

# Réactions d'estérifications

Niveau : Tle STL

Pré-requis : Nomenclature et fonctions en chimie organique, mécanisme des flèches courbes, distillations

Élément imposé : réaliser un montage de Dean Stark

Bibliographie : Tout en un PCSI et PC (De Boeck), Techniques expérimentales en chimie (Dunod), site de l'académie de Montpellier pour Tle STL <https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/>

## Table des matières

<b>Réactions d'estérifications</b>	<b>1</b>
<b>1 Acides carboxyliques en milieu acide (de Fischer)</b>	<b>1</b>
1.1 Réaction et mécanisme (pour les alcools I et II)	1
1.2 Une réaction lente et à faible rendement	1
1.3 Appareil de Dean-Stark ( <i>USA 1920</i> )	3
<b>2 Chlorures d'acyle et anhydride d'acide</b>	<b>4</b>
2.1 Réactions	4
2.2 Une réaction rapide et totale	4
<b>3 Caractérisation</b>	<b>4</b>
3.1 Spectroscopie IR	4

## Introduction didactique

- Précédé de : nomenclature ; Suivi de : hydrolyse des esters
- Mécanismes car présent au programme (pas celui de l'estérification mais cela fait la synthèse de deux points importants et à part la prototropie, il n'est pas trop complexe)
- Pas de diagramme binaire car hétéroazéotrope pas au programme

## Introduction élèves

On a appris à reconnaître les différentes fonctions caractéristiques. Esters dans la vie quotidienne et dans l'industrie : Arômes artificiels, (banane, lavande...) Polyester

Comment les synthétiser au mieux? Présentation de 2 voies de synthèse faisant intervenir des alcools (substrat) et un réactif : acide carboxylique catalysée et dérivés d'acide (chlorure d'acyle et anhydride d'acide).

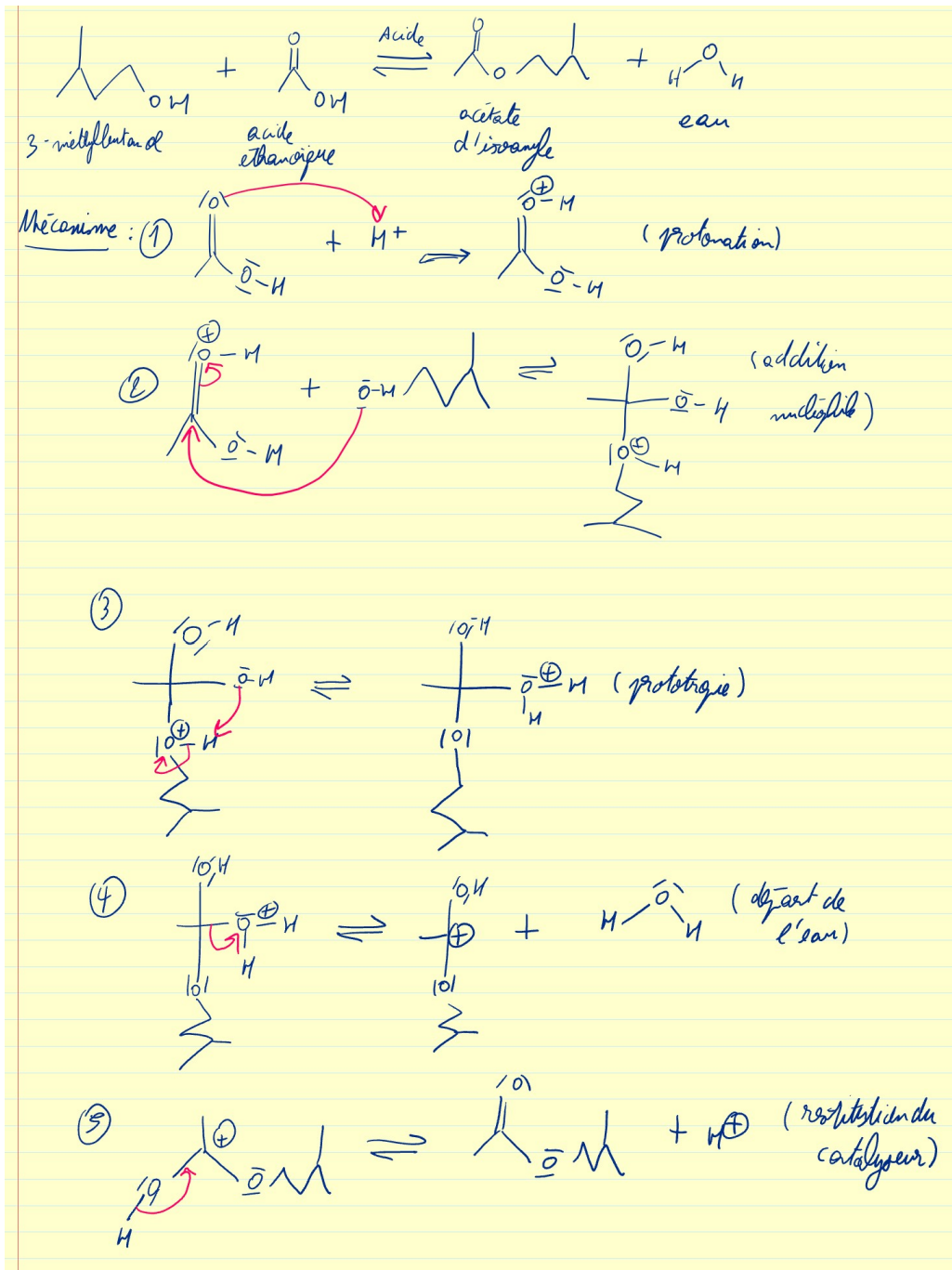
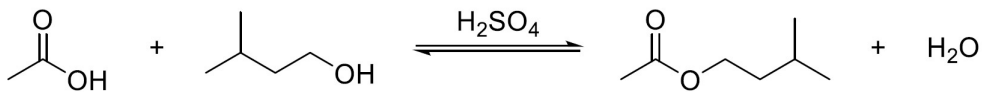
### 1 Acides carboxyliques en milieu acide (de Fischer)

