

# Correction TP 3 : Optimisation de la durée d'une synthèse de l'ester de jasmin



## Capacités expérimentales travaillées :

- Réaliser une trempe chimique pour arrêter une synthèse
- Mettre en œuvre une chromatographie sur couche mince pour le suivi d'une transformation. Justifier le choix de la méthode de révélation utilisée.
- Interpréter l'ordre d'éluion des différentes espèces en relation avec leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de la phase stationnaire et de l'éluant.

## Fiches méthode à consulter :

- Déroulement d'une synthèse
- Chromatographie sur couche mince

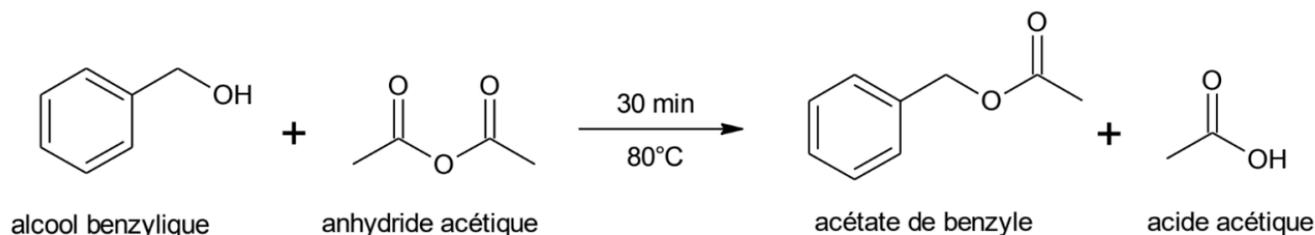
L'huile essentielle de jasmin utilisée en parfumerie est obtenue par une **extraction coûteuse et complexe à partir de fleurs de jasmin** : en effet, il faut environ une tonne de pétale de fleur pour obtenir un litre d'huile essentielle ! Le constituant principal de cette huile essentielle est l'**éthanoate de benzyle** (ou acétate de benzyle), qui peut être **synthétisé à moindre coût**, à partir de deux réactifs couramment utilisés au laboratoire : l'alcool benzylique et l'anhydride éthanoïque. Cette réaction est rapide et totale.

Dans le cadre d'une **démarche d'optimisation de synthèse**, vous devez mettre en œuvre le protocole permettant de synthétiser l'acétate de benzyle et optimiser la durée de la réaction.

**Objectif :** Optimiser la durée d'une synthèse.

## Document 1 : Présentation de la synthèse de l'acétate de benzyle

L'acétate de benzyle peut être obtenu de manière simple par réaction de l'alcool benzylique avec l'anhydride éthanoïque. Cette transformation peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



Dans ce cas particulier, un solvant n'est pas nécessaire pour réaliser cette synthèse.

Pour faire un essai à petite échelle, il est possible de faire la réaction en mélangeant dans un tube à essai 2,0 mL d'alcool benzylique (réactif en défaut) et 4,0 mL d'anhydride éthanoïque (réactif en excès). La température est maintenue à 80 °C en plongeant le tube à essai dans un bain-marie et le tube à essai sera muni d'un petit réfrigérant à air afin d'éviter le dégagement de vapeurs. La verrerie utilisée devra être parfaitement sèche.

Différents temps de réaction seront essayés : 20 min, 30 min, 40 min... puis la réaction sera arrêtée. Afin de voir s'il reste de l'alcool benzylique ou si la réaction est terminée, un suivi de la réaction par CCM sera réalisé, en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle. Les proportions de l'éluant restent à déterminer ! La plaque CCM sera révélée aux UV.

## **Document 2 : Matériel et produits à disposition**

### Liste de matériel :

- Tube à essai muni d'un réfrigérant à air
- Bain-marie
- Pipette graduée de 2,0 mL
- Grand bécher haut
- Chronomètre
- Lampe UV
- Sèche-cheveux
- Cuve à chromatographie
- Plaque à chromatographie sur couche mince (plaque CCM)
- Tubes capillaires
- Pince

### Produits chimiques :

Produits	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Densité	Température d'ébullition (°C)	Révélation aux UV	Sécurité
Alcool benzylique	108	1.05	205	Oui	
Anhydride éthanoïque	102	1.08	139	Non	
Éthanoate de benzyle	150	1.04	212	Oui	
Acide éthanoïque	60	1.08	118	Non	

## Préparation théorique (à faire avant de venir en TP) :

1. Écrire le mécanisme de formation de l'acétate de benzyle.

**cf cours action alcool + anhydride d'acide = ester**

**Les étapes élémentaires sont : Attaque nucléophile, Élimination, réaction acide/base**

2. Vérifier que l'alcool benzylique est bien le réactif limitant dans cette transformation chimique.

$$V_{\text{alcool-benzylique}} = 2 \text{ mL}$$

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{m}{V \rho_{\text{eau}}} = \frac{n \cdot M}{V \rho_{\text{eau}}}$$

$$\text{Donc } n = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M}$$

$$\text{Pour alcool benzylique : } n_{\text{alcool-benzylique}} = \frac{1.05 \cdot 10^3 \cdot 2.0 \cdot 10^{-3}}{108} = 1.9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Pour l'anhydride éthanoïque : } n_{\text{anhydride-éthanoïque}} = \frac{1.08 \cdot 10^3 \cdot 4.0 \cdot 10^{-3}}{102} = 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

