

Chimie dans la ville : Synthèse d'une fragrance - l'arôme de jasmin

La ville n'est pas que grisaille et pollution ! Elle est également dotée de nombreux parcs et jardins, véritables poumons verts pour nous détendre et respirer. Les nombreuses plantes et fleurs qui les composent sont à l'origine de nombreuses fragrances que les chimistes affectionnent particulièrement pour créer des parfums. Du parfum de votre voisin aux parfums d'ambiance, en passant par les peintures odorantes, les odeurs éveillent nos sens et les chimistes rivalisent d'imagination pour agrémenter nos intérieurs !



Les esters représentent une famille chimique particulièrement odorante : par exemple, l'acétate d'isoamyle a une odeur de banane, l'acétate de linalyle sent la lavande, mais c'est une molécule à l'odeur de jasmin, que nous synthétiserons aujourd'hui : l'acétate de benzyle.

L'histoire des parfums remonte à l'Antiquité : Égyptiens et Grecs brûlent des essences dans un but essentiellement religieux. Le mot parfum signifie d'ailleurs « par la fumée » (per fumum). Par la suite, en Grèce ou à Rome, l'usage cosmétique des parfums se développe, en onguents ou bains parfumés. À la fin du Moyen-Âge et à la Renaissance, la découverte de l'alcool éthylique permet de donner un nouveau support au parfum et les grands navigateurs des nouveaux produits parfumés venant d'Amérique ou d'Inde.

Les composés odorants, d'origine florale ou animale (musc, ambre, ...) dégagent leur parfum par combustion (fumée), par enfleurage (macération dans de la graisse qui conduit aux pommades), par distillation avec entraînement à la vapeur qui donne deux phases (les huiles essentielles et les eaux aromatiques), par extraction avec un solvant ou un fluide supercritique qui, après l'évaporation du solvant, donne les concrètes, ou par expression (pressage) des zestes de fruits frais (agrumes).

Au XIXe siècle, l'industrialisation marque les débuts de la chimie organique de synthèse, qui révolutionne l'industrie du parfum. L'analyse des constituants des mélanges d'origine naturelle permet de réaliser la synthèse des plus coûteux d'entre eux, avec le meilleur rendement possible, dont le jasmin.








Le jasmin présente des fleurs à molécules odorantes mais très fragiles, d'où le coût élevé. La synthèse du jasmonate de méthyle présent dans l'essence de jasmin (1962), puis d'un dérivé, l'hédione au parfum doux « fleuri-jasmin » donne aux compositions de parfums un remarquable effet d'amplification. C'est Dior qui le premier dans son parfum « Eau Sauvage » (1966) a utilisé ce parfum synthétisé, puis Chanel dans « N° 19 de Chanel » (1970), Cacharel dans « Anaïs Anaïs » (1979) suivis ensuite de nombreuses copies.

L'objectif de ce TP est de réaliser la synthèse et l'analyse de l'acétate de benzyle. Deux aspects sont essentiels dans une synthèse organique : la pureté du produit et le rendement de la réaction. Nous nous intéresserons tout particulièrement à la question du rendement.

Problématique : comment optimiser la synthèse pour obtenir le meilleur rendement possible ?

Consulter la fiche de sécurité, lire les phrases de danger (H) et les conseils de prudence (P) avant de commencer à manipuler.

Fiche de sécurité :

Réactifs	Pictogrammes	Phrases H	Phrases P
Alcool benzylique		H302-H332	
Acide éthanoïque		H226-H314	P280-P305-P310-P338-P351
Acide sulfurique		H290-H314	P280-P309-P310-P301 + P330 + P331-P305 + P351 + P338
Sulfate de magnésium anhydre			
Éther diéthylique		H224-H302-H336 EUH019-EUH066	P280-P210-P261-P301 + P312 + P330-P403
Cyclohexane		H225-H304-H315-H336-H410	P280-P210-P261-P301 + P330 + P331 + P310 + P321-P403-P501

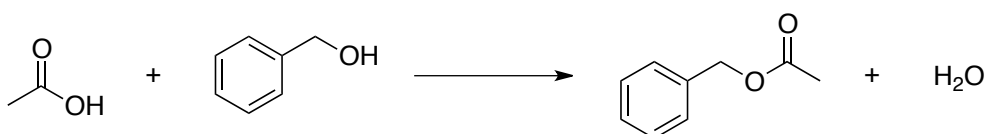
Le port de la blouse et des lunettes de protection est obligatoire pendant toute la séance. Le port de lentilles de contact est INTERDIT. Le port des gants est laissé à votre appréciation, mais devra être systématiquement justifié.

