

*Protocole expérimental élaboré par M. Sébastien Sourisseau et Mme Valérie Bonnin de l'Université d'Angers. Nous les remercions de leur disponibilité et de leur patience .*

## **Estimer la durée d'une réaction chimique par CCM**

Dans les programmes de première et de seconde la CCM est utilisée pour analyser les espèces chimiques présentes dans un mélange .

Au laboratoire de chimie organique , la CCM est également employée pour contrôler la formation d'un produit ou la disparition d'un réactif.

Le but de notre chromatographie sur couche mince est d'estimer la durée de la réaction d'hydrolyse basique du benzoate de benzyle.

### **Préparation de la cuve chromatographique (sous la hotte)**

Le mélange des solvant est préparé à l'avance sous la hotte .

Dans la cuve à élution est placée l'éluant :

Ether de pétrole      3 volumes

Acétate d'éthyle      1 volume

fermer la cuve à élution de façon à permettre la saturation en vapeur d'éluant dans la cuve .

### **Préparation des échantillons pour les dépôts:**

Les échantillons ont été préparé à l'avance dans des tubes munis de bouchons :

1. Echantillon d'ester : Benzoate de benzyle (réactif) , 1 goutte diluée dans 2 mL d'éther diéthylique
2. Echantillon d'alcool : Alcool benzylique (produit de la réaction) , 1 goutte diluée dans 2 mL d'éther diéthylique
3. à 8. Prélèvements du milieu réactionnel à différentes dates : prévoir 6 tubes

### **Préparation de la plaque :**

Sur une plaque CCM de 6,0 x 8,0 cm, tracer la ligne de dépôt à 1 cm du bord inférieur.

Marquez par 7 à 8 croix ou (traits) les emplacements correspondant aux échantillons à déposer

Numéroter les emplacements pour un repérage plus facile des différents dépôts.

Garder un espace minimum entre les croix.

### **Le milieu réactionnel**

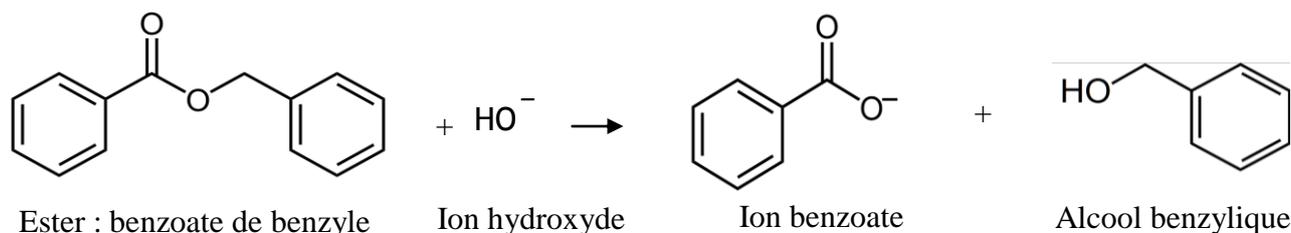
La manipulation se fait à froid , avec des gants et des lunettes.

Dans erlenmeyer de 100 mL, introduire :

- 3 mL de benzoate de benzyle à l'aide de la burette.
- 5 mL d'éthanol à 95% mesuré à l'éprouvette.
- 5 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à  $7 \text{ mol.L}^{-1}$  mesuré à l'éprouvette.  
Déclencher le chronomètre au moment de l'ajout.

Mettre un barreau aimanté , boucher et agiter vigoureusement.

## Equation de la réaction



## Suivi de la réaction

Faire un premier prélèvement dès que possible:

Prélever à l'aide d'une pipette graduée, 0,5 mL du milieu réactionnel.

Les 0,5 mL sont introduit dans un tube à essai contenant 2 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium (facilite le passage de l'alcool benzylique dans la phase organique) et 5 mL d'éther diéthylique.

Remettre le bouchon sur le tube, mettre les gants puis mélanger le contenu du tube et laisser décanter les deux phases. (l'éther diéthylique très volatil peut exercer une surpression sur le bouchon qui saute)

La réaction d'hydrolyse basique est stoppée du fait de la dilution.

Renouveler à  $t = 1 \text{ min}$  ,  $40 \text{ min}$  ,  $50 \text{ min}$  ,  $60 \text{ min}$  ,  $70 \text{ min}$  ,  $80 \text{ min}$ .

