

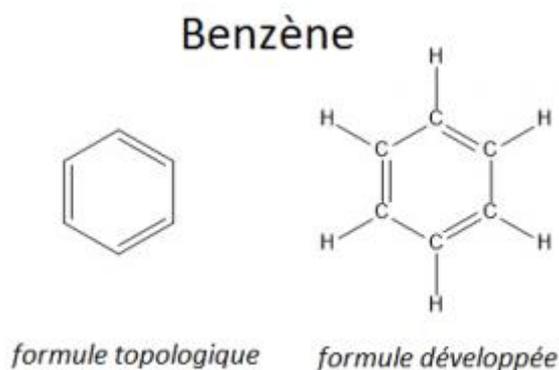
## Synthèse d'un arôme de cerise



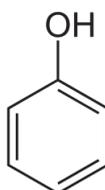
Un des principaux constituant de la cerise responsable de son arôme est un ester, le benzoate d'éthyle. Ce dernier peut être synthétisé en laboratoire selon un protocole qui va être étudié ici. Mais tout d'abord commençons par un peu de nomenclature :

### 1. Nomenclature des composés aromatiques

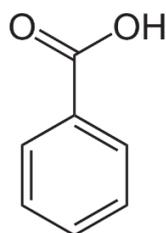
De nombreux composés aromatiques ont une structure chimique incluant un cycle carboné formé sur le benzène qui est un alcène cyclique de formule  $C_6H_6$  et dont les formules développée et topologique sont les suivantes :



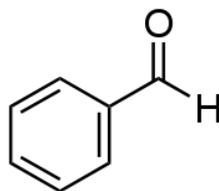
Le radical associé au benzène est appelé **phényle** et en substituant un groupe hydroxyle  $-OH$  à un atome d'hydrogène, on obtient un alcool appelé **phénol** de formule topologique :



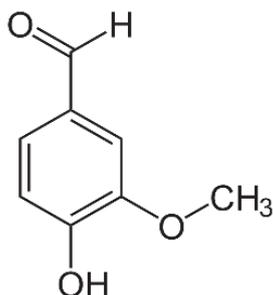
En substituant à un atome d'hydrogène un groupe fonctionnel acide carboxylique  $-CO(OH)$  on obtient l'**acide benzoïque** de formule topologique :



En substituant à un atome d'hydrogène un groupe fonctionnel aldéhyde  $-CHO$  on obtient le **benzaldéhyde** de formule topologique :



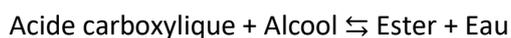
En substituant à un atome d'hydrogène un groupe méthoxy  $-O-CH_3$  et à un autre un groupe hydroxyle  $-OH$  on obtient la **vanilline**, molécule responsable de l'arôme des gousses de vanille, encore appelée 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde.



Les atomes du cycle sont ainsi numérotés de telle sorte que le numéro 1 soit celui portant la fonction chimique où le carbone est le plus oxydé et que chaque groupe substituant porte le plus petit numéro.

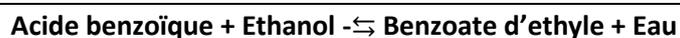
## 2) Réaction d'estérification conduisant au benzoate d'éthyle

Rappelons le principe général d'une réaction d'estérification :

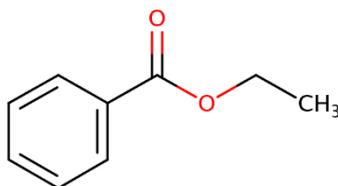


Pour nommer l'ester, on utilise la base conjuguée de l'acide qui est l'ion carboxylate et le radical alkyle associé à l'alcool. L'ester est alors le carboxylate d'alkyle.

Dans notre cas, la réaction est donc :



Et la formule topologique du benzoate d'éthyle est donc :



Rappelons les caractéristiques des réactions d'estérification :

- Elles sont très lentes, donc nécessitent l'emploi d'un catalyseur et l'intérêt de travailler à plus forte température.
- Elles ne sont pas totales avec des rendements de 60 à 70 %

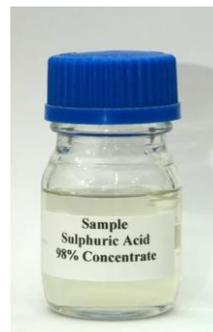
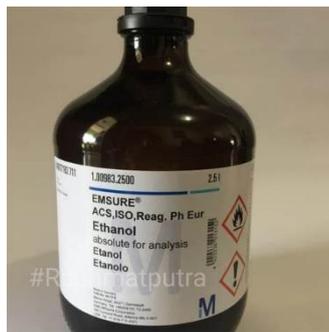
### 3) Protocole de synthèse du benzoate d'éthyle

#### a) Introduction des réactifs dans un ballon en verre

- Peser à l'aide d'une balance de précision (précise à 0,01 g) 2,00 g d'acide benzoïque qui se présente sous forme d'une poudre blanche.