Le compte-rendu sera rédigé sous la forme d'un « cahier de laboratoire ». Une notice précisant les attentes concernant celui-ci est fournie en annexe.

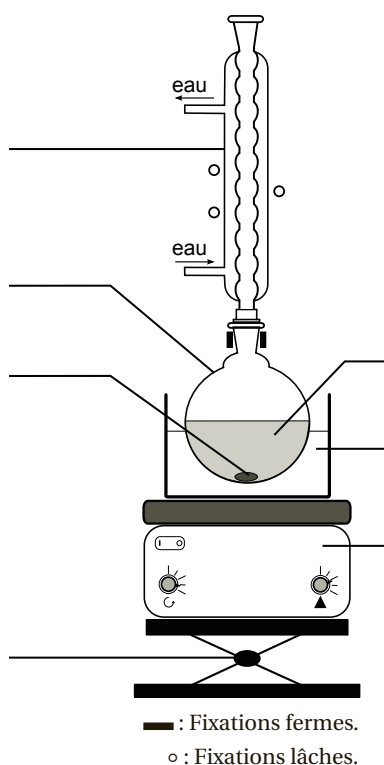
Données :

Espèce chimique	Alcool benzylique	Acide acétique	Acétate de benzyle	Eau salée saturée
Solubilité dans l'eau	Faible	Totale	Faible	-
Solubilité dans l'eau salée	Faible	Totale	Nulle	-
Solubilité dans l'éther	Totale	Faible	Totale	-
Masse molaire (en g·mol ⁻¹)	108	64	150	-
Densité	1,04	1,05	1,06	1,25

1. Synthèse de l'acétate de benzyle



1.1 Synthèse



- Dans un ballon de 100 mL, verser 5 mL d'alcool benzylique, 10 mL d'acide éthanoïque pur et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

- Porter le mélange à reflux pendant 30 minutes sous agitation magnétique (schéma ci-contre).

- Laisser refroidir le mélange réactionnel d'abord à l'air ambiant puis en plongeant le ballon dans de l'eau froide.

Questions :

1. Calculer les quantités de matière de chacun des réactifs. Quel réactif est limitant ?
2. Quel est le rôle de l'acide sulfurique concentré ?
3. Quel est l'intérêt du montage à reflux ? Justifier succinctement.
4. Reproduire et légénder le schéma du montage à reflux sur le cahier de laboratoire.
5. Calculer la masse d'ester espérée si la réaction est totale.

1.2 Extraction :

On souhaite extraire le produit d'intérêt du mélange réactionnel obtenu. Proposer un protocole et le décrire dans le cahier de laboratoire. Appeler un encadrant pour le faire valider avant de le mettre en œuvre.

Questions :

6. Quel est le rôle de la première étape ? Quel est son nom ?
7. Justifier le dégagement gazeux observé lors de l'étape de lavage en écrivant une équation chimique.
8. Quels produits attend-on dans chacune des phases ? Schématiser l'ampoule à décanter en identifiant les deux phases et leur contenu.
9. Calculer le rendement de la réaction en considérant que le produit obtenu est pur. La réaction est-elle totale ?

2. Caractérisation du produit

2.1 Caractérisation par chromatographie sur couche mince (CCM)

Une fois le produit isolé et séché, une chromatographie sur couche mince est réalisée afin de tester sa pureté.

Dans une cuve à élution, verser l'éluant (mélange cyclohexane/éther diéthylique en proportions 1/1).

