

TP n°7
SYNTHÈSE DE L'ARÔME DE BANANE

Objectifs :

- Réaliser le montage Dean-Stark.
- Comprendre le principe du Dean-Stark.
- Réaliser le montage à distillation fractionnée.
- Comprendre le principe de la distillation fractionnée.

Fiches à lire :

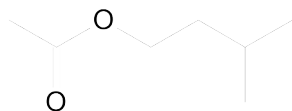
Bernard Clède Émond Monin-Soyer Quérard, Techniques expérimentales de Chimie, Dunod 4^e édition

- n°16 : Appareil de Dean-Stark
- n°28 : Distillation (uniquement partie distillation fractionnée)

1. La molécule : l'acétate d'isoamyle

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 est contenue dans la banane mais 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.

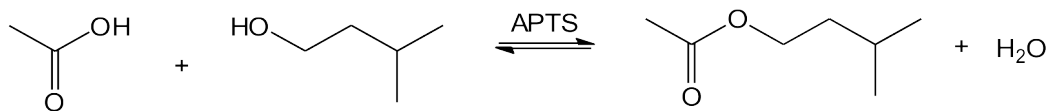
L'acétate d'isoamyle est utilisé pour aromatiser certains médicaments mais surtout des denrées alimentaires (bonbons, yaourts, boissons...).

La synthèse se déroule en plusieurs étapes :

- réaction dans un appareil de Dean-Stark pour éliminer l'eau au fur à mesure de sa formation et déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'acétate d'isoamyle ;
- traitement du brut réactionnel (lavages) ;
- purification par distillation ;
- caractérisations (IR, RMN).

2. Mode opératoire

2.1. La réaction



espèce	densité d	T_{fus} (°C)	$T_{\text{éb}}$ (°C)	M (g·mol ⁻¹)	solubilité H ₂ O	solubilité cyclohexane
alcool isoamylique 	0,81	-117	132	88,1	30 g·L ⁻¹	totale
acide acétique 	1,05	17	118	60,1	totale	totale
acétate d'isoamyle 	0,88	-79	142	130,2	2 g·L ⁻¹	totale
cyclohexane	0,78		80	84,2	nulle	
eau	1		100	18		nulle

- Dans un ballon de 250 mL, placer l'acide acétique pur (13,0 mL ; pipette graduée), l'alcool isoamylique (20,0 mL ; pipette jaugée), l'acide paratoluènesulfonique (0,25 g) et le cyclohexane (50 mL ; éprouvette graduée).
- Ajouter une olive aimantée.
- Remplir le Dean-Stark de cyclohexane de sorte que le niveau affleure le tube coudé descendant.
- Chauffer à reflux sous vive agitation avec un agitateur magnétique chauffant surmonté d'une calotte chauffante.
- On peut suivre l'avancement de la réaction par la mesure du volume d'eau entraînée. Quand ce volume d'eau n'augmente plus, la réaction est terminée. Noter le volume d'eau recueilli dans la colonne en fin de réaction.

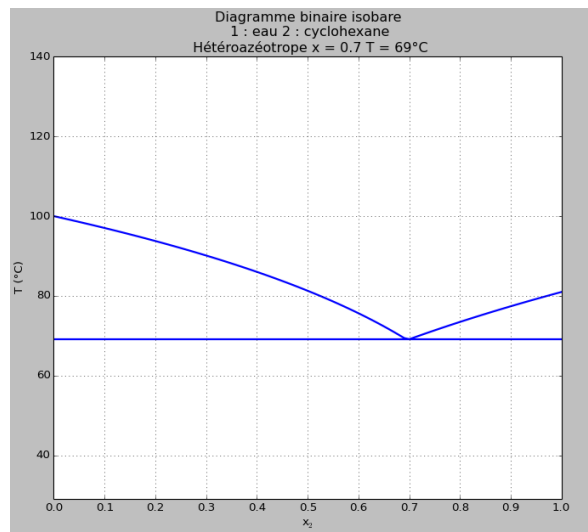
Q1 : Identifier les fonctions chimiques des réactifs et du produit organique formé.

Q2 : Nommer les réactifs et le produit organique formé dans la nomenclature IUPAC.

Q3 : Justifier les proportions de réactifs utilisées.

Q4 : Donner la formule semi-développée de l'APTS. Pourquoi l'utilise-t-on ?

Q5 : Expliquer le principe de fonctionnement de l'appareil de Dean-Stark.



Q6 : Calculer le volume d'eau théorique que l'on doit récupérer en fin de réaction. Comparer à celui que l'on obtient, commenter.

