

**Document 4 : transestérification**

Les esters ont la formule générale ci-dessous, représentée en formule topologique.



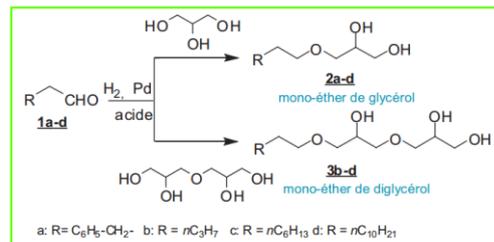
Dans cette formule, R est un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène ; R' est un groupe alkyle (il ne peut pas être un atome d'hydrogène).

Un ester méthylique est un ester pour lequel le groupe R' est le groupe méthyle CH<sub>3</sub>.

Une réaction de transestérification est réaction qui transforme un ester en un autre ester grâce à un alcool. L'équation de la réaction s'écrit :



**Document 3 : Exemple de formation d'un mono-éther de glycérol**



**Document 5 : les éthers-oxydes**

Les éthers-oxydes sont des espèces chimiques possédant le groupe caractéristique C-O-C, les atomes de carbone étant liés à d'autres atomes de carbone ou des atomes d'hydrogène.

Le plus simple des éthers-oxydes est le méthoxyméthane, de formule semi-développée CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>.

C'est un solvant ayant une odeur très reconnaissable et d'usage courant au laboratoire de chimie.

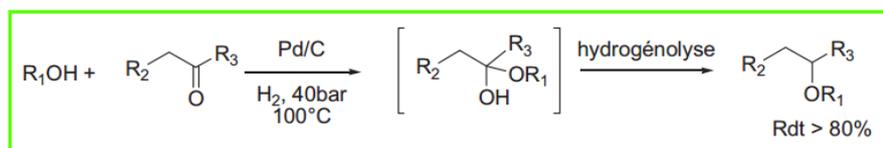


Figure 3 - Alkylation réductrice des alcools.

**Document 6 : Synthèse d'éthers de glycérol : un exemple de chimie éco-responsable**

Un autre aspect de la chimie verte développé au Laboratoire concerne la valorisation des sous-produits de l'industrie chimique. Un des exemples particulièrement éloquent concerne le domaine des agrocarburants [...] En effet, les esters méthyliques d'acides gras, aussi connus sous le nom de « biodiesel », sont obtenus par transestérification d'huiles végétales et de graisses animales avec du méthanol et se présentent comme des substitués au carburant diesel d'origine fossile. La production croissante d'agrocarburants à partir d'huiles végétales a conduit à une production massive de glycérol, le sous-produit de la réaction de transestérification. La production mondiale de glycérol atteint aujourd'hui 2 Mt contre 1 Mt en 2005, entraînant une baisse des cours de cette matière première. Ainsi, la pérennité de cette branche de l'économie ainsi que le coût inhérent au stockage du surplus de glycérol requièrent le développement de nouveaux marchés. Il existe déjà un grand nombre d'applications des dérivés du glycérol, qui interviennent comme additifs dans les carburants, comme monomères, solvants, émulsifiants, ou encore dans la synthèse d'agents tensioactifs... Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la synthèse de mono-éthers non symétriques de glycérol ou de diglycérol pouvant être utilisés industriellement comme des composés tensioactifs. Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules amphiphiles qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. Ces molécules présentent deux parties de polarités différentes : l'une lipophile, apolaire ; l'autre hydrophile, polaire. De par cette différence de polarité, elles permettent de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec la première phase qui est apolaire (c'est-à-dire lipophile, donc hydrophobe), par la partie hydrophobe ; tandis qu'avec la deuxième phase qui est polaire, elles interagissent par la partie hydrophile. Les tensioactifs non ioniques les plus recherchés du fait de leur faible pouvoir irritant et de leur plus grande stabilité requièrent la formation de liaison éther entre la partie hydrophile (dans notre cas le glycérol ou un dérivé du glycérol) et la partie hydrophobe, ici un aldéhyde gras. Traditionnellement, la synthèse d'éthers est principalement réalisée selon la réaction de Williamson (chimiste britannique, 1824-1904) qui est l'une des plus anciennes réactions organiques utilisées industriellement. Cependant, cette transformation présente plusieurs limitations. En effet, elle nécessite l'utilisation de bases fortes telles que l'hydrure de sodium ou les alcoolates de sodium ou de potassium, la rendant inadaptée vis-à-vis des molécules sensibles aux bases et générant des quantités stœchiométriques de sels. De plus, les quelques procédures décrites dans la littérature pour la synthèse d'éthers mettant en œuvre des catalyseurs (nickel sur silice, oxyde de platine, catalyse acide...) ne donnent que de faibles rendements. Ces problèmes ont pu être résolus au sein de notre Laboratoire il y a quelques années par la mise au point de la réaction

### Compléments à l'activité 3 p 226

d'alkylation réductrice des alcools (figure 3). Cette méthode conduit à la formation d'éthers avec des rendements élevés et avec l'eau comme unique sous-produit. Cette réaction est restée longtemps inexploitée, mais l'intérêt pour la valorisation du glycérol nous a permis de trouver une nouvelle application. L'extension de cette réaction au glycérol a pu être réalisée par l'utilisation d'une faible quantité d'un catalyseur (Pd/C), sous une pression d'hydrogène en présence d'un co-catalyseur (acide). Ainsi dans ces conditions, la réaction entre un aldéhyde linéaire et le glycérol ou le diglycérol conduit, dans des conditions douces, aux mono-éthers de (di)glycérol avec de très bons rendements et une excellente régiosélectivité (> 95 %), sans production de sels. En fin de réaction, les produits sont récupérés très simplement par filtration suivie d'une séparation (décantation ou extraction liquide-liquide). Nous avons ainsi développé un procédé éco-compatible pour la synthèse de mono-éthers de glycérol et de diglycérol avec des rendements élevés et une sélectivité totale, sans production de sels inorganiques non désirés. Les principales caractéristiques du nouveau procédé sont l'utilisation du glycérol et diglycérol à la fois comme solvants et réactifs, une faible quantité de catalyseur et un acide comme co-catalyseur. Les produits sont récupérés par simple séparation de phases en fin de réaction. Ce procédé, très sélectif, ouvre une nouvelle alternative à l'éthérisation de Williamson pour la synthèse d'éthers de glycérol avec différentes balances hydrophile lipophile, produisant donc des produits à très haute valeur ajoutée dans de nombreux domaines de recherche.

*D'après l'actualité chimique, juin-juillet-août 2011*