RAPPORT DE TP : ISOLEMENT ET PURIFICATION DE L'ACIDE MYRISTIQUE A PARTIR DE LA NOIX DE MUSCADE

Méthode de la synthèse moléculaire
Licence Métiers de la Chimie - L3

Rédigé le 30 septembre 2019

Noushrina CHEETAMAN
Sophea DUONG

Table des matières

I. INTRODUCTION 2

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS 3

A. PARTIE 1 : EXTRACTION DE LA TRIMYRISTINE 3

B. PARTIE 2 : SAPONIFICATION DE LA TRIMYRISTINE 3

C. PARTIE 3 : HYDROLYSE DU SAVON, OBTENTION DE L'ACIDE MYRISTIQUE 4

D. ANALYSE DES SPECTRES IR 5

1. Spectre IR de la trimyristine 5

2. Spectre IR du myristate de sodium 5

3. Spectre IR de l'acide myristique 5

4. Constantes de raideur 5

III. PARTIE EXPERIMENTALE 6

A. PARTIE 1 : EXTRACTION DE LA TRIMYRISTINE 6

B. PARTIE 2 : SAPONIFICATION DE LA TRIMYRISTINE 6

C. PARTIE 3 : HYDROLYSE DU SAVON, OBTENTION DE L'ACIDE MYRISTIQUE 7

IV. CONCLUSION 8

V. BIBLIOGRAPHIE 9

VI. ANNEXES 10

I. INTRODUCTION

En France, le domaine de la cosmétique et de la parfumerie occupe le premier rang avec les marques les plus prestigieuses, telles que Chanel, LVMH ou encore L'Oréal. Tout produit cosmétique est, en effet, composé de corps gras.

- Un corps gras est une substance composée de plusieurs molécules hydrophobes. Ce sont généralement des triglycérides, c'est-à-dire des esters provenant d'une molécule de glycérol et de trois acides gras.

- Un acide gras est une chaîne aliphatique constituée de carbones, d'hydrogènes et d'oxygènes. Le nombre de carbone peut varier de 4 à 24 et permet d'identifier trois classes bien distinctes : les saturés, les mono-insaturés et les polyinsaturés. La distinction se fait au niveau de la présence ou non d'une ou plusieurs doubles liaisons.

Ainsi la composition des parfums, comporte des composés gras comme des esters d'acides gras correspondant à des préparations d'acides gras dans une base d'alcool. Les esters d'acides gras utilisés dans la cosmétique sont le plus souvent des esters produits à partir d'acides gras d'origine végétale comme la trimyristine provenant de la noix de muscade. Son pourcentage massique est compris entre 20% et 25%. Ce qui fait de lui la principale matière grasse contenue dans la noix de muscade.

À partir de ce corps gras, le myristate d'isopropyle est alors obtenu et permet son utilisation en parfumerie. Il est très utilisé comme support de dilution des parfums afin de dissoudre et de diluer les matières premières aromatiques. C'est un excellent solvant non volatil. D'ailleurs, il fait partis des constituants appelés « alcools des parfumeurs » de par ses propriétés huileuses favorisant une bonne tenue du parfum sur la peau. Ceci grâce à un voile protecteur qui lui confère un toucher huileux non gras facilitant la pénétration dans la peau. De même, ses propriétés émollientes lui permettent une addition intéressante dans les produits cosmétiques comme le savon.

Concernant le rapport de TP sur l'*Isolement et Purification de l'acide myristique à partir de la noix de muscade*, un savon sera réalisé en trois étapes. Premièrement, une extraction de la trimyristine sera effectué moyennant 20g de noix de muscade. Puis dans un second temps, la saponification de la trimyristine consistant à l'hydrolyser en myristate de sodium et en triglycérol, sous l'effet d'une base forte (NaOH). Ce carboxylate de sodium permet de concevoir un savon dur contrairement au carboxylate de potassium. Enfin, l'obtention de l'acide myristique résulte d'une dernière étape d'hydrolyse du savon à partir d'une solution d'acide chlorhydrique à 20% massique. L'objectif du TP est ainsi d'isoler l'acide myristique de la noix de muscade en caractérisant les trois produits obtenus en mesurant les points de fusion sur un banc Kofler et en réalisant les spectres IR.

