

M. Chavanne
A. Jullien

G.J. Beaudoin
E. Flamand

Chimie organique expérimentale

2^e édition

préface de G. Odermatt et C. Tanielian

- BTS, BT_n, IUT
- cégeps du Québec
- premier cycle de l'enseignement supérieur
- formation continue

DIV
TECHNIQUE SUPÉRIEUR



DADY/ Fournier

829-2408

\$55.⁰⁰

Chimie organique expérimentale

2^e édition

Marcel CHAVANNE

Ingénieur C.N.A.M.
Professeur technique
I.U.T. 1 de l'Université Lyon 1
Villeurbanne (France)

Armand JULLIEN

Ingénieur C.N.A.M.
Professeur technique
L.E.T. La Martinière-Terreaux
Lyon (France)

Gaston J. BEAUDOIN

Docteur ès sciences
Professeur
Cégep de Sainte-Foy
Sainte-Foy (Québec)

Eddy FLAMAND

Maître ès sciences
Professeur
Cégep de Jonquière
Jonquière (Québec)

préface de

Germain ODERMATT

Professeur agrégé
Inspecteur général de sciences physiques

et

Charles TANIELIAN

Professeur des universités
E.N.S.C. de Strasbourg

MODULO ÉDITEUR

Données de catalogage avant publication (Canada)

Vedette principale au titre :

Chimie organique expérimentale

[2^e éd. corr.]

Comprend des index.

ISBN 2-89113-297-1

1. Chimie organique – Manuels de laboratoire. I.

Chavanne, Marcel

QD257.5.C44 1991 547'.0078 C91-096346-0

Cet ouvrage a été réalisé dans le cadre de la Coopération franco-québécoise et sa coordination a été facilitée par la contribution du ministère des Relations extérieures de France et du ministère des Relations internationales du Québec.

La publication a été rendue possible grâce au soutien pédagogique et à la participation financière de la Direction générale de l'enseignement collégial du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Science du Québec.

Production : Les éditions Le Griffon d'argile

Édition : Gaston J. Beaudoin

Illustrations et montage : Rina Carter, Kathleen Hall, Sylvie Ouzilleau, Bernard Payeur, Line Roy

Typographie : Caractéra

Certains dessins ont été reproduits avec l'autorisation de Brand & Bibby Science Products Ltd.

**Responsable au ministère de l'Enseignement supérieur
et de la Science du Québec :** Nabil K. Toueg

CHIMIE ORGANIQUE EXPÉRIMENTALE, 2^e édition

Tous droits réservés © 1991

MODULO ÉDITEUR

233, av. Dunbar, bureau 300

Mont-Royal (Québec)

Canada H3P 2H4

Téléphone : (514) 738-9818

Télécopieur : (514) 738-5838

Dépôt légal : 2^e trimestre 1991

Bibliothèque nationale du Québec

Bibliothèque nationale du Canada

ISBN 2-89113-297-1

Distribution exclusive en Europe et en Afrique :

ÉDITIONS BELIN

8, rue Férou

75278 Paris Cedex 06

FRANCE

(1) 46-34-21-42

ISBN 2-7011-1397-0

Tous droits réservés. On ne peut reproduire, enregistrer ni diffuser aucune partie du présent ouvrage, sous quelque forme ou par quelque procédé que ce soit, électronique, mécanique, photographique, sonore, magnétique ou autres, sans avoir obtenu au préalable l'autorisation écrite de l'éditeur.

Imprimé au Canada

1 2 3 4 5 IG 95 94 93 92 91

PRÉFACE

Alors que de nombreux livres sont consacrés à l'enseignement théorique de la chimie organique, très peu d'ouvrages en langue française traitent de l'aspect expérimental de cette discipline. Pourtant, la formation pratique est, bien évidemment, indispensable à l'apprentissage de la chimie, et prend d'ailleurs une place de plus en plus importante dans les filières d'enseignement. On peut d'autant plus s'étonner de cette lacune que, dans les laboratoires et les ateliers, les enseignants concernés essaient, de façon permanente mais souvent solitaire, d'adapter le contenu des expériences, des manipulations ou des projets de laboratoire à l'illustration des connaissances, à l'apprentissage des méthodes et aux finalités professionnelles en constante évolution.

