

# Les esters- Odeurs fruités et parfums synthétiques

## Propriétés physiques

Les esters sont généralement des liquides, mais le premier terme,  $H-CO_2CH_3$ , bout à  $32^{\circ}C$ . Leur point d'ébullition est inférieur à celui de l'acide correspondant, du fait de l'absence d'association: par exemple, les esters méthyliques (éthyliques) bouillent à une température inférieure d'environ  $62^{\circ}C$  ( $42^{\circ}$ ) à celle des acides. Généralement en mélanges, ils sont responsables de la flaveur (goût) et de la fragrance (odorat) de nombreux fruits. Les arômes alimentaires font intervenir de nombreux esters naturels (ou identiques au naturel) et les [parfums](#) synthétiques en contiennent également un grand nombre. À titre d'exemple, le formiate de méthyle a l'odeur du rhum, l'acétate d'isobutyle celle de la banane, le butyrate de méthyle celle de la pomme, le butyrate d'éthyle celle de l'ananas et le butyrate d'isoamyle celle de la poire. Une formule reproduisant la flaveur de framboise met en œuvre neuf esters, deux acides carboxyliques, l'acétaldéhyde, le glycérol et l'éthanol.

Peu ou pas solubles dans l'eau, sauf les tous premiers termes, ils sont en général de bons solvants ; l'acétate d'amyle, en particulier, dissout les esters cellulosiques (acétate, nitrate), ce qui permet la fabrication de films.

La fonction ester est caractérisée, en infrarouge, par une bande intense dans la région de  $1\ 750-1\ 740\ cm^{-1}$ .

## Parfums

Les sociologues, mais avant eux les philosophes, ont dédaigné l'odorat au bénéfice de la vue et de l'ouïe, sens nobles capables de dépasser la pure sensation pour l'instituer en objet. Le sens olfactif, réputé animal, enfermé dans l'immédiateté, privé de toute possibilité de sublimation, fut exposé à une répression croissant avec l'évolution sociale, comme en témoignent les observateurs, de Buffon à Marcuse. Mais l'odorat est doué, par défaut, d'une portée sociologique indéniable puisque la respiration nous soumet à toutes les senteurs. Ainsi la question sociale est-elle pour Simmel une « question de nez », et pas seulement d'éthique. Pour envisager les effets sociaux de l'odorat, il faut distinguer l'odeur du parfum. Le discrédit de l'odeur est attaché à son caractère générique, source de méfiance : il faut la tenir pour le contraire du parfum, qui n'en paraît plus l'espèce, mais la conversion, selon une dialectique dont l'histoire confirme la légitimité religieuse et sociale. Au parfum revient la fraîcheur, l'intégrité, la pureté ; aux odeurs, cette confusion englobant la puanteur, la corruption, la bestialité. Cette antinomie est révélatrice de la perception par l'homme de son corps, de sa relation à la société et de sa condition. La tradition lettrée reproduit cette partition : l'odeur est étudiée dans le contexte d'une esthétique des cinq sens (Aristote, Rousseau, Kant...), et le parfum sollicite une réflexion sur le raffinement des mœurs, suivant une perspective moraliste (Platon, Aristote, Lucrèce, saint Augustin, Montaigne), ou sociologique (Rousseau déjà, Simmel).

## Propriétés chimiques

Comme les autres fonctions dérivées de la fonction acide : anhydrides, chlorures, amides, les esters subissent des réactions d'hydrolyse, d'alkoolyse, d'ammonolyse et d'aminolyse qui sont acido- et baso-catalysées.

D'autres réactifs azotés sont couramment mis en œuvre pour préparer, à partir d'eux, des fonctions particulières, dérivées des acides : l'hydroxylamine conduit aux acides hydroxamiques, l'hydrazine aux hydrazides, l'acide azoïque aux azides.

La réduction des esters peut être réalisée avec les hydrures complexes ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ), avec le sodium et l'alcool (Bouveault et Blanc), ou l'hydrogène moléculaire en présence de chromite de cuivre : on obtient deux alcools. Cette dernière réaction est pratiquée industriellement pour transformer en alcools primaires à longue chaîne (alcools gras) les esters méthyliques d'acides gras obtenus par méthanolyse des corps gras (réactions).

Les magnésiens réagissent avec les esters en donnant les alcools tertiaires, sans qu'il soit possible d'arrêter la réaction au stade de la cétone.

