

TS Chimie chapitre 9 : TP 9 Synthèse d'un ester et suivi de réaction par CCM : l'éthanoate de benzyle (ou acétate de benzyle)

Introduction

On se propose dans cette activité de découvrir la méthode pour synthétiser l'éthanoate de benzyle, ester majoritairement présent dans l'huile essentielle absolue de jasmin et d'analyser un suivi temporel de la réaction par CCM pour s'assurer de sa formation.

Cet ester, l'éthanoate de benzyle (ou acétate de benzyle), constitue la note de tête de l'odeur du jasmin et compose à 20% l'huile essentielle de jasmin. On le trouve à l'état naturel dans beaucoup de fleurs.

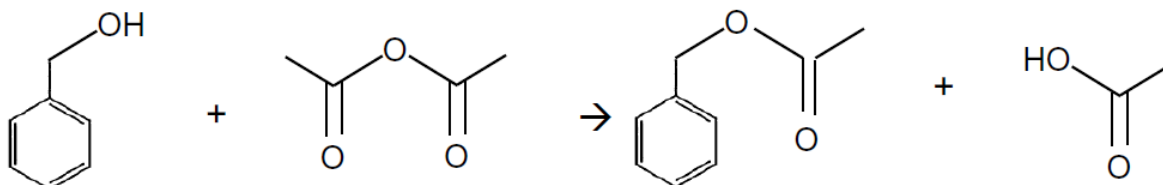
Il est utilisé en parfumerie et cosmétiques, en alimentation (arôme pour donner un goût de pomme ou de poire), dans l'industrie chimique (solvant pour matières plastiques et résines, acétate de cellulose, huiles, laques, encres).

L'équation de la réaction d'estérification qui sera réalisée est la suivante :

Document n°1 Équation de la réaction :

Cette réaction est totale.

alcool benzylique + anhydride éthanoïque → éthanoate de benzyle + acide éthanoïque



Document 2 : Données physico-chimiques

	Masse molaire en g.mol ⁻¹	Densité à 20°C	Solubilité dans les solutions aqueuses (eau)	Solubilité dans le cyclohexane	Température d'ébullition (°C)	Cryptogramme de sécurité
Anhydride éthanoïque	102	1,08	Se transforme en acide éthanoïque au contact de l'eau	Très soluble	139	
Acide éthanoïque CH₃COOH	60	1,05	soluble	soluble	118	
Ion éthanoate CH₃COO⁻	59		très soluble	Insoluble		
Alcool benzylique	108	1,04	très peu soluble	Très soluble	205	
Ethanoate de benzyle	150	1,06	Insoluble	Très soluble	212	
Eau salée saturée		1,2		Insoluble		
Cyclohexane	84	0,78	Insoluble		81	

Document 3 : Quantité de matière d'un liquide

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$m = \rho \cdot V$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow n = \frac{\rho \cdot V}{M}$$

avec

d la densité (sans unité)

ρ la masse volumique (g.cm^{-3})

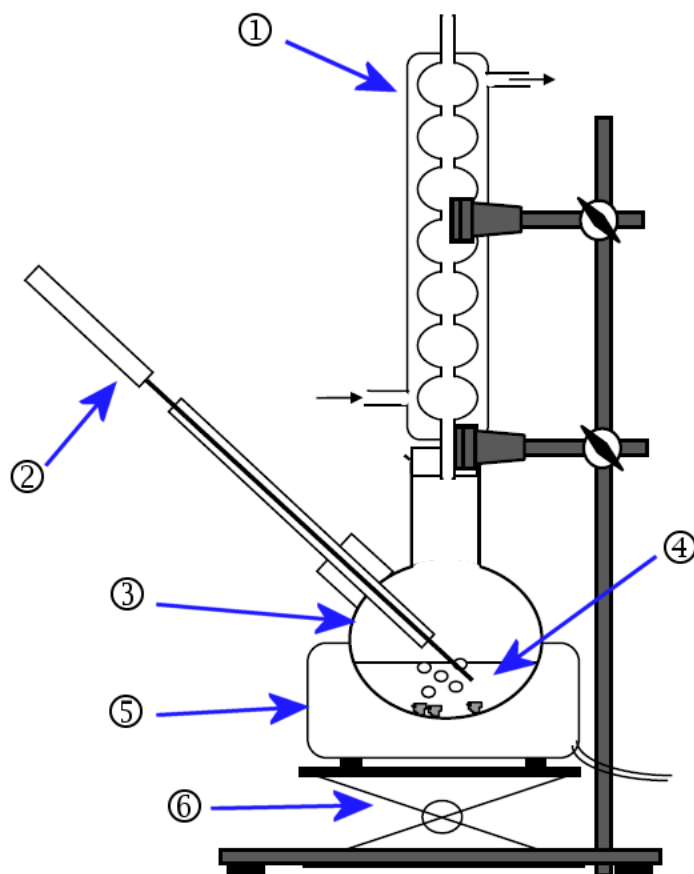
V le volume (en mL ou cm^3)

m la masse (g)

