



Chapitre C7 : Synthèses en chimie organique. Comparaisons de protocoles

Compétences exigibles

Identifier, dans un protocole, les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit.

Justifier l'augmentation du rendement d'une synthèse par introduction d'un excès d'un réactif ou par élimination d'un produit du milieu réactionnel.

Discuter l'impact environnemental d'une synthèse et proposer des améliorations à l'aide de données fournies, par exemple en termes d'énergie, de formation et valorisation de sous-produits et de choix des réactifs et solvants.

Vous travaillez pour un géant de l'industrie de la confiserie. C'est beau la vie !

La plupart des bonbons à la banane contiennent de l'éthanoate de 3-méthylbutyle. Votre entreprise dispose de trois usines de production de cet arôme de banane, mais chacune utilise un protocole de synthèse différent. Votre directeur souhaite que tous les sites de production utilisent le même protocole. Mais lequel conserver ?

Avec vos collègues, vous devez analyser l'un des protocoles puis en faire une synthèse à toute l'équipe du laboratoire. Votre présentation doit être bouclée dans moins de deux heures.

Les points suivants doivent être abordés.

- équation de la réaction chimique (noms + formules topologiques),
- description du protocole expérimental,
- précautions de sécurité nécessaires,
- technique d'identification du produit,
- nature des déchets générés,
- rendement de la transformation chimique,
- coûts des réactifs par kg de produit.

Une équipe venue de chaque usine présentera son protocole en maximum 10 minutes à l'aide d'un diaporama, nous devons ensuite choisir celui qu'il faudrait généraliser.

Vous disposez du dossier documentaire ci-après ainsi que de schémas de montages, d'images et de pictogrammes à cette adresse : <http://acver.fr/tpspeg11>

Document 1. Protocoles expérimentaux :



Protocole A Usine de Marseille

- Équation de la réaction :
 $3\text{-méthylbutan-1-ol (alcool isoamylique)} + \text{acide éthanoïque} \rightleftharpoons \text{éthanoate de 3-méthylbutyle} + \text{eau}$
- Dans un ballon de 100 mL, introduire 20,0 mL d'alcool isoamylique, 10,5 mL d'acide éthanoïque, 10 mL de cyclohexane (solvant). Chauffer à l'aide d'un montage Dean-Stark jusqu'à l'obtention de 3,3 mL d'eau, soit pendant 30 minutes.
- Laisser refroidir puis transférer le contenu du ballon dans une ampoule à décanter.
- Recueillir puis sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre. Filtrer sur papier plissé et noter la masse de liquide obtenu.
- Mesurer l'indice de réfraction du produit obtenu.

Protocole B Usine de Bonn



- Équation de la réaction :
 $\text{éthanoate de potassium} + 1\text{-bromo-3-méthylbutane} \rightarrow \text{éthanoate de 3-méthylbutyle} + \text{bromure de potassium.}$

- 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 par l'ampoule de coulée 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 ($2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) jusqu'à ce que le pH soit légèrement basique (pH \approx 8-9). Réaliser ensuite une extraction liquide-liquide avec deux fois 20 mL d'éthoxyéthane, sécher la phase organique contenant l'ester sur sulfate de magnésium anhydre. Filtrer sur papier plissé. Évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif ($T_{\text{éb ester}} = 142^\circ\text{C}$, $T_{\text{éb éthoxyéthane}} = 35^\circ\text{C}$).
- 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.

Protocole C Usine d'Uzès



- Équation de la réaction :
 $3\text{-méthylbutan-1-ol (alcool isoamylique)} + \text{anhydride éthanoïque} \rightarrow \text{éthanoate de 3-méthylbutyle} + \text{acide éthanoïque}$

- Dans un ballon de 100 mL, introduire 20,0 mL d'alcool isoamylique, 17,4 mL d'anhydride éthanoïque, environ 1 g de catalyseur (acide paratoluène sulfonique : APTS). Chauffer à reflux pendant 20 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.
Afin d'éliminer l'acide éthanoïque restant, effectuer un lavage de la phase organique avec une solution de carbonate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) à 20 %.
Ajouter la solution de carbonate de sodium par petites portions, du fait du dégagement gazeux de dioxyde de carbone. 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 noter la masse de liquide obtenu.
- Effectuer une spectroscopie IR du produit obtenu.

Document 2. Données relatives au coût et à la sécurité

Espèces chimiques	Prix	Sécurité
alcool isoamylique ou 3-méthylbutan-1-ol	32 €/L	
anhydride éthanoïque 	19 €/L	Réagit violemment avec l'eau.
acide paratoluène sulfonique (APTS)	208 €/kg	
acide acétique ou acide éthanoïque	8 €/L	
bromure d'isoamyle ou 1-bromo-3-méthylbutane	238 €/kg	
bromure de potassium		
carbonate de sodium		
cyclohexane	10 €/L	
éthanoate de potassium	139 €/kg	Sans danger
éthanoate de 3-méthylbutyle		
éthoxyéthane	20 €/L	narcotique
sulfate de magnésium anhydre		Sans danger

Document 3. Extraits de cahiers de laboratoire

Usine de Marseille :

Réactifs introduits :

- alcool isoamylique : $n_1 = 20,0 \times \frac{0,81}{88} = 0,184 \text{ mol}$
- acide acétique : $n_2 = 10,5 \times \frac{1,05}{60} = 0,184 \text{ mol}$



Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

- Masse d'ester obtenue : $m = 23,8 \text{ g}$
- Quantité de matière d'ester obtenue : $n = \frac{23,8}{130} = 0,183 \text{ mol}$
- Calcul du rendement : $\eta = \frac{0,183}{0,184} = 99,6\%$
- Indice de réfraction expérimental : 1,359 0
Indice de réfraction tabulé : 1,359 8

Usine de Bonn :

Réactifs introduits :

- éthanoate de potassium : $n_1 = \frac{1,8}{98} = 1,8 \times 10^{-2}$ mol

- bromure d'isoamyle : $n_2 = \frac{1,8}{151} = 1,19 \times 10^{-2}$ mol

L'éthanoate de potassium est introduit en excès.

