

CHIMIE ORGANIQUE 1S

**Synthèse de quelques composés organiques
oxygénés**

Extraction et synthèse des huiles essentielles

L'huile essentielle d'une plante est le suc huileux que l'on peut extraire d'un végétal et qui contient de très nombreuses espèces chimiques dont certaines sont responsables du parfum dégagé par la plante. L'espèce majoritaire est appelée principe actif de l'huile essentielle.

La teneur des plantes en huiles essentielles est faible de l'ordre de 1 à 3% à l'exception du clou de Girofle (14 à 19 %)

Les huiles essentielles sont utilisées dans certains médicaments, en parfumerie, en phytothérapie ou comme agent de saveur dans l'alimentation.

On les appelle huiles essentielles, parce que, comme l'essence, elles s'enflamment. On les appelle d'ailleurs parfois essences.

1. Technique d'extraction : hydrodistillation

L'extraction d'une espèce chimique consiste à la séparer du mélange dans laquelle elle se trouve. Les différents procédés sont : **l'enfleurage** (pétales de fleurs qu'on laisse tremper dans la graisse), **l'expression (ou pressage)**, **la macération** (la plante reste dans un solvant de quelques heures à quelques semaines), **l'infusion** (de l'eau bouillante est versée sur la plante hachée), **la décoction** (on fait cuire la plante dans de l'eau bouillante), **l'extraction par solvant et l'hydrodistillation.**

Pour extraire l'huile essentielle d'un végétal, il faut en général choisir la technique la mieux adaptée parmi les trois les plus couramment utilisées : La macération, la décoction ou l'hydrodistillation.

Cette technique fait intervenir quatre étapes.

- **Entraînement à la vapeur**

On fait bouillir un mélange d'eau et de substance naturelle contenant le composé à extraire (huile essentielle). La vapeur entraîne les huiles essentielles contenues dans le produit brut. Enfin on condense ces vapeurs à l'aide d'un réfrigérant.

En se vaporisant, l'eau entraîne avec elles les huiles essentielles contenues dans le produit brut (clou de girofles, écorces d'oranges, lavande...). Les vapeurs arrivent dans le réfrigérant où la température est de l'ordre de 15°C. Elles se liquéfient dans l'éprouvette graduée.

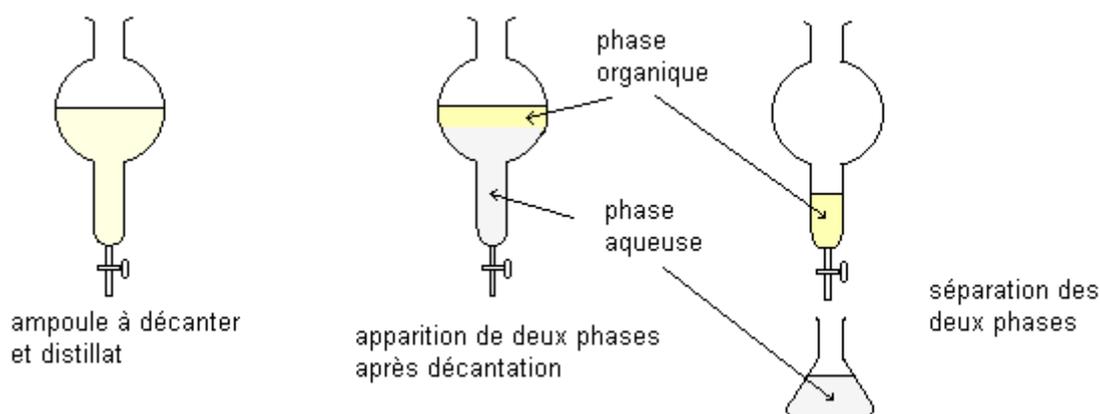
Remarque : Le distillat obtenu en TP n'a qu'une seule phase puisqu'on extrait trop peu d'huile essentielle qui s'est solubilisée dans l'eau. Dans le cas de l'huile essentielle d'orange, si nous avons, par exemple, extrait plus d'huile essentielle du zeste d'orange nous aurions alors obtenu deux phases puisque l'huile essentielle d'orange est faiblement soluble dans l'eau.

