

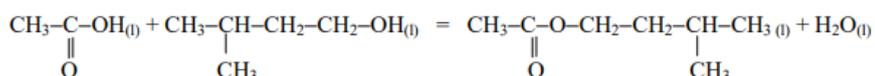
Thème : Stratégie de synthèse
 TP C 19 : Optimisation d'une réaction d'estérification
 (version élèves)

B.O. Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.

Optimisation de la réaction de formation de l'acétate d'isoamyle à l'aide d'un Dean-Stark

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 nous intéresser dans un premier temps à la synthèse de l'acétate d'isoamyle (éthanoate de 3-méthylbutyle) qui est responsable de l'odeur de la banane.

Equation de la réaction d'estérification.

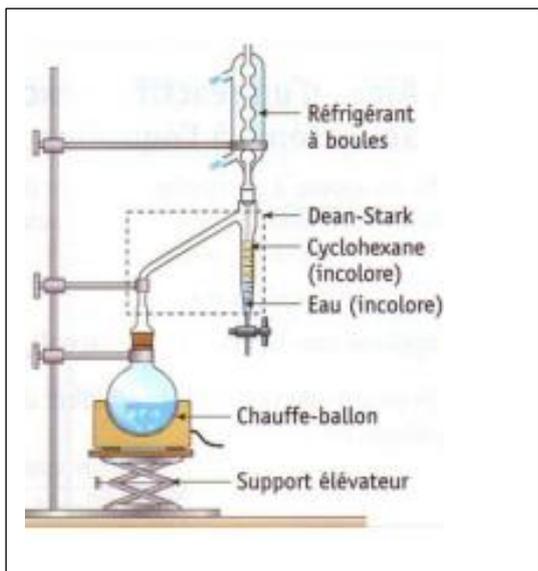


Cette réaction est équilibrée, c'est-à-dire que la réaction s'effectue dans les deux sens : dans le sens de la formation de l'ester et dans le sens contraire, celui de l'hydrolyse de l'ester par l'eau.

Données :

L'ester est très soluble dans le cyclohexane.

Document 1 : propriétés physico-chimiques de quelques espèces chimiques						
	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Masses molaires (g.mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'eau salée	Pictogramme
Acide éthanoïque	1,05	60	118	Très grande	grande	
3-méthylbutan-1-ol	0,81	88	128,5	Faible	Très très faible	
Ethanoate de 3-méthylbutyle	0,87	130	142	Très faible	Très faible	
Eau salée	1,3					
Cyclohexane	0,78	84,2	80,8	nulle	nulle	



Montage à reflux avec Dean-Stark

Au laboratoire, un dispositif utilisé pour éliminer l'eau d'un milieu réactionnel est le montage hétéroazéotropique de DeanStark. Le montage est présenté ci-dessous : l'appareil de DeanStark est fixé sur le ballon dans lequel a lieu la synthèse. Il est composé d'un tube décanter, souvent gradué, et surmonté d'un réfrigérant à boules.

Un hétéroazéotrope est un mélange liquide de deux substances qui ont des points d'ébullition différents. Lorsqu'un hétéroazéotrope est chauffé, la composition de la vapeur qui se forme est différente de celle du liquide initial. La température d'ébullition est plus faible que celles des composants du mélange.

Un solvant est ajouté au milieu réactionnel (en général, le cyclohexane ou le toluène conviennent). Celui-ci doit être moins dense que l'eau et former un hétéroazéotrope avec l'eau dont la température d'ébullition est la plus faible de toutes les espèces présentes.
 En cours de synthèse, l'hétéroazéotrope eau-cyclohexane est évaporé, puis condensé dans le réfrigérant : il tombe alors dans le tube décanter. Le cyclohexane, moins dense que l'eau, constitue la phase supérieure du mélange recueilli dans le tube décanter et retourne donc en partie dans le ballon : cela permet une alimentation continue en cyclohexane dans le ballon. L'eau extraite dans le tube décanter se retrouve donc dans la phase inférieure. Ainsi, lorsque la réaction est terminée, il n'y a plus d'eau qui se forme et le volume de la phase aqueuse est constant.

Protocole expérimental de synthèse de l'acétate isoamyle :

- Introduire dans un ballon sous hotte aspirante, avec des gants et des lunettes de protection :
 - 9,0 mL d'acide éthanoïque pur ;
 - 17 mL d'alcool isoamylique ;
 - 25 mL de cyclohexane ;
 - une pointe de spatule d'acide paratoluènesulfonique (APTS)
 - quelques grains de pierre ponce.
- Fermer provisoirement le ballon avec un bouchon.
- Mettre en place le Dean-Stark sur le ballon. Ajouter du cyclohexane dans le Dean-Stark de telle manière à le remplir à moitié.
- Relier le réfrigérant à boules à l'arrivée d'eau (en bas) et à la sortie (en haut)
- Le placer au-dessus du Dean-Stark
- Ouvrir le robinet d'eau afin que l'eau circule dans le réfrigérant.

- Chauffer à reflux doux pendant 30 min.
- Observer les vapeurs du mélange eau-cyclohexane se condenser dans le Dean-Stark et former deux phases : la phase aqueuse (eau) plus dense se plaçant dans le fond et la phase organique (cyclohexane).
- A la fin de la réaction, le volume d'eau n'augmente plus. Noter le volume d'eau formé.

Compte-rendu :

1. Montrer que l'acide éthanoïque et l'alcool isoamylique ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.
2. Quel est le nom officiel de l'alcool isoamylique ?
3. Quel est le rôle de l'acide paratoluènesulfonique (APTS) ?
4. Ecrire la formule de la base conjuguée de l'acide paratoluènesulfonique
5. Quel est le rôle de la pierre ponce ?
6. Dans l'équation bilan de la réaction, entourer les fonctions et donner les noms des groupes correspondants.
7. Quel est l'intérêt d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation ?
8. Quel autre méthode, sans modification du dispositif, aurait permis de maximiser la quantité d'ester formé ?
9. Déterminer la quantité d'eau n_{H_2O} théoriquement attendue. En déduire le volume d'eau théoriquement attendu.
10. A partir de la mesure expérimentale d'eau obtenue, calculer le rendement de la réaction.
11. Quelles peuvent-être les raisons d'un rendement inférieur à 100% ?
12. Quelle masse d'ester a-t-on alors produit dans le ballon ?
13. Par quelle méthode pourrait-on isoler l'ester du cyclohexane qui a servi de solvant ?
14. Le spectre IR suivant correspond-t-il à l'alcool isoamylique, à l'acide éthanoïque ou à l'acétate d'isoamyle ? Justifier.
(Utiliser les tables IR vues en cours)

