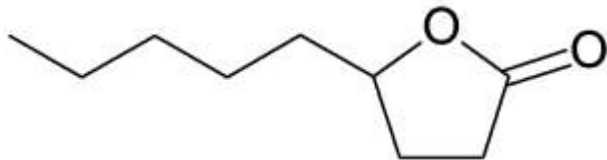


Synthèse de la flaveur * de noix de coco

Les esters sont des molécules organiques caractérisées par une forte odeur souvent agréable.

Nous nous proposons aujourd'hui de travailler sur une des molécules responsables de l'odeur (et du goût *) de la noix de coco: la 4-pentyl-butylolactone.



On reconnaît dans la représentation ci-dessus une fonction ester refermée sur elle-même, cyclique : la fonction lactone.

Nous réaliserons la synthèse de la 4-pentyl-butylolactone et nous analyserons le produit synthétisé.

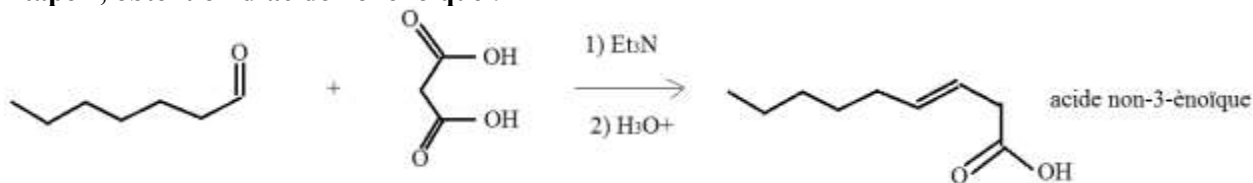
Les analyses se feront par spectroscopie IR et mesure d'indice de réfraction.
(valeur attendue : $n = 1,446-1,450$)

La partie synthèse met en jeu des réactions tout à fait inhabituelles (peut-être même surprenantes) pour des élèves de votre niveau. Nous tacherons d'apporter un maximum d'explications cohérentes pour justifier les transformations chimiques réalisées.

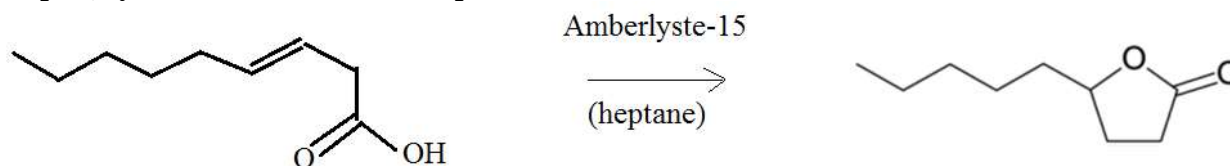
Présentation des réactions et des pistes vers les mécanismes correspondants

*Prise de notes indispensable autour de la présentation
des principes à respecter à propos des mécanismes de réaction
(électronégativité, polarité, sites donneurs et accepteurs, flèches courbes, ...)*

Etape 1, obtention d'acide nonénoïque :



Etape 2, cyclisation en milieu acide optimisé :



Mode opératoire de la synthèse de la 4-pentyl-butylolactone

Etape 1

- Dans un ballon de 100 cm³ sécurisé et préalablement équipé d'un barreau aimanté, placer 2,1 g (0,02 mol) d'acide propanedioïque (acide malonique), ajouter 1,4 cm³ (0,02 mol) d'heptanal et 4 cm³ (0,03 mol) de triéthylamine (attention aux odeurs).

- Surmonter le ballon d'un réfrigérant et chauffer à reflux pendant une demi-heure.

A propos du mécanisme de la réaction, travail à réaliser pendant le temps de reflux

- Laisser le mélange réactionnel revenir à température ambiante. Ajouter 40 cm³ d'éther diéthylique et transférer le mélange dans une ampoule à décanter de 100 cm³.

- Ajouter 20 cm³ d'acide chlorhydrique à 4 mol.L⁻¹ afin de procéder à deux transferts de matière (la triéthylamine vers cette phase aqueuse acide, l'acide non-3-énoïque vers la phase étherée) : agiter et dégazer plusieurs fois (suivre les instructions), laisser décanter, éliminer la phase aqueuse inférieure. Laisser la phase étherée dans l'ampoule à décanter.

- Ajouter 20 cm³ de soude à 1,25 mol.L⁻¹ afin de **déprotoner** l'acide non-3-énoïque et de l'extraire vers la phase aqueuse basique présente dans l'ampoule : agiter et dégazer plusieurs fois, laisser décanter, récupérer la phase aqueuse dans un bécher, éliminer la phase étherée (on élimine alors un éventuel reste d'heptanal).