#### 1.1 Réaction et mécanisme (pour les alcools I et II)

#### 1.2 Une réaction lente et à faible rendement

- Réaction athermique (température n'a aucun effet sur l'équilibre : *relation de Van'tHoff*)
- La réaction est lente : catalyse acide *pour activer le groupe hydroxyle de l'acide*
- Toutes les 5 étapes du mécanisme sont équilibrées  $\implies$  2 conséquences :

Ex : synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle



1. la transformation n'est pas quantitative ; elle est limitée.

2. Elle est réversible (chapitre d'après : hydrolyse des esters en milieu acide)

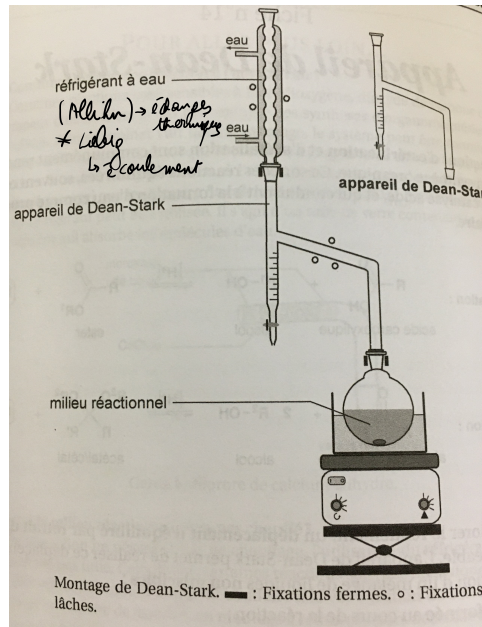
— Les rendements (trouvés empiriquement en grande partie par Berthelot et Saint-Gilles (1861)) s'expliquent par l'encombrement :

1. ~ 67 % pour un alcool primaire
2. ~ 60 % pour un alcool secondaire
3. ~ 5 % pour un alcool tertiaire

