

Partie X2 - CREER ET REPRODUIRE DES ESPECES CHIMIQUES

Tp X3 - LA SYNTHÈSE ORGANIQUE D'UN AROME ALIMENTAIRE

Un arôme alimentaire est une substance qui renforce le goût des aliments et des boissons; il peut être naturel ou artificiel et n'est pas repéré par un code particulier sur les étiquettes.

Des alcènes (le limonène), des alcools (le menthol), des aldéhydes (le benzaldéhyde), des cétones (la damascénone) et des phénols (le thymol) sont utilisés comme des arômes; cependant, les substances les plus utilisées sont des esters.

1. ETUDE THEORIQUE

L'acétate d'isoamyle est un ester (voir partie 4 chimie de Term S), préparé en faisant réagir 10,0 mL d'un alcool, le 3-méthylbutan-1-ol (ou alcool isoamylique), avec 15,0 mL d'un acide carboxylique, l'acide acétique (ou éthanóïque). Cette réaction est lente et limitée. Pour la rendre plus rapide, on chauffe le mélange réactionnel et on y ajoute un catalyseur solide, l'acide paratoluènesulfonique.

Après refroidissement, l'ester est d'abord séparé des autres constituants solubles dans l'eau par lavages successifs, puis de l'alcool restant par distillation.

Questions

1°) Donnez les formules semi-développées de ces espèces.

2°) Entourez la fonction caractéristique de l'acétate d'isoamyle.

3°) Sachant que l'autre produit de réaction est l'eau, écrivez l'équation de la réaction.

4°) Etablir un tableau d'avancement. En vous aidant des données du tableau ci-dessous, calculez les quantités de matière des réactifs introduits.

5°) Identifier le réactif limitant. En déduire la masse maximale d'ester que l'on obtiendrait si la réaction était totale. On la note m_{th} .

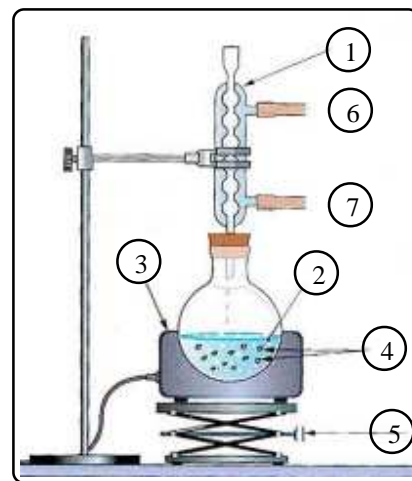
	Alcool Isoamylique	Acide acétique	Ester
Densité	0,81	1,05	0,87
$T_{\text{ébullition}} (^{\circ}\text{C})$	130	118	142
$M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	88,0	60,0	130,0

$m_{th} = \dots\dots\dots$

2. LA SYNTHÈSE: Le montage de chauffage à reflux.

Dispositif.

- pour préparer le mélange réactionnel : mettez les lunettes de sécurité.
- au bureau, introduisez dans le ballon : une $\frac{1}{2}$ pointe de spatule de catalyseur, 3 billes de verre
- sous la hotte, posez le ballon sous la dispensette et ajoutez 15 mL d'acide acétique et 10,0 mL d'alcool
- mettre en marche la circulation d'eau
- installez le chauffage à reflux sur thermostat $\frac{3}{4}$
- dès le début de l'ébullition, baissez (thermostat $\sim \frac{1}{2}$), puis adaptez le chauffage pour maintenir une ébullition douce pendant 30 min.
- de temps en temps vérifiez que la tête du réfrigérant est froide, sinon augmentez le débit d'eau.



Questions

6°) Annoter le schéma ci-contre. Préciser le sens de circulation de l'eau.

7°) Expliquer le principe du montage à reflux.

8°) A l'issue de la synthèse que contient le ballon ?

9°) En vous aidant du tableau ci-dessous, parmi ces espèces, lesquelles sont solubles dans l'eau ? Quel est le solvant constituant la phase organique ?

