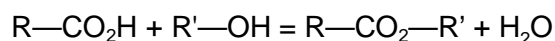


• L'acétate d'isoamyle est un ester à l'odeur de banane. Cet arôme est utilisé dans l'industrie alimentaire (bonbons, yaourts,...), en parfumerie ou comme excipient pour aromatiser certains médicaments pour enfants.

↳ Au cours de ce TP, nous allons synthétiser cet ester avec des protocoles différents afin d'étudier les facteurs qui peuvent avoir une influence sur le rendement de la réaction.

DOC1/ Les réactions d'estérification

La réaction d'estérification est une réaction de formation d'un ester à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique. Elle peut être symbolisée de la façon suivante :



La réaction d'estérification revêt une importance capitale dans des domaines aussi divers que la biochimie, la pharmacochimie, l'industrie agroalimentaire, la production de biocarburants... On a donc activement cherché à développer des méthodes pour améliorer le rendement de cette réaction.

Cette réaction est un équilibre chimique. Elle est très lente à température ambiante. Un chauffage du milieu permet d'accélérer la réaction mais n'a pas d'influence sur la composition finale du système. De même, l'utilisation d'un catalyseur permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre sans le modifier.

Pour augmenter le rendement de la synthèse, on peut introduire l'un des réactifs en excès, éliminer l'un des produits du milieu réactionnel (utilisation d'un appareil de Dean-Stark), ou utiliser des dérivés d'acide.

DOC2/ Rendement d'une réaction

Le rendement d'une synthèse organique se définit par :

$$\text{rend} = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{théorique}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théorique}}}$$

n_{exp} : la quantité de matière du produit synthétisé

m_{exp} : la masse du produit synthétisé

$n_{\text{théorique}}$: la quantité de matière théorique du produit synthétisé si la réaction est totale

$m_{\text{théorique}}$: la masse théorique du produit synthétisé si la réaction est totale

DOC3/ Le Dean Stark

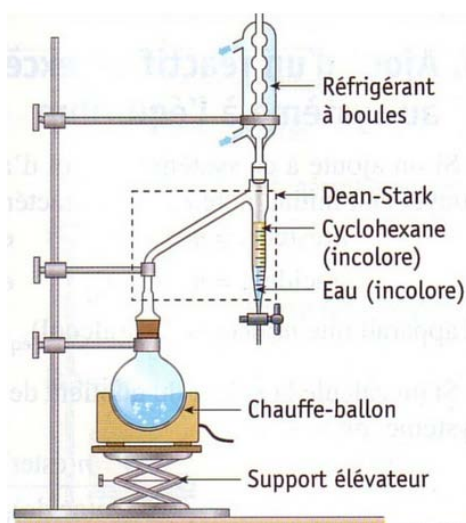
Pour augmenter le rendement de la synthèse d'un ester, on peut éliminer l'eau en phase vapeur en utilisant un solvant organique et un Dean-Stark

- Dans le mélange réactionnel initial, introduire en plus des réactifs (acide carboxylique et alcool) un solvant organique (le cyclohexane par exemple) et quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition.

- Le chauffage du milieu réactionnel entraîne la formation d'un composé mixte (cyclohexane + eau), de température d'ébullition inférieure à celles de tous les autres constituants du mélange.

- Ce composé monte dans le Dean-Stark puis dans le réfrigérant, il se liquéfie et se retrouve dans le tube vertical gradué préalablement rempli aux trois quarts avec du cyclohexane.

- La séparation eau-cyclohexane se produit : l'eau est plus dense que le cyclohexane, elle tombe au fond du tube. Le cyclohexane retourne dans le ballon lorsque le tube vertical est rempli.



DOC4/ Principe de Le Châtelier

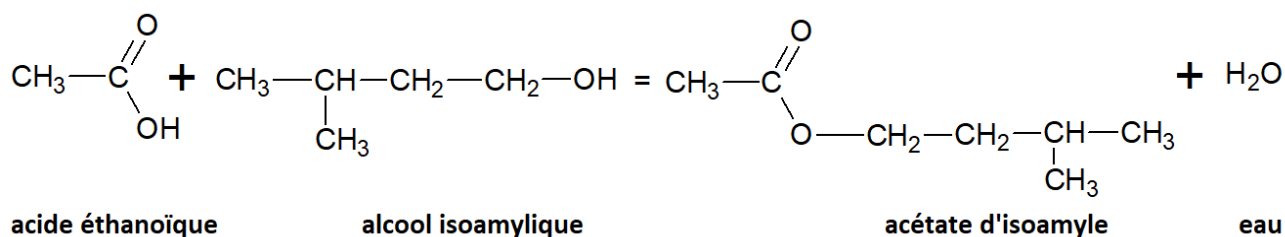
« Si un système à l'équilibre est soumis à une perturbation, il réagit de façon à s'opposer à cette perturbation. La réaction capable de diminuer la perturbation est favorisée »

Donc :

- Si la concentration d'un des constituants augmente, le système évolue dans le sens de sa disparition.
- Réciproquement si la concentration d'un des constituants diminue, le système évolue dans le sens de sa formation.

