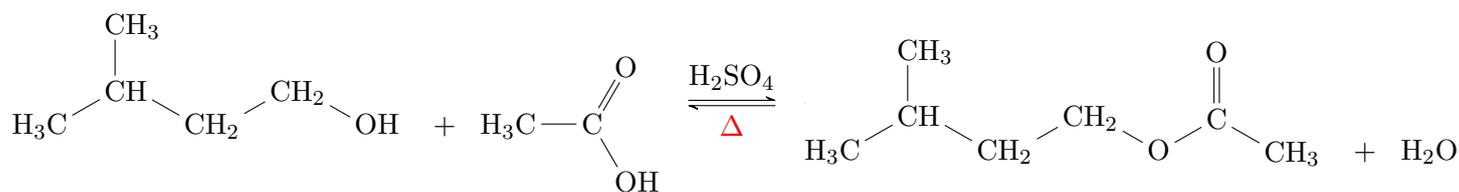
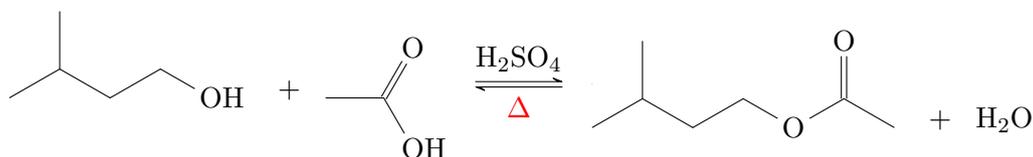


## 1 Un ester odorant : l'acétate d'isoamyle

La synthèse d'une espèce liquide fait intervenir des techniques de séparation et de purification bien différentes de celles utilisées lors de la synthèse d'une espèce solide. Nous discuterons entre autres des choix stratégiques afin de rentabiliser au maximum la synthèse, des techniques d'extraction et d'identification de l'espèce chimique fabriquée.

Quelles sont donc les techniques employées lors d'une telle synthèse ?



### 1.1 L'arôme de banane

Les esters ont des arômes souvent agréables et fruités ; ils sont fréquemment employés pour reproduire les arômes dans l'industrie alimentaire et ou comme espèce chimique odorante dans l'industrie de parfums.

Nous allons préparer l'acétate de 3-méthylbutyle (ou acétate d'isoamyle ou encore éthanoate d'isoamyle !), espèce chimique principale de l'essence artificielle de banane.



Cet ester est utilisé dans la fabrication de peintures, ou comme agent de saveur dans les sirops et les boissons. Dans la fermentation alcoolique, il est également possible de l'obtenir : il participe ainsi aux caractéristiques de fraîcheur aromatique des vins. Il s'agit aussi de la phéromone d'alerte de l'abeille.

### 1.2 La réaction de synthèse

L'équation de la réaction est indiquée ci-dessus, en formules topologiques et en formules semi-développées.

L'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est utilisé comme catalyseur, et  $\Delta$  signifie qu'il faut chauffer. Il s'agit d'une réaction d'estérification lente et limitée, d'autres méthodes de synthèse sont possibles : par un chlorure d'acyle ou par un anhydride d'acide.

- a. Recopier et entourer les groupes caractéristiques des réactifs et du produit formé. Nommer les réactifs.
- b. Quelle est la catégorie de cette réaction ?
- c. Qu'est-ce qui indique que, dans des conditions normales, cette transformation est lente ?
- d. Une fois le problème cinétique résolu, quel autre problème doit être résolu pour une production industrielle ?
- e. À partir des pictogrammes portés par les réactifs, rechercher les risques que peut présenter leur manipulation (voir rabat du livre). En déduire les précautions à prendre.
- f. Se procurer une fiche sur l'extraction liquide-liquide et les deux schémas de montage à reflux, les coller sur le compte-rendu.

## 2 Protocole expérimental

Lunettes obligatoires pendant toute la durée de l'expérience.

### 2.1 Première étape : estérification

- Dans le ballon bien sec, introduire avec précaution ET sous la hotte :
  - 3,5 mL d'anhydride acétique (éprouvette);
  - 3,5 mL d'alcool isoamylique (pipette jaugée);
  - quelques grains de pierre ponce (spatule).
- Réaliser le montage du chauffage à reflux, faire vérifier le montage par le professeur avant de chauffer.
- Maintenir une ébullition douce pendant 35 min (thermostat à mi-échelle).
- Commencer à répondre aux questions pendant le temps de chauffage

### 2.2 Deuxième étape : refroidissement

Arrêter le chauffage, abaisser le chauffe-ballon (vérifier le maintien du ballon au réfrigérant !) afin de laisser refroidir à température ambiante.

