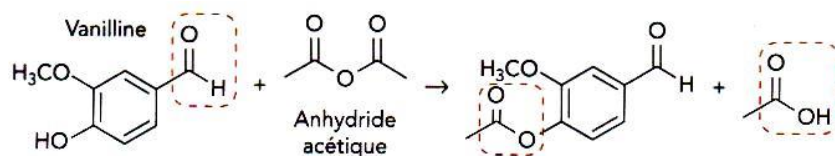


EXERCICE Correction : Ch.19. p : 513 n°19. Synthèse de l'acétate de vanilline. Comprendre un énoncé.

On s'intéresse à l'élaboration de l'acétate de vanilline à partir de la vanilline et de l'anhydride acétique. L'équation de cette réaction est donnée ci-contre :



Dans un erlenmeyer de 250 mL, dissoudre $m_1 = 3,0$ g de vanilline dans 50 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ajouter successivement, en agitant à l'aide d'un barreau aimanté, environ 60 g de glace, puis 8,0 mL d'anhydride acétique. Laisser agiter une dizaine de minutes. Filtrer sur Büchner et laver le solide à l'eau glacée. Mettre le solide 10 minutes à l'étuve.

Recristalliser le solide obtenu dans l'éthanol. Récupérer le solide obtenu et le sécher à l'étuve. Une masse $m_2 = 3,1$ g de produit sec a été obtenue. Réaliser une chromatographie sur couche mince (CCM) en effectuant les dépôts suivants (en solution dans l'acétate d'éthyle) :

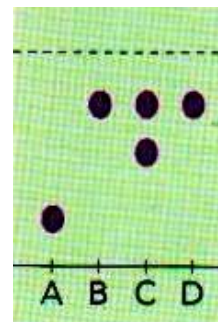
- A : Vanilline commerciale ;
- B : Acétate de vanilline commercial ;
- C : Produit brut sec ;
- D : Produit recristallisé sec

L'éluant est un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole.

Données : d (anhydride acétique) : $1,08$ et $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Masses molaires : vanilline : $152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; anhydride acétique : $102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; acétate de vanilline : $194 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Nommer les fonctions encadrées en pointillés.
2. Pourquoi la réaction est-elle effectuée à froid ?
3. Pourquoi recristalliser ? Exposer le principe de cette technique.
4. Interpréter l'allure du chromatogramme.
5. Calculer le rendement de la synthèse.



1. Les fonctions encadrées en pointillés sont, respectivement, une fonction aldéhyde (groupe carbonyle), une fonction ester (groupe ester) et une fonction acide carboxylique (groupe carboxyle).
2. **Pourquoi la réaction est-elle effectuée à froid ?**
La réaction est effectuée à froid, car la réactivité de l'anhydride acétique est très grande. Ainsi, on évite un emballement de la réaction (et donc les réactions parasites).
3. **Pourquoi recristalliser ? Exposer le principe de cette technique.**
On recristallise pour purifier le produit synthétisé. Cette technique est basée sur la différence de solubilité entre les impuretés et le produit dans le solvant de recristallisation.
4. **Interpréter l'allure du chromatogramme.**
Le chromatogramme indique que le solide obtenu après la synthèse (dépôt C) contient bien l'acétate de vanilline mais aussi une impureté, car il y a une tache qui a élué au même rapport frontal que l'acétate de vanilline de référence (dépôt B). Après l'étape de recristallisation (dépôt D), on obtient un produit pur sans impureté.
5. **Calcul du rendement de la synthèse.**

On effectue la réaction avec les quantités initiales de réactifs :

$$\text{Vanilline : } n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{3,0}{152} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol ;}$$

$$\text{Anhydride acétique : } n_a = \frac{m_a}{M_a} = \frac{\rho_a \cdot V_a}{M_a} = d_a \cdot \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot V_a}{M_a} = \frac{1,08 \times 1,00 \times 8,0}{102} = 8,5 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, l'anhydride acétique est en excès, la vanilline est le réactif limitant.

On peut donc obtenir une quantité maximale d'acétate de vanilline égale à : $n_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$$\text{Or, on en obtient une quantité : } n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{3,1}{194} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Le rendement vaut donc : } \rho = \frac{n_2}{n_{\text{max}}} = \frac{1,6 \times 10^{-2}}{2,0 \times 10^{-2}} = 0,81 \text{ soit } \mathbf{81 \%}$$