

Synthèse d'un arôme

Capacités travaillées :

Déterminer les quantités de matières des espèces mises en jeu ; du réactif limitant

Déterminer le rendement de la synthèse

Choix du montage ; de la technique de purification d'analyse du produit

Aspects liés à la sécurité

L'acétate de linalyle est un ester présent naturellement dans plusieurs plantes comme la lavande, le lavandin, la bergamote et la sauge sclarée.

L'acétate de linalyle est utilisé principalement en parfumerie. On le trouve ainsi dans plusieurs parfums, cosmétiques, shampoings, savons et produits nettoyants; il peut être présent dans certaines peintures à l'huile. On le trouve aussi ajouté à certains aliments, comme arôme artificiel ou flaveur. Il est aussi présent dans des produits utilisés dans le traitement des ecchymoses et des coups.

Principe

La synthèse de l'acétate de linalyle est une réaction d'estérification : action lente et limitée d'un alcool sur un acide pour donner un ester et de l'eau.

Propriétés des réactifs utilisés

Substances chimiques	Phrases danger et prudence et pictogramme	Masse molaire, données
Linalol $C_{10}H_{18}O$		M = 154,2 g.mol ⁻¹ Tfus < 20 °C Téb = 198 à 200°C d = 0,87
Acide acétique CH_3COOH	 	M = 60,0 g.mol ⁻¹ Téb = 117,9°C d = 1,05
	R 10-35 ; H 226-314 S 23-26-45	
Acétate de linalyle $CH_3COOC_{10}H_{17}$		M = 196,3 g.mol ⁻¹ Téb = 220°C d = 0,89
Hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$	 	M = 84,0 g.mol ⁻¹ Tfus = 50 °C d = 2,22
	H 314 ; R 36/38-35-34 S 26-45-37/39-24/25-36/37/39	
Cyclohexane C_6H_6	  	M = 84,1 g.mol ⁻¹ Tfus = 6,47°C Téb = 80,75 °C
	H225, H304, H315, H336, H410	
éther $C_4H_{10}O$	 	M = 74,1 g.mol ⁻¹ Téb = 35°C d = 0,71
	H224, H302, H336, EUH019, EUH066	

Tableau de données utiles

	Linalol	Acide acétique	Acétate de linalyle
Densité	0,87	1,05	0,89
Température d'ébullition (1 bar)	199°C	117,9°C	220°C
Solubilité dans l'eau	Assez faible	Très soluble	Très faible

A - Synthèse de l'esterMontage

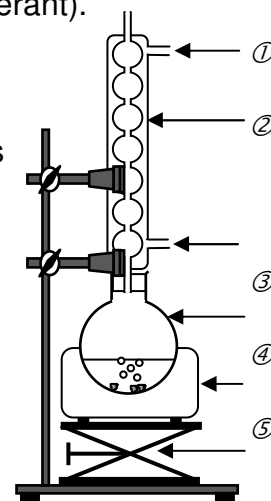
- Mettre des gants et des lunettes de protection.
- Dans un ballon de 250mL bien sec, introduire 3mL de linalol.
- Ajouter 5mL d'acide éthanoïque mesurés à l'éprouvette.
- 2 gouttes d'acide sulfurique concentré (**Attention, cet acide est très corrosif**).
- Placer dans le ballon 3 grains de pierre ponce.

Chauffage à reflux

- Réaliser un montage à reflux et alimenter en eau le réfrigérant.
- Chauffer à ébullition douce pendant environ trente minutes, sur thermostat 4-5. On observe le reflux, vers le ballon, du condensat qui se forme dans le réfrigérant).

Et pendant ce temps ...

- 1 - Ecrire l'équation de la réaction de synthèse.
- 2 - Faire un tableau d'avancement Calculer les quantités de matière initiales des réactifs et montrer que le linalol est en défaut.
- 3 - Quel est l'intérêt de prendre un excès d'acide éthanoïque ? Expliquer.
- 4 - Légender le schéma du montage.
- 5 - Quel est l'intérêt de cette technique ?
- 6 - Quel est l'avantage d'un réfrigérant à boule par rapport à un réfrigérant droit ?
- 7 - Quel est le rôle de la pierre ponce ? Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- 8 - Pourquoi le réfrigérant doit-il resté ouvert à son extrémité supérieure ?