M la masse molaire (g.mol^{-1})

n la quantité de matière (mol)

Document 4 : montage



Jasmin

Protocole de synthèse

- Sous la hotte, préparer dans un bécher bien sec: 10 mL d'alcool benzylique + 10 mL de cyclohexane (le cyclohexane sert de solvant).
- Toujours sous la hotte, préparer dans une éprouvette propre et sèche, 28 mL d'anhydride éthanóique.
- Préparer un bain-marie à $\sim 90^\circ\text{C}$ en remplissant au 1/3 la bassine d'eau chaude posé sur une plaque chauffante. Vous contrôlerez la température autour de 90°C à l'aide du thermomètre en permanence !
- Adapter un réfrigérant à boule au ballon et mettre en route la circulation d'eau puis placer ce dernier dans le bain marie grâce à l'elevateur.
- Introduire un barreau aimanté et le contenu du bécher par le col libre du ballon bicol. Mettre en route l'agitation du mélange.
- Lorsque la température du bain marie est atteinte, toujours par le col libre du ballon bicol, verser le contenu de l'éprouvette, puis **déclencher** le chronomètre.
- Réaliser **immédiatement** un premier prélèvement du milieu réactionnel (temps $t = 0$) à l'aide d'une pipette pasteur propre et sèche et d'une propipette. [voir exploitation des prélèvements]
- Réaliser ensuite les autres prélèvements à l'aide d'une nouvelle pipette pasteur propre et sèche aux temps $t = 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 \text{ min}$; [voir exploitation des prélèvements]
- Après 50 min passer à la partie « purification de l'ester ».

Exploitation des prélèvements



Le prélèvement sera versé dans un verre de montre propre et sec posé sur un lit de glace dans un cristallisateur (pour arrêter la réaction). Puis avec un capillaire vous déposerez une goutte de cet échantillon sur la ligne de dépôt d'une plaque de chromatographie.

Vous préparerez 2 plaques :

plaque n°1 avec emplacements pour A (alcool benzylique) ; mélange réactionnel au temps $t = 0$; $t = 5$; $t = 10$; $t = 15$. Vous pourrez donc lancer l'élution de la plaque n°1 après 15 min de réaction.

plaque n°2 avec emplacements pour mélange réactionnel au temps $t = 20$; $t = 30$; $t = 40$; $t = 50$; E (éthanoate de benzyle) ;

Purification de l'ester

Laisser refroidir le ballon et le mélange réactionnel en coupant le chauffage et en descendant la plaque chauffante avec l'élévateur.

Dans le ballon ajouter environ 40 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Agiter doucement puis transvaser-le tout dans une ampoule à décanter tout en retenant l'aimant. Laisser décanter 2-3 minutes (décantation n°1). Évacuer la phase aqueuse.

A la phase organique restée dans l'ampoule, ajouter environ 15 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à 10 % (**maintenir l'ampoule débouchée pour éviter une surpression**).

Lorsque le dégagement gazeux qui se produit s'atténue, boucher l'ampoule, la retourner, agiter en **maintenant le bouchon**, puis **rapidement ouvrir le robinet** pour permettre au gaz de se dégager, recommencer cette dernière opération jusqu'à ce que le dégazage soit complet. Laisser reposer (décantation n°2).

Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer propre et sec y ajouter environ une spatule de chlorure de calcium ou sulfate de magnésium anhydre (pour absorber les traces d'eau résiduelles). Boucher l'erlenmeyer et agiter quelques instants pour sécher la phase organique.

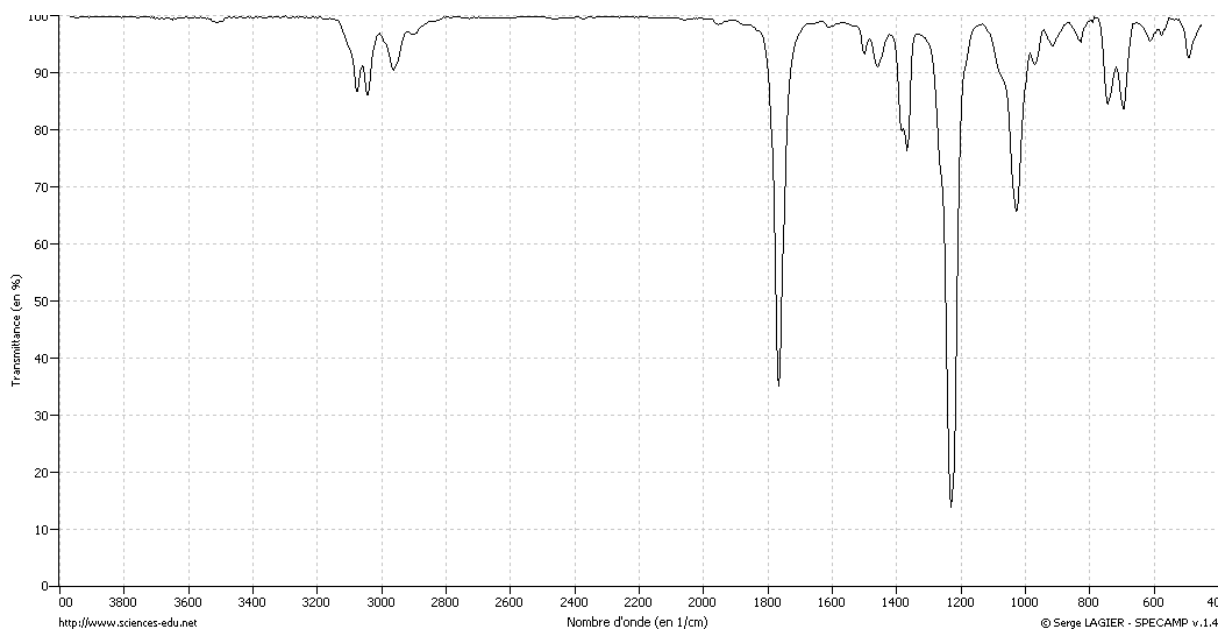
Travail à réaliser pendant la synthèse et à la maison