Préparer une plaque de chromatographie sur couche mince en y déposant les solutions suivantes :

- le brut de réaction en solution dans 1 mL d'éther diéthylique
- de l'alcool benzylique commercial en solution dans l'éther diéthylique
- de l'acétate de benzyle commercial en solution dans l'éther diéthylique

Éluer la plaque puis la révéler en UV.

Questions :

10. Quelles sont les espèces chimiques susceptibles d'apparaître lors de la révélation de la plaque CCM aux UV ?
11. Reproduire la plaque CCM sur le cahier de laboratoire.
12. Calculer les rapports frontaux des différentes espèces.
13. Conclure sur la pureté du produit obtenu.

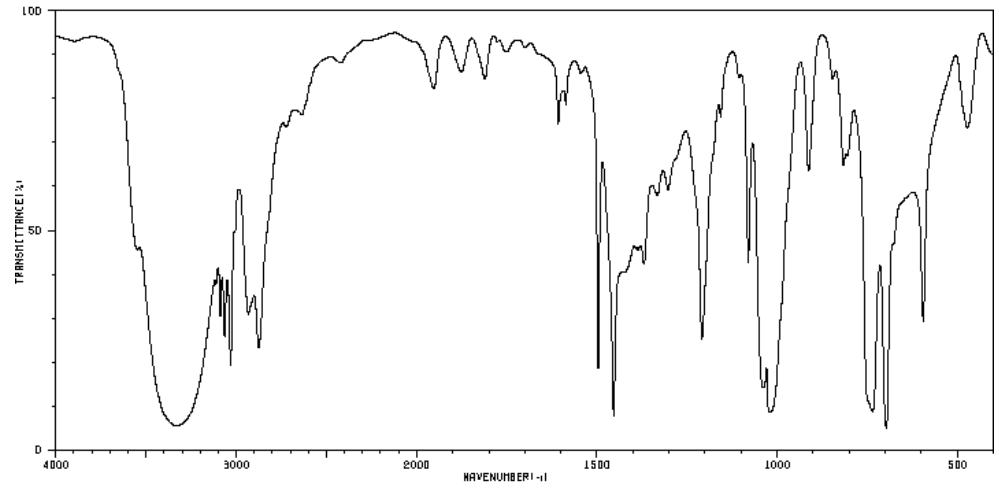
2.2 Caractérisation par RMN et IR

On donne les spectres infrarouge (IR) des différents composés impliqués dans la réaction, ainsi que le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du produit obtenu, après purification.

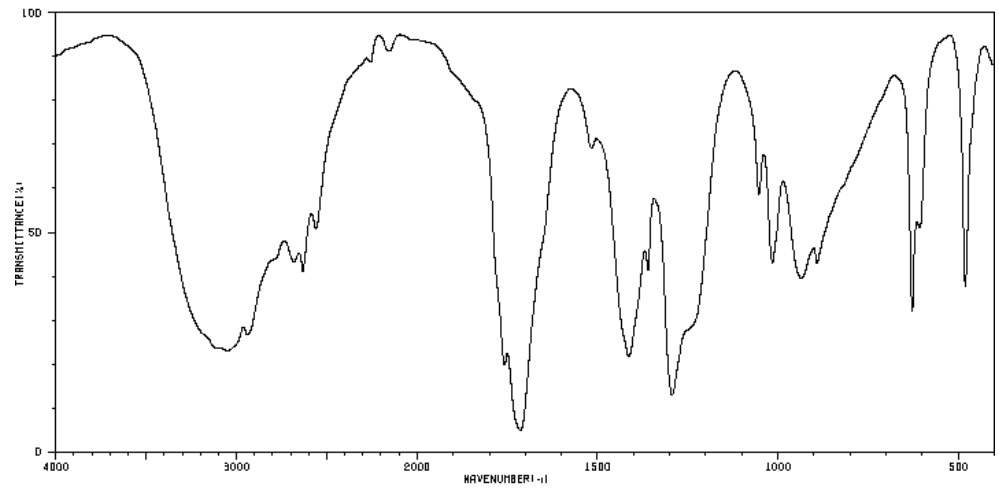
Questions :

14. Proposer une technique de purification qui pourrait être mise en œuvre.
15. Attribuer les bons spectres aux bons réactifs/produits, en justifiant.
16. À partir du spectre de RMN du produit, montrer que l'éthanoate de benzyle peut correspondre à ce spectre en associant les protons aux différents pics.