**B - Relargage**Principe

Afin d'améliorer l'extraction d'un composé vers une phase organique, un sel (très souvent le chlorure de sodium NaCl(s)) peut être ajouté à la phase aqueuse. Cette étape, appelée relargage, permet de mobiliser les molécules d'eau encore piégée dans la phase organique (déshydratation de la phase organique) et de diminuer la solubilité du produit d'intérêt dans la phase aqueuse.

- Préparer 25mL d'eau salée froide dans un bêcher de 100mL.
- Arrêter le chauffage. Baisser le chauffe-ballon et laisser refroidir le ballon à l'air libre.
- Verser doucement et par petites doses l'eau salée par le sommet du réfrigérant dans le ballon.
- Retirer le ballon du montage en le tenant à l'aide d'une pince, ou un chiffon.
- Passer le ballon sous un filet d'eau froide afin de le refroidir totalement.

- Transvaser le contenu du ballon (**Attention à ne pas y mettre la pierre ponce**) dans l'ampoule à décanter.
- Laisser décanter.
- Observer.

Questions

1 - Faire le schéma du montage et légender.

2 - Préciser, en justifiant, la position et la composition des deux phases.

- Eliminer la phase aqueuse.
- Mesurer le pH de la phase aqueuse à l'aide du papier pH.

C - Extraction de l'acétate de linalyle

Principe

Il s'agit d'éliminer l'acide acétique qui resterait (après l'élimination de la phase aqueuse) en le faisant réagir avec de l'hydrogénocarbonate de sodium. Il se forme du dioxyde de carbone et un autre produit très soluble dans l'eau.

- **Dans un verre à pied**, verser la phase organique.
- Ajouter environ 15mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Agiter à l'aide de la baguette de verre. Observer le dégagement gazeux.
- Agiter et **lorsqu'il n'y a plus de dégagement gazeux visible**, transvaser dans l'ampoule à décanter.
- Agiter l'ensemble. **Dégazer souvent !!! Attention !!!**
- Laisser reposer.
- Eliminer la phase aqueuse et faire un deuxième lavage en prenant les mêmes précautions
- Eliminer la phase aqueuse et vérifier que son pH n'est plus acide (papier pH). Sinon faire un autre lavage.
- Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer et sentir (en faisant un courant d'air avec la main).
- Y ajouter 1g de sulfate de magnésium anhydre.
- Agiter doucement 2 à 3 minutes. Laisser reposer.
- Si la phase organique est encore trouble, il y a des traces d'eau sinon elle doit être devenue limpide.

Au bureau du professeur

Mise en commun des phases organiques

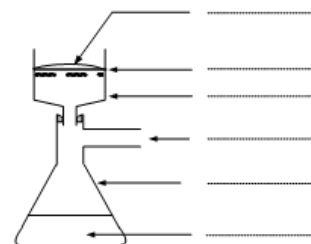
- Filtrer la phase organique à l'aide d'un dispositif de filtration sous vide.
- Peser un erlenmeyer propre et sec ; $m_0 = \dots\dots\dots$
- Recueillir la phase organique des 8 groupes dans cet erlenmeyer et peser $m = \dots\dots\dots$

1 - Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

2 - Pourquoi filtre-t-on ?

3 - Légender le dispositif de filtration sur Büchner.

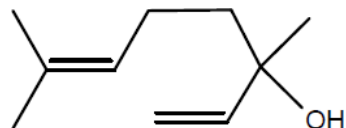
4 - Calculer le rendement de la synthèse en supposant que l'ester est obtenu pur.



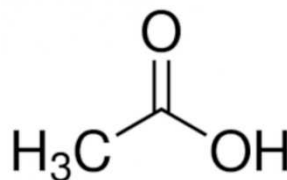
D - Identification des réactifs par spectroscopie infrarouge

Ayant égaré les étiquettes des flacons des deux réactifs, le linalol et l'acide acétique, on réalise le spectre de l'un d'eux en phase liquide. Vous trouverez ci-dessous le spectre obtenu, les formules topologiques des deux molécules ainsi qu'un tableau des bandes d'absorption IR de quelques liaisons caractéristiques.

