTION 9. Propriétés physiques et chimiques 9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

Forme	Poudre
Couleur	Blanc à gris clair
pH	alcalin
Point de fusion	125 °C (décomposition)
Point d'éclair	-17°C
Densité	0,917 g/cm <sup>3</sup> à 20 °C
Hydrosolubilité	à 20 °C (décomposition violente)
Température de décomposition	> 125 °C

## SECTION 1. Identification de la substance/ du mélange et de la société/ l'entreprise

### 1.1 Identificateur de produit

Code produit 106371  
Nom du produit Borohydrure de sodium pour analyse  
Numéro d'Enregistrement : 01-2119485016-39-  
No.-CAS 16940-66-2

### 1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisations identifiées Réactif pour analyses  
Pour de plus amples informations sur les utilisations, veuillez consulter le site Merck Chemicals ([www.merckgroup.com](http://www.merckgroup.com)).

## SECTION 2. Identification des dangers

### 2.1 Classification de la substance ou du mélange Classification (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008)

Substances qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables, Catégorie 1, H260  
Toxicité aiguë, Catégorie 3, Oral(e), H301  
Corrosion cutanée, Catégorie 1B, H314  
Toxicité pour la reproduction, Catégorie 1B, H360FD

### 2.2 Éléments d'étiquetage Étiquetage (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008)

*Pictogrammes de danger*



*Mentions de danger*

H360FD Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus.  
H260 Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément.  
H301 Toxique en cas d'ingestion.  
H314 Provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.  
EUH014 Réagit violemment au contact de l'eau.

## SECTION 9. Propriétés physiques et chimiques

### 9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

Forme solide  
Couleur blanc  
Point de fusion > 360 °C  
Point d'éclair 69 °C  
Densité 1,07 g/cm<sup>3</sup> à 20 °C  
Hydrosolubilité Se décompose au contact avec de l'eau., Risque de réaction violente.  
Température d'autoinflammabilité > 400 °C à 1.013 hPa

## PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES

Composé	$M$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$T_{\text{fusion}}$ (°C)	$T_{\text{ébullition}}$ (°C)	Solubilité
Menthone	154,3	-60	207	Peu soluble dans l'eau Forme un hétéroazéotrope avec l'eau Soluble dans la plupart des solvants organiques
Menthol	156,3	43	212	Peu soluble dans l'eau Forme un hétéroazéotrope avec l'eau Soluble dans la plupart des solvants organiques
Néomenthol	156,3	-22	216	Peu soluble dans l'eau Forme un hétéroazéotrope avec l'eau Soluble dans la plupart des solvants organiques
Acétate de menthyle	198,3	-98	227	Peu soluble dans l'eau Forme un hétéroazéotrope avec l'eau Soluble dans la plupart des solvants organiques
Linalol	154,3	-74	197	Forme un hétéroazéotrope avec l'eau
AlLiH <sub>4</sub>	38,0	-	184	Réaction violente avec l'eau
NaBH <sub>4</sub>	37,8	-	-	Soluble dans l'eau à froid et plus soluble dans l'eau à chaud Soluble dans l'éthanol Soluble dans l'éther
Myrcène	136,2	-	-	-
Citral	152,2	-	-	-
Métacrésol	108,1	-	-	-
Calcium	40,1	-	-	-

## CONSTANTES THERMODYNAMIQUES À 298 K

Acide oxalique :  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{HC}_2\text{O}_4^-$   $pK_a = 1,3$        $\text{HC}_2\text{O}_4^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$   $pK_a = 4,3$

Oxalate de Calcium :  $\text{CaC}_2\text{O}_4$   $pK_s = 8,4$

## PRINCIPES DE LA CHIMIE VERTE

### 1. Prévention

Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou s'en débarrasser.

### 2. Économie d'atomes

Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les matériaux entrant dans le processus.

### 3. Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses

Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.

### 4. Conception de produits chimiques plus sûrs

Mise au point de produits chimiques atteignant les propriétés recherchées tout en étant le moins toxiques possible.

### 5. Solvants et auxiliaires moins polluants

Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.

### 6. Recherche du rendement énergétique

La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit être examinée sous l'angle de son incidence sur l'environnement et l'économie, et être réduite au minimum. Dans la mesure du possible, les opérations de synthèse doivent s'effectuer dans les conditions de température et de pression ambiantes.

### 7. Utilisation de ressources renouvelables

Utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.

### 8. Réduction du nombre de dérivés

Éviter, si possible, la multiplication inutile des dérivés en minimisant l'utilisation de radicaux bloquants (protecteurs/déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques) car ils demandent un surplus d'agents réactifs et peuvent produire des déchets.

### 9. Catalyse

L'utilisation d'agents catalytiques (aussi sélectifs que possible) est préférable à celle de procédés stœchiométriques.

### 10. Conception de produits en vue de leur dégradation

Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'en fin d'utilisation ils se décomposent en déchets inoffensifs biodégradables.

### 11. Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution

Les méthodes d'observation doivent être perfectionnées afin de permettre la surveillance et le contrôle en temps réel des opérations en cours et leur suivi avant toute formation de substances dangereuses.

### 12. Une chimie fondamentalement plus fiable

Les substances et leur état physique entrant dans un processus chimique doivent être choisis de façon à prévenir les accidents tels qu'émanations dangereuses, explosions et incendies.

*Traduit de Paul T. Anastas et John C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998.*

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR MÉTIERS DE LA CHIMIE	Code sujet :	Session 2020
U41 ÉTUDE DE PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET D'ANALYSE	20-MH41EPS-P	Page 8 sur 8