	Ester	Eau	Eau salée
Ester		tps	tps
Alcool	ps	s	s
Acide acétique	ps	s	s
Ion acétate	tps	ts	

ts: très soluble - s: soluble - ps: peu soluble - tps: très peu soluble

Dispositif.

- posez le valet dans le fond d'un cristallisateur rempli d'eau froide.
- après 30 min d'ébullition, arrêtez le chauffage et enlevez le chauffe-ballon.
- laissez refroidir le ballon quelques minutes à l'air, puis, à l'aide d'un chiffon, le placer dans le bain d'eau froide (cristallisateur).

3. L'EXTRACTION.

Dispositif.

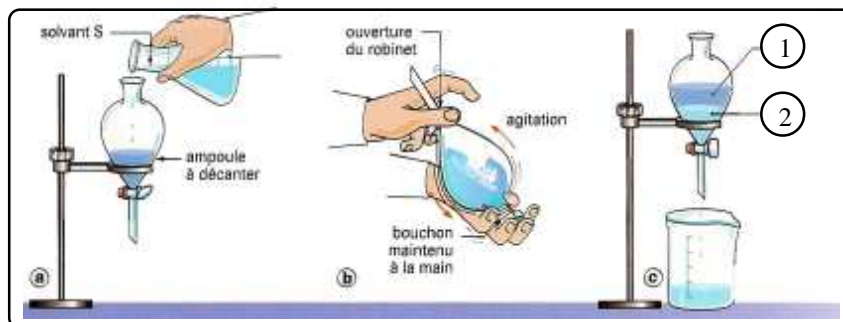
- versez 25 mL d'eau salée dans le bécher de 250 mL
- détachez le ballon (attention à ne pas répandre de liquide) et videz-le avec précaution dans le bécher, puis transvasez le tout dans une ampoule à décanter. Veillez à ne pas laisser tomber les billes de verre dans l'ampoule.
- agitez prudemment l'ampoule, en dégazant 2 ou 3 fois. Laissez décanter, puis éliminez la phase aqueuse.

Questions

10°) En vous aidant du tableau précédent, pourquoi utilise-t-on de l'eau salée ?

11°) Expliquer le principe de l'ampoule à décanter. Identifier les phases aqueuse et organique ainsi que leur contenu.

12°) Quelle phase recueillir ? Que contient-elle majoritairement ?



4. ELIMINATION DE L'ACIDE RESIDUEL.

On veut éliminer l'acide acétique encore contenu dans la phase organique. Pour cela, on réalise une nouvelle extraction liquide / liquide avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 .

Dispositif.

- ajoutez alors 25 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 dans le bécher. Agiter.
- verser le contenu dans une ampoule à décanter. Agitez prudemment, et laissez dégazer plusieurs fois. ATTENTION AU DEGAZAGE IMPORTANT.
- laissez décanter, puis éliminez la phase aqueuse.

Questions

13°) Quelles espèces chimiques se forment lorsque l'acide acétique est mis en présence d'ion hydrogénocarbonate ?

14°) Préciser leur état physique. Quel gaz se dégage lors de l'ajout d'hydrogénocarbonate de sodium ?

15°) Schématiser l'ampoule à décanter. Identifier les phases aqueuse et organique ainsi que leur contenu.

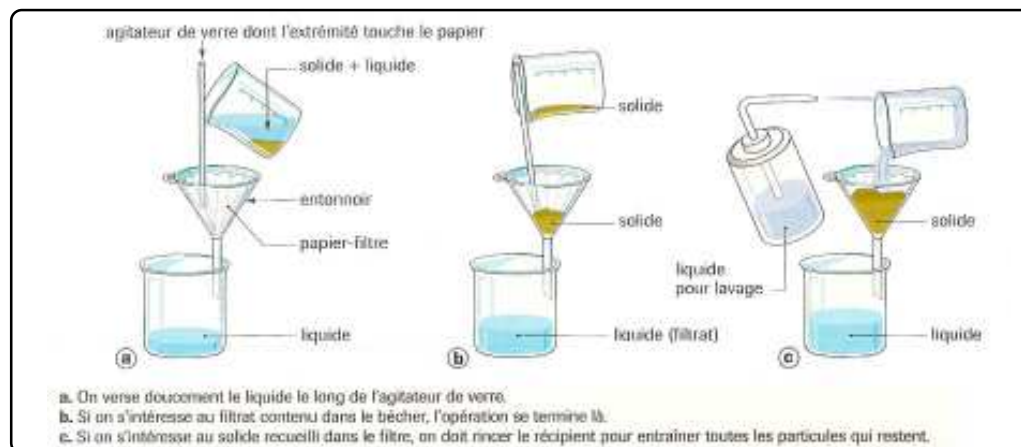
16°) Quelle phase recueillir ? Que contient-elle majoritairement ?