**L'alcool benzylique est donc bien limitant car les coefficients stoechiométriques sont chacun de 1.**

3. Justifier la nécessité de travailler dans une verrerie parfaitement sèche.

**Une verrerie parfaitement sèche permet d'éviter l'hydrolyse de l'anhydride d'acide. (Rappel : l'hydrolyse de l'anhydride d'acide est spontanée).**

4. Proposer une solution simple pour bloquer brutalement la réaction à un instant précis.

**Refroidir brutalement le milieu réactionnel. (L'anhydride d'acide n'est pas aussi réactif que le chlorure d'acyle qui aurait pu être pu réagir à froid).**

5. Parmi les composés intervenant dans cette transformation, indiquer ceux qui pourront être révélés en UV. Justifier.

**Ce sont les composés qui présentent un cycle aromatique qui peuvent absorber dans l'UV. L'alcool benzylique et l'acétate de benzyle pourront réagir.**

6. Prévoir quel produit va migrer le plus haut sur la plaque CCM en justifiant.

**L'acétate de benzyle car il est moins polaire et va réaliser moins de liaisons hydrogènes avec la plaque CCM.**

7. Expliquer en quelques phrases comment le suivi par CCM va permettre de savoir si la réaction est terminée ou non.

**On sait que l'alcool benzylique est le réactif limitant (question 2). Si on ne le voit plus en CCM, c'est que la réaction est terminée.**

## Travail pratique

### Démarche de résolution :

- ① Déterminer l'éluant idéal pour le suivi CCM de la synthèse de l'acétate de benzyle
- ② Suivi CCM de la synthèse de l'acétate de benzyle pour différents temps de réaction



**Commencer par lancer la synthèse de l'acétate de benzyle !**

### ① Détermination de l'éluant idéal pour le suivi CCM de la synthèse de l'acétate de benzyle

- Sur une plaque CCM, tracer une ligne au crayon à papier à environ 1 cm du bas de la plaque.
- Faire deux dépôts sur cette ligne : l'alcool benzylique commercial et l'acétate de benzyle commercial.  
**Attention à déposer les produits très dilués et à faire de petits dépôts !**
- Vérifier sous lampe UV la présence des dépôts. Ils ne doivent pas être trop gros !
- Préparer un éluant en réalisant un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle dans des proportions volumiques choisies. Chaque binôme préparera un éluant de 10 mL de composition différente et déterminera les rapports frontaux des espèces commerciales pour déterminer l'éluant le plus adapté.

Eluant cyclohexane/AcOEt (en mL/mL)	10/0	8/2	6/4	4/6	2/8	0/10
Rf (alcool benzylique)						
Rf (éthanoate de benzyle)						

- Après avoir attendu que la cuve soit saturée en vapeurs d'éluant, insérer la plaque CCM et attendre l'élution jusqu'à ce que le front de l'éluant soit à environ 1 cm du haut de la plaque.
- Sortir la plaque en marquant **TOUT DE SUITE** la position du front de l'éluant à l'aide d'un crayon à papier.

- Calculer les rapports frontaux pour les deux composés étudiés.
- En mettant en commun le travail de chacun des groupes, conclure quant à l'éluant le plus adapté pour le suivi de cette réaction.

L'éthanoate d'éthyle est un solvant polaire pour lequel l'alcool benzylique peut réaliser des liaisons hydrogènes.

Le cyclohexane est un solvant apolaire pour lequel l'éthanoate de benzyle a des affinités et l'alcool benzylique n'a pas d'affinités (ou très peu). Avec un solvant constitué uniquement de cyclohexane, l'alcool benzylique va donc créer des liaisons hydrogènes avec la silice et ne va pas migrer.

## ② Suivi CCM de la synthèse de l'acétate de benzyle pour différents temps de réaction

- Mettre en œuvre la synthèse de l'acétate de benzyle présentée dans le **document 1**. Le tube à essai contenant les deux réactifs sera préparé sous la hotte. Une fois le réfrigérant à air placé sur le tube à essai, il pourra être positionné dans le bain-marie à votre paillasse.

*Le chronomètre devra être déclenché lors de l'ajout du deuxième réactif !*

- Au bout d'un temps  $t$ , compris entre 20 et 60 min, arrêter la réaction chimique.
- Réaliser une CCM avec 3 dépôts : l'alcool benzylique, le mélange réactionnel et l'acétate de benzyle, et en utilisant l'éluant idéal déterminé dans la partie ①.

- *Calculer les rapports frontaux des tâches obtenues sur le chromatogramme.*
- *Indiquer si la réaction est terminée au bout du temps  $t$ .*
- *En mettant en commun le travail de chacun des groupes, conclure sur le temps nécessaire à la réaction pour être totale.*

📄 **A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme** présentant la démarche suivie pour optimiser la durée de cette synthèse. Pour cela, aidez-vous de la liste ci-dessous de points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu.

### **Points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu pour l'optimisation du temps de réaction d'une synthèse**

Présentation de la synthèse étudiée :

- Bilan de la réaction
- Mécanisme réactionnel
- Détermination du réactif limitant

Détermination de l'éluant idéal pour le suivi CCM

- Éluant utilisé et méthode de révélation choisie
- Prévision de l'ordre d'élution des différents composés
- Schéma de la plaque CCM obtenue
- Calcul des rapports frontaux
- Conclusion : composition de l'éluant le plus adapté pour analyser le mélange réactionnel

Suivi CCM de la synthèse de l'acétate de benzyle

- Méthode pour arrêter la synthèse au bout d'un temps  $t$
- Schéma de la plaque CCM obtenue
- Calcul des rapports frontaux

Conclusion : temps à choisir pour la synthèse