

TP 8 - Synthèse de l'arôme de fraise

Protocole

Réaliser un montage à reflux puis introduire dans le ballon à l'aide d'un entonnoir à liquide 7,6 g d'acide isobutyrique, 15 mL d'éthanol absolu prélevé à l'aide d'une éprouvette graduée et ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (ou bien 0,5 g d'APTS). Chauffer à reflux durant une heure.

Après refroidissement, **laver le milieu réactionnel** avec une solution d'hydrogénocarbonate à 5 %. Laver la phase organique avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité. **Sécher** sur sulfate de magnésium anhydre.

Distiller à l'aide d'une colonne Vigreux l'huile obtenue et recueillir l'ester dans un récipient propre, sec et préalablement taré.

Mesurer l'indice de réfraction du produit

Réaliser le chromatogramme en phase gaz du produit préparé et **estimer la pureté chromatographique** en comparant à un chromatogramme du produit de référence.

Données

Les conditions utilisées pour l'analyse CPG sont les suivantes :

- Colonne : de type apolaire
- Volume injecté : 0,2 μL
- Gaz vecteur : He, 4 bar
- Four : 50 $^{\circ}\text{C}$ (0,2 min) puis 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 150 $^{\circ}\text{C}$
- Injecteur : split (1 / 10); 150 $^{\circ}\text{C}$
- Détecteur : TCD 180 $^{\circ}\text{C}$

Éthanol absolu

$$M = 46,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$T_{\text{éb}} = 79 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$d = 0,79$$

Miscibilité totale avec l'eau.



Acide 2-méthylpropanoïque
ou acide isobutyrique

$$M = 88,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$T_{\text{éb}} = 155 \text{ °C}$$

$$\text{p}K_{\text{a}} = 4,9$$

Solubilité dans l'eau :

$$210 \text{ g.L}^{-1} \text{ à } 20 \text{ °C}$$



Flam. Liq. 3; Acute Tox. 4; Acute
Tox. 3; Skin Corr. 1B

2-méthylpropanoate d'éthyle
ou isobutyrate d'éthyle

$$M = 116,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$T_{\text{éb}} = 112-113 \text{ °C}$$

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,387$$

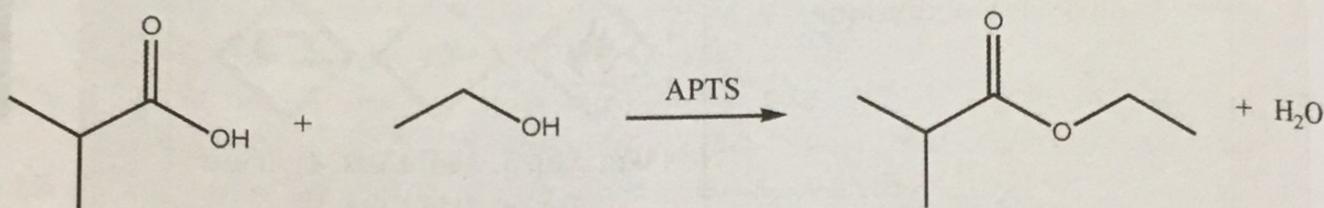
Non soluble dans l'eau



Avant de commencer

La réaction

Avant toute chose il convient d'écrire l'équation de la réaction :



À retenir. La réaction d'estérification et ses caractéristiques

Les réactions d'estérification ne sont pas quantitatives

Pour déplacer l'équilibre, on peut :

- introduire l'alcool en large excès ;
- utiliser de l'éthanol absolu et une verrerie sèche afin d'éviter toute trace d'eau et ainsi éviter la réaction d'hydrolyse de l'ester ;
- modifier le montage expérimental dans le but d'augmenter le rendement : cette modification consiste à équiper le montage d'un appareil de Dean-Stark.

Les réactions d'estérification

Elles sont relativement lentes, il convient donc d'essayer de minimiser le temps de réaction :

- en chauffant le milieu réactionnel : ici, on utilisera un montage à reflux. Pour certaines réactions, attention à vérifier que le milieu réactionnel supporte le reflux, car certains produits se dégradent au-delà d'une certaine température ;
- en utilisant une espèce acide qui servira de catalyseur.

