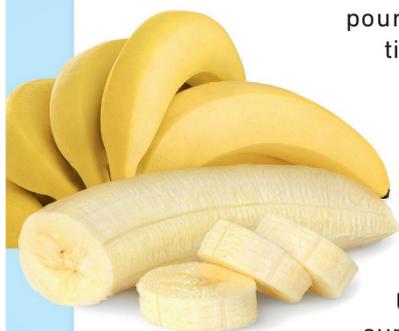
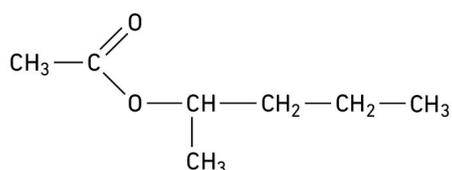


5 Un ester bien bâti



Les esters sont très largement utilisés pour leurs odeurs caractéristiques : beaucoup d'entre eux sont à l'origine des odeurs des fruits. Ils sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire et en parfumerie. Leur synthèse à partir de composés fondamentaux est un enjeu économique important.

Un chimiste cherche à synthétiser l'éthanoate de 1-méthylbutyle, ester à odeur douce de banane, de formule brute $C_7H_{14}O_2$ et de formule semi-développée :



Pour cette synthèse, il ne dispose que de deux alcènes, l'éthène de formule semi-développée $H_2C=CH_2$ et le propène, de formule semi-développée $H_2C=CH-CH_3$, et de composés inorganiques. Il doit construire un protocole de synthèse en exploitant une banque de réactions de chimie organique, et un ensemble de données.

A. Banque de réactions

R_H et R'_H désignent des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles ; R et R' désignent des groupes alkyles.

Doc. A1 Oxydation ménagée des alcools

Selon les conditions opératoires, les alcools peuvent s'oxyder en aldéhydes, en cétones ou en acides carboxyliques.

Alcool	Produit obtenu par oxydation	
	de Jones	de Corey
Primaire R_H-CH_2OH	Acide carboxylique R_H-COOH	Aldéhyde R_H-CHO
Secondaire $R-CHOH-R'$	Cétone $R-CO-R'$	Cétone $R-CO-R'$

Doc. A2 Hydratation d'un alcène

Selon les conditions, l'alcène $R_H-CH=CH_2$ peut subir deux types d'hydratations :

Type	Hydratation	
	Markovnikov	Karash
Produit majoritaire	Alcool secondaire $R_H-CHOH-CH_2$	Alcool primaire $R_H-CH_2-CH_2OH$

Adapté du sujet de Bac Amérique du Nord, 2017.

Doc. A3 Hydroxyhalogénéation d'un alcène

Selon les conditions, l'alcène $R_H-CH=CH_2$ peut subir deux types d'hydroxyhalogénations (X désigne un atome de la famille des halogènes) :

Type	Hydroxyhalogénéation	
	Markovnikov	Karash
Produit majoritaire	$R_H-CHX-CH_2$	$R_H-CH_2-CH_2X$

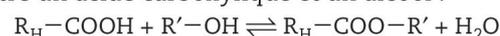
Doc. A4 Synthèse organomagnésienne

En présence de magnésium Mg , le dérivé bromé d'alcane $R-Br$ réagit avec l'aldéhyde R'_HCHO :

- $R-Br + Mg \rightarrow R-Mg-Br$
- $R-Mg-Br + R'_HCHO + H^+ \rightarrow R-CHOH-R'_H + MgBr^+$

Doc. A5 Estérification

La synthèse d'un ester est possible par réaction entre un acide carboxylique et un alcool :



B. Données

Doc. B1 Électronégativités

Atome	H	C	O	Mg	Br
Électronégativité χ	2,2	2,6	3,4	1,3	3,0

Doc. B2 Masses molaires atomiques

Atome	H	C	O	Mg	Br
M (en $g \cdot mol^{-1}$)	1,0	12,0	16,0	24,3	79,9

Doc. B3 Caractéristiques physiques

	Température d'ébullition θ_{eb} (en $^{\circ}C$)	Masse volumique ρ (en $g \cdot mL^{-1}$)	Solubilité dans l'eau
Acide éthanoïque	118	1,05	Très soluble
Pentan-2-ol	138	0,81	Peu soluble
Éthanoate de 1-méthylbutyle	142	0,87	Très peu soluble
Acide sulfurique			Très soluble

Doc. B4 Extrait des douze principes de la chimie verte

- Économie d'atomes (diminution des quantités de réactifs non incorporés dans le produit).
- Solvants et auxiliaires moins dangereux.
- Amélioration du rendement énergétique.
- Utilisation de catalyseurs (non polluants).

Partie 1. Élaboration des étapes de la synthèse organique de l'éthanoate de 1-méthylbutyle

1. Questions générales sur les réactions de la banque

1.1. L'éthanol subit une oxydation de Corey (doc. A1). Écrire la demi-équation correspondante et nommer le produit obtenu.