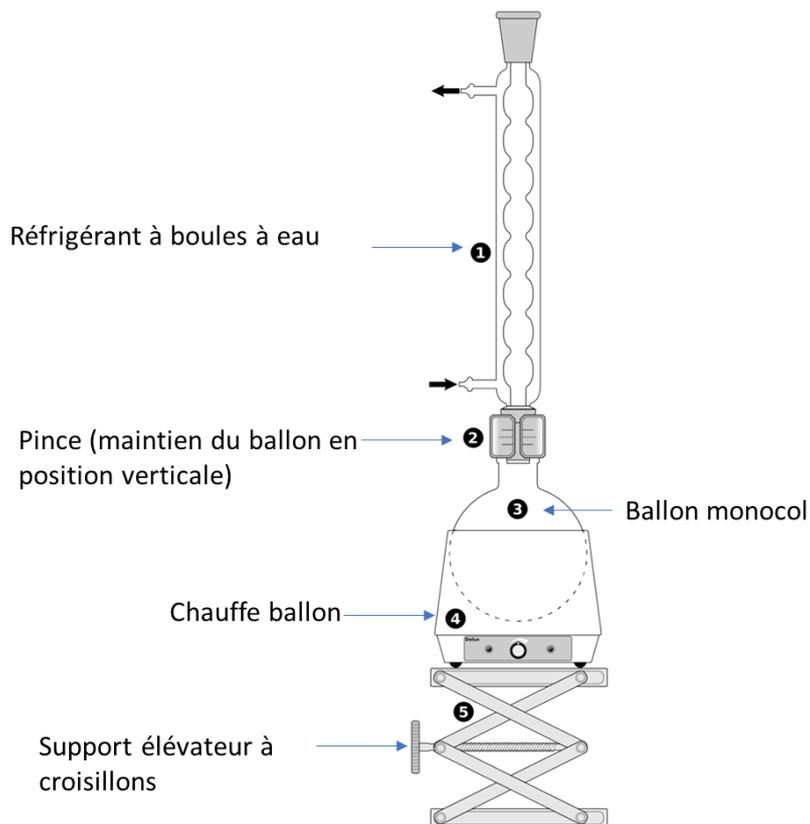
- Introduire la poudre dans un ballon de 100 mL puis ajouter au goutte à goutte tout en agitant 20 mL d'éthanol (il s'agit d'éthanol absolu à 99,8% utilisé en chimie) et 1 mL d'acide sulfurique concentré (port de gants, lunettes et blouse)





### **b) Mise en œuvre de la réaction d'estérification**

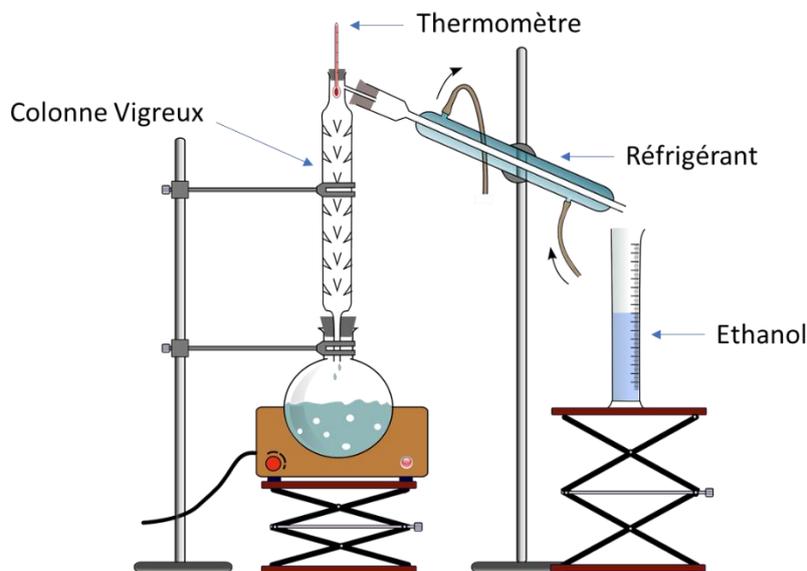
- Chauffer à reflux pendant deux heures, la température ainsi que la présence du catalyseur, l'acide sulfurique, améliorant la cinétique de la réaction.