Calcul des quantités de matière

Réactifs	<i>m</i>	<i>M/g.mol</i> ⁻¹	<i>d</i>	<i>V/mL</i>	<i>n/mol</i>
Éthanol	11,9	46,0	0,79	15	0,26
Acide isobutyrique	7,6	88,1	-	-	0,086
APTS	0,5	172,2	-	-	0,003

On constate que l'éthanol est bien en large excès et que l'APTS a bien été introduit dans des proportions catalytiques.

Masse de produit obtenu si le rendement vaut 100 %

Par conservation de la matière on peut écrire :

$$n(\text{acide isobutyrique}) = n(\text{ester})$$

$$\frac{m_{\text{acide isobutyrique}}}{M_{\text{acide isobutyrique}}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}}$$

$$m_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{acide isobutyrique}}}{M_{\text{acide isobutyrique}}} \times M_{\text{ester}} = \frac{7,6}{88,1} 116,1 = 10,0 \text{ g}$$

Pendant la manipulation

Manipulation des produits

L'acide isobutyrique est corrosif et toxique par contact cutané (il dégage de plus une odeur nauséabonde...), il est donc impératif de le manipuler avec des gants et sous une hotte bien ventilée. Pour maximiser le rendement, **toute trace d'eau doit être évitée** afin de ne pas favoriser la réaction d'hydrolyse de l'ester. Ceci explique pourquoi on utilise de **l'éthanol absolu** pour réaliser cette synthèse ainsi qu'une **verrerie sèche**.

Choix du catalyseur

Le choix de l'acide à utiliser dépend de ce qui est présent dans le laboratoire. L'utilisation d'Acide ParaToluèneSulfonique anhydre (APTS) est souvent la plus indiquée : acide organique, fort, exempt d'eau et sous forme solide (plus pratique à manipuler de manière sûre). Il existe également sous forme hydratée (plus facile à trouver et moins chère). L'utilisation d'acide sulfurique concentré peut aussi convenir, mais apporte néanmoins plus d'eau. Enfin, les acides forts en solution diluée sont à bannir. Concernant la quantité de catalyseur à utiliser, une spatule ou quelques gouttes suffisent (environ 1 à 10 % en masse du réactif limitant) : en effet, un catalyseur n'a pas besoin d'être introduit dans les proportions stœchiométriques (on parle d'ailleurs de **quantités catalytiques**).

Montage à reflux

Il existe plusieurs types de réfrigérant ; pour effectuer un montage à reflux il conviendra d'utiliser un réfrigérant à boules, chicane ou bien à poires mais on évitera les réfrigérants droits plutôt utilisés dans les montages de distillation afin de maximiser la surface d'échange thermique. Ces réfrigérants ne doivent pas être serrés trop fort avec la pince trois-doigts : celle-ci sert juste de « guide ». Le milieu étant principalement liquide (à l'exception de l'APTS, introduit en faible quantité et soluble à chaud dans l'éthanol), il n'est pas nécessaire d'introduire une olive pour assurer l'agitation : quelques grains de pierre ponce suffisent pour assurer l'homogénéisation lors de l'ébullition.

Masse de produit obtenu si le rendement vaut 100 %

Par conservation de la matière on peut écrire :

$$n(\text{acide isobutyrique}) = n(\text{ester})$$

$$\frac{m_{\text{acide isobutyrique}}}{M_{\text{acide isobutyrique}}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}}$$

$$m_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{acide isobutyrique}}}{M_{\text{acide isobutyrique}}} \times M_{\text{ester}} = \frac{7,6}{88,1} 116,1 = 10,0 \text{ g}$$

Pendant la manipulation

Manipulation des produits

L'acide isobutyrique est corrosif et toxique par contact cutané (il dégage de plus une odeur nauséabonde...), il est donc impératif de le manipuler avec des gants et sous une hotte bien ventilée. Pour maximiser le rendement, **toute trace d'eau doit être évitée** afin de ne pas favoriser la réaction d'hydrolyse de l'ester. Ceci explique pourquoi on utilise de **l'éthanol absolu** pour réaliser cette synthèse ainsi qu'une **verrerie sèche**.