Déposer à l'aide d'une pipette pasteur sur la ligne de dépôt, un spot de :

1. benzoate de benzyle dilué dans l'éther diéthylique
2. alcool benzylique dilué dans l'éther diéthylique
3. à 8. Prélever à l'aide d'une pipette pasteur un peu de phase organique (phase supérieure).
4. Sur la plaque CCM , déposer à l'aide d'une pipette pasteur sur la ligne de dépôt, un spot correspondant aux différentes dates  $t = 1 \text{ min}$   $40 \text{ min}$  ,  $50 \text{ min}$  ,  $60 \text{ min}$  ,  $70 \text{ min}$  et  $80 \text{ min}$  .

L'éther diéthylique est très volatil , reboucher rapidement les tubes.

Introduire la plaque dans la cuve CCM et refermer cette dernière correctement.

Retirer la plaque lorsque le front de solvant est environ à un centimètre du haut et marquer immédiatement (le solvant s'évapore très vite) la hauteur du front à l'aide d'un crayon à papier, puis laisser évaporer le solvant. Refermer rapidement la cuve (éluant très volatil).

Après séchage, placer la plaque sous une lampe UV et entourer les spots fluorescents au crayon à papier.

**Prendre les précautions d'usage lors de la manipulation des composés organiques (voir ci-après « l'étiquetage »).**

**La manipulation de solvants organiques volatils et inflammables nécessite l'utilisation de la ventilation.**

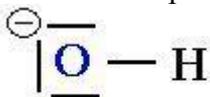


## Mécanisme de la réaction

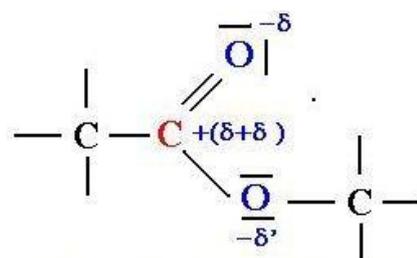
Le mécanisme est une décomposition des étapes élémentaires entre l'état initial et l'état final de la réaction. Ces étapes sont fictives car les produits intermédiaires obtenus à chaque étape ne sont pas stables et donc non isolables. La connaissance du mécanisme permet une meilleure compréhension de la réaction chimique.

### 1-sites « nucléophiles et électrophiles » :

L'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde constitue un site riche en électrons, appelé site **nucléophile**. Par extension, l'ion hydroxyde est appelé réactif nucléophile.



Dans la molécule d'ester, l'atome de carbone fonctionnel est lié à deux atomes d'oxygène plus électronégatifs que lui ; les liaisons C-O et C=O sont polarisées. Il apparaît ainsi des charges partielles  $-\delta$  et  $-\delta'$  sur les atomes d'oxygène et une charge et une charge  $+(\delta+\delta')$  sur l'atome de carbone fonctionnel. Ce dernier est avide d'électrons ; on dit, pour cela, qu'il est électrophile.

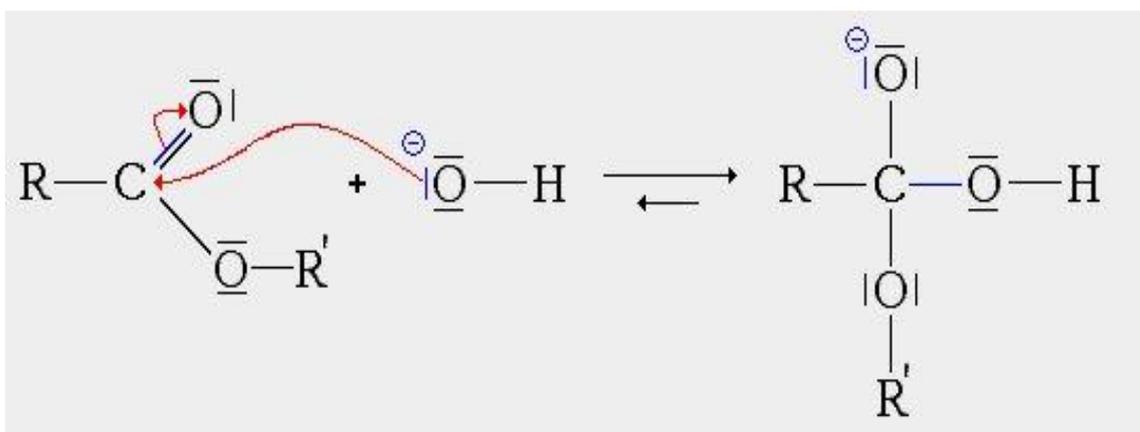


L'atome de carbone fonctionnel porte une charge partielle positive : il est électrophile

L'atome de carbone fonctionnel de l'ester porte une charge partielle positive. Cet atome constitue un site appauvri en électrons, appelé site électrophile.

