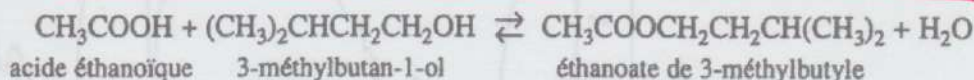


Synthèses organiques

II.1 Synthèse de l'ester de poire au four à micro-ondes¹



Temps de manipulation : 15 min

Matériel :

- four à micro-ondes (500 W)
- 1 erlenmeyer 10 mL
- 2 pipettes graduées 5 mL
- 1 pipette Pasteur + poire
- 1 appareil de spectrophotométrie IR
- 1 thermomètre gradué (jusqu'à 200 °C)

Produits :

- 3-méthylbutan-1-ol = alcool isomérique
- acide éthanóïque glacial Δ
- H_2SO_4 98 % Δ

→ catalyseur

II.1.1 Objectif

Synthétiser rapidement (en moins de 5 min) un ester à longue chaîne possédant une odeur caractéristique.

La synthèse, basée sur un déplacement d'équilibre (élimination d' H_2O), est quasi totale et permet de réaliser un spectre infrarouge sur le produit brut.

II.1.2 Manipulation

Prélever 1,5 mL d'acide éthanóïque glacial Δ (L+G+H) et 3,0 mL d'alcool (réaction mole à mole), les mettre dans l'erlenmeyer. Ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique concentré Δ (L+G) et placer dans le four à micro-ondes pendant 3 à 4 min (puissance 500 W). Ouvrir le four et vérifier à l'odeur caractéristique de l'ester formé que la réaction est bien terminée (sinon, une odeur désagréable d'acide éthanóïque persiste). Noter la température du mélange réactionnel et laisser refroidir.

¹ Chimie des odeurs et des couleurs, Capon (IUFM de Nantes).

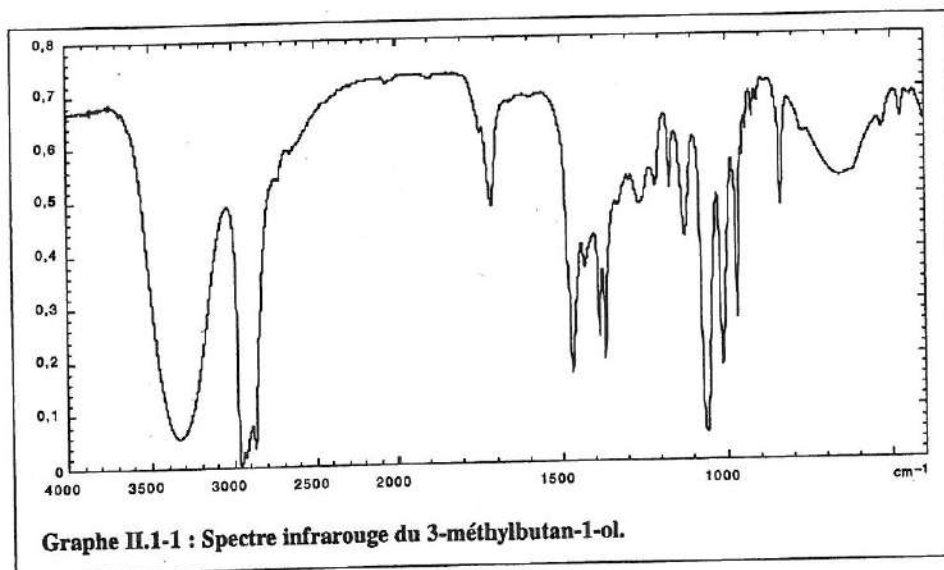
Leçons de notre manipulation :

- pas si évident de savoir si l'ester est formé. Même après 1 min au micro-onde la solution avait changé de couleur. Et après 5 min, on sentait légèrement l'odeur.