5. LE SECHAGE

La phase recueillie contient encore un peu d'eau.

- ajoutez 2 spatules de sulfate de magnésium anhydre, agitez puis laissez reposer.
- filtrez en recueillant la phase organique dans un erlenmeyer.
- Recueillir le filtrat dans un erlenmeyer préalablement taré. Noter la masse d'ester obtenue.

$m = \dots\dots\dots$
Exp



17°) Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

6. LA REACTION.

Le rendement d'une synthèse est le rapport de la quantité de produit obtenu par la quantité de produit que l'on obtiendrait si toutes les transformations mises en jeu étaient totales.

18°) Calculer le rendement de la réaction.

19°) La réaction est-elle totale ? Interpréter ce résultat.

LA SYNTHÈSE ORGANIQUE

1. BUT D'UNE SYNTHÈSE CHIMIQUE

Une synthèse chimique peut mettre en jeu une ou plusieurs transformations successives. Pour produire une même espèce chimique, il est souvent possible d'emprunter différentes voies de synthèse. Le choix d'une voie de synthèse se fait en fonction de critères objectifs: le coût (particulièrement pour la synthèse industrielle), les conditions de sécurité, la faisabilité du protocole, le rendement final et le respect de l'environnement.

Nous allons détailler ces différents critères en nous plaçant dans le cas d'une synthèse effectuée au laboratoire et qui ne met en jeu qu'une seule transformation.

2. LA TRANSFORMATION.

La première étape de la synthèse est la transformation des réactifs en produits. Elle s'effectue en suivant des conditions expérimentales très précises dont le respect est capital pour la réussite de la synthèse.

On peut citer quelques paramètres primordiaux des conditions expérimentales:

- la température du milieu réactionnel influe sur la vitesse de la réaction: c'est donc un paramètre à contrôler;
- le choix des solvants est fait à partir des données physico-chimiques des réactifs et des produits: solubilité, température d'ébullition, etc ...;
- les proportions relatives des différents réactifs conditionnent le rendement théorique de la transformation.

Il peut être nécessaire d'ajouter un catalyseur pour accélérer la transformation.

Le montage expérimental est souvent imposé par les conditions expérimentales: avec ou sans chauffage au reflux;

3. LES TECHNIQUES DE SÉPARATION ET DE PURIFICATION.

Une fois la transformation effectuée, l'espèce chimique se trouve mélangée dans le milieu réactionnel aux réactifs restants, au solvant et aux produits de la synthèse non désirés. Il faut donc l'extraire et la purifier.

- une séparation (extraction par solvant pour un liquide, filtration pour un solide);
- une purification (distillation fractionnée pour un liquide, recristallisation pour un solide).

Le produit synthétisé est maintenant isolé. Il peut être ensuite analysé et identifié soit par des grandeurs

- qui lui sont caractéristiques (température de changement d'état, indice de réfraction pour un liquide),
- soit par chromatographie sur couche mince.

4. SECHAGE D'UNE PHASE ORGANIQUE

Après extraction de l'espèce organique, il est nécessaire d'éliminer toute trace d'eau.

On procède au séchage de la phase organique par la méthode suivante.

- Ajouter deux pointes de spatule de sulfate de magnésium anhydre à la phase organique.
- Agiter pendant 1 minute. Le solide resté en suspension est filtré à l'aide d'un entonnoir et d'un papier-filtre ou sous pression réduite.