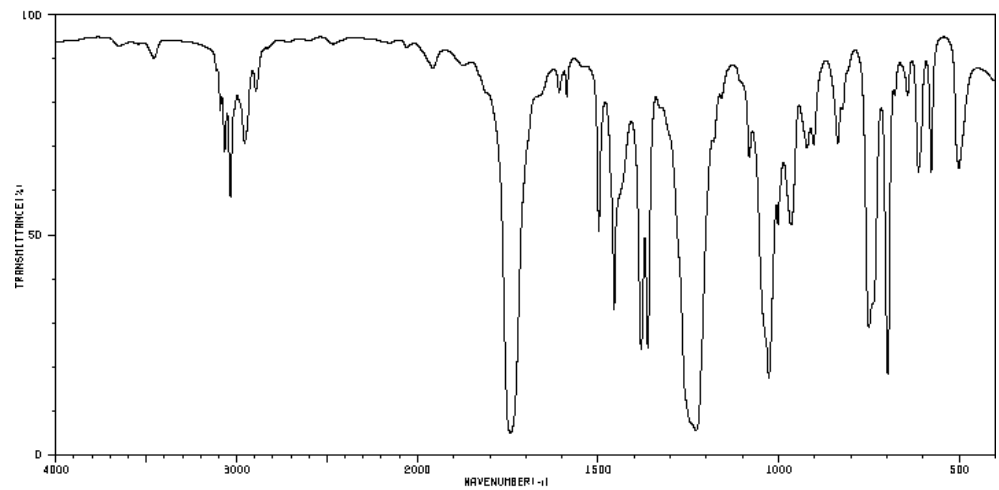
Spectre IR n°1 :



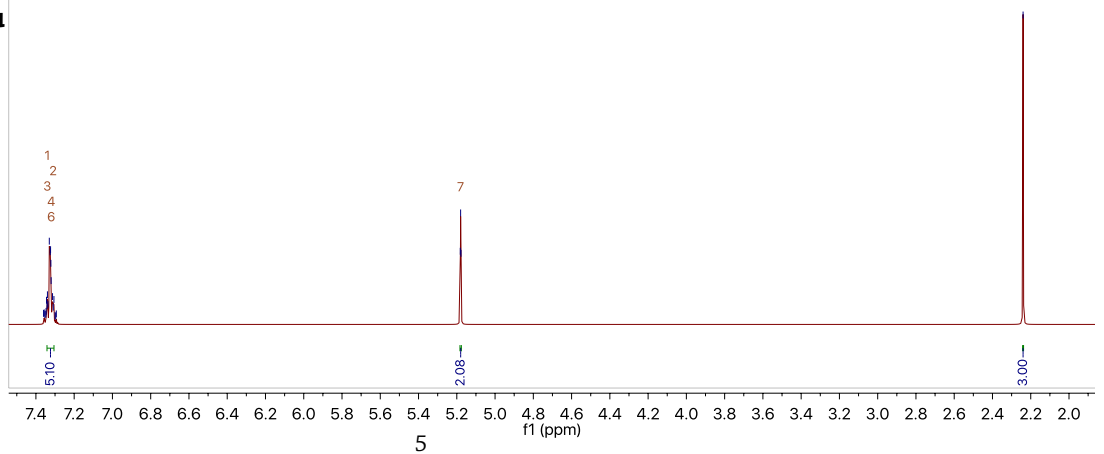
Spectre IR n°2 :



Spectre IR n°3 :