Une réduction duplicative en  $\alpha$ -dicétone est observée sous l'action du sodium en milieu rigoureusement aprotique ; la dicétone est réduite en  $\alpha$ -diolate qui est hydrolysé en acyloïne (réactions).

Comme tous les dérivés de la fonction acide, les esters ont un hydrogène en  $\alpha$  relativement acide ( $\text{pK}_a$  24,5) qui, sous l'action de bases assez fortes, est arraché. Le carbanion résultant, stabilisé par conjugaison, est un excellent nucléophile qui peut s'associer avec de nombreux substrats. Réagissant avec l'ester lui-même, il conduit par la réaction de Claisen aux dérivés acétylacétiques (cf. ester acétylacétiques) ; réagissant avec les halogénures d'alkyle, il conduit à des esters  $\alpha$ -substitués.

## Constitution et nomenclature

Les esters carboxyliques répondent à la formule générale  $\text{R}-\text{COOR}'$  qui est celle des acides carboxyliques où un groupe carboné (alkyle ou aryle) remplace l'hydrogène fonctionnel. On les désigne du nom d'ester suivi de celui du radical  $\text{R}'$  puis de celui de l'acide  $\text{R}-\text{COOH}$ . Par exemple,  $\text{CH}_3-\text{COOCH}_3$  est l'ester éthyléthanique ou ester éthylacétique.

Une nomenclature courante, reposant sur l'analogie entre un ester et un sel d'acide et de base, les désigne comme des sels du radical  $\text{R}'$  : acétate de méthyle. Enfin, pour dénommer la fonction ester dans les cas où l'appellation serait complexe, on emploie le suffixe carbalcoxy ou carbaryloxy :  $-\text{COOCH}_3$  est le groupe carbométhoxy,  $-\text{COOC}_6\text{H}_5$  le groupe carbophénoxy. Les esters cycliques sont appelés lactones (cf. acides-ALCOOLS) ; la taille du cycle est désignée par la lettre grecque correspondant au nombre d'atomes de carbone séparant le groupement CO de l'oxygène du cycle ; les  $\gamma$ -(3),  $\delta$ -(4),  $\epsilon$ -(5) lactones que l'on rencontre le plus fréquemment ont des cycles à 5, 6 et 7 chaînons.

## Préparations

### Estérification des acides carboxyliques

Les esters sont fréquemment préparés par action directe de l'acide sur l'alcool :



Cette réaction lente et réversible a fait l'objet d'une des premières études précises sur les équilibres chimiques en phase liquide. Pour des quantités équimoléculaires d'acide et d'alcool mises en réaction, le milieu renferme, à l'équilibre, une proportion d'ester et d'eau non pas sensible à la nature de l'acide, mais à celle de l'alcool. La limite oscille entre 0,66 et 0,73 pour les alcools primaires, 0,55 et 0,65 pour les secondaires et reste inférieure à 0,10 pour les alcools tertiaires. La vitesse d'établissement de l'équilibre varie considérablement avec la nature de l'acide et de l'alcool. Elle est d'autant plus grande que l'acide est plus fort et que l'alcool est moins encombré. À température ambiante, un mélange équimoléculaire d'acide acétique et d'éthanol met plusieurs mois pour atteindre la limite de l'équilibre ; à 100°C, il faut plusieurs jours. La catalyse acide permet d'accélérer la réaction : l'acide carboxylique, transformé en son acide conjugué, réagit plus rapidement avec le nucléophile alcool (réactions). En pratique, on déplace l'équilibre soit en mettant en réaction un grand excès d'alcool (dans le cas du méthanol en particulier), soit en éliminant l'eau par distillation azéotropique, avec du benzène par exemple. Le mécanisme d'activation catalytique de l'acide carboxylique par l'acide fort est celui de l'estérification des alcools primaires et secondaires ; dans le cas des alcools tertiaires, un autre mécanisme intervient et ce sont eux qui, protonés, subissent une hétérolyse unimoléculaire en éliminant une molécule d'eau. Le carbocation formé, très électrophile, attaque l'acide carboxylique qui, dans ce cas, est le nucléophile (réactions).

