

Chimie 12 : Synthèse et hydrolyse des esters

1. Quelles espèces utilise-t-on pour synthétiser des esters ?

Précisons la formule et le nom des espèces oxygénées qui seront nécessaires à la synthèse des esters (voir *paragraphe 3* et *chapitre 14*).

1.1 Alcools et phénols

Un alcool est une espèce organique dans laquelle un **groupe hydroxyle -OH** est fixé sur un atome de carbone tétragonal.

La formule générale d'un alcool à chaîne carbonée saturée* non cyclique est $C_nH_{2n+1}-OH$, souvent notée $R-OH$.

Suivant le nombre de chaînes carbonées portées par l'atome de carbone fonctionnel, un alcool est **primaire**, **secondaire** ou **tertiaire** [Doc. 1].

Le nom d'un alcool dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné en remplaçant le **-e** final par la terminaison **-ol**, précédée de l'indice de position, le plus petit possible, du groupe hydroxyle sur la chaîne carbonée principale.

Ainsi a-t-on le méthanol CH_3-OH , l'éthanol C_2H_5-OH , le propan-1-ol $CH_3-CH_2-CH_2-OH$, le propan-2-ol $CH_3-CHOH-CH_3$,...

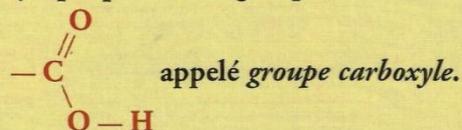
Un phénol est un composé organique dans lequel le groupe hydroxyle **-OH** est porté par un cycle benzénique.

L'atome de carbone fonctionnel d'un phénol est **trigonal** [Doc. 2].

> Pour s'entraîner : Ex. 1 et 3

1.2 Acides carboxyliques

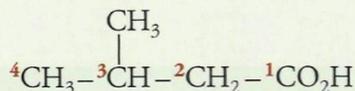
Un acide carboxylique possède le groupe caractéristique



La formule générale d'un acide à chaîne carbonée saturée non cyclique est $C_nH_{2n+1}-CO_2H$, souvent notée $R-CO_2H$.

Le nom d'un acide carboxylique dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné en remplaçant le **-e** final par la terminaison **-oïque**, l'ensemble étant précédé du mot **acide**.

La chaîne carbonée principale est numérotée à partir du groupe carboxyle $-^1CO_2H$. Par exemple, l'acide 3-méthylbutanoïque a pour formule :

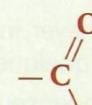


Les acides peuvent être obtenus par oxydation des alcools primaires ; cependant, nombre d'entre eux sont d'origine naturelle [Doc. 3].

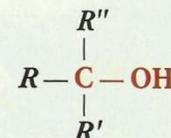
> Pour s'entraîner : Ex. 4 et 5



Alcools primaires

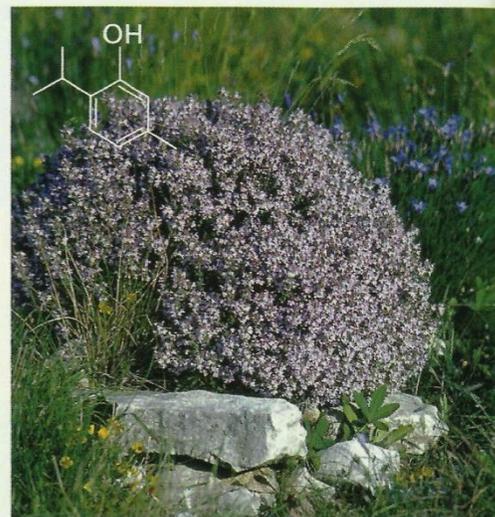


Alcools secondaires



Alcools tertiaires

Doc. 1 Les trois classes d'alcool.



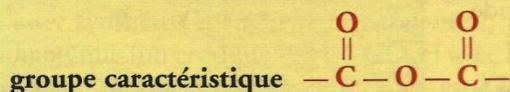
Doc. 2 Le thymol, présent dans le thym et utilisé en aromathérapie, n'est pas un alcool. Il fait partie de la famille des phénols.