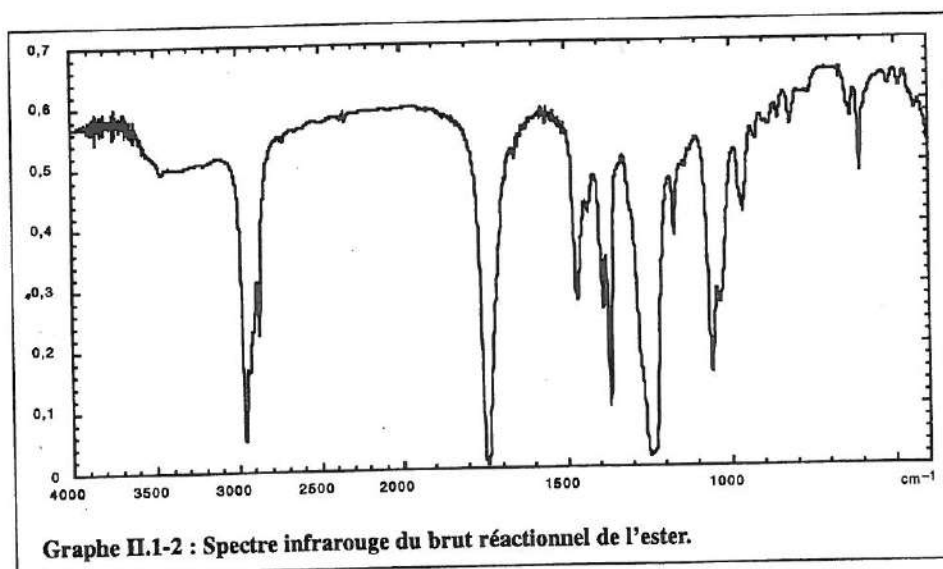
- on a fait le spectre IR et on a plus d'alcool et on a bien formé l'ester !

Pour caractériser le produit, réaliser un spectre infrarouge du produit brut et le comparer au spectre infrarouge de l'alcool de départ (graphes II.1-1 & II.1-2).

Remarque : Si on ajoute trop de catalyseur (H_2SO_4) ou si on chauffe trop longtemps (plus de 5 min), le mélange réactionnel noircit : la combustion de l'ester commence.



Graphe II.1-1 : Spectre infrarouge du 3-méthylbutan-1-ol.



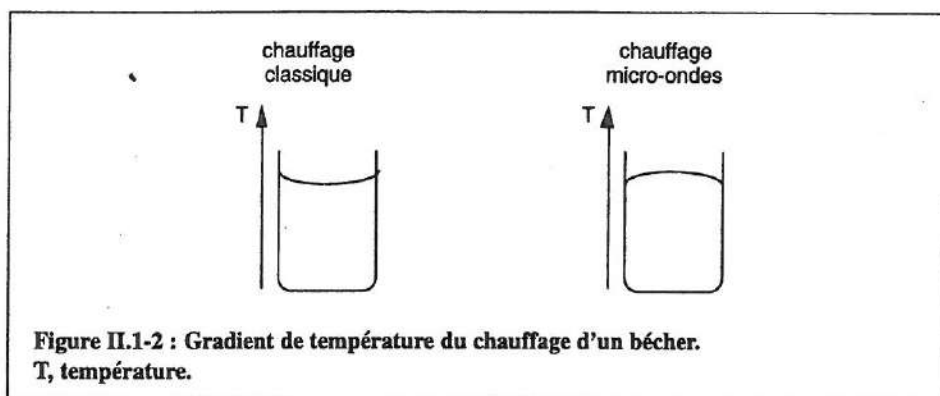
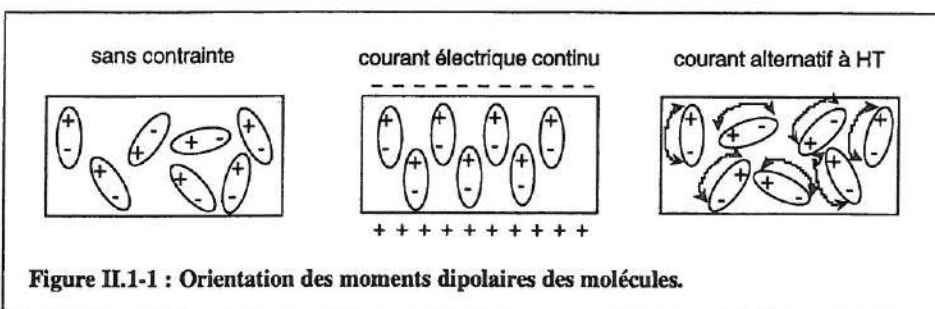
Graphe II.1-2 : Spectre infrarouge du brut réactionnel de l'ester.