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS

A. Partie 1 : extraction de la trimyristine

Dans la première étape, la trimyristine est extraite de la noix de muscade par chauffage à reflux afin de réduire les pertes de matières par évaporation grâce au réfrigérant à boules qui augmente la surface de contacte et de condensation du solvant d'extraction. En effet, le dichlorométhane ajouté au montage permet de solubiliser la trimyristine. Celle-ci comporte une longue chaine carbonée lui conférant un caractère apolaire et donc insoluble dans l'eau. C'est pourquoi le dichlorométhane est un solvant adapté pour cette extraction.

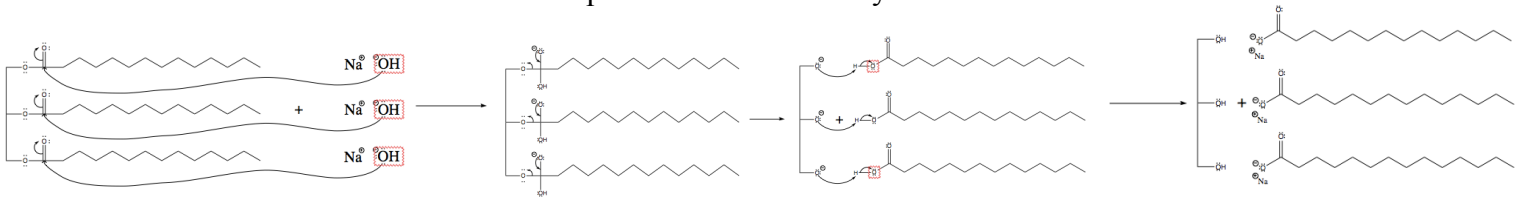
Ainsi, le contenu du ballon est porté à reflux pendant 1h30 tout en surveillant la stabilisation de l'ébullition pour éviter que le mélange s'emballe. De plus, l'ajout de quelques pierres ponces permet d'homogénéiser le milieu réactionnel puisqu'étant poreuses elles accumulent des bulles de gaz perturbant le milieu environnant. Ensuite, la filtration sur Büchner permet de recueillir uniquement le filtrat composé de dichlorométhane et de trimyristine. Cette filtration est adéquate car étant réalisée sous vide elle permet une séparation plus rapide, mais aussi de réunir le maximum de liquide. Le filtrat obtenu sera ensuite concentré à l'évaporateur rotatif afin d'évaporer le dichlorométhane.

Enfin, l'étape de recristallisation dans un minimum d'acétone sert à purifier la trimyristine. Par la suite, le mélange est refroidi dans un bain de glace pour rendre insoluble les impuretés. En effet, celles-ci sont insolubles à froid d'où le lavage à l'acétone froide lors de la filtration.

B. Partie 2 : saponification de la trimyristine

Dans la deuxième étape, la trimyristine obtenue lors de l'étape précédente est saponifié, c'est-à-dire que l'ester est transformé en carboxylate et en alcool. Cette réaction se manifeste lorsque l'on réalise l'hydrolyse d'un ester en milieu basique c'est pourquoi l'ajout des 3g de pastilles de soude est nécessaire au bon fonctionnement de la réaction. De plus, le solvant utilisé (méthanol) représente un support à la réaction chimique qui sera par la suite évaporé à l'évaporateur rotatif. Ainsi, nous obtenons un solide plutôt « mou » se rapprochant de l'aspect d'un savon. Ce résidu est dissous dans de l'eau chaude pour faciliter le transfert dans un erlenmeyer de 250mL. Cette solution sera l'objet d'un relargage avec la soude pour séparer le myristate de sodium de son solvant (eau). Les ions chlorures et sodiums seront agglomérés par l'eau, deux phases seront observées : l'une solide et l'autre solide. Une filtration sur Büchner sera effectuée pour récupérer le myristate de sodium. Cette étape de relargage sera effectuée une seconde fois pour éliminer au maximum le solvant.

