

TP 20 : Synthèse d'un ester présent dans l'huile essentielle de jasmin

La chimie de synthèse s'avère indispensable pour pallier les insuffisances des productions naturelles ou les coûts élevés de production de certaines espèces chimiques naturelles. 120 000 pétales de rose sont nécessaires à la production de 15 mL d'huile essentielle pure de rose. Pour obtenir seulement 1kg d'huile essentielle pure de jasmin, il faut environ 8 millions de bourgeons de jasmin récoltés à la main. Les chimistes ont donc cherché à synthétiser ces espèces présentes dans la nature.



Nous allons réaliser une réaction d'estérification : la synthèse de l'éthanoate de benzyle (ou acétate de benzyle) : ester présent dans l'huile essentielle de jasmin.

Sécurité :

Vous devez porter vos lunettes de protection pendant toute la séance et des gants en nitrile !

La réaction d'estérification est lente, on emploie alors un catalyseur et on chauffe le milieu réactionnel pour accélérer la synthèse.

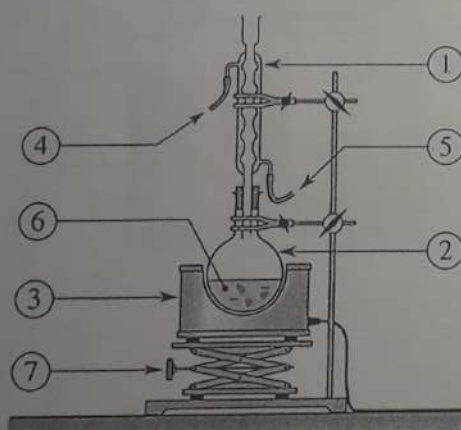
1/ Préparation du mélange réactionnel :

A réaliser sous la hotte avec des gants et des lunettes

Poser le ballon sur un valet et placer l'entonnoir à liquide, puis introduire dans l'ordre avec précautions :

- 15 mL d'acide éthanoïque(acétique) à l'aide d'une éprouvette graduée de 25 mL
- 12 mL d'alcool benzylique à l'aide d'une pipette graduée et d'une propipette (ou d'une dispensette)
- Doucement, 10 gouttes d'acide sulfurique concentré (catalyseur)
- quelques grains de pierre ponce(ou billes de verre)

Boucher le ballon !



Retourner, avec la plus grande prudence, à votre poste de travail et fixer immédiatement le ballon sur le montage à reflux. Veillez à mettre de la graisse sur le rodage entre le réfrigérant et le ballon.

Fixer le ballon à l'aide d'une pince. Adapter le réfrigérant à eau vertical au ballon et placer l'ensemble dans le chauffe-ballon. Mettre en route, avec précautions, la circulation d'eau dans le réfrigérant (débit modéré). Chauffer le mélange réactionnel à ébullition douce pendant 30 minutes environ.

Au bout de 30 min, en maintenant la circulation d'eau dans le réfrigérant, éteindre le chauffage. Baisser le support élévateur et enlever l'ensemble support_chauffe-ballon. Laisser tiédir à température ambiante pendant 10 minutes puis mettre le ballon dans un bain d'eau glacé quelques minutes. (le mélange réactionnel devrait avoir un température de 30 °C)

Questions :

- Q1 : En examinant les étiquettes des produits utilisés, justifier les précautions prises lors de leur prélèvement.
- Q2 : Pour la synthèse réalisée, identifiez les réactifs et les produits de la transformation chimique mise en jeu. Entourer les fonctions organiques de ces composés.
- Q3 : Légender le schéma du montage de chauffage à reflux.
- Q4 : Quel est le rôle de la pierre ponce ?

Q5 : Quel est l'intérêt du réfrigérant à eau ?

Q6 : Pourquoi parle-t-on de chauffage « à reflux » ?

II/ Purification de l'ester

1) Séparation de la phase organique de la phase aqueuse (relargage)

Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter, en retenant les grains de pierre ponce puis ajouter 50 mL environ d'une solution saturée de chlorure de sodium (densité 1,25). Agiter puis laisser décanter.

2) Séchage

Dans un erlenmeyer, récupérer la phase organique (supérieure) contenant l'espèce synthétisée. Ajouter des spatules de sulfate de magnésium anhydre, boucher et agiter légèrement.

3) Filtration de l'ester obtenu

Dans un entonnoir en verre introduire de la laine de verre ou un filtre plissé.

Disposer un erlenmeyer préalablement taré avec le bouchon ($m_{vide} = 69,5$ g) sous l'entonnoir et filtrer la phase organique séchée.

Peser à nouveau le flacon en verre ($m_{plein} = 81,70$ g).

En déduire la masse de produit obtenue : $m_{exp} = 13,7$

Diluer un peu d'ester 2 à 3 gouttes dans 5 mL de cyclohexane. Soit C la solution obtenue.