Ce manque relatif d'ouvrages de chimie organique expérimentale, utilisables au niveau des techniciens ou du premier cycle de l'enseignement supérieur, a plusieurs origines. Il résulte notamment :

- d'une tendance courante à mettre l'accent sur les aspects fondamentaux même dans le cas des sciences expérimentales ;
- de la faible population concernée dans chacun des pays francophones ;
- de la nécessité de rééditions relativement fréquentes puisque les techniques expérimentales en chimie organique évoluent assez rapidement. Les conditions imposées deviennent différentes lorsque le champ de diffusion de l'ouvrage s'étend à l'ensemble des pays francophones. Il convient donc de se féliciter à la fois de la rédaction du présent ouvrage et de sa prise en compte par des éditeurs « audacieux ».

Les auteurs ont choisi le parti d'une « chimie organique expérimentale » ouverte sur les techniques modernes d'analyse. Ces techniques modernes sont d'abord présentées par les auteurs qui ont su éviter l'écueil d'un exposé trop théorique. Les méthodes classiques ne sont pas pour autant ignorées mais la place qui leur est attribuée est à la mesure de celle qu'elles ont aujourd'hui dans les laboratoires industriels et universitaires. Ces techniques sont ensuite mises en œuvre à l'occasion de synthèses classiques ou plus originales, mais toujours présentées sous un éclairage moderne.

Les auteurs ont dû surmonter une difficulté que rencontrent rarement les équipes rédactionnelles d'ouvrages didactiques : celle de l'éloignement géographique de la France et du Québec. Les coauteurs ont su se rencontrer aussi souvent qu'il était nécessaire afin de pallier cet inconvénient et de parvenir à une plus grande homogénéité de la rédaction des divers chapitres.

En conclusion, cet ouvrage de chimie organique expérimentale répond à un besoin de formation dans les pays francophones. Il contribuera efficacement à la formation des techniciens et techniciens supérieurs que nos systèmes de production attendent.

G.O.

C.T.

AVANT-PROPOS

CHIMIE ORGANIQUE EXPÉRIMENTALE est le résultat de l'expérience industrielle et pédagogique d'enseignants français et québécois. Ce manuel est essentiellement destiné:

- aux futurs techniciens chimistes des Lycées d'enseignement technologiques (BTn et BTS) et des Instituts universitaires de technologie en France;
- aux étudiants des Collèges d'enseignement général et professionnel du Québec;
- aux étudiants appartenant à un cycle de formation générale;
- aux techniciens en activité qui souhaitent perfectionner leurs connaissances professionnelles.

Le choix et la présentation des techniques, de leur technologie et des modes opératoires ont été élaborés avec le souci de dispenser un enseignement conforme aux méthodes modernes employées dans les laboratoires industriels et universitaires. Pour cette raison, la notion de sécurité est développée tout au long de l'ouvrage. La présentation didactique encourage la réflexion des étudiants au moyen de questions d'ordres théorique et pratique insérées dans le texte; elles facilitent, avec les réponses et les solutions regroupées à la fin du manuel, le contrôle des connaissances.

Quatre parties composent l'ouvrage. La première (chapitres 1 à 6) présente les démarches intellectuelles et pratiques inhérentes à la synthèse organique; la deuxième (chapitres 7 à 24) est consacrée aux exposés des principales techniques expérimentales et de leur technologie, complétés parfois par des travaux d'application pratique. L'étude des deux premières parties est indispensable pour réaliser correctement les préparations proposées aux autres parties du manuel.

La troisième partie (chapitres 25 à 40) est un recueil d'expériences conduisant chacune à la préparation d'un ou de plusieurs composés organiques. Enfin, la quatrième partie (chapitres 41 à 47), destinée plus particulièrement à des étudiants possédant déjà une bonne formation pratique en chimie organique, propose la synthèse de quelques produits en plusieurs étapes réactionnelles.