- **Relargage**

Les huiles essentielles que l'on désire extraire sont des composés organiques en partie **solubles** dans l'eau. Le relargage consiste à les rendre **moins solubles** dans l'eau en ajoutant du chlorure de sodium. De cette façon il sera plus aisé de récupérer ces huiles essentielles. Pour ce faire on place le distillat dans une **ampoule à décantier** et l'on rajoute de l'eau salée. On agite, dégaze et on laisse décanter. Cette étape permet ainsi de mieux **séparer** l'huile essentielle de la phase aqueuse puisque l'huile essentielle est moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau. On peut s'arrêter ici et récupérer l'huile essentielle à l'aide de l'ampoule à décantier.

- **Décantation**

On la réalise dans une ampoule à décantier dans laquelle le mélange précédent **se sépare en deux phases non miscibles**. Une phase aqueuse, en général plus dense, se situe dans la partie inférieure et une phase organique, de densité plus faible et contenant la (ou les) huile(s) essentielle(s) se situe au-dessus.



- **Séchage et filtration**

Afin d'éliminer le peu d'eau susceptible d'avoir été retenue dans la phase organique, on fait agir un déshydratant. C'est l'opération de séchage. On **filtre** ensuite pour ne recueillir que la phase organique exempte d'eau.

Maintenant nous allons "sécher" la phase organique. Bien que l'eau soit non miscible avec le cyclohexane il y a toujours des traces d'eau (très peu) dans le **cyclohexane**. Pour éliminer cette eau on utilise des grains de sulfate de magnésium anhydre (poudre) qui vont emprisonner les molécules d'eau. Une fois la poudre introduite dans la phase organique il ne reste plus qu'à **filtrer** le sulfate de magnésium.

Le filtrat ainsi obtenu est la phase organique contenant le cyclohexane et l'huile essentielle d'orange. Quant à l'eau, elle est enfermée dans les grains de sulfate de magnésium qui ont été filtrés au niveau du papier filtre.

2. Distillation à la vapeur d'eau ;

La technique de distillation à la vapeur est l'un des procédés de distillation qui convient à la distillation de composés sensibles à la chaleur. La procédure de distillation à la vapeur consiste à créer des bouillons de vapeur chaude dans le mélange à distiller, ce qui abaisse le point d'ébullition des composés.

Il faut apporter suffisamment de chaleur au mélange pour atteindre le point d'ébullition du composé le plus volatil. La vapeur qui en résulte est recueillie et immédiatement condensée sous forme liquide. Cependant, le distillat peut ne présenter qu'une pureté partielle.

La distillation à la vapeur est très utilisée pour la séparation des composés aromatiques, des huiles des produits naturels, ainsi que pour la production de parfums et la détermination du taux d'azote selon la méthode de Kjeldahl. Les analytes suivants peuvent être séparés au moyen de la méthode de distillation à la vapeur et quantifiés avec précision.

1. Extraction par solvant chimique

1.2. Miscibilité de deux liquides

Tous les liquides ne se mélangent pas nécessairement : c'est le cas de l'huile et de l'eau même après agitation. Ces liquides sont dits non miscibles (contrairement au vinaigre et à l'eau qui sont eux miscible). Placé dans un récipient, le résultat de leur mélange sera observable, deux phases distinctes superposées de nature hétérogènes.

Pour une extraction de type liquide-liquide, la densité joue un rôle très important. Cette grandeur reflète la capacité de l'espèce à flotter ou à couler plus ou moins facilement dans l'eau.

1.3. Solubilité d'une espèce chimique

Une espèce chimique (soluté) possède une faculté plus ou moins importante à se mélanger avec un liquide (solvant). Le mélange du soluté et du solvant formera une solution. Mais si une trop grande quantité de soluté est versée dans le solvant, ce dernier ne sera pas totalement dissout : on obtiendra une solution saturée.

Cette limite est appelée **solubilité** : c'est la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant.

1.4. Dans quel cas utiliser cette technique ?

L'extraction par solvant peut être utilisée lorsque l'on souhaite extraire une espèce chimique d'une solution où elle est dissoute.

1.5. Son principe

Pour extraire une espèce chimique dissoute dans une solution on utilise un autre solvant (d'où l'appellation d'extraction liquide-liquide) qui va dissoudre également cette espèce.

Lors du contact entre la solution et le solvant d'extraction l'espèce chimique passe de l'un à l'autre, par conséquent, en fin d'extraction on obtient une nouvelle solution.

