

Expérience # 2

Étude des énantiomères de la carvone

1. But

Le but de l'expérience consiste à étudier les propriétés des énantiomères R et S de la carvone. Chaque composé est extrait de l'huile essentielle correspondante de menthe verte (R) ou de carvi (S) par distillation sous pression réduite.

2. Théorie

Les énantiomères sont des molécules qui possèdent les mêmes groupements et les mêmes fonctions organiques (mêmes propriétés chimiques) que l'on ne peut pas superposer entre-elles. Ce sont donc des molécules différentes l'une de l'autre. On peut les distinguer de deux façons :

1. Elles font tourner le plan de la lumière polarisée selon un certain angle dans un sens donné opposé pour chaque énantiomère (figure 1).
2. Elles interagissent différemment avec d'autres molécules chirales (R ou S). Cette propriété explique que l'odeur de deux énantiomères semble différente ou que seul un énantiomère d'un médicament soit efficace pour lutter contre une maladie quelconque. Notre organisme est lui-même asymétrique d'où l'interaction spécifique avec l'un des énantiomères d'une substance.

L'angle de polarisation est une donnée qui permet de caractériser les différents composés optiquement actifs tels les carvones pour cette expérience. Le principe de la mesure est démontré à la figure 1. On voit qu'il suffit de polariser la lumière incidente (à la verticale ici) et de la faire interagir avec une solution de l'échantillon analysé. Si le composé est optiquement actif, le plan est dévié et la mesure de l'angle de déviation correspond à l'angle de polarisation ou de rotation de la lumière, α . L'angle de rotation spécifique est obtenu à 20°C avec la raie D du sodium et dépend de la concentration (en grammes de soluté par mL de sol) et du trajet optique en dm. On le trouve avec l'équation suivante :

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\text{angle de rotation } \alpha}{\text{concentration} \times \text{trajet optique}} \quad \text{éq. 1}$$

Un angle de déviation positif indique que le composé est dextrogyre (il fait tourner le plan vers la droite) tandis qu'un angle négatif indique un composé dit lévogyre (il fait tourner le plan de polarisation vers la gauche).

L'énantiomère dextrogyre est symbolisé d ou (+) tandis que le lévogyre est représenté par l ou (-). Il est important de ne pas confondre ces signes avec la représentation en configuration relative (D ou L) ou en configuration absolue (R ou S).

Le mélange équimolaire de deux énantiomères est nommé mélange racémique. Un tel mélange ne fait pas tourner le plan de rotation de la lumière car l'effet polarisant de chaque énantiomère est annulé par l'autre (de sens opposé). On notera alors le mélange *dl* ou (\pm).

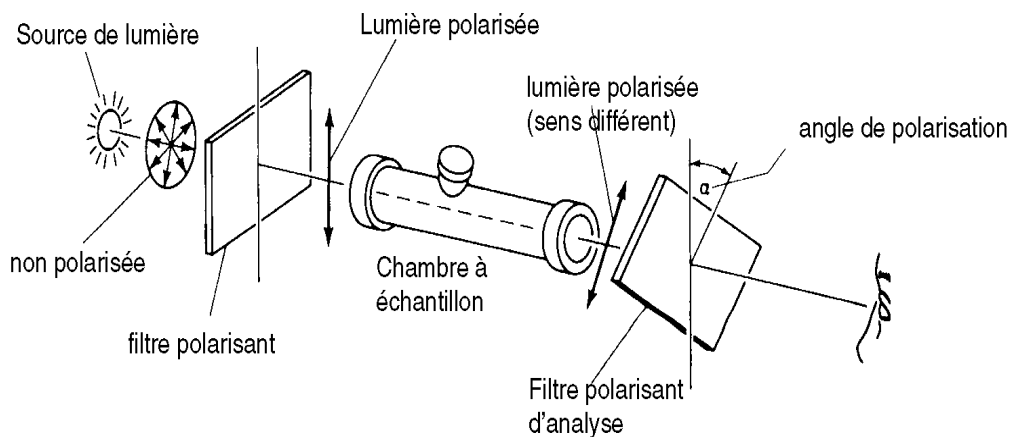


Figure 1. Déviation spécifique de l'angle de la lumière polarisée

Lors de cette expérience, nous étudierons les propriétés de la carvone R et S (figure 2).