**Principe** : Les vapeurs qui se forment à partir des éléments les plus volatils du mélange réactionnel (ici l'éthanol) se recondensent dans le réfrigérant et retombent en gouttelettes dans le ballon, ce qui permet d'effectuer la réaction à haute température sans perte de réactifs ni de produits de réaction car il serait dommage de perdre de l'éthanol par évaporation, ce dernier étant un réactif.

### c) Elimination de l'éthanol restant

- Evaporer l'éthanol restant par distillation fractionnée.



#### Données : caractéristiques de quelques espèces chimiques

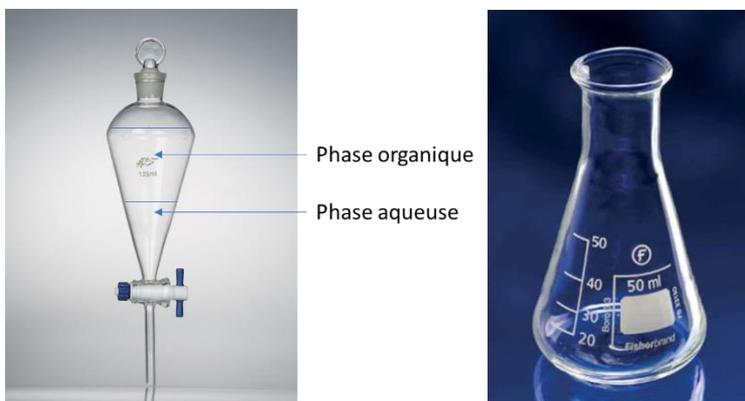
| Espèce chimique                | Caractéristiques  | Pictogramme de sécurité   |
|--------------------------------|---|---|
| <b>Acide benzoïque</b>         | - $T_{\text{ébullition}} = 122 \text{ }^\circ\text{C}$<br>- Soluble dans l'eau et l'éthanol<br>- Masse molaire : $122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$<br>- Masse volumique à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :<br>$\rho = 1,3 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$                    |  |
| <b>Benzoate d'éthyle</b>       | - $T_{\text{ébullition}} = 212 \text{ }^\circ\text{C}$<br>- Soluble dans l'éthanol.<br>- Masse molaire : $150,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  |   |
| <b>Éthanol</b>                 | - $T_{\text{fusion}} = -114 \text{ }^\circ\text{C}$<br>- $T_{\text{ébullition}} = 78 \text{ }^\circ\text{C}$<br>- Masse volumique à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ :<br>$\rho = 0,79 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$<br>- Masse molaire : $46,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |  |
| <b>Acide sulfurique à 98 %</b> | - $T_{\text{fusion}} = 3 \text{ }^\circ\text{C}$<br>- $T_{\text{ébullition}} = 337 \text{ }^\circ\text{C}$<br>- Masse volumique à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :<br>$\rho = 1,83 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$<br>- Masse molaire : $98,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   |  |

L'éthanol est en effet le plus volatil des composés parmi les réactifs et les produits avec une température d'ébullition de  $78^\circ \text{C}$ . En contrôlant avec le thermomètre la température en haut de colonne afin qu'elle ne dépasse pas trop cette température, on peut donc évaporer l'éthanol qui se recondense au contact du réfrigérant et peut être récupéré dans une éprouvette comme distillat tandis que les autres composés, si tant est qu'ils soient partiellement évaporés se recondensent dans la colonne Vigreux et retombent en gouttelettes dans le ballon.

En fin de distillation, il ne reste donc dans le ballon que le benzoate d'éthyle, l'acide sulfurique et l'eau.

### d) Récupération de l'ester

- Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter avec une solution aqueuse saturée en sel.
- Laver la phase organique avec 10 mL d'une solution aqueuse à 10 % d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Séparer la phase aqueuse de la phase organique (contenant l'ester) et transvaser la phase organique dans un erlenmeyer propre et sec.