Choix du catalyseur

Le choix de l'acide à utiliser dépend de ce qui est présent dans le laboratoire. L'utilisation d'Acide ParaToluèneSulfonique anhydre (APTS) est souvent la plus indiquée : acide organique, fort, exempt d'eau et sous forme solide (plus pratique à manipuler de manière sûre). Il existe également sous forme hydratée (plus facile à trouver et moins chère). L'utilisation d'acide sulfurique concentré peut aussi convenir, mais apporte néanmoins plus d'eau. Enfin, les acides forts en solution diluée sont à bannir. Concernant la quantité de catalyseur à utiliser, une spatule ou quelques gouttes suffisent (environ 1 à 10 % en masse du réactif limitant) : en effet, un catalyseur n'a pas besoin d'être introduit dans les proportions stœchiométriques (on parle d'ailleurs de **quantités catalytiques**).

Montage à reflux

Il existe plusieurs types de réfrigérant ; pour effectuer un montage à reflux il conviendra d'utiliser un réfrigérant à boules, chicane ou bien à poires mais on évitera les réfrigérants droits plutôt utilisés dans les montages de distillation afin de maximiser la surface d'échange thermique. Ces réfrigérants ne doivent pas être serrés trop fort avec la pince trois-doigts : celle-ci sert juste de « guide ». Le milieu étant principalement liquide (à l'exception de l'APTS, introduit en faible quantité et soluble à chaud dans l'éthanol), il n'est pas nécessaire d'introduire une olive pour assurer l'agitation : quelques grains de pierre ponce suffisent pour assurer l'homogénéisation lors de l'ébullition.

Montage avec Dean-Stark

Afin d'optimiser le rendement, on peut utiliser un montage avec Dean-Stark (Fiche 13). Le protocole devient alors : « Introduire dans un ballon à l'aide d'un entonnoir à liquide environ 7,6 g d'acide isobutyrique, 15 mL d'éthanol absolu prélevé à l'aide d'une éprouvette graduée, 30 mL de cyclohexane et ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (ou bien 0,5 g d'APTS). Équiper le ballon avec un appareil de Dean-Stark (préalablement rempli de cyclohexane) puis chauffer à reflux jusqu'à ce que le niveau d'eau dans le tube décanteur reste constant. Verser ensuite le contenu du ballon et du tube décanteur dans une ampoule à décanter. Séparer les phases et extraire la phase aqueuse avec un volume total d'éther diéthylique égal à 20 mL. Évaporer l'éther diéthylique à l'évaporateur rotatif ». Pour les étapes suivantes, suivre le protocole précédent.



À retenir. Observation expérimentale de la fin de la synthèse

L'état d'équilibre de la réaction est atteint lorsque le niveau d'eau dans le réservoir reste constant. Il faut alors arrêter le système de chauffage, soutirer l'eau du réservoir et récupérer la phase solvant qui se trouve dans le réservoir car elle contient également du produit synthétisé.



Attention !

La quantité d'eau formée dans le tube décanteur est supérieure à la quantité théorique : ceci est dû à la formation d'un mélange ternaire entre l'eau, l'éthanol et le cyclohexane. Par conséquent la phase la plus dense se trouvant au fond du tube décanteur du Dean-Stark contient de l'eau et de l'éthanol...

Il est important de récupérer la phase la moins dense contenue dans le tube décanteur à la fin du chauffage à reflux car celle-ci contient de l'ester formé dissous dans le cyclohexane (à cause de la formation d'un azéotrope entre le cyclohexane, l'éthanol et l'ester).

Extraction et lavages

Il faut être attentif à ne pas se tromper sur la position des phases dans l'ampoule à décanter lors des étapes d'extraction : la phase la plus légère est la phase organique. L'extraction doit être réalisée en deux temps (à l'aide de deux fractions de 10 mL d'éther diéthylique). Il est préférable d'évaporer l'éther diéthylique utilisé lors de l'extraction à l'aide d'un évaporateur rotatif avant de faire la distillation à cause du caractère hautement inflammable de l'éther diéthylique.

La distillation

Lors de la distillation fractionnée positionner un récipient « poubelle » en vue de récupérer la fraction de tête : on obtient, en effet, un premier palier de température aux alentours de 80 °C qui correspond à la distillation de l'éthanol en excès. Dans le cas du

protocole modifié ce palier correspond au mélange binaire éthanol-cyclohexane. Pour atteindre la température d'ébullition de l'ester (environ 112 °C) en tête de colonne il est nécessaire de calorifuger la colonne suite à la fraction de tête.