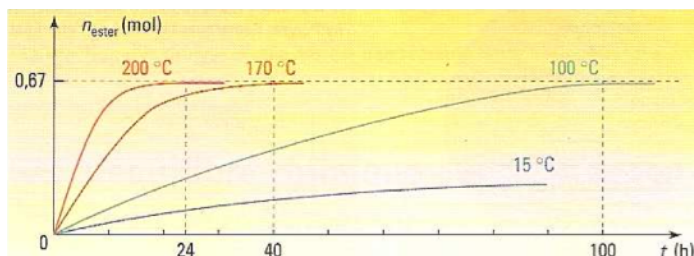
Spectre de RMN du produit :



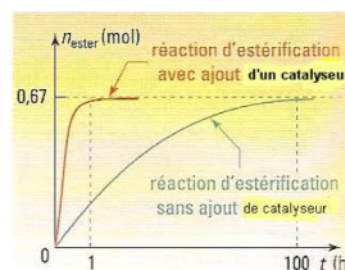
3. Activité documentaire : comment peut-on optimiser la réaction d'estérification ?

Document 1 : Contrôle de la vitesse de réaction d'estérification

La réaction d'estérification est athermique donc la modification de température est sans effet sur le taux d'avancement. En revanche, son élévation permet d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement sans le modifier. C'est un facteur cinétique.



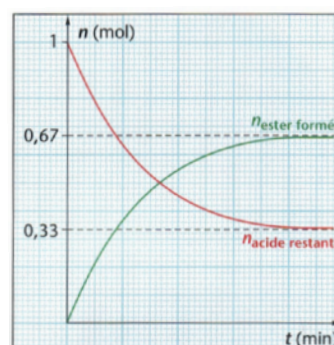
Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans la réaction chimique. Elle ne permet pas de déplacer l'équilibre vers la formation des produits. Dans la nature les réactions d'estérification sont catalysées par des enzymes.



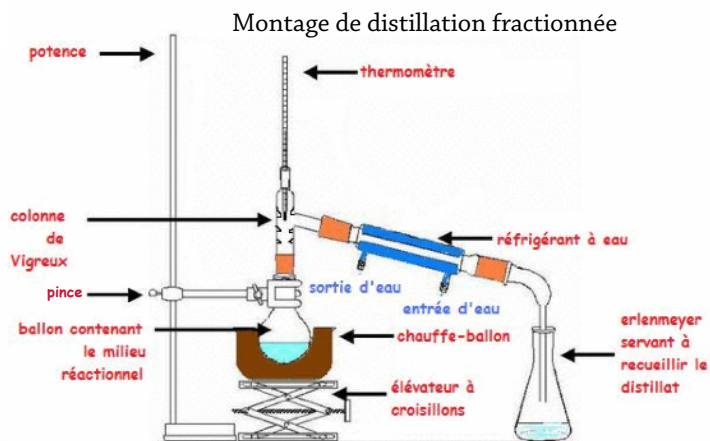
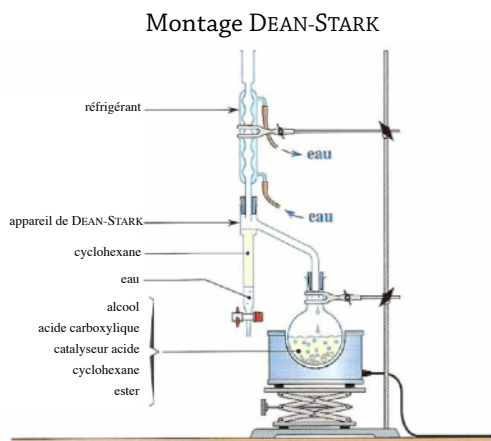
Document 2 : État d'équilibre de la réaction d'estérification

La réaction d'estérification est caractérisée par un état d'équilibre qui s'établit au cours du temps. L'évolution vers cet état d'équilibre conduit au plus à la transformation des deux tiers des réactifs (voir ci-contre). Ainsi, dans le cas d'un mélange équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire, le rendement maximal de la réaction d'estérification ne dépasse pas 67%. Mais il n'est que de 60% pour un alcool secondaire et seulement 10% pour un alcool tertiaire !

