

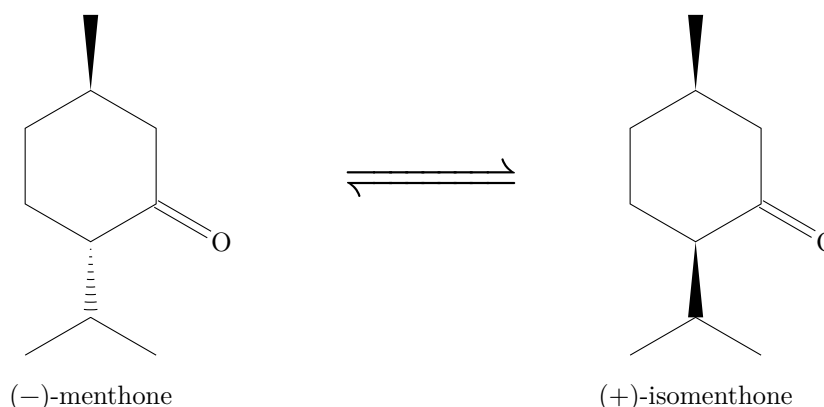
Résines

Référence : *The Isomerization of (-)-Menthone to (+)-Isomenthone Catalyzed by an Ion-Exchange Resin*, A. L. Ginzburg, N. A. Baca, P. D. Hampton, *J. Chem. Educ.*, 2014, 91, 1748–1750.

La menthone est un composé odorant naturel présent dans les huiles essentielles de certaines variétés de menthe. Elle peut par ailleurs être préparée par oxydation du menthol. Selon les conditions de cette oxydation, un isomère de la menthone, l'isomenthone, peut être formé en quantité non négligeable. Cet isomère a une odeur différente qui peut altérer l'odeur intense de menthe de la menthone.

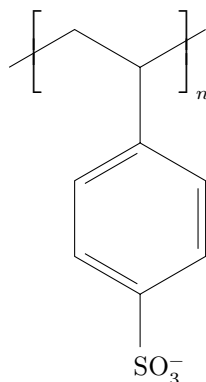
Étude de l'isomérisation de la menthone en isomenthone

La réaction d'isomérisation de la menthone est décrite ci-dessous.



Deux modes opératoires sont décrits pour réaliser cette transformation :

- Catalyse par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide éthanoïque.
- Utilisation d'une résine Amberlyst 15 Dry. Il s'agit d'un polymère de structure schématique suivante :



La résine est utilisée ici associée au cation H^+ . Le fabricant fournit les données techniques suivantes pour cette résine

- forme ionique commerciale : hydrogène ;
- concentration de sites acides : $> 4,7$ équivalents/kg ;

- particules fines ($< 0,300 \text{ mm}$) : 0,5% max ;
- surface spécifique : $53 \text{ m}^2/\text{g}$;
- diamètre moyen des pores : 300 \AA ;
- porosité totale : $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$.

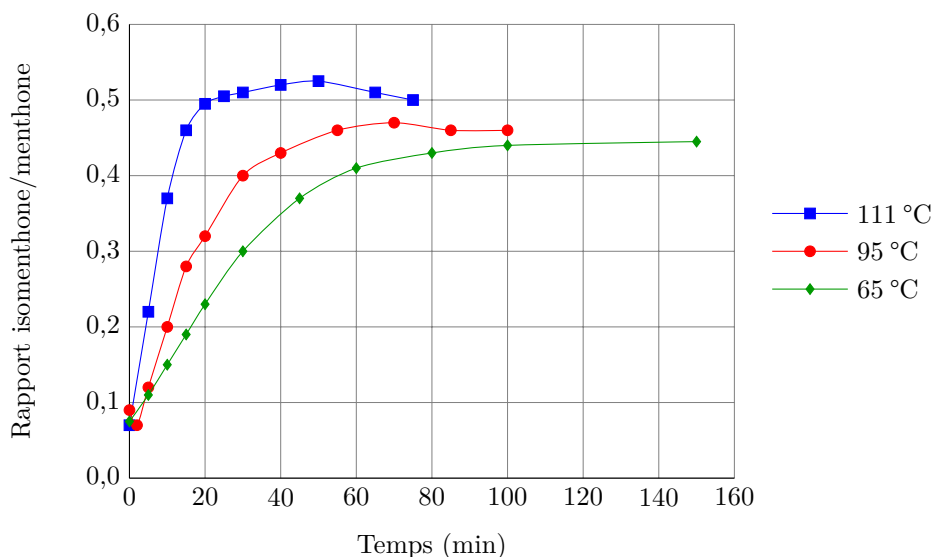
Le mode opératoire utilisant la résine (b) est décrit plus en détail ci-dessous :

10 à 40 mg de résine Amberlyst 15Dry sont introduits dans un tube muni d'un barreau aimanté. 1 mL de (-)-menthone (densité : 0,89) est ajouté et le tube est placé dans un bain thermostaté réglé à une température fixe comprise entre $65 \text{ }^\circ\text{C}$ et $111 \text{ }^\circ\text{C}$. Un petit prélèvement de solution est effectué à intervalles de temps réguliers et dilué avec de l'acétone pour être analysé par chromatographie en phase gaz. Après 90 minutes à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (ou plus ou moins selon la température de l'expérience), le produit de la réaction est analysé par polarimétrie : le mélange réactionnel est filtré et introduit dans une fiole jaugée de 10 mL tarée. Le volume est complété à 10 mL avec de l'éthanol absolu et le pouvoir rotatoire est mesuré à la raie D du sodium.

Résultats

Lorsque la réaction est terminée (à $100 \text{ }^\circ\text{C}$), pour une masse de mélange réactionnel de 0,662 g dissoute dans l'éthanol, le pouvoir rotatoire mesuré dans une cuve de 1 dm est : $+0,891^\circ$.

Trois expériences réalisées avec la même quantité de résine à $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $95 \text{ }^\circ\text{C}$ et $111 \text{ }^\circ\text{C}$ conduisent aux résultats suivants :



Données

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

	$[\alpha]_D^{25} \text{ (}^\circ\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3\text{)}$
(-)-menthone	-29,6
(+)-isomenthone	+91,7

Questions

1. Proposer un mécanisme pour l'isomérisation de la menthone en catalyse acide ou basique (au choix).
2. Dans le cas du mode opératoire (a) utilisant l'acide chlorhydrique et l'acide éthanoïque, proposer un mode opératoire permettant de séparer les produits du catalyseur en fin de réaction.
3. Quels sont les intérêts du mode opératoire (b) utilisant la résine par rapport au mode opératoire (a) ?
4. Analyser les données techniques fournies par le fabricant de la résine en proposant l'intérêt que leurs connaissances peut apporter à l'utilisateur.

5. Déterminer la constante d'équilibre de l'isomérisation à 100 °C en expliquant le raisonnement suivi.
6. Confronter la valeur de la constante d'équilibre et les structures de la menthone et de l'isomenthone.
7. Proposer une interprétation pour rendre compte de l'influence de la température sur la transformation étudiée.
8. En utilisant les résultats expérimentaux décrits, déterminer l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de la réaction dans le sens direct (menthone \rightarrow isomenthone), cette réaction suivant une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à la menthone.

Utilisation d'une résine échangeuse d'ions pour un dosage

Montrer qu'une résine échangeuse d'ions, telle que celle utilisée dans l'expérience précédente, peut permettre de doser les ions sodium dans une solution. Décrire brièvement un mode opératoire possible pour ce dosage et discuter les conditions de sa validité.