Exploiter les résultats

Les résultats obtenus lors de cette synthèse sur l'ensemble d'une classe sont regroupés dans le tableau suivant :

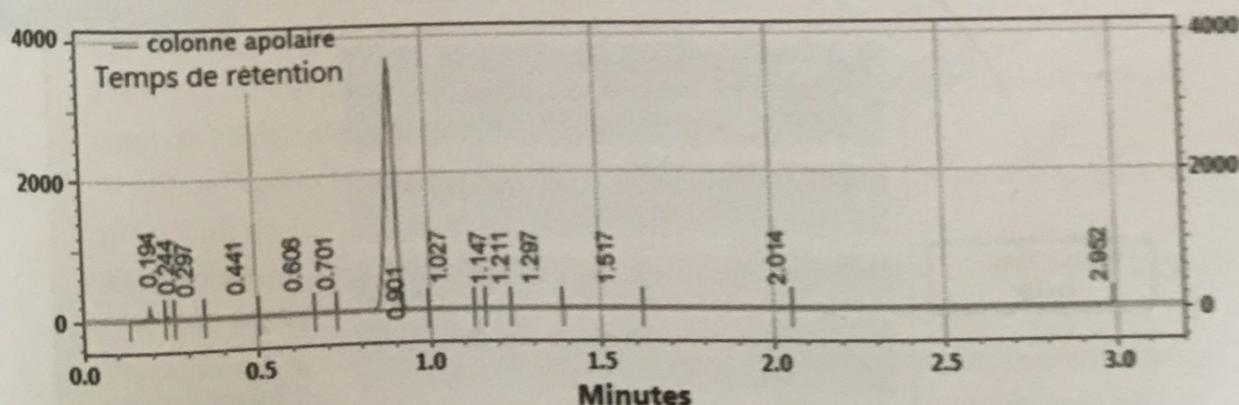
Sans Dean-Stark	Avec Dean-Stark
$m = 4,6 \text{ g à } 6,5 \text{ g}$	$m = 8 \text{ g à } 11 \text{ g}$
$n_D^{20} = 1,386$	$n_D^{20} = 1,389$
Pureté chromatographique $P = 30 \% \text{ à } 94 \%$	Pureté chromatographique $P = 76 \% \text{ à } 97 \%$
Rendement corrigé : 19 % à 50 %	Rendement corrigé : 61 % à 85 %

Les valeurs obtenues pour l'indice de réfraction sont conformes à celles tabulées dans la littérature. Il est important de notifier que ces valeurs ont été obtenues à l'aide d'un réfractomètre non thermostaté. Du fait du faible écart de température par rapport à la valeur de référence (22 °C au lieu de 20 °C) la correction a été faite selon le modèle suivant :

$$n_D^{20} = n_D^T + 0,00045(T - 20)$$

L'analyse par CPG fournit le chromatogramme présenté ci-après. On observe un signal pour un temps de rétention égal à 0,901 min qui correspond au temps de rétention obtenu pour le chromatogramme de référence (0,899 min) réalisé avec le 2-méthylpropanoate d'éthyle commercial. En première approximation, le pourcentage d'aire du signal obtenu nous permet d'estimer la pureté de l'échantillon. Le chromatogramme présenté correspond à celui du produit obtenu selon le protocole modifié.

La comparaison des résultats selon les deux voies de synthèse permet de conclure sur l'efficacité du Dean-Stark en vue d'augmenter le rendement de la réaction.



Résultats	Temps de rétention	Aire	% Aire	Taille	% Taille
	0.194	528452	1.00	1209441	4.06
	0.244	161506	0.30	336042	1.13
	0.297	40550	0.08	21313	0.07
	0.441	34539	0.07	5416	0.02
	0.606	30026	0.06	4173	0.01
	0.701	16097	0.03	6972	0.02
	0.901	51787272	97.73	28107977	94.40
	1.027	116587	0.22	49549	0.17
	1.147	10965	0.02	6486	0.02
	1.211	27669	0.05	7264	0.02
	1.297	41904	0.08	6759	0.02
	1.517	70779	0.13	8897	0.03
	2.014	69046	0.13	2799	0.01
	2.952	55592	0.10	2052	0.01
Total		52990984	100.00	29775140	100.00

Les questions du jury