1.6. Son intérêt

Au premier abord il peut sembler curieux de faire appel à une technique qui ne fait que déplacer le problème en faisant passer l'espèce chimique convoitée d'une solution à une autre mais ce transfert peut présenter des intérêts variables suivant les situations:

- obtenir une nouvelle solution avec un unique soluté alors que le mélange initial en contenait plusieurs (à condition que les autres solutés soient insolubles dans le solvant d'extraction)
- obtenir une solution directement exploitable
- élimination plus facile du solvant et l'obtention d'un corps pur

Cette technique consiste à dissoudre une espèce donnée dans un solvant alors qu'elle est dissoute dans de l'eau.

1.7. Choix du solvant

L'efficacité d'une extraction liquide-liquide dépend du solvant utilisé. Le choix du solvant d'extraction obéit à trois critères :

- l'état physique du solvant ; liquide à température et pression de l'extraction
- la non miscibilité de solvant avec l'eau
- la solubilité de l'espèce à extraire : l'espèce extraite doit être plus soluble dans le solvant que dans l'eau.

Remarque : Il faut connaître la densité du solvant pour connaître la position de la phase organique (qui contient le solvant) par rapport à la phase aqueuse (qui contient l'eau).

1.8. Extraction

L'extraction se passe dans une ampoule à décanter en suivant les étapes :

- mise en contact du solvant avec l'espèce dissoute dans l'eau
- agitation puis décantation
- obtention de deux phases séparées : une phase organique et une phase aqueuse
- récupération de la phase organique
- séchage (utilisation d'un agent desséchant) puis filtration.



2. Enfleurage des huiles

2.2. La petite histoire de l'enfleurage

L'enfleurage pour le parfum était déjà utilisé durant l'Antiquité. Elle était très utilisée au cours du XVIIIe siècle, époque où porter du parfum était du plus grand chic et preuve d'un certain statut social. La technique la plus connue d'enfleurage a été mise au point en France à Grasse, elle permet d'extraire le parfum de végétaux fragiles qui ne supportaient pas la distillation.

2.3. Comment réalise-t-on l'enfleurage ?

L'enfleurage est une technique qui nécessite des végétaux dont on veut extraire le parfum et de l'huile. L'avantage de cette technique est que même les végétaux les plus fragiles peuvent être utilisés. Selon les plantes choisies, il est possible ou non, de faire chauffer l'huile ou la graisse dans laquelle baignent les végétaux. C'est cette huile, ou cette graisse, qui emprisonne le parfum des végétaux. Le résultat est ensuite filtré pour retirer les morceaux de fleurs, puis on lave le tout à l'alcool pour ne garder que ce qui a capturé le parfum.

La technique d'enfleurage peut être réalisée à froid ou à chaud.

L'enfleurage à froid est réservé aux plantes et aux fleurs les plus fragiles, comme le jasmin ou la jonquille, celles qui ne supportent pas d'être chauffées sous peine d'altérer leur parfum.

- On dispose les fleurs, les plus fraîches possibles, sur une couche de graisse à température ambiante.
- On laisse reposer au moins une journée, puis on récupère la graisse qui a emprisonné le parfum des fleurs.
- Il faut réaliser cette opération plusieurs fois pour que la graisse soit très parfumée.
- On retire les fleurs à la main, puis on nettoie la graisse avec de l'alcool.
- Après évaporation de ce dernier, il ne reste plus que « l'absolu des pommades ».

L'enfleurage à chaud est aussi appelé la « **macération** », on installe des végétaux qui ne craignent pas la chaleur, comme le mimosa, dans de l'huile ou de la graisse, puis on chauffe le tout entre 40° et 60°, selon les végétaux, au bain-marie. Ce processus dure deux heures, durant lesquelles on mélange régulièrement le macérât.

Une fois l'infusion terminée, il faut filtrer, puis laver à l'alcool pour obtenir un produit à haute teneur en parfum.

3. Décantation d'huile.

La décantation peut suivre une décoction (mélange d'eau et de végétaux) lorsque l'huile essentielle ne se mélange pas à l'eau : elle permet de séparer la phase aqueuse et la phase organique qui contient le principe actif extrait.