Les manipulations de la deuxième partie sont fondamentales pour la formation des futurs chimistes; leur difficulté peut être évaluée facilement après lecture du mode opératoire. Les préparations proposées dans la troisième partie du manuel sont réparties entre trois niveaux de difficulté qui correspondent au mode plus ou moins élaboré de leur présentation et au degré de technicité requis pour leur

exécution. Les caractéristiques approximatives des niveaux de difficulté sont les suivantes:

Niveau 1: les préparations présentées à ce niveau permettent à des étudiants débutants, mais rigoureux et soigneux, de réaliser des expériences qui illustrent le cours de chimie organique théorique, tout en s'initiant aux techniques expérimentales de base. Les technologies mises en œuvre sont élémentaires; par des indications détaillées concernant la sécurité et le mode opératoire, peu de place est laissée à l'initiative personnelle.

Niveau 2: ce niveau fait appel à des compétences équivalentes à celles d'un exécutant professionnel. Les technologies mises en œuvre sont identiques à celles utilisées dans la profession, avec des manipulations généralement plus longues et moins simples que celles présentées au niveau 1. Cependant, le mode opératoire et les consignes de sécurité sont suffisamment précis pour que l'interprétation personnelle soit limitée. Après exécution du travail pratique, les étudiants devront analyser leurs résultats et les méthodes qu'ils ont employées, afin de formuler des conclusions et faire des propositions concrètes pour améliorer le procédé.

Niveau 3: ce niveau est celui d'un chimiste confirmé connaissant bien les principales techniques de sa profession, pouvant mettre en œuvre des technologies variées et complexes et sachant étudier les documentations scientifique et de sécurité. Les préparations proposées au niveau 3 laissent aux étudiants une certaine liberté d'approche du travail. Ils doivent préparer la partie expérimentale en procédant à la recherche des conditions de sécurité et en réfléchissant aux détails du mode opératoire, volontairement succinct, qui leur est fourni. Les difficultés et les risques attachés à certaines manipulations de ce niveau peuvent être importants. Les conclusions devront être l'objet d'une réflexion en profondeur (personnelle ou en groupe), tant théorique que pratique, afin de proposer quelques modifications utiles au procédé, si possible en vue d'une éventuelle application industrielle.

Toutes les synthèses en plusieurs étapes présentées dans la quatrième partie du manuel sont estimées de niveau 3.

Naturellement, cet ouvrage est perfectible. Toutes les critiques et suggestions des utilisateurs seront les bienvenues. Les auteurs remercient tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce volume.

TABLE DES SUJETS

PREMIÈRE PARTIE – GÉNÉRALITÉS SUR LA SYNTHÈSE ORGANIQUE

CHAPITRE 1 – RÔLES DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE..... 1

- 1.1 Laboratoires de recherche fondamentale..... 1
- 1.2 Laboratoires de recherche appliquée..... 1
- 1.3 Laboratoires de petite fabrication..... 2

CHAPITRE 2 – ÉTAPES D'UNE SYNTHÈSE AU LABORATOIRE..... 3

- 2.1 Avant l'expérience..... 3
- 2.2 L'expérience..... 5
- 2.3 Après l'expérience..... 6

CHAPITRE 3 – QUALITÉS TECHNIQUES DU CHIMISTE..... 9

CHAPITRE 4 – SÉCURITÉ AU LABORATOIRE..... 11

- 4.1 Principales règles de sécurité..... 11
 - 4.1.1 Prévention..... 11
 - A. Connaissance du travail à effectuer..... 11
 - B. Affichage de sécurité et matériel de protection général..... 12
 - C. Comportement au laboratoire..... 12
 - D. Protection personnelle..... 12
 - E. Étiquetage..... 13
 - F. Entreposage et élimination de produits chimiques..... 13
 - G. Travail solitaire et appareils fonctionnant la nuit..... 14
 - 4.1.2 Intervention..... 14
 - A. Renversement sur le sol..... 14
 - B. Projection sur une personne..... 15
 - C. Marche à suivre en cas d'accident..... 15
- 4.2 Risques inhérents aux produits chimiques..... 15
 - 4.2.1 Dangers des produits chimiques..... 15
 - 4.2.2 Risques d'explosion..... 17
 - 4.2.3 Risques de feu..... 19
 - 4.2.4 Risques d'intoxication et de brûlures..... 20
 - A. Produits très toxiques..... 21
 - B. Produits toxiques et irritants..... 22
 - C. Produits nocifs..... 22
 - D. Produits cancérigènes..... 24
 - E. Produits à effets cumulatifs nocifs..... 26
 - 4.2.5 Risques inhérents aux réactifs inorganiques et organométalliques..... 29