II.1.3 Discussion

II.1.3.1 PRINCIPE DU CHAUFFAGE PAR MICRO-ONDES

Les micro-ondes ont une longueur d'onde de 12,2 cm (2 450 MHz), fixée par la législation pour éviter les interférences avec les ondes radio et notamment les radars. Très connues dans le domaine agro-alimentaire (four domestique), les micro-ondes ont ensuite été appliquées en industrie (séchage du béton, polymérisation) et en médecine (hyperthermie cancéreuse). Ce mode de chauffage n'a été que très récemment employé dans le domaine de la synthèse organique (1986)².

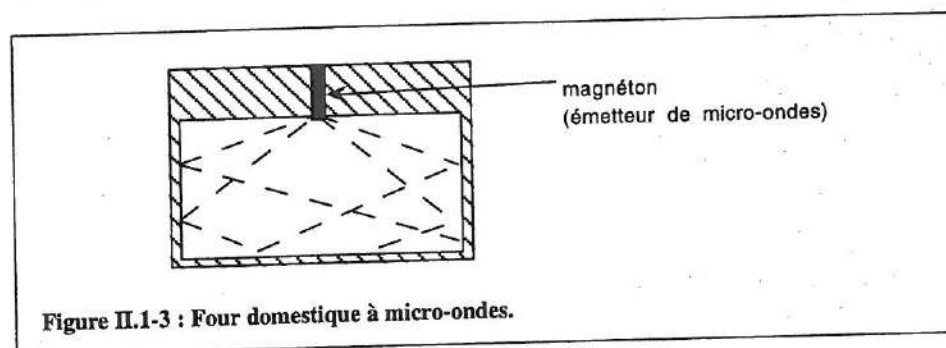
Le principe du chauffage est simple : les micro-ondes sont produites sous un champ électromagnétique alternatif, selon lequel s'orientent les dipôles de molécules polaires (par exemple, le toluène, peu polaire, réagit mal à ces traitements). Les frictions intermoléculaires qui en résultent sont à l'origine du chauffage du cœur (effet Joule) (fig. II.1-1). Les gradients de température à partir des parois du récipient sont différents de ceux que suscite le chauffage classique (fig. II.1-2). Ce mode d'activation permet souvent d'avoir des temps



² R. Gedyer, F. Smith, K. Ali, J. Roussel, *Tetrahedron Lett.* 27, 4171 (1986).

de réaction très réduits et d'éviter la formation de sous-produits dus à un long chauffage ou à des surchauffes locales. De plus, il pourrait avoir un effet sur l'orientation relative des molécules entre elles (effets dits *spécifiques* des micro-ondes). On utilise pour cette expérience un four à micro-ondes appelé plus couramment "four domestique".

Les ondes électromagnétiques émises par le magnétron sont réfléchies sur les parois du four (fig. II.1-3). Ceci donne naissance à de nombreux faisceaux secondaires qui engendrent une répartition du champ en zones de champs forts et de champs faibles. La puissance absorbée par le matériau est mal connue et de toute façon beaucoup plus faible que celle émise par le magnétron (500 W).