3.2. Principe de la décantation

La décantation consiste à laisser reposer pendant une certaine durée un mélange hétérogène, de manière à ce que les espèces non miscibles se séparent lentement.

On se retrouve en général avec deux phases :

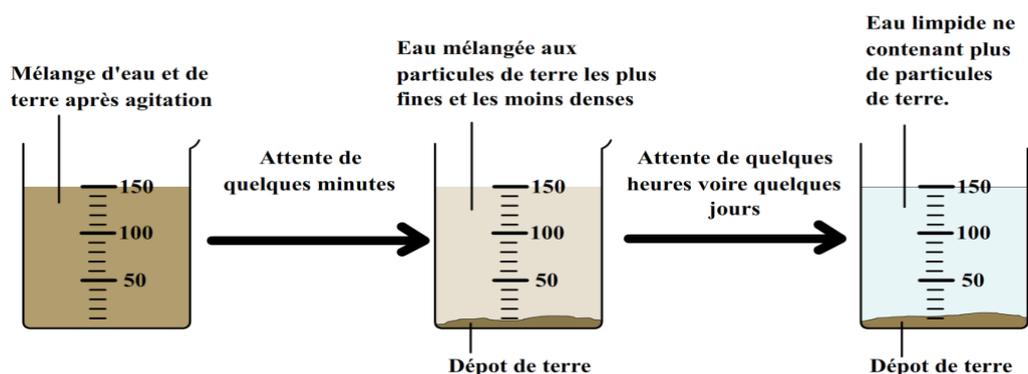
- L'une appelée **phase aqueuse**, car elle contient l'eau et d'autres espèces.
- Et l'autre appelée **phase organique**, qui contient l'huile essentielle que l'on souhaite extraire.

3.3. Exemple

La position des deux phases dépend de la masse volumique de la phase organique par rapport à la masse volumique de la phase aqueuse.

Remarque : Lorsque la masse volumique de la phase organique est plus faible que celle de la phase aqueuse, on peut même ajouter du sel de manière à augmenter la séparation des phases. Le sel se sera en effet dissout dans la phase aqueuse et augmente sa densité. Cette opération s'appelle un **relargage**.

Exemple : la décantation d'un mélange d'eau et de terre



Après agitation, les particules de terre se dispersent dans l'eau.
On observe ensuite :

Une couche de terre qui se forme petit à petit au fond du récipient : elle est constituée des particules de terre qui retombent au sous l'effet de leur poids.

Le liquide qui s'éclaircit progressivement, car il comporte de moins en moins de particules. Les moins denses sont plus lentes à se déposer au fond du récipient.

Au bout d'un temps suffisamment long, le liquide finit par redevenir limpide, car toutes les particules sont tombées au fond du récipient.

3.4. Avantages et inconvénients de la décantation

La décantation est une séparation simple à mettre en œuvre puisqu'elle ne nécessite aucun matériel particulier, mais l'obtention d'une séparation complète et d'un liquide limpide est d'autant plus longue (parfois plusieurs jours) que les particules mélangées à l'eau sont fines et peu denses.

4. Estérification pour synthétiser les huiles essentielles

La synthèse des huiles essentielles peut être expliquée par une réaction chimique connue sous le nom d'estérification. L'estérification est une réaction entre un acide carboxylique et un alcool, produisant un ester et de l'eau. Cette réaction est couramment utilisée dans la synthèse de nombreux composants aromatiques présents dans les huiles essentielles.

Les huiles essentielles contiennent de nombreux esters qui contribuent à leurs arômes et propriétés.

Voici quelques exemples d'estérification dans la synthèse de composants d'huiles essentielles :

- **Acétate de linalyle :**

Les réactifs utilisés sont : acide acétique (CH_3COOH) et linalol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$).

Le produit formé est l'acétate de linalyle ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$).

L'équation s'écrit : $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- **Salicylate de méthyle :**

Les réactifs utilisés sont : acide salicylique ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$) et méthanol (CH_3OH).

Le produit formé est le salicylate de méthyle ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$).

L'équation s'écrit : $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Ces esters sont des composants essentiels des huiles essentielles, apportant des arômes caractéristiques.

Voici quelques exemples d'huiles essentielles :

Le linalol et l'acétate de linalyle sont extraits de la lavande, du lavandin

Le limonène et le citral de l'écorce d'orange, de citron

L'eugénol du clou de Girofle.