

Thème: Agir.

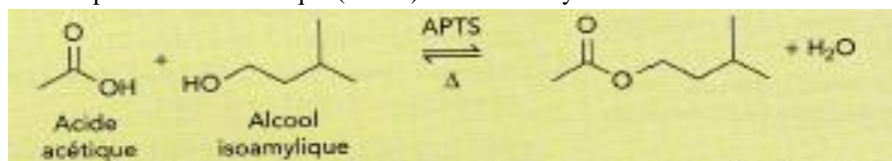
TP 19-c SYNTHÈSE DE L'ARÔME DE BANANE.

On appelle « arôme » le principe odorant d'un aliment ou d'une boisson perçu lors de son absorption. Les arômes naturels sont souvent des mélanges très complexes, renfermant quelquefois plus d'une centaine d'espèces chimiques.

L'acétate d'isoamyle, molécule naturelle, est le constituant principal de « l'arôme de banane ». Cette espèce chimique contenue dans la banane mais qui peut également être synthétisée au laboratoire. Un arôme de synthèse est souvent constitué d'une seule espèce chimique : il est moins riche en odeur et en saveur que l'arôme naturel. L'acétate d'isoamyle est utilisé pour aromatiser certains médicaments mais surtout des denrées alimentaires (bonbons, yaourts, boissons.....).

I. Principe de la synthèse.

- La fonction ester correspond à l'enchaînement d'atomes suivant : R- C O- O- R'
- On peut obtenir un ester en faisant réagir un acide carboxylique avec un alcool, souvent en présence d'un catalyseur acide (un catalyseur augmente la vitesse de réaction, mais n'apparaît pas dans l'équation bilan d'une réaction, car il est toujours régénéré). Dans notre cas, nous allons faire réagir le 3-méthylbutan-1-ol (ou alcool isoamylique) avec l'acide éthanoïque (acide acétique), en présence d'acide paratoluènesulfonique (ATPS) comme catalyseur :



- L'ester formé est l'éthanoate de 3-méthylbutyle, à odeur de banane.
- La réaction d'estérification est un équilibre chimique dont la constante d'équilibre K varie peu avec la température (K vaut environ 4). La réaction est donc limitée, et le rendement de la synthèse sera inférieur à 100 %. Cela signifie que tous les réactifs ne seront pas consommés.

Données :

	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					

1°- A quelle catégorie appartient cette réaction ?

2°- Identifier les fonctions chimiques des réactifs et du produit organique formé.

3°- Nommer les réactifs et du produit organique formé dans la nomenclature IUPAC.

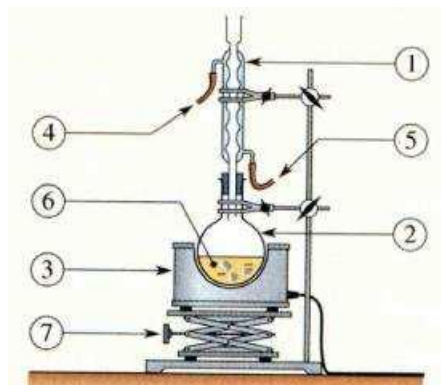
II. Synthèse.

*Dans un ballon de 250mL, introduire V₁= 40,0mL d'alcool isoamylique et un volume V₂= 50mL d'acide acétique.

*Ajouter une pointe de spatule d'acide paratoluènesulfonique (ATPS) et quelques grains de pierre ponce.

* Réaliser un montage à reflux et maintenir une ébullition douce pendant 30 minutes.

* Au bout de 20 mn arrêter le chauffage et laisser refroidir le ballon à l'air quelques minutes, puis dans un bain d'eau froide tout en laissant la circulation d'eau dans le réfrigérant.



1°- L'ATPS est un catalyseur, quel est son rôle ?

2°- Quel est le rôle de la pierre ponce ?

3°- Pour quelle raison chauffe-t-on le milieu réactionnel ? Pourquoi chauffe-t-on à reflux ?

4°- Pourquoi refroidit-on ensuite le milieu réactionnel ?

5°- Légènder le schéma du montage à reflux ci-contre.

III. Séparation :

* Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Deux phases non miscibles apparaissent : la phase aqueuse et la phase organique.

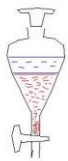
* Ajouter 100mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium glacée. Agiter, puis laisser décanter. Récupérer la phase aqueuse dans un erlenmeyer.

Thème: Agir.

* Laver la phase organique avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. Agiter tout en dégazant régulièrement jusqu'à ce que l'effervescence cesse.

* Laver deux fois la phase organique avec 50mL d'eau glacée.

* Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer.



* Sécher la phase organique à l'aide du sulfate de magnésium anhydre. Filtrer.

1°- Si on augmentait nettement la durée du chauffage, resterait-il encore de l'acide acétique et de l'alcool isoamylique dans le milieu réactionnel ? Justifier en vous aidant de l'équation-bilan.

2°- Quel est le rôle de l'ampoule à décanter ? Prévoir les positions relatives de la phase organique et de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter et légèrer le schéma ci-contre.