- Dans le bécher contenant la phase aqueuse basique (et donc l'ion non-3-énoate) ajouter 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 4 mol.L⁻¹. On régénère donc l'acide non-3-énoïque à priori insoluble dans l'eau : il se forme une émulsion.

Introduire le contenu du bécher dans l'ampoule à décanter (qui aura été préalablement rincée), rincer le bécher avec 20 cm³ d'éther que l'on verse dans l'ampoule à décanter.

- Agiter et dégazer plusieurs fois, laisser décanter, éliminer la phase aqueuse, récupérer dans un erlenmeyer la phase étherée qui contient de l'éther, de l'acide non-3-énoïque et des traces d'eau.

- Elimination des traces d'eau (séchage) : ajouter dans l'erlenmeyer une quantité suffisante de cristaux anhydres de MgSO₄ (ils vont s'hydrater tout en restant à l'état solide, l'eau présente est donc éliminée du liquide). Filtrer le liquide dans un ballon propre et préalablement taré de 100 cm³. Ce liquide ne contient plus que l'éther et l'acide non-3-énoïque.

- Elimination de l'éther : à l'évaporateur rotatif (suivre les instructions).

- Si vous obtenez une quantité raisonnable de produit, vous pouvez en prélever une petite partie pour l'analyser (spectre IR), sinon on garde tout pour l'étape suivante.

Etape 2

- Peser le ballon contenant l'acide non-3-énoïque afin de déterminer la masse de produit obtenue.

- Ajouter une masse égale d'Amberlyst 15 (catalyseur de la réaction, résine échangeuse d'ions qui fournit des H⁺) puis 15 mL d'heptane.

- Installer le ballon dans un montage à reflux avec agitation et chauffer à reflux au moins une demi-heure.

- Laisser refroidir le mélange réactionnel, filtrer pour éliminer l'Amberlyst 15 :

- On récupère le filtrat dans un ballon de 100 mL préalablement taré.

- ne pas jeter les billes.

- Evaporer le solvant (l'heptane) à l'évaporateur rotatif.

- Sentir, peser et analyser le produit. Conclure.

Questions, compte-rendu

Donnée importante permettant d'interpréter rigoureusement de nombreux aspects du protocole : lorsque l'extrémité d'une structure organique est ionisée, cela rend l'espèce soluble dans l'eau, même si elle possède une longue chaîne carbonée ou tout autre ensemble d'atomes peu compatible avec des interactions favorables avec H_2O .

La triéthylamine est la base du couple Et_3NH^+/Et_3N ($pK_{A1} = 10,8$)

Coupe acide non-3-énoïque/ion non-3-énoate : $pK_{A2} = 5$ (environ)

A propos du mode opératoire, étape 1

- Expliquer pourquoi, lors du traitement à l'acide chlorhydrique puis à l'éther, l'acide non-3-énoïque reste dans la phase étherée alors que la triéthylamine passe dans la phase aqueuse.
- Expliquer comment (écrire des équations de réaction), en traitant ensuite la phase étherée avec une phase aqueuse basique, on sépare l'acide non-3-énoïque du reste éventuel d'heptanal.
- Justifier la suite du protocole de l'étape 1 (retour en milieu acide/traitement à l'éther/ séchage/évaporation de l'éther)

A propos du mode opératoire, étape 2

- Pourquoi apporter les H^+ catalyseurs sous forme de billes de résines (amberlyste-15) beaucoup plus coûteuses qu'une solution aqueuse d'acide fort (chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, etc.) ?

Mécanismes

- Suite à la présentation de ce qu'est un mécanisme de réaction et de la façon dont on peut le présenter, proposer des pistes permettant d'expliquer les transformations mises en œuvre au cours de cette synthèse.

Résultats

- Commenter le(s) spectre(s) IR réalisés ainsi que la valeur de l'indice de réfraction mesuré (conclure quant à la nature et à la pureté des produits obtenus)
- Calculer le rendement de la synthèse.

Annexe : progression présentation mécanismes

- *Electronégativité, exemples les plus connus.*
- *Polarité des liaisons, zones pauvres ou riches en électrons, sites donneurs/accepteurs.*
- *Premier exemple de flèche courbe : réaction acide base, protonation/déprotonation.*
- *Deuxième exemple : élimination (exemple cyclohexanol \rightarrow cyclohexène, précédemment réalisé en TP).*
- *Présentation des réactifs, recherche des sites donneurs/accepteurs, premières pistes ou idées de mécanisme.*

L'amberlyst-15 est présentée sous forme de billes insolubles. Les ions H^+ qu'elle peut fournir sont initialement accrochés à la surface des billes et peuvent facilement se décrocher (et s'échanger avec d'autres ions ou structures selon les besoins). En fin de manipulation, les billes sont récupérées et passées dans un bain d'acide chlorhydrique afin d'y régénérer leur stock d'ions H^+ .