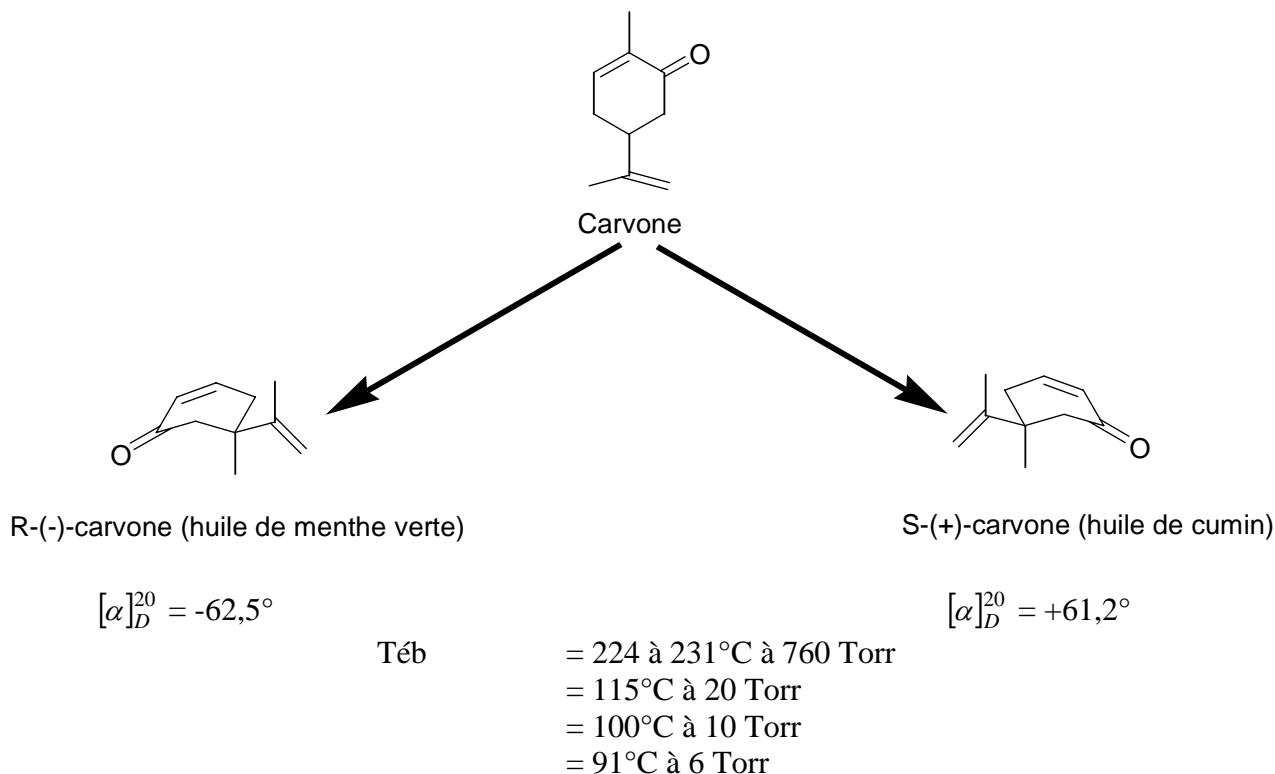


Figure 2. Énantiomères de la carvone

Comme nous le voyons ci-haut, la température d'ébullition d'un composé diminue en abaissant la pression. Cette propriété est très intéressante pour purifier les composés organiques dont la température d'ébullition est trop élevée (souvent le composé se décompose avant de pouvoir distiller). Le montage qui permet d'effectuer une distillation sous vide est essentiellement le même que celui qui permet d'effectuer une distillation à la pression normale. La seule différence réside au niveau du bec verseur qui comporter un embout sur lequel on connecte un tuyau permettant de faire le vide. Cet adaptateur est illustré à la figure 3. Il est utilisé surtout lorsqu'il s'agit simplement de purifier un liquide déjà assez pur.

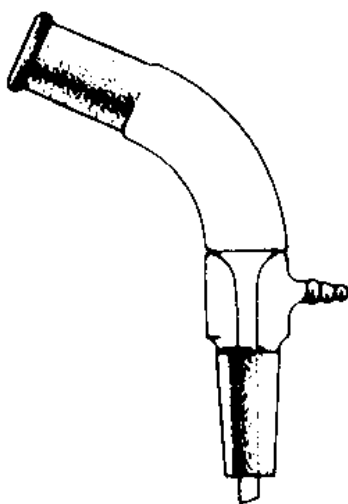
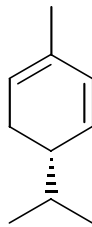


Figure 3. Adaptateur verseur permettant d'effectuer le vide

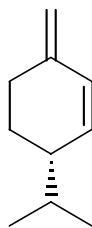
Évidemment, comme la pression affecte la température d'ébullition d'un composé, il est important de la maintenir aussi constante que possible.