3°- Faire le bilan des espèces chimiques présentes dans la phase organique et dans la phase aqueuse.

4°- Justifier la solubilité, ou l'insolubilité de l'acide acétique, de l'ester et de l'alcool dans l'eau.

5°- a- Quel est le rôle du chlorure de sodium ?

b- Comment s'appelle cette technique ?

6°- Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lors du lavage. On donne les couples acide/base mis en jeu :



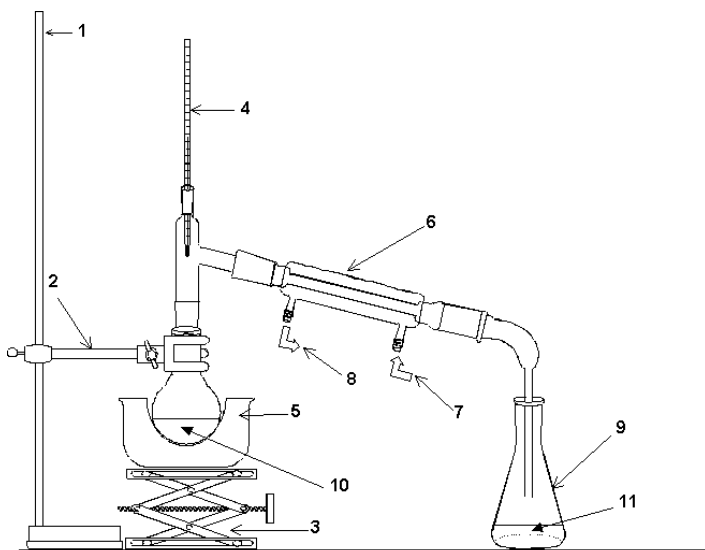
7°- Quel est le rôle du lavage de la phase organique avec la solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$?

8°- Pourquoi agite-t-on l'ampoule à décanter ? A quoi est due la surpression observée ?

IV. Purification.

*Distiller la phase organique et recueillir la fraction passant au-dessus de 135°C.

*Peser la masse m_p de produit obtenu.



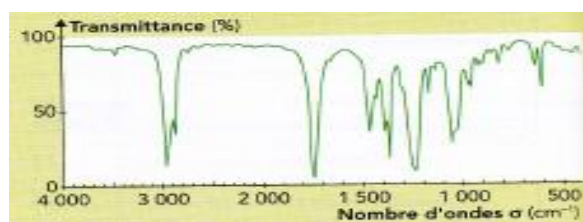
1°- Légèrer le schéma du montage à distillation ci-contre.

2°- Quel est le rôle de cette distillation ? Expliquer brièvement le principe de la technique ainsi que la température à partir de laquelle on recueille le distillat.

3°- Calculer le rendement de la synthèse dans l'hypothèse $m_p = 30,0\text{g}$.

V. Caractérisation.

Pour caractériser l'espèce chimique synthétisée, on réalise le spectre IR du distillat :



1°- le spectre obtenu peut-il être celui de l'acétate d'isoamyle ?

2°- Pourquoi ce spectre permet-il d'affirmer qu'il ne reste plus d'alcool ou d'acide dans le distillat ?

3°- Le spectre RMN de l'ester obtenu présente, entre autres :

- Un doublet correspondant à six protons ;
- Un singulet correspondant à trois protons ;
- Un triplet correspondant à deux protons.

Attribuer ces signaux en justifiant la réponse.

4°- On analyse par chromatographie sur couche mince(C.C.M) ce liquide.

Pour cela on effectue trois dépôts :

dépôt A : solution de 3-méthylbutan-1-ol

dépôt B : le liquide obtenu après purification

dépôt C : solution d'acétate de 3-méthylbutyle (espèce chimique pure du commerce).

On utilise comme éluant un mélange : Cyclohexane (7 volumes) + acétate d'éthyle (3 volumes).

Après élution, on révèle aux U.V. Conclure en ce qui concerne l'espèce chimique obtenue après synthèse et extraction.

Thème: Agir.

T.P : T.S.

SYNTHÈSE DE L'ARÔME DE BANANE.

Fiche matériel.

Verreries :

- Ballon de 250mL + valet
- Spatule
- Pipette jaugée de 10 et 20mL + propipette
- Béchers (x3)
- Montage chauffage à reflux
- Ampoule à décanter + support
- Erlenmeyer 250mL (x2)
- Filtration sur Büchner
- Entonnoir
- Montage à distillation
- Thermomètre
- Balance
- Cuve à chromatographie + couvercle
- Papier pour ccm
- Lampe U.V
- Lunettes + gants

Solutions.

- Alcool isoamylique (ou 3-méthylbutan-1-ol) 40mL par binôme
- Acide acétique 50mL par binôme
- Acide paratoluènesulfonique (ATPS)
- Pierre ponce
- Glaçons +bac
- Solution aqueuse saturée de chlorure de sodium NaCl glacée
- Solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium
- Eau distillée glacée
- Sulfate de magnésium anhydre
- Eluant pour chromatographie : cyclohexane (7 volumes) + acétate d'éthyle (3 volumes)