La constante d'équilibre s'écrit :
$$K = \frac{[\text{RCOOR}']_{\text{éq}} \times [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{RCOOH}]_{\text{éq}} \times [\text{R}'\text{OH}]_{\text{éq}}}$$

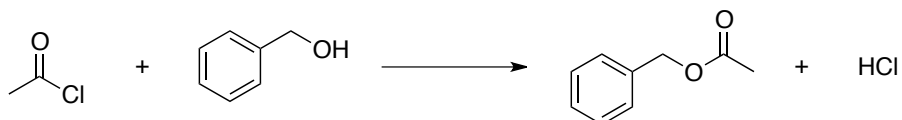


Document 3 : Montages permettant d'extraire les produits formés



Document 4 : Analyse d'un autre protocole de synthèse

Une autre synthèse de l'éthanoate de benzyle utilise également l'alcool benzylique (20,0 mL) mais remplace l'acide éthanoïque par du chlorure d'éthanoyle (40 mL). L'équation de la réaction de synthèse est alors :



Cette réaction est totale, rapide et très exothermique. Elle doit donc être réalisée dans un bain de glace (0 °C). La réaction produit du chlorure d'hydrogène qui peut être piégé par une base comme la triéthylamine (2,0 g) servant aussi de catalyseur. Il faut aussi noter que le chlorure d'éthanoyle réagit avec l'eau pour donner de l'acide éthanoïque et du chlorure d'hydrogène, la verrerie utilisée doit donc être très sèche. Une circulation de gaz inerte comme le diazote ou l'argon permet d'éviter le contact avec la vapeur d'eau présente dans l'air.

Question :

17. À partir des manipulations et de l'activité documentaire, répondre à la problématique.

Protocole à distribuer aux élèves **(à coller dans le cahier de laboratoire)**

Extraction

- Verser le contenu du mélange réactionnel dans l'ampoule à décanter, ajouter 50 mL d'eau salée et 20 mL d'éther diéthylique.
 - Agiter l'ampoule à décanter en prenant soin de dégazer, puis éliminer la phase aqueuse.
 - Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer et ajouter 50 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.
 - Lorsque le dégagement gazeux s'atténue, verser le mélange dans l'ampoule à décanter et laver la phase organique.
 - Séparer les deux phases et sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre (MgSO_4).
 - Filtrer sur coton ou papier filtre et évaporer le solvant.
-

Extraction

- Verser le contenu du mélange réactionnel dans l'ampoule à décanter, ajouter 50 mL d'eau salée et 20 mL d'éther diéthylique.
 - Agiter l'ampoule à décanter en prenant soin de dégazer, puis éliminer la phase aqueuse.
 - Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer et ajouter 50 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.
 - Lorsque le dégagement gazeux s'atténue, verser le mélange dans l'ampoule à décanter et laver la phase organique.
 - Séparer les deux phases et sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre (MgSO_4).
 - Filtrer sur coton ou papier filtre et évaporer le solvant.
-

Extraction

- Verser le contenu du mélange réactionnel dans l'ampoule à décanter, ajouter 50 mL d'eau salée et 20 mL d'éther diéthylique.
 - Agiter l'ampoule à décanter en prenant soin de dégazer, puis éliminer la phase aqueuse.
 - Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer et ajouter 50 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.
 - Lorsque le dégagement gazeux s'atténue, verser le mélange dans l'ampoule à décanter et laver la phase organique.
 - Séparer les deux phases et sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre (MgSO_4).
 - Filtrer sur coton ou papier filtre et évaporer le solvant.
-

Extraction

- Verser le contenu du mélange réactionnel dans l'ampoule à décanter, ajouter 50 mL d'eau salée et 20 mL d'éther diéthylique.
 - Agiter l'ampoule à décanter en prenant soin de dégazer, puis éliminer la phase aqueuse.
 - Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer et ajouter 50 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.
 - Lorsque le dégagement gazeux s'atténue, verser le mélange dans l'ampoule à décanter et laver la phase organique.
 - Séparer les deux phases et sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre (MgSO_4).
 - Filtrer sur coton ou papier filtre et évaporer le solvant.
-