Mécanisme de la réaction de saponification de la trimyristine :



D'après le mécanisme ci-dessus, la trimyristine possède un dipôle positif au niveau du carboxyle le rendant accessible à percevoir le doublet non liant de l'hydroxyde, la double liaison de ce dernier se rabattra sur l'oxygène. Le carbone issu du carboxyle va recouvrir sa double liaison grâce à l'un des doublets de l'oxygène et il va rompre la liaison formant ainsi l'acide carboxylique correspondant. Dans le milieu, nous aurons la présence de trois sites nucléophiles (O^-) réagissant chacun avec l'hydrogène acide d'un acide carboxylique. Nous obtiendrons le triglycérol ainsi que trois myristate de sodium car les ions sodiums ont réagi avec le carboxylate précédent formant des liaisons ioniques.

C. Partie 3 : hydrolyse du savon, obtention de l'acide myristique

Dans la dernière partie, le myristate de sodium obtenu dans l'étape précédente sera hydrolysé pour obtenir l'acide carboxylique correspondant (acide myristique). Cette étape est facilitée grâce à la dissolution du savon par de l'eau chaude rendant le milieu liquide et homogène sous agitation magnétique. L'acide chlorhydrique va permettre l'hydrolysation du myristate de sodium puisque le proton acide va former une liaison avec l'oxygène portant une charge négative du myristate de sodium. L'acide chlorhydrique utilisé a été préparé à une concentration massique de 20% pour cette manipulation. Pour cela, nous avons réalisé une dilution de l'acide chlorhydrique à 37% mise à notre disposition.

Densité	Pourcentage massique
1,18	37%
x = 0,63	20%

x = (1,18*0,2) / 0,37 = 0,63

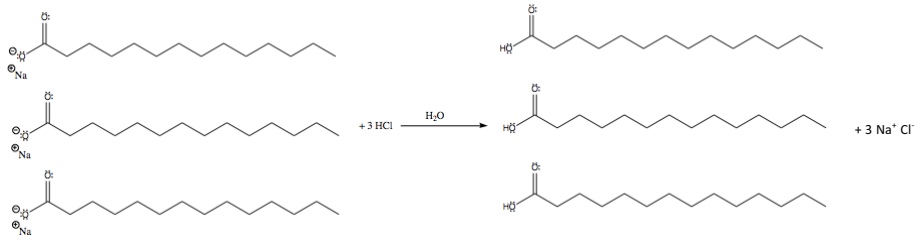
Densité	Volume
1180	100mL
630	y = 53,38mL

y = (630*100) / 1180 = 53,38mL

Après calcul, nous avons dilué 54mL d'acide chlorhydrique à 37% dans 100mL d'eau.

Puis, nous avons chauffé pendant 45 min sous agitation le temps que la réaction ait lieu. Par la suite, nous avons extrait à deux reprises dans une ampoule à décanter avec de l'éther diéthylique permettant de solubiliser l'acide trimyristique et de la solvater. La phase organique comportant l'acide myristique ainsi que l'éther diéthylique va surnager la phase aqueuse car la densité est inférieure à 1. L'extraction liquide-liquide est plus efficace lorsque l'on extrait plusieurs avec un petit volume. C'est pourquoi nous avons réalisé une seconde décantation avec le même volume d'éther diéthylique pour séparer au mieux les deux phases. Enfin, le sulfate de magnésium anhydre est utilisé pour absorber les molécules d'eau restantes dans cette phase organique. Le sulfate de magnésium hydraté dans l'erlenmeyer a été filtré pour récupérer uniquement l'éther diéthylique et l'acide myristique. L'objectif étant de récupérer l'acide myristique, l'éther diéthylique a été évaporé avec l'évaporateur rotatif.