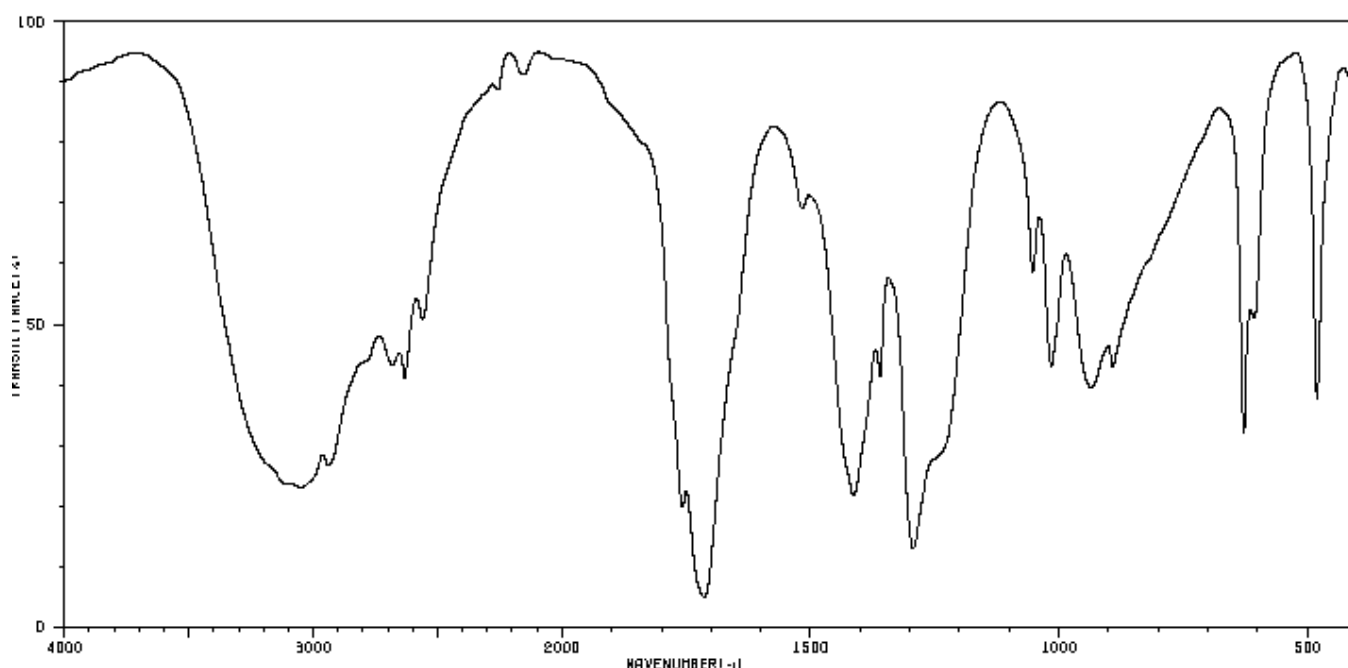
Quelle molécule correspond au spectre obtenu ?



Linalol



acide acétique



<https://sdbs.db.aist.go.jp/>

Table IR :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité et commentaire
Liaison OH libre	Entre 3500 et 3700	Bande fine et moyenne
Liaison OH liée (liaison hydrogène)	Entre 3100 et 3500	Bande forte et large
Liaison OH des acides carboxyliques	Entre 2500 et 3300	Bande forte et large
Liaison C=O	Entre 1700 et 1800	Bande forte
Liaison C _{tétra} -H	Entre 2900 et 3100	Bande moyenne à forte
Liaison C _{tri} -H	Entre 3000 et 3100	Bande moyenne
Liaison C=C	Entre 1625 et 1685	Bande moyenne
Liaison C-O des acides carboxyliques	Entre 1200 et 1320	Bande forte