### Préparation de l'ester éthylique

La méthode la plus classique de préparation est la condensation, selon Claisen, de l'ester énoisable acétate d'éthyle, en présence d'un catalyseur basique (éthylate ou amidure de sodium). La base forte arrache un proton à l'acétate d'éthyle pour former, dans une réaction équilibrée, le carbanion conjugué correspondant (la constante d'équilibre, dans le cas de l'éthylate, est d'environ 10<sup>-8</sup>). Celui-ci attaque une autre molécule d'acétate d'éthyle au niveau du carbone fonctionnel (centre électrophile) en expulsant une molécule d'éthylate de sodium. Ce dernier réagit comme une base vis-à-vis de l'ester acétylacétique formé en donnant, de façon réversible, un sel de sodium avec élimination d'éthanol (la constante d'équilibre est d'environ 10<sup>3</sup>). Le premier équilibre est normalement défavorable à la formation du produit de condensation : on le déplace en éliminant l'éthanol par distillation en continu ; la formation de l'énolate de sodium de

l'ester  $\beta$ -cétonique favorise également ce déplacement. La base doit donc être employée en quantité stœchiométrique et l'ester acétylacétique est libéré de son sel par une hydrolyse acide douce (réactions 2). Industriellement, l'acétylacétate d'éthyle est préparé par addition de l'éthanol sur le dicétène (réaction 3).

## Odeurs fruitées et parfums synthétiques

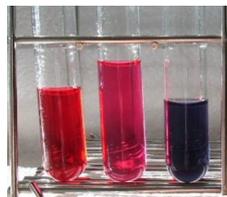
Les parfums naturels, très chers car difficiles à extraire et à purifier, sont souvent remplacés par des produits chimiques synthétiques moins coûteux, comme par exemple les aldéhydes ou les esters. Dans cette expérience, nous reproduirons quelques odeurs fruitées ou synthétiques par des réactions d'estérification conduisant aux esters.

### 1. Précautions

Outre les précautions en chimie qui sont d'usage, cette expérience comporte les attentions suivantes :

- Manipuler les acides avec grande précautions, surtout l'acide sulfurique . Attention à l'endroit où vous poser les pipettes qui ont été utilisées, les acides sont corrosifs, certains dégagent de très fortes odeurs.
- Les alcools sont des produits nocifs et hautement inflammables . Rebouchez soigneusement les flacons et éloignez-les de toutes sources de chaleur, flamme ou lumière.
- Le méthanol est extrêmement inflammable et mortel en faibles quantités : porter absolument des gants et manipuler sous hotte aspirante.
- Ne respirez pas les parfums directement en sortie du tube après ébullition mais portez l'odeur à votre nez avec la main.
- **Les esters obtenus sont totalement impropres à la consommation**, ne pas les goûter et ne pas se les mettre sur la peau ! Les esters sont généralement des produits inflammables et irritants.

### 2 .Matériel



*tube à essai*



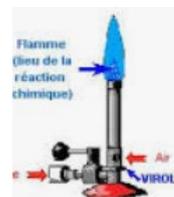
*pince en bois*



*spatules*



*pipette en plastique*



*bec Bunsen*

- Acides:
- Acide éthanoïque (acétique)
- Acide propanoïque
- Acide butanoïque
- Acide salicylique
- Acide benzoïque

- Alcools:
- Méthanol
- Éthanol
- Alcool isoamylique (3-méthylbutan-1-ol)
- Hexanol
- Linalol
- Alcool benzylique (phénylméthanol)
- 2-phényléthanol
- Acide sulfurique concentré  $H_2SO_4$
- Granulés de pierre ponce

### 3 .Protocole expérimental

Pour chaque odeur, nous utilisons un tube à essai différent. Dans le tube, placer un petit grain de pierre ponce, 4 gouttes d'acide sulfurique concentré à l'aide d'une pipette, et une petite quantité de l'acide et de l'alcool choisis en respectant les mélanges et les quantités indiquées ci-dessous.