Étape d'hydrolyse du myristate de sodium en acide myristique :



Le proton acide de l'acide chlorhydrique va former une liaison covalente avec l'oxygène du myristate de sodium, produisant ainsi l'acide myristique. Le milieu réactionnel deviendra neutre lorsque les ions chlorures et sodium vont former une liaison ionique.

D. Analyse des spectres IR

1. Spectre IR de la trimyristine

Les deux bandes de fortes intensités, respectivement à 1174 et 1743 cm^{-1}, sont caractéristiques de l'ester. De plus, nous pouvons observer deux autres bandes à 2848 et 2913 cm^{-1} caractéristiques des CH_2 d'une chaine aliphatique.

2. Spectre IR du myristate de sodium

La bande caractéristique ici du myristate de sodium correspond à celle à 1556cm^{-1}. Il s'agit en effet, d'une liaison C=O. De plus, nous observer une large bande entre 3000 et 3800cm^{-1} qui est propre à la liaison O-H d'un alcool. Ceci peut provenir des traces de solvant de méthanol. Les deux bandes de forte intensité observée sur le spectre précédent sont à nouveau présentes sur ce spectre (2847 et 2917cm^{-1}) puisque la chaine aliphatique n'a pas été modifié lors de la réaction.

3. Spectre IR de l'acide myristique

La bande à 1695cm^{-1} correspond à une liaison C=O d'un acide carboxylique. De plus, la deuxième bande caractéristique de cette même famille se trouve entre 2400 et 3200cm^{-1} et s'accorde à une liaison O-H d'un acide. Les deux bandes de forte intensité observée sur le spectre précédent sont à nouveau présentes sur ce spectre (2847 et 2914 cm^{-1}) puisque la chaine aliphatique n'a pas été modifié lors de la réaction.

4. Constantes de raideur

Les liaisons d'une molécule peuvent être assimilées au modèle d'un oscillateur harmonique, qui permet de calculer la fréquence de l'absorption d'une vibration de liaison entre deux atomes. La formule de la vibration de la liaison est la suivante :

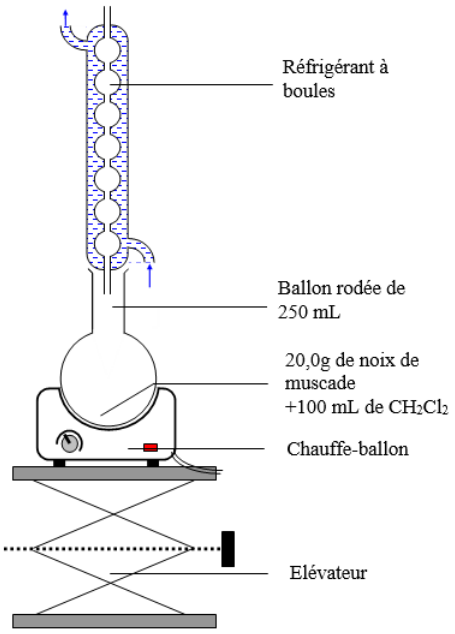
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2.\pi.c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La constante de raideur k diffère selon la force de liaison : lorsque k augmente, la force de liaison augmente. La force de liaison augmente lorsque l'on augmente l'instauration (liaison doubles ou triples) ou lorsque la longueur de la liaison est faible.

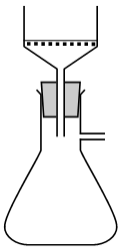
Nous pouvons par ailleurs noter que k est proportionnelle à la vibration de la liaison. De plus, nous écrirons k_1 la force de raideur de la liaison C-O appartenant à la trimyristine, k_2 C=O du myristate de sodium et k_3 O-H de l'acide myristique. D'après *Unisciel*, la longueur de liaison C-O est de 1,43 Å ; celle de C=O est intermédiaire de 1,43 et 1,22 Å. Après comparaison, $k_1=k_3>k_2$. D'après les spectres, nous remarquons un décalage au niveau de la liaison C=O pouvant être expliqué avec la force de liaison qui diffère entre ses molécules. Nous pouvons aussi observer un décalage entre la trimyristine et l'acide myristique dû à la liaison O-H qui est égale à 0,92 Å. La liaison OH étant plus forte, la liaison C-O est moins forte et donc k_3 plus faible k_1 et, de même pour la vibration de la liaison.

