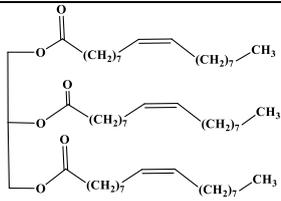
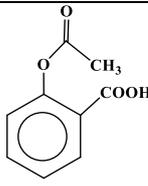
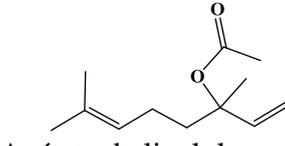
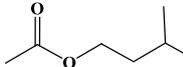
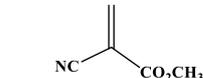


TP9 : Autour des esters

La fonction ester est très répandue dans le domaine du vivant et largement utilisée (principe actif de médicaments , cosmétiques , solvants , polymères) comme l'illustrent les exemples ci-dessous . La saponification reste une réaction essentielle des esters , elle est développée à l'échelle industrielle pour la fabrication des savons .

Exemples d'esters :

				
		bergamote		
				
Triglycérides		Acétate de linalyle	Acétate d'isoamyle , arôme de banane	Acrylate de méthyle

Ce TP a pour objectifs :

- 1) Réaliser une saponification
- 2) Synthétiser un ester en optimisant les conditions .

Première partie : Saponification ; obtention d'un savon

La saponification est définie comme une transformation des matières grasses en savons par hydrolyse alcaline.

Dans le cadre du TP , la matière grasse est de l'huile d'olive dans laquelle on trouve des triglycérides issus principalement de l'acide oléique , acide gras monoinsaturé de formule $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$. Les triglycérides sont des esters du glycérol ou 1,2,3-propanetriol.

I1. Mettre en œuvre le protocole expérimental suivant :

Dans l'erenmeyer fourni contenant environ 10 pastilles d'hydroxyde de sodium, introduire environ 5 mL d'eau distillée (!) et agiter de façon à ce que la dissolution soit pratiquement totale .

Ajouter 10 mL d'huile d'olive : le savon solide se forme -t-il ?

Ajouter alors 5 mL d'éthanol et agiter .

I2. Observer et interpréter : proposer une équation bilan pour la réaction modélisant la saponification réalisée , mettre en évidence la formule chimique du savon .

I3. Analyser le spectre IR de l'huile d'olive fourni.

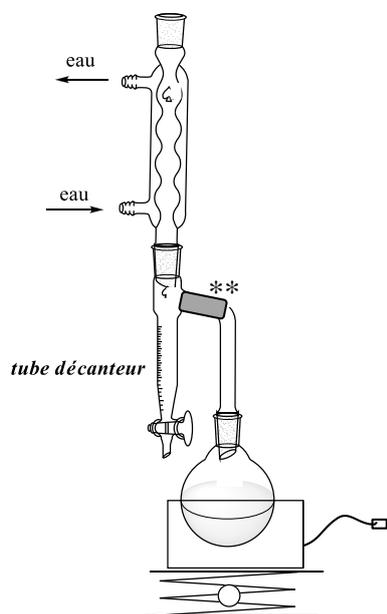
L'analyse par spectroscopie IR permettrait-elle de vérifier que la transformation a bien eu lieu ?

I4. Un autre protocole expérimental est décrit l'annexe 1 . Faire un schéma annoté du montage , analyser ce protocole , interpréter en particulier l'intérêt d'utiliser du bromure de tétrabutylammonium et de la solution de NaCl saturée . On présentera la réponse sous forme de schéma .

Deuxième partie : Synthèse d'un ester

La réaction de synthèse est réalisée à partir de l'acide acétique glacial et de l'alcool benzylique catalysée par l'acide paratoluènesulfonique (APTS) dans le cyclohexane comme solvant .

Pour réaliser l'expérience on utilise un dispositif de Dean-Stark , le montage est représenté ci-dessous :



Le Dean Stark est fixé sur le ballon , il est constitué d'un tube décanteur gradué (rempli de cyclohexane de façon à ce que le niveau affleure le tube coudé descendant) et d'un réfrigérant à boules .

Données :

- 1) Densité du cyclohexane : 0,78
- 2) Le cyclohexane forme avec l'eau un mélange hétéroazeotropique

**Se reporter aux données relatives à la sécurité
données en annexe**

Mode opératoire :

◆ Première phase

Dans le ballon monocol (100 mL) , introduire avec précaution 6,0 mL d'acide éthanóique glacial , 10,0 mL d'alcool benzylique et 10 mL de cyclohexane. Ajouter 200 mg d'APTS et quelques billes de verre . Vérifier que le tube décantateur est rempli avec le cyclohexane .

Mettre en route la circulation d'eau .

Porter le mélange à reflux .

Stopper la réaction lorsqu'il n'y a plus d'eau qui s'accumule dans le tube gradué de Dean-Stark. Noter le volume d'eau recueilli. Cette étape devrait prendre de 40 à 50 minutes .

Laisser refroidir

◆ Deuxième phase

Ajouter 20 mL d'eau distillée , transférer la totalité du mélange réactionnel dans une ampoule à décanter , agiter et laisser décanter .

Séparer phase aqueuse et phase organique puis extraire la phase aqueuse avec 2 *10 mL d'éther .

Rassembler les phases organiques et les laver avec une solution d'hydrogénocarbonate à 10 % puis avec une solution saturée de chlorure de sodium.

Sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre , filtrer et évaporer le solvant sous pression réduite .

Evaluer la masse du produit brut recueilli .

◆ Troisième phase : caractérisation du produit obtenu

Mesurer l'indice de réfraction du liquide obtenu

Analyser le spectre IR fourni.

Analyse du protocole expérimental

II1. Que signifie acide acétique « *glacial* » ?