DOC5/ Synthèse de l'acétate d'isoamyle

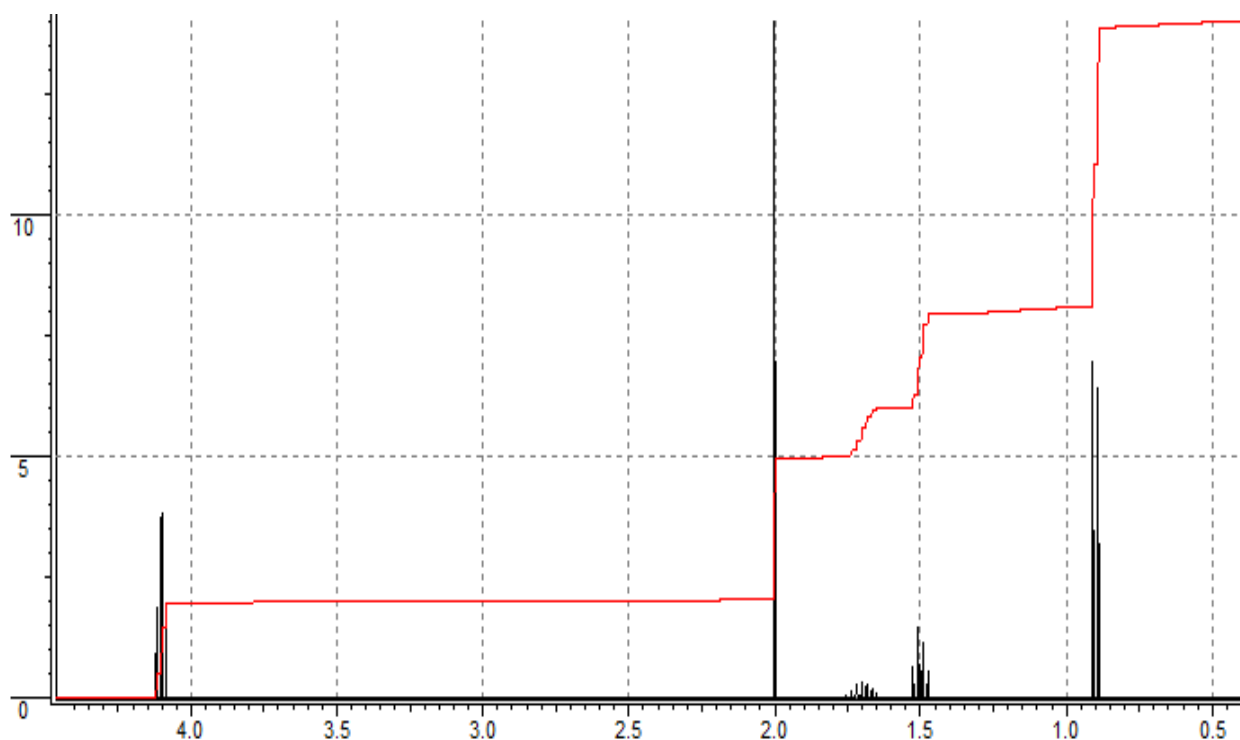
On obtient l'acétate d'isoamyle à partir d'acide éthanoïque et de l'alcool isoamylique lors d'une réaction d'estérification d'équation :