1.2. Le propène subit une hydratation Markovnikov (doc. A2). De quel type de réaction (acide-base, substitution, addition, élimination) s'agit-il ? Nommer le produit majoritaire obtenu.

1.3. Le propène subit une hydroxyhalogénéation Karash (doc. A3) par action du bromure d'hydrogène HBr.

De quel type de réaction (acide-base, substitution, addition, élimination) s'agit-il ? Nommer le produit majoritaire obtenu.

1.4. À quel type de réaction (acide-base, substitution, addition, élimination) l'étape (2) de la synthèse organomagnésienne (doc. A4) appartient-elle ?

1.5. Dans la molécule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Mg-Br}$, justifier que la liaison C-Mg est polarisée et en déduire le signe de la charge partielle portée par l'atome de carbone.

2. Synthèses du pentan-2-ol et de l'acide éthanoïque

2.1. Représenter la formule développée du pentan-2-ol.

2.2. Comment synthétiser l'acide éthanoïque à partir de l'éthène ?

2.3. Comment synthétiser l'éthanal à partir de l'éthène ?

2.4. Comment synthétiser le 1-bromo-propane à partir du propène ?

2.5. Justifier que le pentan-2-ol peut être synthétisé à partir du 1-bromo-propane et de l'éthanal.

3. Synthèse de l'ester

3.1. Dessiner la formule topologique de l'ester éthanoate de 1-méthylbutyle.

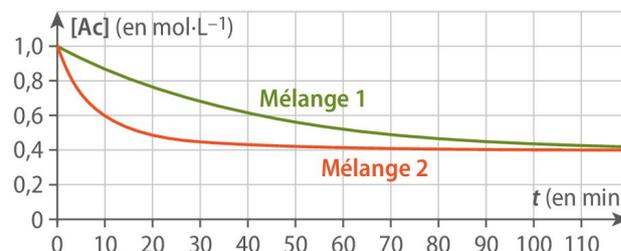
3.2. En dessinant clairement les molécules, justifier que la réaction d'estérification (doc. A5) entre l'acide éthanoïque et le pentan-2-ol donne l'éthanoate de 1-méthylbutyle.

Partie 2. Étude détaillée de l'estérification

1. Étude de la cinétique de la réaction

On réalise deux mélanges réactionnels comportant tous les deux des quantités de matière égales d'acide et d'alcool. Dans le second mélange, on introduit de l'acide sulfurique concentré ; la variation de volume est négligeable par rapport au premier. On maintient le mélange réactif à 20 °C dans les deux cas. On mesure l'évolution de la « concentration » [Ac], définie comme le quotient de la quantité de matière d'acide carboxylique par le volume total du mélange, au cours du temps.

Voici les courbes obtenues :



1.1. Justifier que l'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur de la réaction d'estérification.

1.2. Calculer la valeur de la vitesse volumique $v_{D(\text{Ac})}(0)$ de disparition de l'acide carboxylique à l'instant initial $t = 0$ s pour la réaction qui se produit dans le mélange 1.

1.3. Définir et calculer le temps de demi-réaction pour la réaction qui se produit dans le mélange 2.

1.4. Lorsque l'on fait réagir le mélange 2 en maintenant le mélange réactif à 45 °C, le temps de demi-réaction vaut $t'_{1/2} = 68$ s. Quel facteur cinétique est ainsi mis en évidence ? Proposer une explication qualitative de ce fait expérimental.

2. Optimisation du protocole

Protocole

- Introduire dans un ballon un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool de 2,0 mol chacun, de l'acide sulfurique concentré, quelques grains de pierre ponce.
- Chauffer à reflux pendant une heure en maintenant une ébullition douce.
- Placer le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et éliminer la phase aqueuse.
- Procéder enfin à une purification de l'ester par chromatographie sur colonne.
- On obtient un volume d'ester $V_{\text{Es}} = 178$ mL.

2.1. Dessiner l'ampoule à décanter et indiquer où se trouve la phase aqueuse.

2.2. Pourquoi faut-il réaliser une purification après la séparation ?

2.3. Calculer la masse molaire moléculaire M_{Es} de l'ester.

2.4. En déduire le rendement η de l'estérification.

2.5. Un dispositif permet d'éliminer l'eau au fur et à mesure de la réaction d'estérification. Pourquoi peut-on ainsi augmenter le rendement de l'estérification ?

2.6. On renonce pour des raisons techniques au procédé de la question précédente. On envisage plutôt de réaliser l'estérification en remplaçant le dispositif de chauffage à reflux, dont la consommation énergétique vaut environ 270 kJ, par l'irradiation dans un four à micro-ondes à une puissance $P = 800$ W pendant une durée $\Delta t = 30$ s. Le rendement atteint ainsi $\eta' = 80$ %.

Ce procédé est-il plus vertueux dans le cadre de la chimie verte ? Justifier.