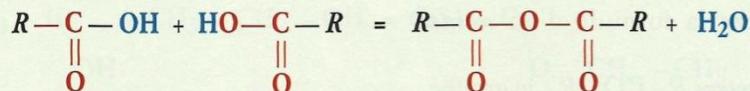
Doc. 3 L'acide hexanoïque de formule $CH_3-(CH_2)_4-CO_2H$ peut être extrait du lait de chèvres ; c'est la raison pour laquelle on l'appelle aussi acide caproïque.

1.3 Anhydrides d'acide

Un anhydride d'acide est un composé organique qui possède le



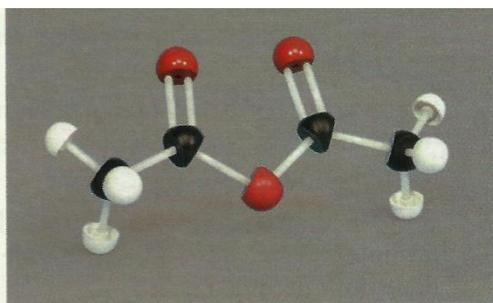
Il résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide carboxylique, selon l'équation :



Un anhydride se nomme en remplaçant le mot *acide* par le mot *anhydride* dans le nom de l'acide carboxylique correspondant.

Ainsi, l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ donne, par déshydratation*, l'anhydride éthanoïque $(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{O}$ [Doc. 4].

> Pour s'entraîner : Ex. 7



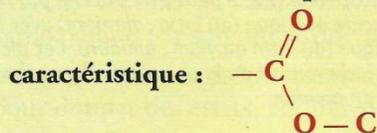
Doc. 4 Modèle moléculaire de l'anhydride éthanoïque (ou anhydride acétique).

2. Qu'est-ce qu'un ester ?

2.1 Groupe caractéristique

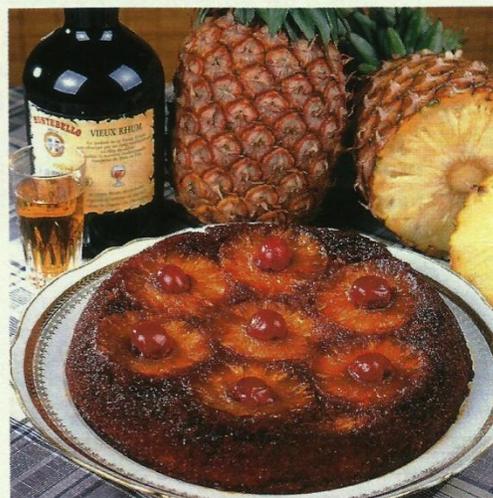
L'analyse de la structure de l'éthanoate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-O-C}_2\text{H}_5$ à l'activité préparatoire B, p. 273, permet de définir un ester :

Un ester est un composé organique qui possède le groupe

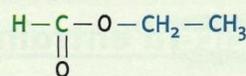


La formule générale des esters s'écrit : $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$

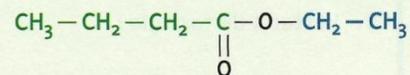
R peut désigner une chaîne carbonée ou un atome d'hydrogène, alors que *R'* correspond nécessairement à une chaîne carbonée [Doc. 5 et 6].



Doc. 5 Deux esters parfument ce dessert, le méthanoate d'éthyle :



présent dans le rhum et le butanoate d'éthyle :



apporté par l'ananas.

Formule du composé	(a)	(b)	(c)
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{HC}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2$ H_2C CH_2	$\text{HO}-\text{CH}_2-\left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2 \right]_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Produit contenant ce composé	pomme, banane	noix de coco	fil de suture résorbable

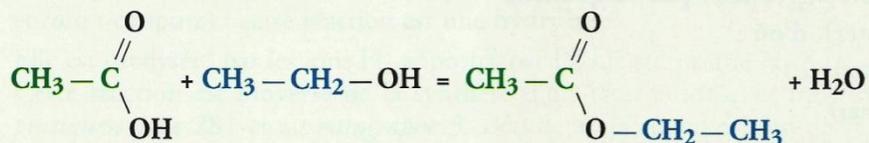
> Voir exercice 28

Doc. 6 Exemples d'ester linéaire (a), d'ester cyclique (lactone) (b), de polyester (c).