### 1ère étape : interaction entre le site nucléophile de l'ion hydroxyde et le site électrophile de l'ester.

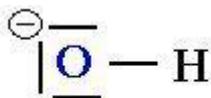
Celle-ci conduit à la formation d'un « intermédiaire tétraédrique ». Le carbone trigonal de l'ester devient temporairement tétraédral.



### Significations des flèches :

1-flèche de droite à gauche (voir schéma ci-dessus):

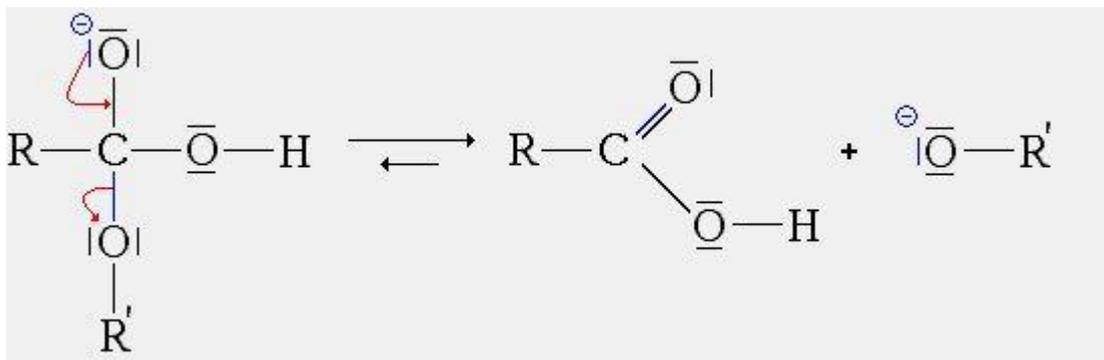
L'atome d'oxygène du groupe hydroxyde se lie à l'atome de carbone fonctionnel de l'ester en apportant l'un de ses doublets libres qui forme alors un doublet liant entre C et O.



2-flèche vers le haut :

Simultanément, un doublet liant entre C et O est repoussé vers l'oxygène qui devient non liant. La tétravalence du carbone est ainsi respectée.

**2ème étape : L'intermédiaire réactionnel évolue pour former l'acide carboxylique et un alcoolate :**

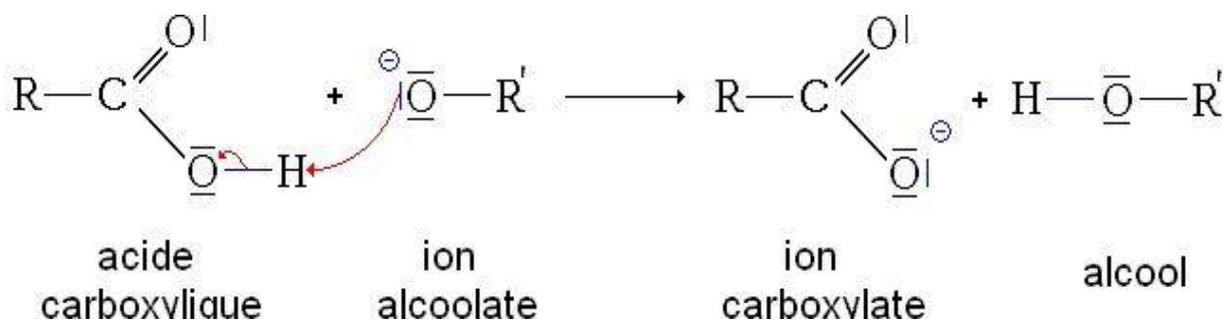


1-flèche inférieure (voir schéma ci-dessus) : le doublet liant entre C et O est capté par l'oxygène et devient non liant. Cette transformation libère l'alcoolate : R'-O<sup>-</sup>

2-flèche supérieure : réapparition de la liaison double entre C et O et obtention de l'acide carboxylique. Le carbone fonctionnel redevenant trigonal.

**3ème étape :**

**L'ion alcoolate étant une base forte, il réagit avec l'acide carboxylique pour donner l'alcool R'-OH et l'ion carboxylate RCOO<sup>-</sup>.**



L'acide carboxylique cède H<sup>+</sup> à l'alcoolate.