4.2.6	Règles d'étiquetage et symboles de danger	32
A.	Symboles internationaux	32
B.	Informations codées de la Communauté européenne.....	32
C.	Informations codées de la NFPA	34
4.3	Risques associés aux manipulations	34
4.3.1	Montage d'appareils	34
4.3.2	Réactions chimiques	36
4.3.3	Opérations et appareillages divers.....	37
A.	Décantation et extraction	37
B.	Bains d'huile	37
C.	Bains de refroidissement	37
D.	Travaux sous pression réduite	38
E.	Bouteilles de gaz sous pression	38
F.	Lampe ultraviolette	39
4.4	Bibliographie.....	40
4.4.1	Liste des principaux ouvrages.....	40
A.	Catalogues de produits chimiques	40
B.	Revue et fascicules des organismes nationaux.....	40
C.	Ouvrages spécialisés	40
4.4.2	Marche à suivre pour faire une bibliographie sur la sécurité	41
A.	Produits chimiques.....	41
B.	Réactions	42
CHAPITRE 5 – DOCUMENTATION		43
5.1	Sources d'information.....	44
5.1.1	Revue et brevets.....	44
A.	Publications scientifiques.....	44
B.	Brevets	44
C.	Revue à caractère pédagogique	44
5.1.2	Ouvrages de compilation.....	45
5.1.3	Beilstein.....	45
5.1.4	Ouvrages techniques	46
5.1.5	Volumes de constantes	47
5.1.6	Ouvrages généraux	47
5.2	Guide d'accès aux sources d'information.....	48
5.2.1	Handbook of Chemistry and Physics	48
5.2.2	Beilstein.....	49
5.2.3	Chemical Abstract	50
CHAPITRE 6 – TRAVAUX ÉCRITS		53
6.1	Notes rédigées pendant l'expérience.....	53
6.2	Cahier de comptes rendus	56
6.2.1	Description de la partie expérimentale	58
6.2.2	Calcul du taux de transformation et du rendement	58
6.2.3	Conclusions	59

6.2.4 Documents annexes	60
6.3 Rapports de synthèse	60

DEUXIÈME PARTIE – TECHNIQUES DE LABORATOIRE

CHAPITRE 7 – MATÉRIEL DE SYNTHÈSE

7.1 Matériaux	63
7.2 Connexions	67
7.2.1 Joints rodés	67
7.2.2 Raccords non rodés	70
7.3 Matériel usuel de synthèse	72
7.4 Nettoyage et entretien courant du matériel	79
7.5 Lubrification des rodages et robinets	80

CHAPITRE 8 – CHAUFFAGE – REFROIDISSEMENT

8.1 Chauffage	83
8.1.1 Sources d'énergie calorifique et moyens de transmission	83
8.1.2 Appareils utilisés pour le chauffage direct	85
A. Chauffage au gaz	85
B. Becs électriques, pistolets à air chaud, épiradiateurs	86
C. Plaques électriques chauffantes	87
D. Enveloppes chauffantes	88
8.1.3 Appareils utilisés pour le chauffage indirect	90
A. Bains de liquide	90
B. Bains de sable	92
C. Bains de vapeur	93
D. Étuves et armoires chauffantes	93
8.1.4 Réglage et temporisation du chauffage électrique	94
8.2 Refroidissement	95
8.2.1 Sources froides naturelles	95
8.2.2 Bains de glace	95
8.2.3 Dioxyde de carbone solide	96
8.2.4 Air ou azote liquide	96
8.2.5 Cryostats et cryothermostats	97
8.2.6 Armoires frigorifiques, réfrigérateurs, congélateurs, étuves réfrigérées	97

CHAPITRE 9 – CONTRÔLE DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION

9.1 Mesure de la température	99
9.1.1 Généralités – Définitions – Unités	99
9.1.2 Thermomètres à dilatation de liquide	100
9.1.3 Thermomètres électriques	103
A. Thermomètres à résistance	103
B. Thermomètres à thermocouple	104