II2. Ecrire l'équation bilan de la réaction réalisée . Indiquer le nom du produit organique formé
Evaluer le rendement en ester .

II3. L'APTS.

Acide para toluène sulfonique



Vérifier que cet acide a été introduit en quantité catalytique .
Quel est l'intérêt d'utiliser cet acide ?

II4. Le Dean-Stark

L'eau n'est pas miscible avec le cyclohexane : ils donnent un hétéroazéotrope de coordonnées $x_{\text{eau}} = 0,3$ et $T = 69,5^{\circ}\text{C}$ sous pression atmosphérique .

Donner l'allure du diagramme binaire isobare ($P = 10^5$ bar) . Interpréter les observations expérimentales .
Justifier l'isolation thermique de la partie inclinée du montage (** sur le schéma)

Quelles doivent être les caractéristiques du solvant organique pour pouvoir utiliser un montage de ce type ?

Déterminer la quantité maximale d'eau que l'on peut recueillir et la comparer à celle effectivement recueillie .

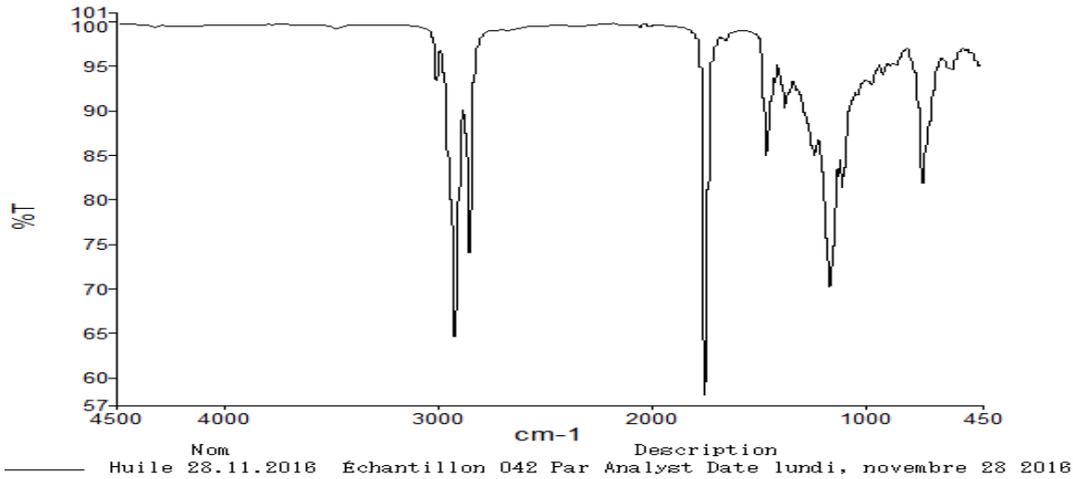
II5. Justifier les différents lavages .

II6. Décrire le mécanisme de formation de l'ester .

Données sécurité :

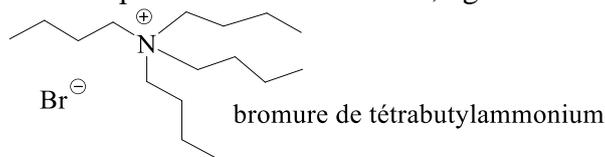
	Densité	T_{eb} (°C)	M (g mol ⁻¹)	Solubilité Dans l'eau	Solubilité dans le cyclohexane	sécurité
CH ₃ COOH	1,05	118	60,0	Tres grande	bonne	 
Alcool benzylique C ₆ H ₅ CH ₂ OH	1,04	205	108,14	faible	forte	
ester	1,05	213	150,0	moyenne	Tres forte	
APTS	1,24	186	190,2	Tres grande	nulle	
cyclohexane	0,78	81	84,2	nulle		   

◆ Spectre IR de l'huile d'olive :



◆ Protocole expérimental n°2

- Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre, introduire 10 g d'hydroxyde de sodium en pastilles, puis 30 mL d'eau. Agiter.
- Attendre que la température redescende à la température de la pièce, puis introduire 0,4 g de bromure de tétrabutylammonium
- Introduire enfin 40 g d'huile d'olive (assimilée à du trioléate de glycérol pur), puis chauffer à reflux sous agitation forte pendant 30 minutes.
- Laisser refroidir le milieu, puis verser le contenu du ballon dans un bécher contenant 100 mL de solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Le savon solide apparaît. Écraser les morceaux de savon. Filtrer sur Büchner.
- Introduire à nouveau le savon dans 100 mL de solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Agiter quelques minutes et filtrer sur Büchner.
- Rincer le solide avec de l'eau glacée. L'eau de rinçage doit avoir un pH voisin de 9.
- Le savon (oléate de sodium) est ensuite laissé dans une étuve à 60 °C jusqu'à ce que sa masse n'évolue plus. La masse finale de produit obtenu est de 24,1 g.



Handbook :

No.	Name	Synonym	Mol. Form.	CAS RN	Mol. Wt.	Physical Form	mp/°C	bp/°C	den/ g cm ⁻³	n _D	Solubility
21	Acetic acid	Ethanoic acid	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	60.052		16.64	117.9	1.0446 ²⁵	1.3720 ²⁰	misc H ₂ O, EtOH, eth, ace, bz; s chl, CS ₂
778	Benzyl acetate		C ₉ H ₁₀ O ₂	140-11-4	150.174	liq	-51.3	213	1.0550 ²⁰	1.5232 ²⁰	sl H ₂ O; misc EtOH; s eth, ace, chl
780	Benzyl alcohol	Benzenemethanol	C ₇ H ₈ O	100-51-6	108.138	liq	-15.4	205.31	1.0419 ²⁴	1.5396 ²⁰	s H ₂ O, EtOH, eth, ace, bz, MeOH, chl

Spectre IR :