3. Comment synthétiser un ester ?

3.1 Synthèse de l'éthanoate d'éthyle

L'ester synthétisé à l'activité préparatoire A, p. 273 par réaction de l'acide éthanoïque (ou acétique) $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ avec l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, en présence de traces d'acide sulfurique, est l'éthanoate (ou acétate) d'éthyle [Doc. 9] ; sa formation s'accompagne de celle de l'eau selon l'équation :

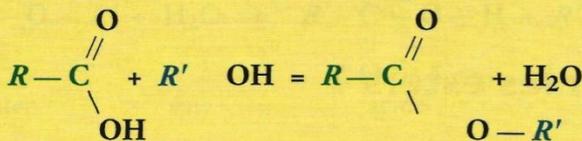


L'ion H^+ , fourni par l'acide sulfurique, accélère la réaction sans figurer dans son équation : c'est un **catalyseur**^{1,2}.

3.2 Généralisation

La méthode utilisée pour synthétiser l'éthanoate d'éthyle est générale :

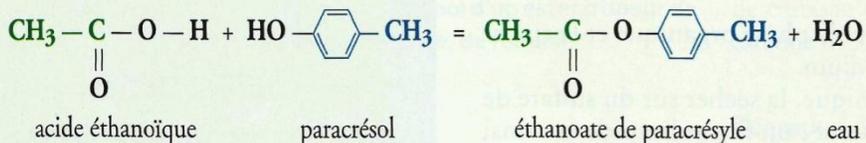
Un ester peut être obtenu par la réaction d'un acide carboxylique $\text{R-CO}_2\text{H}$ avec un alcool $\text{R}'\text{-OH}$ selon l'équation :



acide + alcool = ester + eau

L'ion H^+ est un catalyseur de cette synthèse.

- Nous verrons au chapitre 14 qu'il est possible de remplacer l'acide carboxylique par son anhydride pour synthétiser un ester.
- Les phénols réagissent comme les alcools avec les acides carboxyliques pour donner des esters, en présence d'ions H^+ . Ainsi, l'acide éthanoïque en réagissant avec le paracrésol, en milieu acide, donne un ester à odeur de fleur de narcisse³ :



3.3 Rendement d'une synthèse d'ester

Activité 1

Comment déterminer le rendement de la synthèse d'un ester ?

On réalise la synthèse de l'éthanoate de propyle [Doc. 10] en faisant réagir, en présence d'acide sulfurique, une quantité n_1 (acide) d'un acide A avec une quantité n_2 (alcool) d'un alcool B telles que : n_2 (alcool) < n_1 (acide).

On obtient ainsi une masse d'ester m_{exp} (ester).

Identifier A et B et exprimer le rendement de la synthèse.



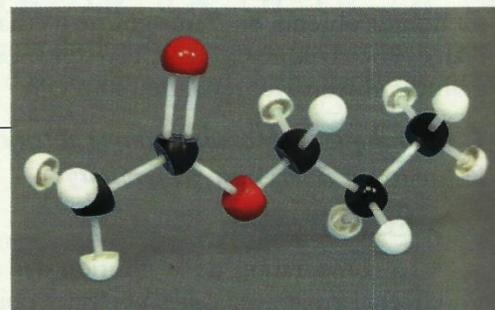
Doc. 9 L'acétate d'éthyle, d'odeur agréable, est souvent utilisé comme solvant dans les vernis, les colles et les peintures.

1. Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique, sans être ni un réactif ni un produit de la réaction. Il ne figure donc pas dans l'équation de la réaction.

Un catalyseur est souvent utilisé en petites quantités.