2.2. Traitement du brut réactionnel

- Transférer sans perte le mélange (préalablement refroidi à température ambiante) dans une ampoule à décanter.
- Laver la phase organique avec deux fois 15 mL d'hydrogénocarbonate de sodium à 10 % (attention aux surpressions donc dégazer fréquemment), puis une fois avec 20 mL d'eau.
- Éliminer la phase aqueuse et sécher la phase organique sur MgSO_4 .

Q7 : Quel est le rôle du lavage à la solution d'hydrogénocarbonate de sodium (l'illustrer par une équation bilan) ?

Q8 : Pourquoi agite-t-on l'ampoule à décanter ? À quoi est due la surpression observée ?

Q9 : Quel est le rôle du lavage à l'eau ?

2.3. Purification

- Filtrer sur papier plissé et introduire la phase organique dans un ballon de 250 mL.
- Introduire une olive aimantée.
- Réaliser un montage à distillation fractionnée.
- Distiller le mélange filtré : on commence par chauffer modérément (bouton aux 2/3). Surveiller la température en haut de colonne.
- On doit noter un palier de distillation. Noter la température de ce premier palier. Changer de récipient récepteur lorsque la température redescend en dessous de ce palier. Monter le thermostat au maximum et observer à nouveau un palier. Recueillir le composé ainsi distillé dans un erlenmeyer préalablement taré. Peser la quantité d'ester synthétisé.

Q10. Construire le diagramme binaire du mélange à distiller et interpréter la purification.

Q11 : Commenter l'évolution de la température au cours de la distillation.

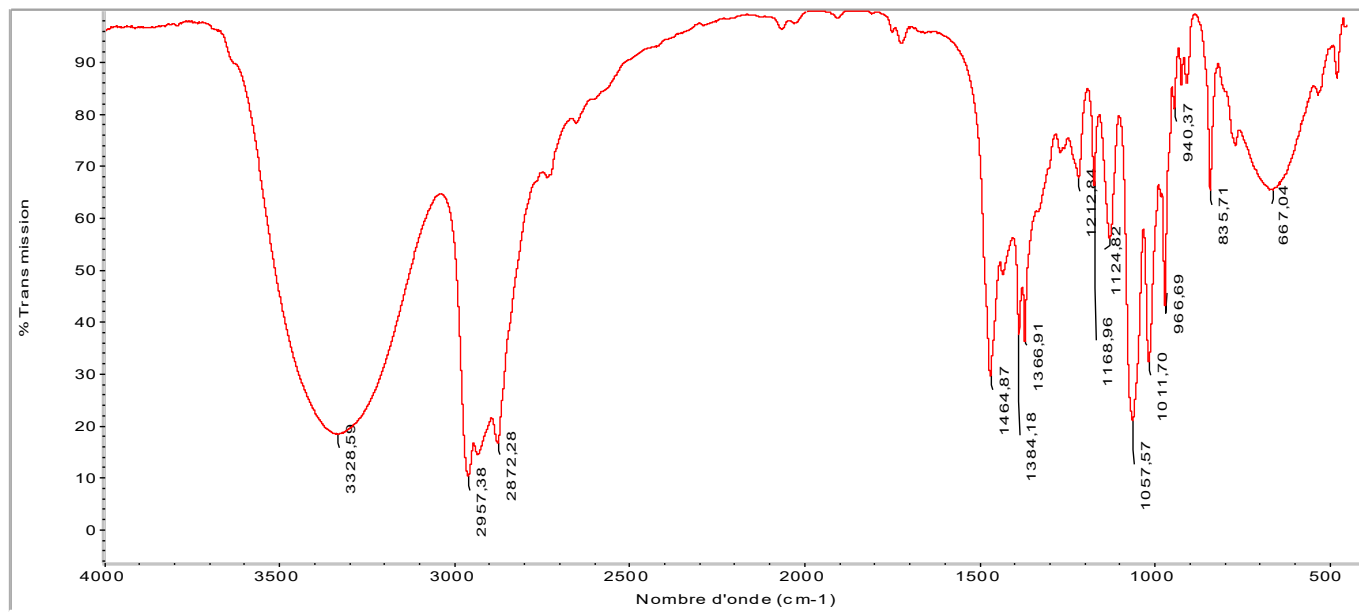
Q12 : Définir et calculer le rendement de la synthèse.