Les deux énantiomères de la carvone sont isolés respectivement de l'huile de menthe verte et de l'huile de cumin. La carvone est ainsi accompagnée de plusieurs composés dont le point d'ébullition est plus bas. On retrouvera notamment le limonène, le α -phellandrène et le β -phellandrène :

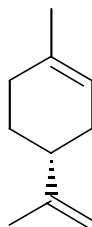
Comme nous n'utilisons pas de manomètre pour vérifier la pression, nous devons nous fier à la température de distillation de chaque fraction afin de déterminer la température (la gamme) à laquelle nous récolterons la fraction de carvone qui nous intéresse. La figure 4 permettra de nous aider à choisir la gamme de température à laquelle nous récolterons la carvone.



S-(+)- α -phellandrène
Teb = 176°C à 760 Torr
= 61°C à 11 Torr



S-(+)- β -phellandrène
Teb = 172°C à 760 Torr
= 57°C à 11 Torr



R-(+)-limonène
Teb = 176°C à 760 Torr
= 64°C à 15 Torr

Figure 4. Propriétés de quelques composés du mélange des huiles de cumin et de menthe verte

3. Mode opératoire

Notes :

- a) Une partie du groupe purifiera la carvone de l'huile de menthe verte tandis que l'autre partie utilisera l'huile de carvi. Les produits isolés seront partagés afin de pouvoir étudier les propriétés des deux énantiomères.
 - b) Une mante chauffante sera utilisée pour faire le chauffage tandis que l'agitation sera faite par l'introduction constante d'une petite quantité d'air via un tube capillaire très fin introduit dans le liquide à distiller. ***IL FAUT ÊTRE PRUDENT AFIN DE NE PAS LE BRISER AU FOND DU BALLON.***
1. Pesez 12 à 15 g de l'huile choisie dans un ballon à distillation de 100 mL (ou un ballon tricol de 300 mL) et ajoutez quelques pierres à ébullition. La photo ci-dessous illustre cette partie du montage.

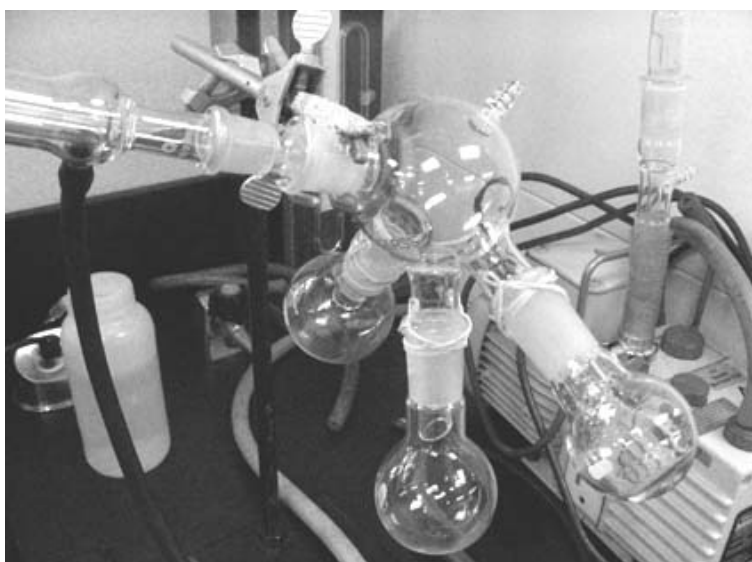


Ballon tricol avec le tube capillaire à gauche et la tête à distiller au-dessus.

2. On place également dans un des cols latéraux du ballon un tube capillaire qui est simplement un tube de verre dont une extrémité est étirée pour former un capillaire très fin qui permet d'introduire une très petite quantité d'air à l'intérieur du montage pendant qu'il est sous vide. Faites attention car ce capillaire est **TRÈS FRAGILE**. Ne pas le cogner à quoi que ce soit. Et faites également attention à ne pas vous piquer avec ce dernier, son extrémité entre facilement dans la peau ☹. On place la tête à distillation sur le second col (vertical) tandis que le 3^e col est bouché avec un

bouchon à joint rodé. Comme nous effectuons un vide, le montage doit être plus étanche que normalement. Pour arriver à cette fin, graissez **TRÈS** légèrement chaque joint avec la graisse de silicone avant de l'assembler. Attention de ne pas mettre une quantité trop grande de graisse (qui contaminerait votre échantillon et qui rendrait le lavage des pièces très difficile). La graisse joue également le rôle de lubrifiant pour le joint du pis de vache.

3. Effectuez le montage d'un système à distillation près d'une trompe à vide (les pompes habituellement utilisées pour faire les filtrations sous vide ne sont pas assez puissantes) et remplacez le bec verseur habituel par une pièce communément appelée 'pis de vache' munie de trois sorties sur lesquelles on doit fixer des ballons (préalablement pesés) et d'une prise pour faire l'aspiration (voir image page suivante). Ajoutez un manomètre entre la trompe à vide et le pis de vache. Une jonction en Y (trois voies) doit alors être utilisée (trompe à l'eau, manomètre et pis).