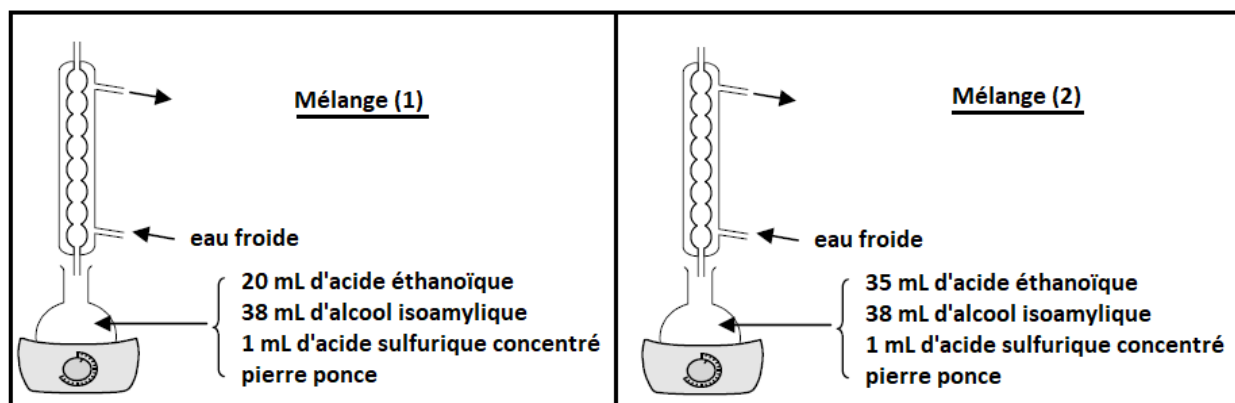
DOC6/ quelques données

	densité	T _{ébullition}	M	Solubilité dans l'eau salée	Solubilité dans le cyclohexane
Acide éthanoïque (acide acétique)	1,05	118°C	60 g.mol ⁻¹	Très forte	Bonne
Alcool isoamylique	0,81	138°C	88 g.mol ⁻¹	Faible	Forte
Acétate d'isoamyle	0,87	142°C	130 g.mol ⁻¹	Très faible	Très forte
Eau	1	100°C	18 g.mol ⁻¹		nulle
cyclohexane	0,78	80°C	84 g.mol ⁻¹	nulle	

DOC7/ Spectre RMN de l'acétate d'isoamyle



Utilisation du montage à reflux



►► Synthèse

- Dans un ballon introduire

	Mélange 1	Mélange 2
acide éthanoïque	20 mL	35 mL
alcool isoamylique	38 mL	38 mL

- Rajouter 1 mL d'acide sulfurique dans le ballon et quelques grains de pierre ponce
- Placer le ballon dans un chauffe-ballon et adapter le réfrigérant à eau.
- Chauffer à reflux pendant environ 30 min.
- Au bout de 30 min, arrêter le chauffage, baisser le support élévateur afin que le ballon ne soit plus en contact avec le chauffe ballon. Laisser le réfrigérant fonctionner pendant quelques instants.
- Retirer le ballon, et le refroidir sous un filet d'eau froide.

→ Donner le nom de l'alcool isoamylique dans la nomenclature officielle.

→ Expliquer le spectre RMN de l'acétate d'isoamyle en s'aidant de la formule semi-développée de la molécule

→ Quelle est l'utilité du réfrigérant ?

→ Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

→ Quel est le rôle de pierre ponce ?

►► Relargage

- Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter.
- Rajouter une solution froide saturée de chlorure de sodium dans l'ampoule à décanter.
- Boucher, secouer (penser à dégazer), puis laisser décanter.
- Evacuer la phase aqueuse, garder la phase organique dans l'ampoule à décanter.

→ Donner les raisons de l'ajout d'eau salée dans le relargage.

→ Où se situe la phase organique ? Justifier. Comment peut-on le vérifier simplement expérimentalement ?

►► Lavage de la phase organique

- Rajouter dans l'ampoule à décanter, une solution d'hydrogénocarbonate de sodium ; ne pas boucher l'ampoule, afin que le gaz formé s'échappe de l'ampoule.
- Lorsque l'effervescence cesse, boucher l'ampoule, secouer l'ampoule, dégazer, laisser reposer et récupérer la phase organique dans un erlenmeyer.

→ Quel est le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium (HCO_3^- , Na^+)? Donner l'équation de la réaction sachant que les couples acide/base qui interviennent sont :

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$; $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$. Quel est le gaz qui se dégage ?

►► Séchage de la phase organique

- Verser dans la phase organique un peu de sulfate de magnésium anhydre et mélanger ; récupérer la phase organique.

→ Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

►► Rendement de la réaction

- Mesurer à l'éprouvette le volume de l'ester obtenu

→ Pour chacun des deux mélanges déterminer la composition du mélange final si on considère la réaction comme étant totale

→ Calculer le rendement de la réaction.

→ Que peut-on conclure ?

Utilisation du Dean Stark

►► Synthèse

- Dans un ballon introduire

	Mélange 3
acide éthanoïque	8,6 mL
alcool isoamylique	16 mL
cyclohexane	25 mL

- Rajouter 1 mL d'acide sulfurique dans le ballon et quelques grains de pierre ponce
- Verser du cyclohexane jusqu'à la graduation 10 du Dean Stark
- Placer le ballon dans un chauffe-ballon et adapter le réfrigérant à eau et le Dean Stark.
- Mettre en route la circulation d'eau (un filet d'eau suffit).
- Porter doucement le mélange à reflux sous agitation pendant environ 30 min.