III. PARTIE EXPERIMENTALE

A. Partie 1 : extraction de la trimyristine



Dans un premier temps, 20,0g de noix de muscade ont été pesés puis introduit avec quelques pierres ponces dans un ballon rodé de 250mL. Ensuite, à l'aide d'une éprouvette graduée de 50mL, 100mL de CH_2Cl_2 ont été prélevés et ajoutés au ballon afin de réaliser le montage à reflux par la suite. Ce montage muni d'un réfrigérant à boules est porté à reflux pendant 1h30 avec une stabilisation de l'ébullition. Dans un second temps, le mélange a été refroidi à température ambiante, puis a été filtré sur Büchner. Le filtrat obtenu a ensuite été concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif dans l'objectif d'évaporer le dichlorométhane (CH_2Cl_2). Finalement, un solide a été récupéré et recristallisé dans un minimum d'acétone, c'est-à-dire que l'on a veillé à ce que le solide non totalement dissous soit mis à ébullition dans un ballon de 250mL avec un réfrigérant à boules et que la solution résultante soit homogène. La trimyristine obtenue a été a posteriori filtré sur Büchner et a été rincé avec un minimum d'acétone froid. Puis, les cristaux ont été séché un maximum sous vide, formant une « galette » homogène au fond de l'entonnoir afin d'éliminer le plus de solvant. Enfin, le solide a été pesé et caractérisé ; c'est-à-dire que son point de fusion a été mesuré sur un banc Kofler et comparé au point de fusion théorique pour estimer sa pureté. Puis, à l'aide d'un spectromètre infrarouge, son spectre IR a été réalisé et analysé.



$m_{obtenue}$ (g) = 1,9g

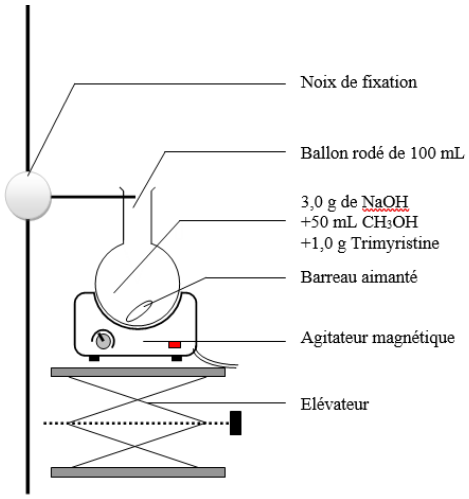
$T_{fusion\ théorique}$ (°C) = 56-57°C et $T_{fusion\ mesuré}$ (°C) = 56°C ;

Liaisons IR $\nu(cm^{-1})$ = 1174 cm^{-1} (ester, forte intensité, élongation, COOR)

$\nu(cm^{-1})$ = 1734 cm^{-1} (ester, forte intensité, élongation, C=O)

Équation de la réaction : Noix de muscade $\xrightarrow{CH_2Cl_2}$ Trimyristine

B. Partie 2 : saponification de la trimyristine



Premièrement, dans un ballon rodé de 100mL, 3,0g de pastilles de soude ont été dissous sous agitation magnétique dans 50mL de méthanol préalablement prélevé avec une éprouvette graduée de 50mL. Puis 1,0g de trimyristine, obtenu lors de la première partie, a été additionné au ballon avant dissolution complète de la soude. Le montage est porté à reflux pendant 45 min dans le but de saponifier la trimyristine. Le mélange obtenu est ensuite refroidi dans un bain de glace, ce qui nous a amené à un solide que l'on a mis à l'évaporateur rotatif afin d'évaporer le

ATTENTION

Ce PDF n'a pas été publié entièrement pour éviter les risques de plagiat et/ou de non-respect de clauses de confidentialités