Partie comportant le 'pis de vache' pouvant recueillir jusqu'à trois fractions de distillat.

4. Une fois le montage complété, ouvrez le robinet de la trompe à eau au maximum pour avoir la meilleure aspiration possible et sans risquer d'avoir de retour d'eau dans le montage en cas de variations de la pression d'eau. Il faut d'abord aspirer l'air du système avec la trompe à vide avant d'amorcer le chauffage afin de laisser la pression interne se stabiliser. Il doit y avoir aussi peu de variations de la pression que possible. Avec un montage bien réalisé, la pression devrait se stabiliser aux alentours de 30 à 40 Torr. Vous verrez également une certaine quantité d'air qui pénètre par le tube capillaire dans votre huile essentielle et qui la fait buller plus ou moins fortement. Cela est normal et même souhaitable. Cette fuite d'air ne dérange toutefois pas de manière importante le vide qui règne dans le montage. Évidemment, la fuite d'air doit être minimale et le vide noté considérable. Il peut être nécessaire de remplacer la prise d'air ☹.

5. Tournez le pis de vache de façon à avoir le premier ballon placé directement sous le condenseur. Ce ballon recueillera une première fraction (qui contient les composés les plus volatiles). Notez la température lorsque la première goutte de liquide y tombera. Continuez de recueillir jusqu'à atteindre un plateau de température. La carvone étant moins volatile que les autres composants de votre huile, elle sortira en dernier. Pour recueillir une seconde fraction, on tourne le pis de vache pour présenter le second ballon en position de cueillette. On note la température de cette nouvelle fraction et si la température continue de monter notablement, c'est possiblement un signe que tout n'a pas encore été extrait. Il reste alors un troisième ballon qui pourra être utilisé pour recueillir la carvone pure. N'oubliez pas de noter la température et la pression à laquelle chaque fraction distillera.
6. Pesez la carvone, mesurez l'indice de réfraction et partagez votre produit (si l'indice de réfraction vous suggère une bonne pureté ☺).
7. Notez l'odeur et l'apparence des huiles initiales ainsi que l'odeur et l'apparence des isomères de la carvone.
8. Déterminez l'angle de déviation de la lumière polarisée à l'aide d'un polarimètre :
 - a. Allumez la source lumineuse et attendez qu'elle soit stable.
 - b. Tournez le vernier de façon à ajuster le zéro sur l'échelle circulaire.
 - c. Ajustez la lentille de la loupe de manière à ce que la démarcation entre les deux demi-cercles soit claire et fine et que la teinte des deux demi-cercles soit identique.
 - d. Notez la température de l'échantillon de carvone et emplissez doucement la cellule propre et sèche du polarimètre par la plus petite section en utilisant une pipette pasteur jusqu'au débordement (il ne doit pas y avoir de bulles d'air).
 - e. Glissez doucement le disque de verre de façon à n'introduire aucune bulle d'air et vissez le système de fermeture (pas trop serré afin de ne pas briser le disque de verre).
 - f. Ouvrez la chambre de mesure de l'appareil et insérez le tube de mesure dans le polarimètre (notez le trajet optique, probablement 0,5 dm) en alignant la partie de plus grand diamètre vers le haut. Fermez la chambre de mesure afin d'éliminer la lumière ambiante. Observez.
 - Si la section foncée est à droite, le composé analysé est dextrogyre tandis que s'il est à gauche, il est lévogyre.
 - g. Tournez le filtre analyseur à l'aide du vernier dans la même direction que le sens de la rotation de la lumière (étape précédente) jusqu'à ce que les deux côtés soient d'une teinte identique.
 - h. Notez l'angle de rotation sur le vernier avec précision.
 - i. Effectuez cette mesure idéalement trois fois. Effectuez une rotation des étudiant(e)s sur l'appareil entre chaque mesure.
 - j. Pour le calcul de la rotation spécifique nous utiliserons une concentration de 0,9608 g/mL (la densité) si nous ne diluons pas l'huile.

4. Cahier de laboratoire

1. Titre de l'expérience
2. But
3. Résumé des manipulations et des montages
4. Données et observations

5. Rapport de laboratoire

1. Page titre
2. Données et observations (5,0 pts)
Commentez immédiatement les observations et assurez-vous de résumer les conditions expérimentales...
3. Résultats et discussion (5,0 pts) ***** La qualité des résultats est évaluée*****
Étant donné que vous étudiez deux énantiomères, vous devrez partager vos données avec ceux qui auront étudié l'autre énantiomère et ces données devront figurer dans les tableaux des résultats. Comparez avec la littérature et commentez à la suite du(des) tableau(x).