II.1.3.2 APPLICATION À LA SYNTHÈSE D'ESTERS À LONGUES CHAÎNES³

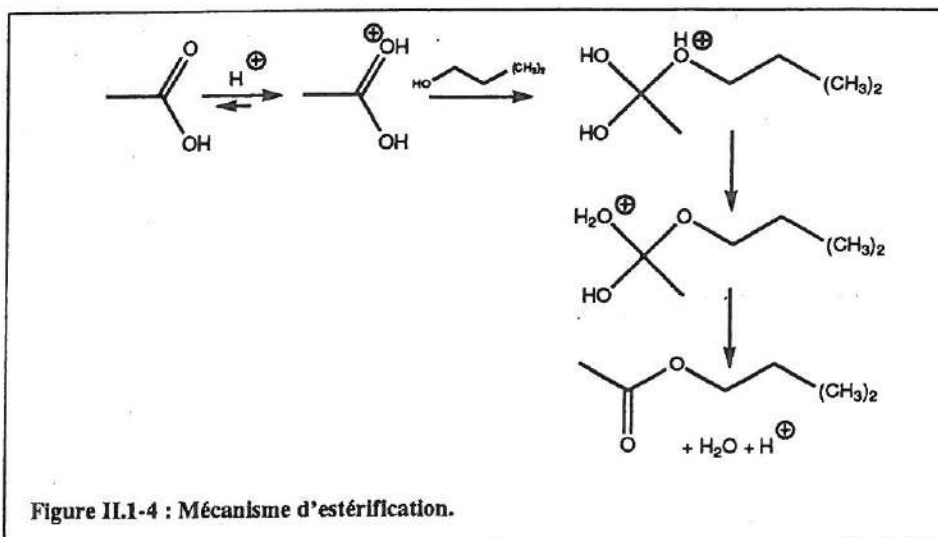
La réaction d'estérification met en jeu des molécules polaires. Le chauffage peut donc avoir lieu dans un four à micro-ondes. Dans un tel four, on ne peut synthétiser que des esters à longues chaînes carbonées, afin que les températures d'ébullition (sous $P = 1$ bar) de l'acide carboxylique, de l'alcool et de l'ester soient supérieures à celle de l'eau. Ainsi, au cours du chauffage, seule l'eau s'évapore, déplaçant l'équilibre d'estérification jusqu'à obtenir un rendement proche de 100 %.

En fait, pour s'assurer que les autres réactifs ou produits ne s'évaporent pas, il faudrait pouvoir maintenir la température à une valeur inférieure ou égale à 100 °C, ce qui n'est pas possible avec les fours domestiques. On suppose seulement que le temps de réaction est trop court (inférieur à 5 min) pour atteindre une température trop élevée et provoquer la perte de quantités non négligeables de produits ou de réactifs.

II.1.3.3 MÉCANISME DE L'ESTÉRIFICATION

Le mécanisme de la réaction est représenté figure II.1-4.

³ G. Bram, A. Loupy & M. Pedoussaut, *Tetrahedron Lett.* 27, 4171 (1986).



II.1.4 Données relatives à l'expérience⁴

Produit	T éb (°C)	M (g.mol ⁻¹)	μ (D)	d (20 °C)
Acide éthanóïque	117,0	60,0	1,4	1,049
Eau	100,0	18,0	1,86	1,00
Éthanoate de 3-méthylbutyle	142,0	130,2	—	0,876
3-méthylbutan-1-ol	130,0	89,1	—	0,815

⁴ Handbook (54^e éd.), 1973.

Étude de pH

CR de Joseph

} on veut mettre l'acide en excès $\rightarrow 2,5 \text{ ml}$
solut $\rightarrow 3 \text{ ml}$

On lave 3 fois avec 10 ml (à chaque fois) avec de l'hydrogencarbonate
de sodium.