Données :

Espèce chimique	Acide éthanique	Alcool benzylique	Ethanoate de benzyle	Eau	Eau salée saturée
Densité	1.05	1.04	1.06	1	1.25
Masse molaire moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$)	60	108	150	18	
Solubilité dans l'eau	Très soluble	Peu soluble	Très peu soluble		
Dans l'eau salée ces solubilités diminuent					

Questions :

Calcul du rendement en produit brut:

Q7 : Ecrire l'équation de la réaction.

La masse théorique attendue est $m_{théorique} = 17,3$ g soit 16,35 mL

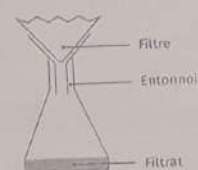
Remarque : $m_{théorique} = n_{ester} \cdot M_{ester}$ avec $n_{ester} = n_{alcool ben}$ car réactif limitant et $n_{alcool ben} = x \cdot V / M_{alcool}$

Q8 : En déduire le rendement brut de la synthèse : $R_{brut} = (m_{exp} / m_{théorique}) \times 100 =$

Q9 : Pourquoi avoir ajouté une solution saturée de chlorure de sodium au mélange réactionnel ?

Q10 : Indiquer la composition des phases présentes dans l'ampoule à décanter. Justifier leur disposition relative.

Q11 : Comment pourriez-vous identifier très simplement la phase aqueuse, si vous ne disposiez pas des densités des différentes espèces chimiques ?



III/ Caractérisation de l'espèce chimique obtenue

1) Préparation de la cuve :

Dans une cuve chromatographique, introduire sur une hauteur d'environ 1 cm, de l'éluant composé de 10 volumes de cyclohexane pour 1 volume d'acétate d'éthyle (ou éthanoate d'éthyle). Recouvrir la cuve d'un couvercle.

2) Préparation de la plaque à manipuler avec des gants:

Sur la plaque chromatographique prise dans le sens de la hauteur, réaliser un trait à 2 cm du bas (*faire attention à ne pas trop appuyer pour éviter de retirer la silice*).

Réaliser trois croix sur cette ligne équidistantes entre elles et les bords de la plaque. Les noter A, B et C.

Réaliser les dépôts des solutions indiquées sous la hotte:

A : alcool benzylique commercial

B : éthanoate de benzyle commercial

C : produit de la synthèse dilué dans 10 à 20 fois plus de cyclohexane.

3) Réalisation de la CCM :

Sous la hotte, introduire rapidement la plaque dans la cuve de manière la plus verticale possible et couvrir la cuve. Ne pas y toucher pendant l'élution.

Attendre la montée de l'éluant jusqu'à environ 2 cm du haut de la plaque.

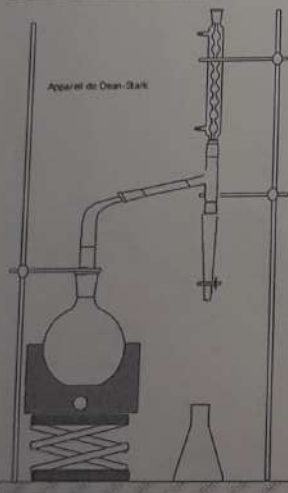
Sortir alors la plaque, marquer le front de l'éluant au crayon. Sécher la plaque et révéler sous la lampe UV. Entourer les tâches au crayon.

Questions :

Q12 : Avez-vous synthétisé le bon produit ?

Q13 : Le produit de la réaction est-il pur? Justifier.

IV/ Le Dean-Stark (expérience faite au bureau)



L'appareil de Dean Stark est un dispositif permettant d'éliminer l'eau produite par une réaction chimique nécessitant un chauffage à reflux.

Sous l'effet de la chaleur lors de la réaction, des vapeurs contenant le solvant ainsi que l'ester montent dans le réfrigérant froid, ce qui a pour effet de provoquer leur condensation. Une fois condensées, les liquides tombent dans la burette reliée au réfrigérant.

Si ces liquides ne sont pas miscibles, alors on pourra observer deux phases distinctes, que l'on pourra aisément séparer en ouvrant le robinet de la burette, afin de se débarrasser de la phase non désirée.

Dans le cas de la synthèse d'esters, tels que l'acétate de benzyle, cet appareil permet de déplacer l'équilibre de l'estérification dans le sens de la synthèse d'ester, inhibant la réaction d'hydrolyse inverse.

Ainsi, l'appareil de Dean Stark permet d'obtenir de bien meilleurs rendements, proches de 100%.

Voici une vidéo qui explique le principe du Dean-Stark (jusque 6'30):



Mettre les mêmes quantités d'acide éthanique et d'alcool benzylique. Faire chauffer pendant 30 minutes.

➤ Noter la masse m d'ester obtenu et calculer le rendement.