### 2.3 Troisième étape : isolement (rinçage puis séparation)

- Verser dans le ballon environ 30 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10 %. Ajouter la solution de carbonate de sodium par petites portions, du fait du dégagement gazeux.
- Verser le contenu du ballon à l'aide d'un entonnoir dans l'ampoule à décanter (dont le robinet est fermé !), en veillant à bien laisser les grains de pierre ponce dans le ballon (vous disposez d'un chinois).
- Rincer l'intérieur du ballon avec un peu d'eau distillée puis verser dans l'ampoule à décanter.
- Verser dans l'ampoule environ 50 mL d'eau salée.
- Agiter, dégazer puis laisser reposer. Séparer avec soin les deux phases liquides afin d'éliminer la phase aqueuse. Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer bien sec préalablement taré. Observer l'aspect de la phase recueillie. Déterminer la masse du liquide ainsi recueilli, considéré comme le produit brut, notée  $m_{\text{exp}}$ , à indiquer sur votre compte-rendu.

### 2.4 Étapes ultérieures

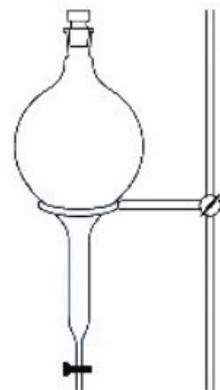
On pourrait améliorer la qualité du produit obtenu en procédant d'une part à un séchage de la phase organique en ajoutant du sulfate de sodium anhydre suivi d'une filtration.

D'autre part on pourrait purifier l'ester en procédant à une distillation.

### 2.5 Exploitation

g. Quel est l'intérêt du montage à reflux ?

h. Compléter et légènder le schéma de l'ampoule à décanter telle qu'elle se présente après la phase de séparation. Préciser le contenu de chacune des phases en fonction des données.



i. Quel est le rôle de la solution d'hydrogénocarbonate de sodium ? Quelle est la nature du gaz qui se dégage ?

j. À l'aide du tableau des données physico-chimiques, calculer les masses et les quantités de matière de chacun des réactifs.

k. Quel réactif a-t-on choisi de mettre en excès ? Justifier ce choix.

l. Quelle est la masse théorique maximale d'ester que l'on peut obtenir ? Interpréter l'écart entre cette masse et la masse de produit brut obtenue expérimentalement.

m. Le rendement  $\eta$  d'une synthèse est défini comme le rapport de la masse expérimentale de produit obtenu par la masse maximale théorique (si les conditions de la synthèse étaient optimales). Donner l'expression du rendement puis calculer sa valeur exprimée en pourcentage.

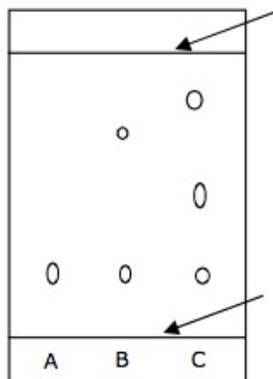
n. Quelles sont les impuretés éventuelles dans le produit brut recueilli ?

o. Expliquer comment l'étape de distillation (non réalisée) permet de purifier l'ester. À quelle température doit-on recueillir l'ester ?

## 3 Identification

### 3.1 Par chromatographie

Pour estimer la pureté du produit obtenu, on peut aussi réaliser une chromatographie.

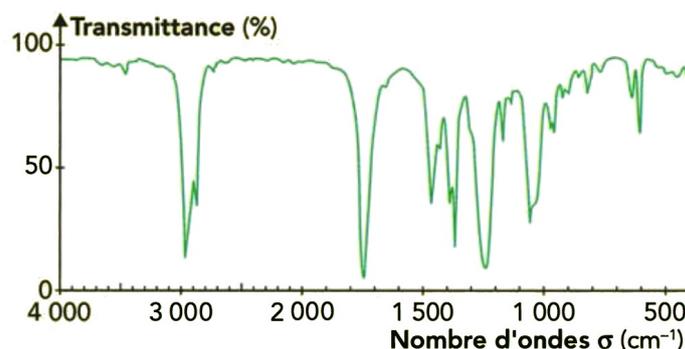


On donne ci-contre le chromatogramme obtenu après une telle chromatographie. Les dépôts effectués ont été les suivants : A : acétate d'isoamyle de référence ; B : produit de la synthèse ; C : huile essentielle d'eucalyptus extraite de feuilles.

**p.** Légender les deux flèches puis indiquer toutes les informations recueillies.

### 3.2 Par spectroscopie IR

On peut identifier l'ester formé par spectroscopie IR. On obtient le spectre ci-dessous.



**q.** En s'aidant de la fiche en fin de livre, montrer que le spectre fourni peut correspondre à celui de l'acétate d'isoamyle.

**r.** Pourquoi peut-on, si on obtient un tel spectre après distillation, affirmer qu'il ne reste plus d'alcool ou d'acide dans le distillat ?

