



Chapitre C7 : Synthèses en chimie organique. Comparaisons de protocoles

Compétences exigibles

Identifier, dans un protocole, les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit.

Justifier l'augmentation du rendement d'une synthèse par introduction d'un excès d'un réactif ou par élimination d'un produit du milieu réactionnel.

Discuter l'impact environnemental d'une synthèse et proposer des améliorations à l'aide de données fournies, par exemple en termes d'énergie, de formation et valorisation de sous-produits et de choix des réactifs et solvants.

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 vos collègues, vous devez analyser l'un des protocoles puis en faire une synthèse à toute l'équipe du laboratoire. Votre présentation doit être bouclée dans moins de deux heures.

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, nous devons 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 à cette adresse : <https://acver.fr/hari>

Document 1. Protocoles expérimentaux



Protocole A Usine de Marseille

- 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

- 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 1-bromo-3-méthylbutane 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 ($2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$) jusqu'à ce que le pH soit légèrement basique ($\text{pH} \approx 8-9$). Réaliser ensuite une extraction liquide-liquide avec deux fois 20 mL d'éthoxyéthane, sécher la phase organique contenant l'ester sur sulfate de magnésium anhydre. Filtrer sur papier plissé. Évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif ($T_{\text{éb ester}} = 142^\circ\text{C}$, $T_{\text{éb éthoxyéthane}} = 35^\circ\text{C}$).
- 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

- 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 bécher contenant environ 80 g de glace. Transférer le tout dans une ampoule à décanter. Séparer les phases aqueuse et organique.
Afin d'éliminer l'acide éthanoïque restant, effectuer un lavage de la phase organique avec une solution de carbonate de sodium ($2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$) 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 IR du produit obtenu.

Document 2. 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 | Sans danger |
| éthanoate de 3-méthylbutyle | | |
| éthoxyéthane | 20 €/L | narcotique |
| sulfate de magnésium anhydre | | Sans danger |

Document 3. 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 (1-bromo-3-méthylbutane) : $n_2 = \frac{1,8}{151} = 1,19 \times 10^{-2}$ mol



L'éthanoate de potassium est introduit 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 IR du produit obtenu : Voir la vidéo (2min) <http://acver.fr/irester>

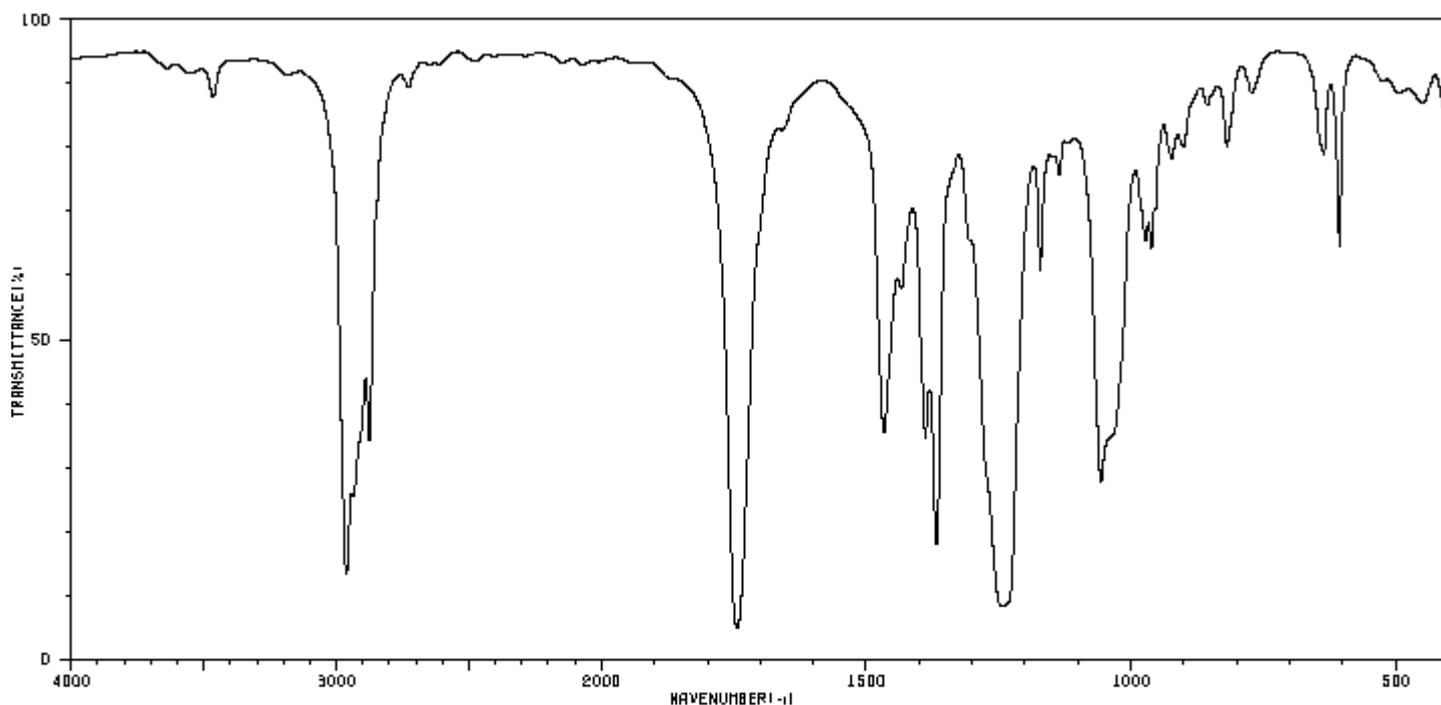
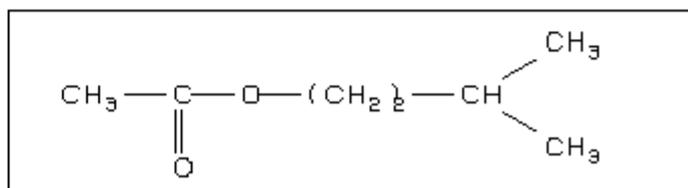