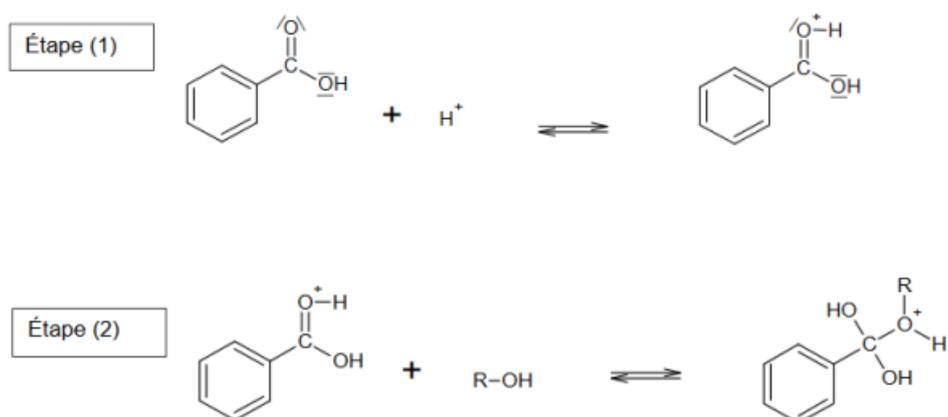


#### e) Stabilisation de l'ester

- Ajouter à l'ester 1,00 g de sulfate de magnésium (additif alimentaire sous forme de poudre blanche).
- Peser le contenu de l'erlenmeyer

La pesée donne 2,48 g ce qui indique qu'une masse de 1,48 g d'ester a été fabriquée.

#### 4) Mécanisme réactionnel :

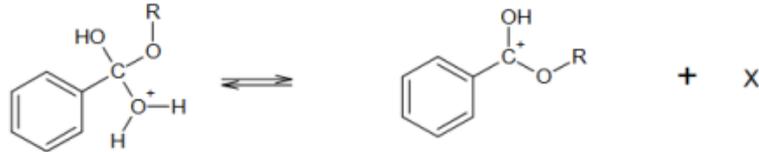


L'étape 1 est une addition d'un proton sur le site nucléophile du groupe carbonyle CO et l'étape 2 est une addition d'un alcool.

Étape (3)

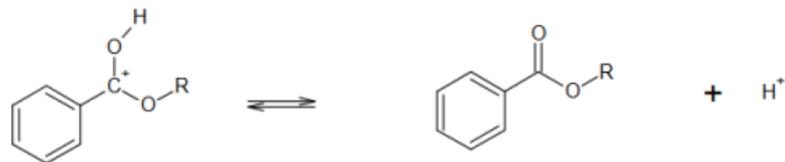


Étape (4)



L'étape 3 est une réorganisation interne et l'étape 4 une élimination d'une molécule d'eau

Étape (5)



L'étape 5 est une élimination d'un proton. On voit ainsi que l'ion  $H_{(aq)}^+$  est un **catalyseur**. Il intervient dans le mécanisme réactionnel mais pas dans le bilan de la réaction.

### 5) Rendement de la réaction d'estérification

Le rendement est défini comme étant le quotient de la masse d'ester produite  $m_{ester} = 1,48 \text{ g}$  sur la masse d'ester  $m_{ester,totale}$  qui serait produite si la réaction était totale.

Or si la réaction était totale, l'éthanol étant en excès, il y aurait autant de moles d'ester produites que de moles d'acide benzoïque introduites, soit :

$$n = \frac{m_{benzoïque}}{M(acide\ benzoïque)}$$

La formule brute de l'acide benzoïque s'obtient en comptant les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sur la formule topologique en prenant garde de ne pas oublier les atomes d'hydrogène non représentés. On trouve  $C_7H_6O_2$ . Sa masse molaire s'en déduit :

$$M(acide\ benzoïque) = 7 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 2 \times 16,0 = 122,0 \text{ g mol}^{-1}$$

Ainsi :

$$n = \frac{2,00}{122} = 1,64 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Et donc :

$$m_{ester,totale} = n M(ester)$$

Or l'ester a pour formule brute  $C_9H_{10}O_2$  et pour masse molaire :

$$M(\text{ester}) = 9 \times 12,0 + 10 \times 1,0 + 2 \times 16,0 = 150 \text{ g mol}^{-1}$$

Donc :

$$m_{\text{ester,totale}} = 150 \times 1,64 \times 10^{-2} = 2,46 \text{ g}$$

D'où le rendement :

$$r = \frac{m_{\text{ester}}}{m_{\text{ester,totale}}} = \frac{1,48}{2,46} = 60 \%$$