2. L'acide sulfurique H_2SO_4 , l'acide phosphorique H_3PO_4 et l'acide paratoluènesulfonique (APTS) : $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$, sont les acides les plus souvent utilisés comme catalyseurs dans la **synthèse** des esters.

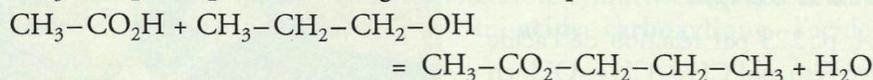
3. L'aspirine est aussi un ester de phénol.



Doc. 10 Modèle moléculaire de l'éthanoate de propyle.

> Exploitation

A est l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ et *B* est le propan-1-ol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$; ils réagissent selon l'équation :



Le rendement ρ de la synthèse est égal au quotient de la quantité d'ester expérimentalement obtenu, soit $n_{\text{exp}}(\text{ester})$, par la quantité maximale d'ester attendu, soit $n_{\text{max}}(\text{ester})$, d'où :

$$\rho = \frac{n_{\text{exp}}(\text{ester})}{n_{\text{max}}(\text{ester})}$$

soit d'après l'équation de la réaction :

$$\rho = \frac{n_{\text{exp}}(\text{ester})}{n(\text{réactif limitant})}$$

Dans le cas présent, l'alcool est le réactif limitant, aussi :

$$n_{\text{max}}(\text{ester}) = n_1(\text{alcool})$$

et

$$\rho = \frac{n_{\text{exp}}(\text{ester})}{n_1(\text{alcool})} = \frac{m_{\text{exp}}(\text{ester})}{M(\text{ester}) \cdot n_1(\text{alcool})}$$

> Pour s'entraîner : Ex. 12 et 15

4. Que donne l'action de l'eau sur les esters ?

4.1 Étude expérimentale

Activité 2

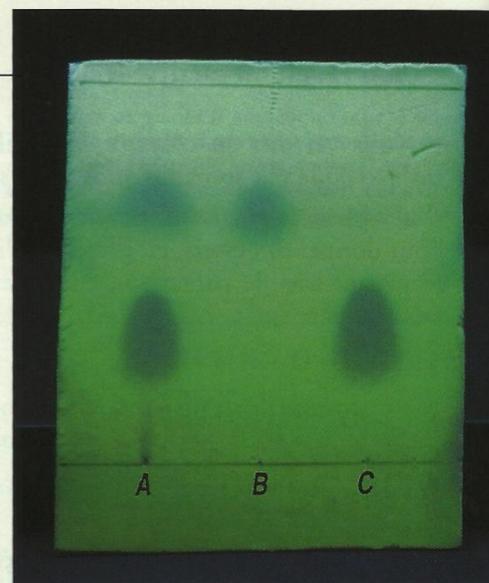
Que se passe-t-il lorsqu'on chauffe, en milieu acide, un ester et de l'eau ?

- Chauffer à reflux et sous agitation pendant environ 30 min un mélange constitué de 10 mL d'éthanoate de benzyle $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, de 40 mL d'eau et d'une dizaine de gouttes d'acide sulfurique.
- Après refroidissement, verser le mélange dans 100 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium.
- À l'aide d'une ampoule à décanter, récupérer la phase organique et la rincer avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Après décantation, recueillir la phase organique, la sécher sur du sulfate de magnésium anhydre et filtrer le mélange obtenu : un filtrat limpide est ainsi récupéré.
- Réaliser une chromatographie sur couche mince en déposant en *A* une goutte du liquide obtenu, en *B* une goutte d'éthanoate de benzyle et en *C* une goutte d'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$. Le **document 11** présente le chromatogramme obtenu avec révélation sous UV.

1. Qu'indique le chromatogramme obtenu ?
2. Comment interpréter ces résultats ?

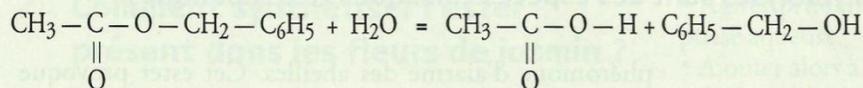
> Exploitation

- La comparaison de la position des deux taches obtenues pour le dépôt effectué en *A* avec celles obtenues pour les dépôts effectués en *B* et en *C* indique que le filtrat obtenu contient, entre autres, de l'éthanoate de benzyle et de l'alcool benzylique.