Acide (quantité)	Alcool (quantité)	Ester	Odeur résultante
Acide éthanoïque 10 gouttes	Alcool isoamylique 20 gouttes	Acétate d'isoamyle	Banane
Acide éthanoïque 10 gouttes	Éthanol 20 gouttes	Acétate d'éthyle	Dissolvant
Acide éthanoïque 10 gouttes	Hexanol 20 gouttes	Acétate d'hexyle	Poire
Acide éthanoïque 10 gouttes	Linalol 20 gouttes	Acétate de linalyle	Bergamote
Acide éthanoïque 10 gouttes	2-phényléthanol 20 gouttes	Acétate de 2-phényléthyle	Rose
Acide éthanoïque 10 gouttes	Alcool benzylique 20 gouttes	Acétate de benzyle	Jasmin
Acide butanoïque* 10 gouttes	Éthanol 8 gouttes	Butanoate d'éthyle	Ananas*
Acide butanoïque* 10 gouttes	Alcool benzylique 12 gouttes	Butanoate de benzyle	Non testé*
Acide butanoïque* 10 gouttes	Alcool isoamylique 12 gouttes	Butanoate d'isoamyle	Pomme*
Acide salicylique 0,1 g	Méthanol 20 gouttes	Salicylate de méthyle	Winter-green, Reine des prés
Acide salicylique 0,1 g	Hexanol 20 gouttes	Salicylate d'hexyle	Azalée
Acide benzoïque 0,4 g	Éthanol 20 gouttes	Benzoate d'éthyle	Non testé
Acide propanoïque* 20 gouttes	Éthanol 15 gouttes	Propanoate d'éthyle	Non testé*

L'acide propanoïque et l'acide butanoïque ont une très **forte odeur désagréable** (entre le rance et le vomit...) ! De fait, si la réaction n'est pas totale, l'odeur fruitée de l'ester peut être masquée par l'odeur de l'acide. Pour cette raison, on évite généralement de réaliser ces esters... Les autres acides listés ici n'ont pas cet inconvénient.

Parmi les non testés, on doit retrouver les parfums : rhum, cerise et fruité.

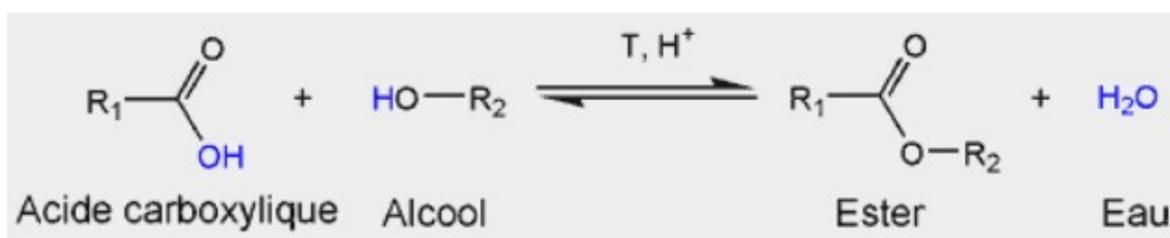
- Saisir le tube avec la pince en bois puis chauffer doucement le bas du tube à essai au-dessus de la flamme du bec Bunsen de manière uniforme (ne pas chauffer en un seul point du tube).
- Après ébullition durant une minute, porter le tube près de vous et diriger les vapeurs vers votre nez avec la main. Comparer l'odeur obtenue avec les indications du tableau ci-dessus.
- Certaines estérifications demandent un temps de chauffage plus long ; certaines odeurs subtiles peuvent être masquées par l'odeur (souvent insupportable) de l'acide de départ.
- En fin de manipulation, lavez le tube à l'eau et au liquide vaisselle, ne conservez pas et ne touchez pas le contenu.



Chauffage du tube à essai sur un bec Bunsen.

## 4. Explications

- Une réaction d'estérification peut avoir lieu lorsqu'un acide et un alcool sont présents dans un milieu acide (l'acide sulfurique sert de catalyseur). Le fait d'augmenter la température accélère la réaction d'estérification mais n'est pas indispensable : en chauffant avec un bec Bunsen la réaction atteint son équilibre au bout d'une minute ; à température ambiante il faudrait plusieurs semaines avant d'atteindre l'équilibre !



- Certains acides carboxyliques possèdent une odeur nauséabonde : c'est le cas des acides propanoïque, butanoïque, pentanoïque. Mais les esters ont une odeur agréable souvent fruitée. L'estérification étant une réaction **équilibrée** (non-totale) et **réversible** (double flèche), une petite quantité d'acide de départ est toujours présente ce qui peut masquer l'odeur de l'ester. Même un ester purifié, lorsqu'il est placé en milieu acide et en présence d'eau, peut subir une **hydrolyse acide** (réaction inverse de l'estérification, de la droite vers la gauche ci-dessus). On comprend alors que certaines copies bon-marchés de parfums se dégradent facilement au cours d'une journée lorsqu'on les porte sur une peau (milieu humide et acide), et peuvent donner des odeurs désagréables.
- On peut noter qu'en milieu basique il peut se produire une **hydrolyse basique**, et ceci de manière totale, et qui s'appelle une **saponification** (voir la fabrication du savon).