table de données pour la spectroscopie IR.

| famille | liaison | nombres d'onde (cm ⁻¹) |
|--------------------|----------------------|------------------------------------|
| cétone | C = O | 1705 - 1725 |
| aldéhyde | C _{tri} - H | 2700 - 2900 |
| | C = O | 1720 - 1740 |
| acide carboxylique | O - H | 2500 - 3200 |
| | C = O | 1740 - 1800 |
| ester | C = O | 1730 - 1750 |
| alcool | O - Hlié | 3200 - 3450 |
| | O - Hlibre | 3600 - 3700 |



CHIMIE ET DÉVELOPPEMENT DURABLE

LES 12 PROPOSITIONS FONDATRICES DE LA CHIMIE VERTE

➕ À l'aide du bouton +, retrouvez les articles de Techniques de l'Ingénieur associés à chacune des propositions.

1. PRÉVENIR LA POLLUTION

«La limitation de la pollution à la source en évitant la production de résidus plutôt que de devoir traiter et éliminer les déchets.»

2. ÉCONOMIE D'ATOMES ET D'ÉTAPES

«L'économie d'atomes et d'étapes qui permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.»

3. CONCEVOIR DES SYNTHÈSES MOINS DANGEREUSES

«La conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.»

4. CONCEVOIR DES PRODUITS CHIMIQUES MOINS TOXIQUES

«La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.»

5. RÉDUIRE L'UTILISATION DE SOLVANTS ORGANIQUES ET D'AUXILIAIRES DE SYNTHÈSE

«La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse.»

6. RÉDUIRE LA DÉPENSE ÉNERGÉTIQUE ET FAVORISER L'EMPLOI D'ÉNERGIES RENOUVELABLES

«La diminution des besoins énergétiques des procédés chimiques en choisissant, dès que possible, des méthodes de synthèse qui peuvent être réalisées à température ambiante et à pression atmosphérique. La limitation des dépenses énergétiques avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.»

7. METTRE À PROFIT LES MATIÈRES PREMIÈRES RENOUVELABLES

«L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles. Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5 % des ventes globales de produits chimiques.»

8. RÉDUIRE LE NOMBRE DE DÉRIVÉS QUI PEUVENT ENGENDRER DES DÉCHETS

«La réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.»

9. PRIVILÉGIER DES PROCÉDÉS CATALYTIQUES AUX PROCÉDÉS STœCHIOMÉTRIQUES

«L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en termes de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologiques).»

10. CONCEVOIR DES PRODUITS NON PERSISTANTS DANS L'ENVIRONNEMENT

«La conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.»

11. METTRE AU POINT DES MÉTHODES D'ANALYSES EN TEMPS RÉEL DE LUTTE CONTRE LA POLLUTION

«La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques. Le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et, si possible, à quantifier la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification).»

12. MINIMISER LE RISQUE D'ACCIDENTS EN PRATIQUANT UNE CHIMIE À SÉCURITÉ MAXIMALE

«Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.»



Les 12 propositions fondatrices sont commentées dans l'article suivant: MALACRIA (M.), GODDARD (J.-P.), OLLIVIER (C.), *Chimie et développement durable – Vers une chimie organique écoresponsable*, Techniques de l'Ingénieur, K1200 (mai 2009). Voir: www.techniques-ingenieur.fr