Doc. 11 Chromatogramme obtenu à l'aide d'un éluant constitué de 2 mL d'éthanoate d'éthyle et 8 mL de cyclohexane. Seules les espèces possédant un cycle benzénique sont ici révélées aux UV.

• La présence d'alcool benzylique dans le filtrat signifie que lors du chauffage à reflux, l'ester et l'eau ont réagi pour donner de l'alcool benzylique et de l'acide éthanoïque selon l'équation :



Au cours de cette réaction, l'eau a **hydrolysé** l'ester (du grec *hudor* : eau et *luisis* : coupure) : cette réaction est une **hydrolyse***.

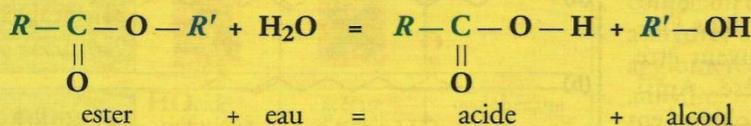
Elle est catalysée⁴ par les ions H^+ apportés par l'acide sulfurique H_2SO_4 . Cette réaction est l'inverse de la synthèse d'un ester étudiée au *travaux pratiques*, page 281 et au *paragraphe 3*. L'étude de la superposition de ces deux réactions fait l'objet du *chapitre 13*.

4. Les catalyseurs utilisés pour l'hydrolyse sont les mêmes que ceux utilisés pour l'estérification.

4.2 Généralisation

Les résultats du *paragraphe 4.1* peuvent être généralisés :

L'eau *hydrolyse* tout ester $\text{R}-\text{CO}_2\text{R}'$ pour donner l'acide carboxylique $\text{R}-\text{CO}_2\text{H}$ et l'alcool $\text{R}'-\text{OH}$ correspondants selon l'équation :

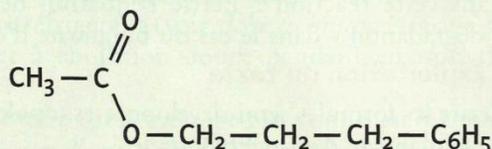


Les ions H^+ catalysent cette réaction.

Exercice d'entraînement 2

Hydrolyse d'un ester

On réalise l'hydrolyse, en milieu acide et en présence d'un excès d'eau, d'une quantité $n_1(\text{ester}) = 0,120$ mol d'un ester à odeur de muguet, l'éthanoate de 3-phénylpropyle, de formule :

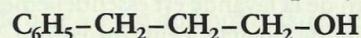


1. Donner la formule et le nom des produits obtenus et écrire l'équation de cette réaction.

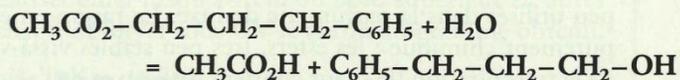
2. On recueille, après séparation des produits, une quantité $n_{\text{exp}} = 0,038$ mol d'alcool ; en déduire le rendement de cette hydrolyse.

1. L'acide obtenu est l'**acide éthanoïque** : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

La chaîne linéaire provenant de l'alcool possède trois atomes de carbone (*prop*) et porte un groupe phényle sur l'atome de carbone n° 3 ; l'alcool obtenu est donc le **3-phénylpropan-1-ol** :



L'équation de cette hydrolyse s'écrit :



2. Le rendement de l'hydrolyse est égal au quotient de la quantité d'alcool (ou d'acide carboxylique) obtenu par la quantité de réactif limitant, soit ici :

$$\rho = \frac{n_{\text{exp}}(\text{alcool})}{n_1(\text{ester})}$$

Numériquement : $\rho = \frac{0,038}{0,120} = 0,28$

soit : $\rho = 28 \%$

> Pour s'entraîner : Ex. 18