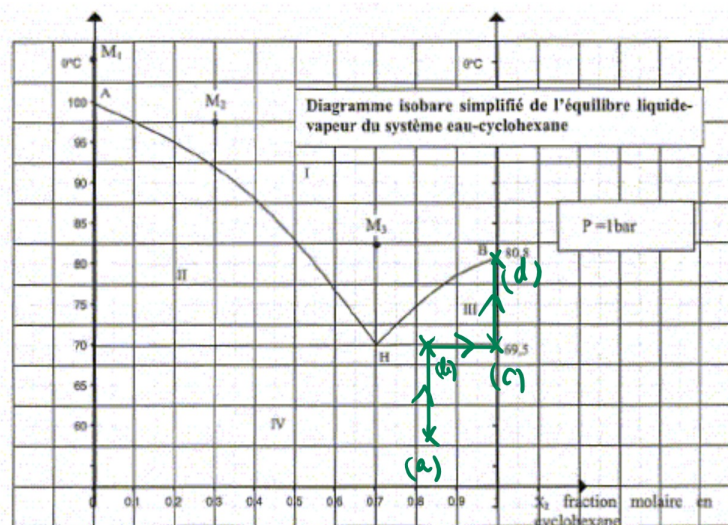
Au mieux 2/3! Il faut trouver un moyen de déplacer l'équilibre. Plusieurs existent (*déssechant dans le milieu, réactif en excès...* mais l'un d'entre eux est d'enlever l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure que l'équilibre avance pour forcer la formation d'ester supplémentaire avec Dean-Stark.

### 1.3 Appareil de Dean-Stark (USA 1920)

*Pas de diagramme hétéroazéotrope ici mais préparer pour les questions* Le solvant doit être moins dense que l'eau (cyclohexane ou toluène) et les deux sont non-miscibles! *On chauffe pour améliorer la cinétique et non le rendement*



- Chauffer jusqu'à la température d'ébullition ( $69,5^{\circ}\text{C}$ )
- la vapeur (*hétéroazéotrope*) est plus riche en eau que le liquide de départ
- L'eau plus dense que le cyclohexane va se déposer dans le fond du tube décanteur gradué. Le cyclohexane affleurant retombe dans le milieu réactionnel : il s'enrichit en composé organique.
- Lorsque toute l'eau a été retirée, la température monte encore jusqu'à la température d'ébullition du cyclohexane ( $80,8^{\circ}\text{C}$ )

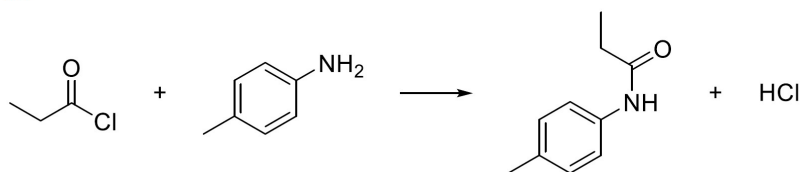


## 2 Chlorures d'acyle et anhydride d'acide

### 2.1 Réactions

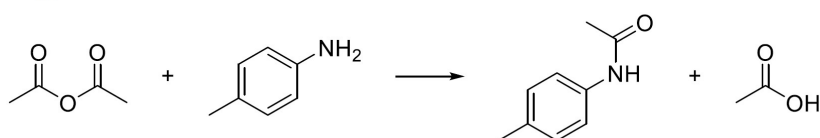
- Les chlorures d'acyle

Ex :



- Les anhydride d'acide

Ex :



### 2.2 Une réaction rapide et totale

- La réaction est rapide et totale et pas besoin du catalyseur acide (*les composés sont très électrophiles*)
- A la place, il faut utiliser une base faible *afin de déprotoner* pour éviter la formation d'HCl toxique (*typiquement triéthylamine NEt<sub>3</sub> ou pyridine*)



- Inconvénients : assez dangereux à utiliser. Les chlorures d'acyles et les anhydrides d'acide réagissent rapidement avec l'eau (muqueuses). Aussi besoin de piéger HCl.

## 3 Caractérisation

### 3.1 Spectroscopie IR

Les liaisons C=O et C-O sont caractéristiques des esters :

- C=O : bande forte (élongation) entre 1750 et 1700 cm<sup>-1</sup> A regarder car dans la zone exploitable et spécifique aux esters uniquement !
- C-O : bande moyenne ou forte entre 1000 et 1300 cm<sup>-1</sup> dans la zone empreinte digitale

### Conclusion :

- On a vu quelques voies de synthèse des esters avec leurs avantages et inconvénients. Dans l'industrie, plus les acides carboxyliques car la mise en oeuvre est plus aisée mais en pharmaceutique notamment on utilise aussi des dérivés acide.