## 4 Comparaison de deux protocoles

Les deux protocoles A et B suivants permettent de synthétiser l'acétate d'isoamyle. Comparons ces deux protocoles.

### Protocole A

Dans un ballon de 100 mL, introduire 10 mL d'alcool isoamylique, 30 mL d'acide éthanoïque et environ 1 g d'acide paratoluène sulfonique (APTS).

Porter le mélange à reflux pendant 30 minutes.

Laisser refroidir puis transférer le mélange dans un bécher contenant environ 80 g de glace.

Transférer le tout dans une ampoule à décanter. Séparer les phases aqueuse et organique. Effectuer un lavage de la phase organique avec une solution de carbonate de sodium à 20 %. Ajouter la solution de carbonate de sodium par petites portions, du fait du dégagement gazeux. Effectuer ensuite un lavage à l'eau. Vérifier que le pH de la phase aqueuse est voisin de 7 en utilisant du papier pH.

Sécher alors la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre. Filtrer sur papier plissé et mesurer la masse de liquide obtenu.

Mesurer l'indice de réfraction du produit obtenu.

### Protocole B

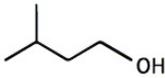
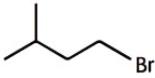
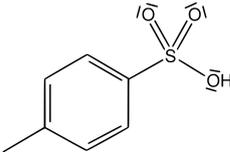
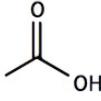
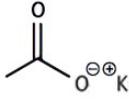
Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau d'agitation magnétique, dissoudre 18 mmol (1,8 g) d'éthanoate de potassium dans 0,13 mol (8 mL) d'acide acétique.

Ajouter ensuite 12 mmol (1,8 g) de bromure d'isoamyle et chauffer le mélange réactionnel ainsi obtenu 90 minutes à reflux.

Laisser alors le mélange réactionnel revenir à température ambiante puis ajouter une solution saturée de carbonate de sodium jusqu'à ce que le pH soit légèrement basique (pH ~ 8 - 9). Réaliser ensuite une extraction de la phase aqueuse avec deux fois 20 mL d'éthoxyéthane, laver la phase organique avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium et la sécher sur sulfate de magnésium anhydre. Évaporer le solvant à révaporateur rotatif.

Effectuer une chromatographie sur couche mince du produit obtenu en utilisant un mélange cyclohexane/ acétate d'éthyle (90/10) et révéler la plaque sous lampe UV.

Mesurer l'indice de réfraction du produit formé.

Nom	alcool isoamylique	bromure d'isoamyle	APTS	acide éthanoïque	éthanoate de potassium
Formules topologiques					
Prix	1 kg : 39,50 €	100 g : 23,80 €	100 g : 20,80 €	1 L : 37,30 €	500 g : 69,50 €
Pictogrammes de sécurité	   			 	

s. Écrire l'équation de réaction pour chaque protocole.

t. Pour chaque protocole, calculer le prix de la manipulation dû aux réactifs introduits.

u. Quel aspect lié à la sécurité et au coût oublie-t-on souvent en fin de manipulation ?

v. Quels critères autres que le coût et les aspects liés à la sécurité faut-il prendre en compte pour choisir la synthèse la plus intéressante à mettre en œuvre ?

w. Bilan : Sans tenir compte des coûts, quel protocole mettriez-vous en œuvre dans votre lycée compte-tenu du matériel disponible et des différents aspects liés à la réaction ?

Répondre de nouveau à cette question, en prenant cette fois en compte les coûts.

## Données physico-chimiques

Produits	Données physiques	Pictogrammes de sécurité
Alcool isoamylique	$M = 88,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 128 \text{ °C}$ et $d = 0,81$ Très peu soluble dans l'eau Très très peu soluble dans l'eau salée	 
Anhydride éthanoïque	$M = 102,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 139,8 \text{ °C}$ et $d = 1,08$ Très soluble dans l'eau Soluble dans l'eau salée	 
Acétate d'isoamyle	$M = 130,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 142 \text{ °C}$ et $d = 0,87$ Très peu soluble dans l'eau Très très peu soluble dans l'eau salée	
Hydro- génocarbonate de sodium	$M = 84,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\text{NaHCO}_3$ Très soluble dans l'eau Soluble dans l'eau salée	
Eau salée saturée	$d = 1,3$	

## Grille TPC8

- Schéma ampoule à décanter + 2 phases indiquées
- $d < 1$  donc ester surnage + phase aqueuse se décante
- $n = d\rho_{\text{eau}}V/M$
- $n_{\text{alcool isoamylique}} = 32$  mmol
- $n_{\text{anhydride éthanoïque}} = 37$  mmol
- $m_{\text{th}} = 4,2$  g
- $m_{\text{exp}}$
- Rendement  $\eta = m_{\text{exp}}/m_{\text{th}}$  calculé, commenté

**Note**

.../8