5. PURIFICATION D'UN PRODUIT SOLIDE PAR RECRISTALLISATION.

Le montage est identique à celui du chauffage au reflux. Le solvant de recristallisation est choisi de façon que le produit synthétisé y est soluble à chaud et peu soluble à froid, tandis que les impuretés y sont solubles à froid.

On ajoute le minimum de solvant de recristallisation pour que le produit brut se solubilise complètement à chaud. Il est ensuite préférable de laisser refroidir le milieu réactionnel à l'air puis dans un bain d'eau froide et enfin dans un bain d'eau glacée, afin que le produit purifié cristallise lentement.

La cristallisation du solide purifié peut être amorcée soit par choc thermique, soit en faisant crisser une baguette de verre contre les parois du ballon.

6. RENDEMENT D'UNE SYNTHÈSE.

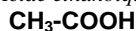
Le rendement d'une synthèse est le rapport de la quantité de produit obtenu par la quantité de produit que l'on obtiendrait si toutes les transformations mises en jeu étaient totales.

Le rendement est la préoccupation première du chimiste. Plusieurs facteurs limitent le rendement d'une transformation:

- Lorsque la transformation n'est pas totale mais équilibrée, le rendement est limité par la quantité maximale, imposée par l'équilibre, de produit que l'on peut obtenir. On peut déplacer l'équilibre en ajoutant un excès de réactif, en éliminant un produit ou en modifiant la température.
- Lorsque la transformation est lente, l'équilibre final ne peut pas être atteint au bout d'une durée compatible avec les contraintes économiques de la synthèse.
- Au cours des différentes étapes de purification (filtration, recristallisation, distillation, etc ...) un peu de produit de la réaction est perdu. Ces pertes peuvent être minimisées en manipulant avec précaution.

Acide acétique

(Acide éthanóïque)



Masse molaire : 60 g.mol⁻¹
Liquide incolore d'odeur piquante

Température d'ébullition : 118°C
Température de fusion : 17°C
Miscible à l'eau et à l'éthanol
Densité : 1,05

Il s'agit de l'acide du vinaigre
(à environ 1 mol.L⁻¹)
Pur, est aussi appelé acide acétique
glacial

Inflammable

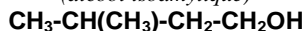
**Corrosif, provoque de graves
brûlures**

R 10-35
S 1/2-23-26-45



3-méthylbutan-1-ol

(alcool isoamylique)



Masse molaire : 88 g.mol⁻¹
Liquide incolore d'odeur forte

Température d'ébullition : 131°C
Température de fusion : -117°C
Peu soluble dans l'eau
Densité : 0,81

Inflammable

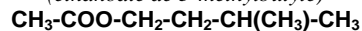
Nocif

R 10-20
S 2-24/25



Acétate d'isoamyle

(éthanoate de 3-méthylbutyle)



Masse molaire : 130 g.mol⁻¹
Liquide incolore d'odeur forte et
fruitée

Température d'ébullition : 142°C
Température de fusion : -79°C
Très peu soluble dans l'eau
Densité : 0,87

Utilisé comme arôme alimentaire

Inflammable

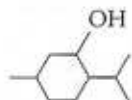
R 10-66
S 2-23-25

SYNTHÈSE D'UN ARÔME : LA MENTHONE

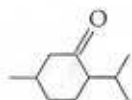
D'après bac.

La menthone, utilisée pour aromatiser certaines boissons, est un constituant des huiles essentielles de diverses espèces de menthe. Son odeur et sa saveur fraîche sont analogues à celle de la menthe.

La menthone sera préparée par oxydation ménagée du menthol par l'ion permanganate alors réduit en dioxyde de manganèse, solide marron de formule MnO_2 .



menthol : $\theta_{fus.} = 43\text{ }^\circ\text{C}$
 $\theta_{eb.} = 215\text{ }^\circ\text{C}$



menthone : $\theta_{fus.} = -6,5\text{ }^\circ\text{C}$
 $\theta_{eb.} = 209\text{ }^\circ\text{C}$

I. MENTHOL ET MENTHONE

1. À $20\text{ }^\circ\text{C}$, ces deux composés sont-ils solides, liquides ou gazeux ? Qu'en est-il à $60\text{ }^\circ\text{C}$?

2. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction des couples $MnO_4^- (aq) / MnO_2 (s)$ et menthone / menthol en utilisant les formules brutes.

En déduire l'équation de la réaction étudiée.

II. DU MENTHOL À LA MENTHONE

Dans un ballon bicol posé sur un valet, on verse en agitant 12 mL de solution d'acide sulfurique à $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (cet acide est en excès) et 0,16 g de menthol en poudre.

On dispose le ballon sur un agitateur magnétique chauffant et on adapte un thermomètre et un réfrigérant à reflux.

La température du mélange est portée à $60\text{ }^\circ\text{C}$. Le chauffage est alors coupé et on ajoute, lentement, en plusieurs fois, une solution de 0,16 g de permanganate de potassium dans 40 mL d'eau.

La température restant voisine de $30\text{ }^\circ\text{C}$, l'agitation est maintenue pendant trente minutes.

3. Quel est le changement observable dans le ballon quand la température est portée à $60\text{ }^\circ\text{C}$?

4. Quel est le réactif en défaut ? Justifier votre réponse.

5. Comment s'aperçoit-on que la réaction a lieu ?

III. SÉPARATION DE LA MENTHONE

Le ballon est refroidi à environ $20\text{ }^\circ\text{C}$, puis le contenu est transvasé dans un bûcher.

On ajoute 10 mL de cyclohexane ($d = 0,78$), on agite et on laisse reposer.

On filtre ensuite le mélange, on rince avec 5 mL de cyclohexane et on introduit le filtrat dans une ampoule à décanter : deux phases apparaissent.

6. Dans l'ampoule à décanter, quelle est la phase surnageante ? Justifier.

7. Recenser les espèces chimiques présentes dans chaque phase en supposant que la réaction d'oxydoréduction est totale.

8. Montrer que ce protocole permet l'extraction de la menthone.

9. En vous inspirant de l'extraction de l'eugénol décrite au chapitre 2, proposer un protocole permettant d'extraire la menthone.

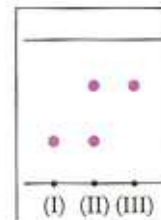
IV. IDENTIFICATION DE LA MENTHONE PAR CHROMATOGRAPHIE

L'éluant utilisé pour la chromatographie est le dichlorométhane. Les taches de référence sont obtenues à partir de menthol et de menthone en solution diluée dans le cyclohexane.

Le dépôt central est prélevé dans la phase organique de l'ampoule à décanter. Après révélation, le chromatogramme ci-contre est obtenu.

10. Y a-t-il eu production de menthone ? Justifier votre réponse.

11. En utilisant les données de l'ensemble de l'énoncé, proposer une méthode ayant permis de révéler le menthol sur la plaque de chromatographie.



(I) menthol
(III) menthone

Données :

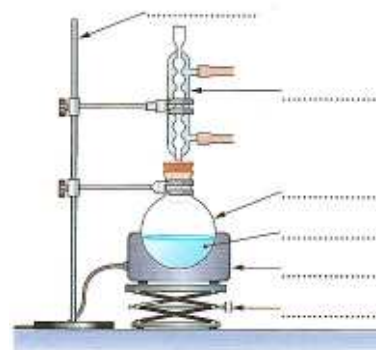
Espèce	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans le cyclohexane
menthol	faible	forte
menthone	faible	forte
eau	faible
MnO_2	faible	nulle
cyclohexane	faible

V Montages

12. Lequel de ces montages est un montage à reflux ? Comment se nomme l'autre montage ?



13. Recopier et annoter le montage 1 reproduit ci-dessous. Préciser le sens de circulation de l'eau dans le réfrigérant. Quelle est l'utilité d'un tel montage ?



14. Recopier et annoter le montage de filtration sous pression réduite.