1. Retrouver les légendes du montage expérimental utilisé (n° de 1 à 6) en vous aidant du protocole.
2. Calculer la quantité initiale d'alcool benzylique et la quantité initiale d'anhydride éthanóique. Montrer que l'alcool benzylique est le réactif limitant.
3. Au bout de quelle durée de réaction la réaction peut être considérée comme terminée ?
4. Quel est le rôle de l'ampoule à décanter ?
5. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu dans l'ampoule à décanter lors de l'ajout de la solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à 10 % . On donne les couples acide/base mis en jeu :
 - $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ (ion hydrogénocarbonate)
 - $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$
 En déduire la composition des bulles observées.
6. Faire un schéma de l'ampoule à décanter à la fin de la décantation n°2 en indiquant les positions relatives des phases aqueuses et organiques ainsi que leur composition. Justifier.
7. Proposer une méthode permettant de purifier totalement la phase organique obtenue à la fin de la phase de purification (on souhaite obtenir uniquement de l'éthanoate de benzyle pur).
8. On suppose que l'on a réalisé la méthode de purification proposée à la question 6. Pour vérifier la pureté du produit ainsi obtenu on décide alors d'en réaliser un spectre IR en phase condensée. On obtient le spectre n°1. Le produit obtenu (éthanoate de benzyle) est-il pur ? Justifier.
9. On réalise un spectre RMN du produit obtenu (spectre n°2), le spectre confirme-t-il qu'on a produit de l'éthanoate de benzyle ? justifier en analysant le spectre.
10. Calculer le rapport frontal de l'Ester
11. Calculer le coût en produits chimiques de votre TP (les solutions d'eau salée et d'hydrogénocarbonate ne sont pas comptabilisées).

Désignation	P.U. TTC
 CYCLOHEXANE _1L_ Réf.: 161250.1611	8,80 €
 ALCOOL BENZYLIQUE _1L_ Réf.: 151081.1L	18,30 €
 ANHYDRIDE ETHANOIQUE _1L_ Réf.: 161147.1211	15,40 €

12. Si le rendement de la synthèse est de 100 %, on produit alors $9,63 \cdot 10^{-2}$ mol d'éthanoate de benzyle.
Calculer le prix de production de 1L de cet ester avec votre synthèse.

Spectre n°1



Fonction	liaison	Nombre d'onde	intensité
Alcool	O-H alcool libre	De 3580 à 3670	Forte (fin)
	O-H alcool lié	De 3200 à 3400	Forte (large)
Acide carboxylique	O-H alcool lié	De 3200 à 3400	Forte (large)
	C=O acide	De 1680 à 1720	Forte
Aldéhyde	C ^{trigonal} -H aldéhyde	De 2750 à 2900	Moyenne
	C=O aldéhyde	De 1650 à 1730	Forte
Anhydrides	C=O	1760 et 1810	2 absorptions
Ester	C=O ester	De 1700 à 1750	Forte
	C-O ester	1000 et 1300	2 absorptions

RMN du proton

Proton	δ (en ppm)
H-C-C	0,5-1,5
H-C-C-O	1,4-2,0
H-C-C=C	1,6-2,3
H-C-Ar	2,3-3,0
H-C-CO-	2,2-2,7
H-C-CO-O-	2,0-2,3
H-C-O-C	3,3-3,7
H-C-OH	3,4-3,0
H-C-O-Ar	3,8-4,3
H-C-O-CO-	3,7-4,8
H-O-C-	1,0-6,0
H-C-N-	2,3-2,8
H-C-C=C-CO	2,0-2,4
H-C=C-CO	4,0-6,5
H-C-X avec X = {F, Cl, Br, I}	1,9-4,2
H-C-C-X	1,5-1,9
H-CO-	9,5-12
-CO-O-H	9,0-12
Ar-H	6,0-8,5

Ar = aromatique

Spectre n°2

