



Chapitre C11 : Stratégie en chimie organique.

Comparaisons de protocoles

| Notions et contenus | Compétences exigibles | | |
|--|---|---|---|
| <p>Protocole de synthèse organique :</p> <ul style="list-style-type: none">- identification des réactifs, du solvant, du catalyseur, des produits ;- détermination des quantités des espèces mises en jeu, du réactif limitant;- choix des paramètres expérimentaux : température, solvant, durée de la réaction, pH ;- choix du montage, de la technique de purification, de l'analyse du produit ;- calcul d'un rendement ;- aspects liés à la sécurité ;- coûts. | <ul style="list-style-type: none">• Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, leurs quantités et les paramètres expérimentaux.• Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées.• Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles. | 😊 | 😊 |

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 votre collègue, vous devez analyser l'un des protocoles puis en faire une synthèse à toute l'équipe du laboratoire. Rendez-vous dans une heure ! 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, vous devrez 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 dans le fichier « TS-TPC14-Ressources.pptx ».

Protocole A Usine de Marseille représentée par un des groupes 1, 4, 7



- Équation de la réaction :

3-méthylbutan-1-ol (alcool isoamylique) + acide éthanoïque \rightleftharpoons éthanoate de 3-méthylbutyle + 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 représentée par un des groupes 2, 5, 9



- Équation de la réaction :

éthanoate de potassium + 1-bromo-3-méthylbutane \rightarrow éthanoate de 3-méthylbutyle + 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 ($\text{pH} \approx 8-9$). Réaliser ensuite une extraction liquide-liquide 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 l'évaporateur 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.

Protocole C Usine d'Uzès représentée par un des groupes 3, 6, 8



- Équation de la réaction :

3-méthylbutan-1-ol (alcool isoamylique) + anhydride éthanoïque \rightarrow éthanoate de 3-méthylbutyle + 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 bêcher 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 ($2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) 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 de RMN du produit obtenu.

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 | |
| éthanoate de 3-méthylbutyle | | |
| éthoxyéthane | 20 €/L | |
| potassium bromure | | |
| sulfate de magnésium anhydre | | |

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

éthanoate de potassium 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 :

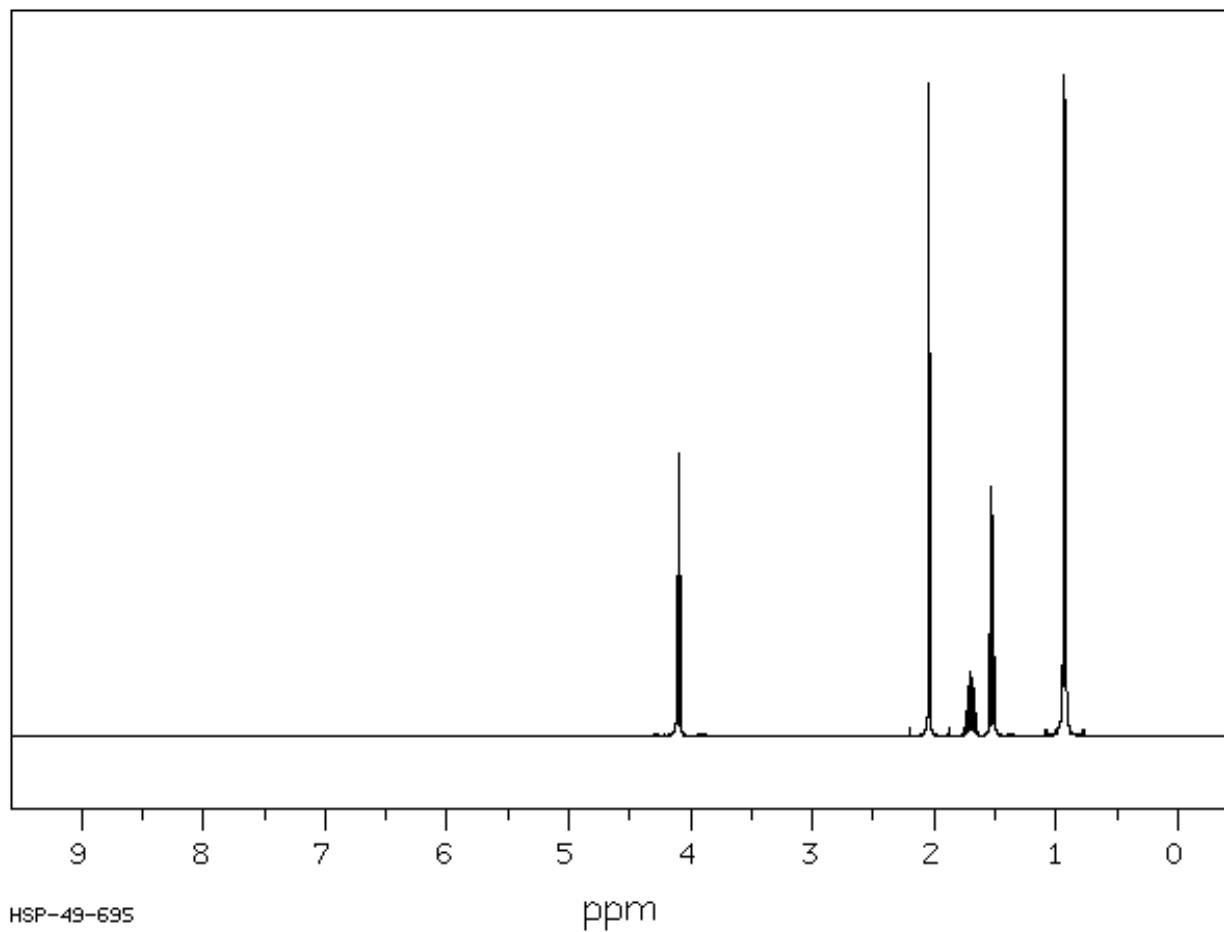


- alcool isoamylique : $n_1 = 20,0 \times \frac{0,81}{88} = 0,184$ mol

- 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 de RMN du produit obtenu :



HSP-49-695