→ Qu'observe-t-on lors du chauffage ?

- Stopper la réaction lorsque le volume d'eau entraînée atteint la valeur d'environ 2,7 mL (le volume doit rester constant).
- Arrêter le chauffage et descendre le chauffe-ballon.
- Laisser refroidir le ballon à l'air quelques minutes en laissant la circulation d'eau.
- Evacuer la phase aqueuse du décanteur.

→ Mesurer précisément le volume d'eau formé

►► Relargage

- Introduire la phase organique du décanteur dans le ballon.
- Transférer la totalité du mélange réactionnel refroidi dans une ampoule à décanter.
- Ajouter 20 mL d'eau glacée salée, agiter puis laisser décanter.
- Eliminer la phase aqueuse.

►► Lavage de la phase organique

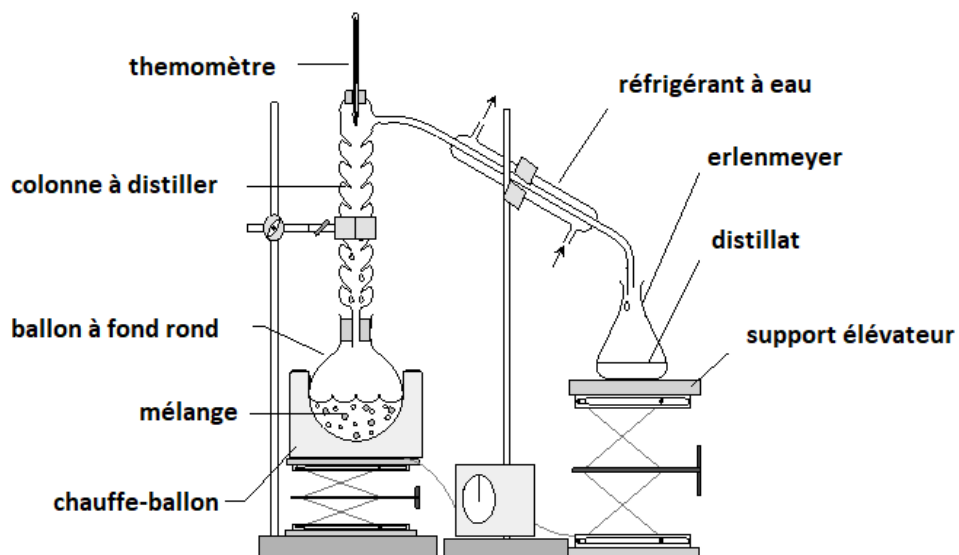
- Rajouter dans l'ampoule à décanter, une solution d'hydrogénocarbonate de sodium ; ne pas boucher l'ampoule, afin que le gaz formé s'échappe de l'ampoule.
- Lorsque l'effervescence cesse, boucher l'ampoule, secouer l'ampoule, dégazer, laisser reposer et récupérer la phase organique dans un erlenmeyer.

►► Séchage de la phase organique

- Verser dans la phase organique un peu de sulfate de magnésium anhydre et mélanger ; récupérer la phase organique dans un ballon.

►► Purification par distillation fractionnée sous pression atmosphérique

- Ajouter un barreau aimanté dans le ballon.
- Mettre en place le dispositif de distillation ci-dessous et porter le mélange à ébullition modérée.



- Surveiller la température en tête de colonne. On doit noter un premier palier de distillation aux alentours de 80°C (éventuellement jusqu'à 100°C), puis un nouveau palier vers 140°C.
- Récupérer le premier distillat dans un bécher et l'ester dans une éprouvette graduée

- Dans quel but réalise-t-on cette manipulation ?
- Quelles molécules sont distillées pendant les deux paliers de température ?
- Pourquoi change-t-on de récipient récupérateur entre les deux paliers de la distillation finale ?

►► Rendement de la réaction

- Calculer les quantités de matière des réactifs introduits : acide acétique et alcool amylique.
- Quelles quantités de matière d'eau et d'ester peut-on théoriquement espérer obtenir ?
- Retrouver le volume d'eau attendu indiqué dans le protocole.
- Calculer le rendement de votre synthèse. Commenter le résultat obtenu.
- Comment peut-on expliquer que le rendement de la réaction est alors proche de 100 % ?