

Sébastien Bourdreux
Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

Expériences portant sur les réactions d'estérification, d'hydrolyse et de saponification des esters

Octobre 2002

Les esters sont des composés organiques très répandus dans la nature : ils participent au parfum de nombreux végétaux, et constituent notamment les corps gras naturels végétaux et animaux.

L'industrie cosmétique utilise la chimie des esters pour la fabrication de savons. L'industrie pharmaceutique synthétise de nombreux esters - dont l'aspirine et le paracétamol -, et l'industrie des matières plastiques de nombreux polyesters.

Que ce soit pour la médecine, le confort, l'écologie, on peut se demander : Comment sont-ils fabriqués ? Existe-t-il des moyens de s'en débarrasser ?

Les réactions d'estérification, d'hydrolyse et de saponification des esters sont des réactions d'**addition-élimination** d'un réactif nucléophile (de type Nu-H : alcool ROH, eau ou ion hydroxyde OH^- suivant le cas) sur le groupement trivalent d'un acide carboxylique ou d'un dérivé (anhydride d'acide $Z=OCOR'$, chlorure d'acyle $Z=Cl$ ou ester $Z=OR'$).

1 La réaction d'estérification

Synthèse rapide d'un ester

mélange éthanol + acide acétique + H_2SO_4
test au papier-pH et CCM pour l'ester

Cinétique de la réaction : cf. photocopie Durupthy

Principe de Berthelot

Dans une erlen, on place 11,4 mL d'acide acétique pur (0,020 mol, pipette graduée sèche) puis 1,0 mL de H_2SO_4 concentré (pipette jaugée sèche) et enfin 11,6 mL (0,020 mol, pipette graduée sèche) d'éthanol absolu.

On homogénéise et, rapidement, on répartit le mélange dans 5 tubes à essais secs à raison de 4,0 mL mesurés à la pipette graduée sèche. On place le tout dans un bain marie à 40°C, sous condenseur à air.

Aux instants indiqués (0, 5, 10, 15, 30 et 45 min.) on trempe par 50 mL d'eau (distillée) glacée et on dose par de la soude 2M en présence de phénolphthaléine.

Le dosage à $t = 0$ est obtenu en re-préparant le mélange réactionnel.

Pour déterminer la quantité de soude nécessaire pour neutraliser l'acide sulfurique catalyseur, on ajoute 1,0 mL d'acide dans 23,0 mL d'eau, et on dose 4,0 mL du mélange obtenu.

Transition : *réaction lente, limitée (indépendamment de la température et de la catalyse) avec un rendement de l'ordre de 67% $\Rightarrow$ comme pour les réactions acide-base pour acide faible sur l'eau, il existe une réaction inverse qui conduit à l'équilibre...*

2 Réaction d'hydrolyse

Détermination du mélange réactionnel final, après 30 min de réaction sous chauffage à reflux.

On chauffe à reflux pendant 30 min un mélange constitué de 10 mL d'éthanoate de benzyle ($CH_2 - CO_2 - CH_2 - C_6H_5$), 40 mL d'eau et une dizaine de gouttes d'acide sulfurique.

Après refroidissement, on verse le mélange dans 100 mL d'une solution saturée de sel. A l'aide d'une ampoule à décanter, on lave la phase organique par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$.

Après décantation, on sèche la phase organique par du sulfate de magnésium anhydre puis on filtre la solution obtenue.

Le filtrat limpide peut être analysé par CCM en comparaison avec de l'acétate de benzyle et de l'alcool benzylique.

Transition : *Alcool et acide : pourquoi ne pas envisager d'autres réactifs dans la réaction d'estérification ?*

3 Choix des facteurs réactionnels de l'estérification

Influence de la classe de l'alcool

On place de l'acétique glacial dans du butan-1-ol, du butan-2-ol et du 2-méthylpropan-2-ol. On ajoute 0,1 mL de H_2SO_4 concentré. On chauffe 30 min. Au bout de 30 min, on introduit 20 mL d'eau glacée puis on dose l'acide restant par de la soude 1M en présence de phénolphthaléine.

Influence du dérivé d'acide choisi

On utilise 2,9 mL d'éthanol ($d=0,789$, $M=46$ g/mol) que l'on chauffe à 60°C pendant 5 min. On prend quatre erlenmeyers :

- 3,5 mL d'acide acétique glacial au bain marie
- 3,5 mL d'acide acétique glacial + quelques gouttes H_2SO_4 au bain marie
- 5 mL d'anhydride acétique au bain marie
- 4 mL de chlorure d'acétyle (précaution!) à température ambiante

Après 5 min, on verse les erlens dans des éprouvettes contenant de l'eau salée. Les deux premiers tubes montrent l'influence de la catalyse ; on pourrait utiliser un autre erlen pour montrer l'influence de la température.

Transition : *importance des conditions opératoires : influence de la catalyse et de la température ; estérification dépend de l'alcool et du dérivé ; dans le premier cas il faut une catalyse acide, dans le second l'action est directe. Que se passe-t-il en milieu basique ?*

4 Synthèse de savons

Saponification

Dans un ballon monocol de 250 mL, surmonté d'un réfrigérant, on place 10 mL de soude 10M, 15 mL d'huile alimentaire et 20 mL d'alcool (solvant), ainsi que quelques grains de pierre ponce. On chauffe à reflux pendant 15 min.

On verse le mélange réactionnel dans une solution saturée de sel contenant quelques morceaux de glace. Le savon précipite (par relargage). On filtre sur Büchner, et on rince avec de l'eau froide.

Faire sécher sur un verre de montre.

Transition : *autres applications industrielles envisageables : l'aspirine, le paracétamol, synthétisables en Travaux Pratiques.*

Conclusion

Outre le fait que les esters soient présents de la parfumerie à la pharmacie et dans le plastique de notre environnement, les réactions d'estérification et d'hydrolyse permettent d'expliquer beaucoup de manifestations de la " chimie de tous les jours ". Notamment, l'hydrolyse joue un rôle fondamental en biochimie :

→ *Comprendre le fonctionnement de poisons*

Le venin de nombreux serpents et des guêpes également contient de grandes quantités de phospholipases (A2). Ces enzymes catalysent l'hydrolyse de l'une des fonctions esters des glycérophospholipides des membranes des hématies (globules rouges), ce qui provoque leur éclatement.

→ *Comprendre les mécanismes du corps humain*

De même, la digestion des graisses met en jeu la lipase pancréatique, enzyme qui catalyse l'hydrolyse de deux des fonctions esters des triglycérides.