2.4. Caractérisations

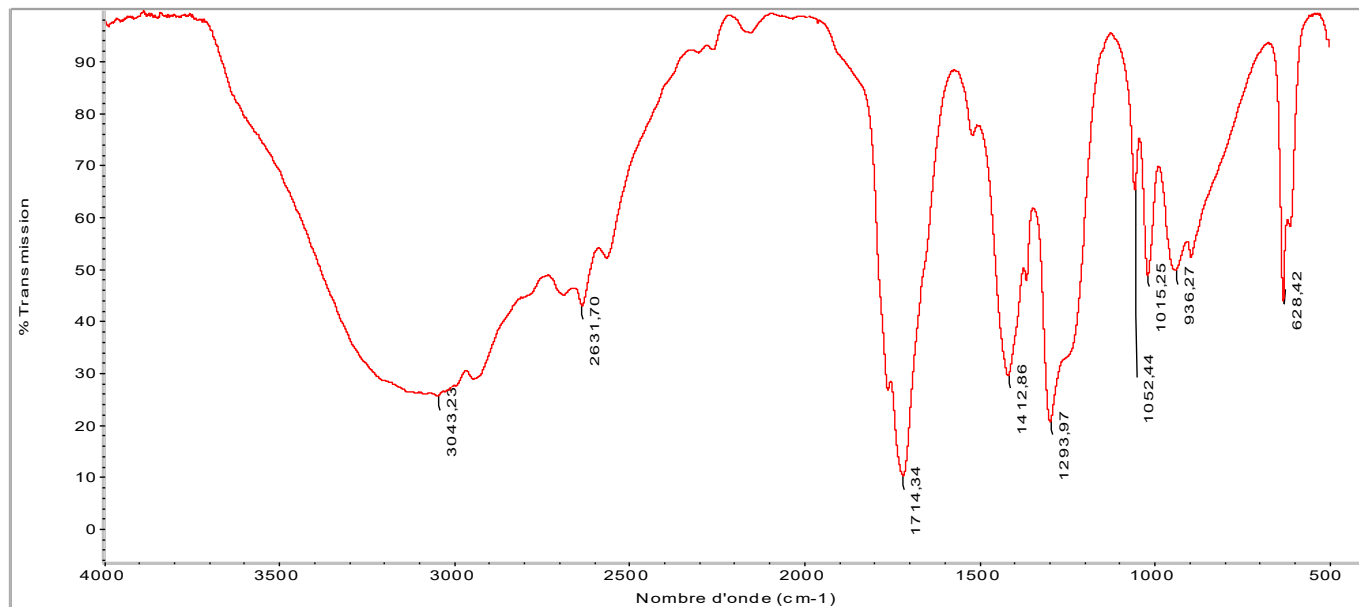
2.4.1. Spectres infra-rouge

Réaliser le spectre infra-rouge du produit final.

Spectre IR de l'alcool isoamylique



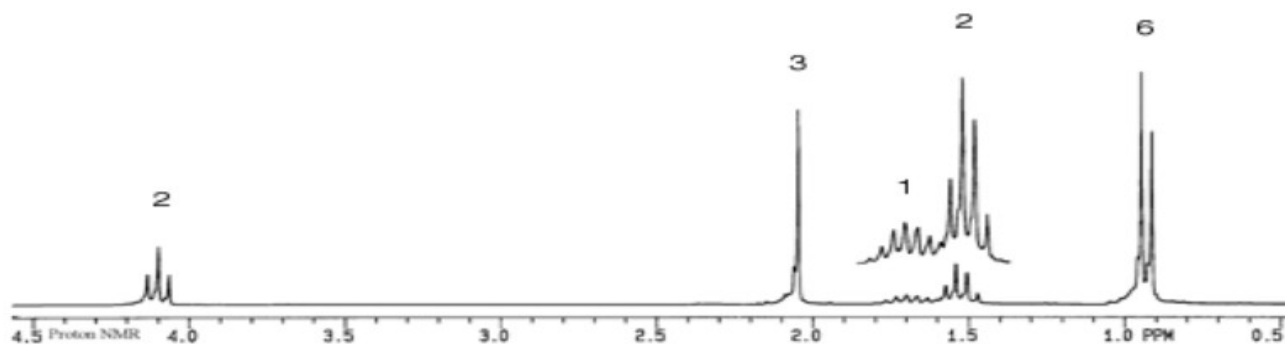
Spectre IR de l'acide acétique



Q13 : Que peut-on conclure des spectres infrarouge ?

2.4.2. Spectre RMN ^1H

Voici le spectre RMN du produit obtenu (les nombres au-dessus des signaux correspondant à l'intégration des signaux) :



Q14 : Attribuer tous les signaux