- Masse d'ester obtenue : $m = 1,3$ g

- Quantité de matière d'ester obtenue : $n = \frac{1,3}{130} = 1,0 \times 10^{-2}$ mol

- Calcul du rendement : $\eta = \frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,19 \times 10^{-2}} = 84\%$



Usine d'Uzès :

Réactifs introduits :

- alcool isoamylique : $n_1 = 20,0 \times \frac{0,81}{88} = 0,184$ mol

- anhydride éthanoïque : $n_2 = 17,4 \times \frac{1,08}{102} = 0,184$ mol

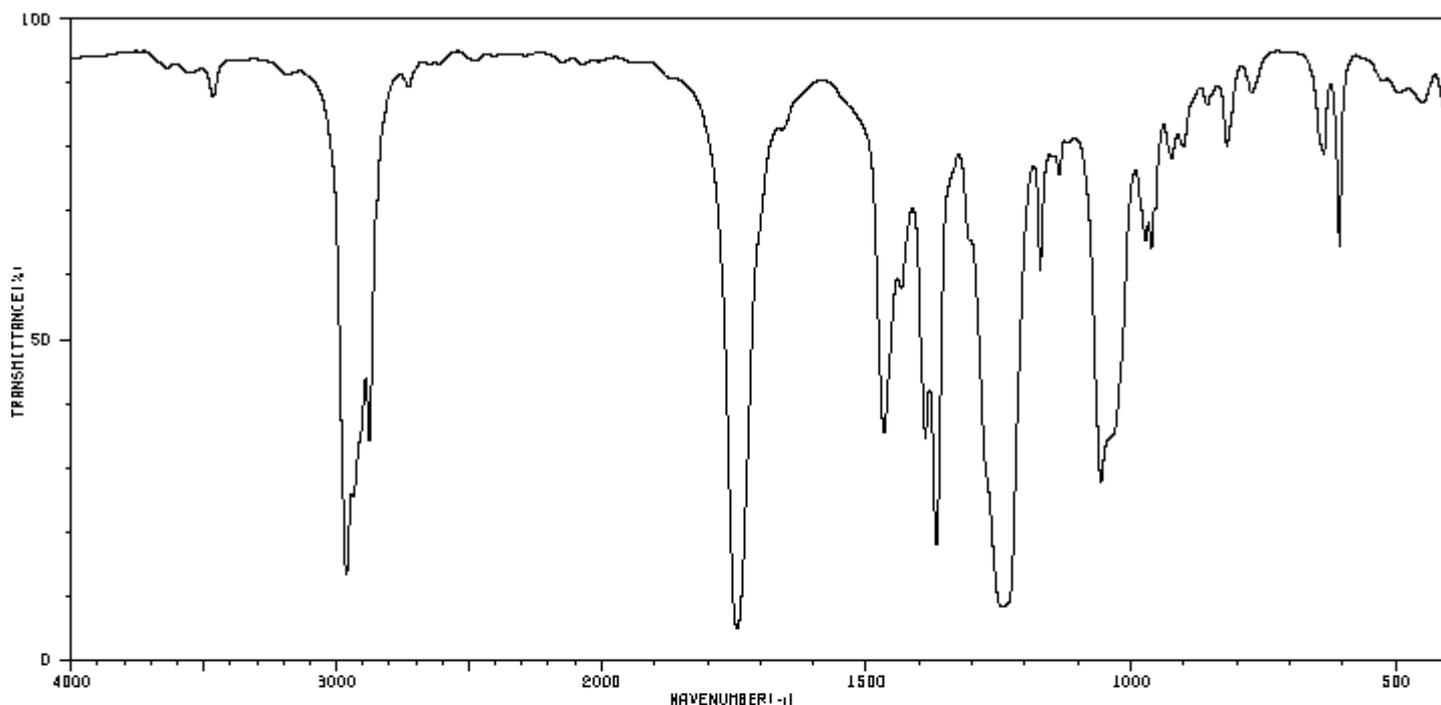
Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

- Masse d'ester obtenue : $m = 23,6$ g

- Quantité de matière d'ester obtenue : $n = \frac{23,6}{130} = 0,182$ mol

- Calcul du rendement : $\eta = \frac{0,182}{0,184} = 98,7\%$

- Spectre IR du produit obtenu : Voir la vidéo (2min) <http://acver.fr/irester>



3464	84	1434	56	1057	26	819	77
2962	12	1389	33	1039	33	772	84
2937	24	1368	17	973	82	643	77
2876	33	1246	7	962	62	636	77
2725	86	1237	8	923	74	607	62
1744	4	1172	58	901	77	451	84
1466	34	1136	72	867	84		