9.2	Mesure de la pression	105
9.2.1	Définitions et unités	105
9.2.2	Mesure de la pression atmosphérique	106
	A. Baromètre à mercure	106
	B. Baromètres anéroïdes	109
9.2.3	Mesure des pressions relatives supérieures à la pression atmosphérique	110
9.2.4	Mesure des pressions relatives inférieures à la pression atmosphérique	111
	A. Manomètre à cadran	111
	B. Manomètre à mercure ouvert	112
9.2.5	Mesure des pressions absolues inférieures à la pression atmosphérique	113
	A. Manomètre en U fermé	113
	B. Manomètre à membrane	113
	C. Jauge de MAC LEOD	114
	D. Jauge électronique	115
9.2.6	Contrôle d'une pression relative voisine de la pression atmosphérique	115
	A. Manomètre en U ouvert	115
	B. Manomètre à membrane	116

CHAPITRE 10 – TECHNIQUES RÉACTIONNELLES 117

10.1	Réactions sous atmosphère contrôlée	118
10.2	Réactions au reflux total, en phase liquide homogène	118
10.3	Agitation	120
	10.3.1 Agitateurs rotatifs à tiges	120
	10.3.2 Agitateurs à turbine ou turboagitateurs	123
	10.3.3 Agitateurs magnétiques	124
	10.3.4 Agitateurs vibrants ou «vibro-mixers»	125
	10.3.5 Agitation par dispositifs extérieurs	126
10.4	Réactions en milieu hétérogène liquide-liquide ou liquide-solide	128
10.5	Réactions avec addition ou dégagement de gaz	129

CHAPITRE 11 – FILTRATION 133

11.1	Filtration par gravité	133
11.2	Filtration par gravité à chaud	135
11.3	Filtration sous vide	136
11.4	Adjuvants de filtration	137

CHAPITRE 12 – DÉCANTATION – EXTRACTION – LAVAGE 139

12.1	Décantation	139
	12.1.1 Appareils et technique de séparation	139
	12.1.2 Émulsions et produits d'interface	141
	12.1.3 Salage des couches aqueuses	142

12.2	Extraction liquide-liquide	142
12.2.1	Coefficient de partage	143
12.2.2	Solvants d'extraction	144
12.2.3	Extraction discontinue	145
12.2.4	Extraction continue	147
12.3	Lavage d'une phase organique	148
12.4	Extraction solide-liquide	149
12.4.1	Méthode discontinue	149
12.4.2	Méthode continue	150
12.5	Séquence fréquente d'isolement d'une phase organique liquide	150
12.6	Applications pratiques	152
12.6.1	Extraction de l'acide propanoïque	152
12.6.2	Extraction du tétradécanoate de propanetriol-1, 2, 3 (trimyristine)	154
12.6.3	Extraction de la caféine du thé	155

CHAPITRE 13 – DISTILLATION

13.1	Introduction	159
13.2	Équilibre liquide-vapeur d'un corps pur en présence d'air	160
13.2.1	Équilibre liquide-vapeur en vase clos – Courbe de tension de vapeur	160
13.2.2	Vaporisation à l'air libre à température constante: évaporation ..	162
13.2.3	Vaporisation totale à l'air libre par élévation de température ...	162
A.	Ébullition	162
B.	Surchauffe	164
13.2.4	Condensation à l'air libre par abaissement de température	165
13.3	Équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire idéal	165
13.4	Principe de la distillation fractionnée d'un mélange binaire idéal	169
13.5	Caractéristiques d'un appareil à distiller	173
13.5.1	Pouvoir séparateur	173
A.	Qualités de la colonne	174
B.	Influence de la température et de la pression	175
C.	Taux de reflux et débit de prélèvement	177
D.	Engorgement et régularité	177
13.5.2	Retenue	180
13.5.3	Choix d'une colonne à distiller	180
13.6	Étude des courbes de distillation	183
13.6.1	Solution binaire idéale	183
13.6.2	Solutions binaires non idéales – Mélanges azéotropes	184
13.6.3	Mélange de deux liquides partiellement miscibles	188
13.6.4	Mélange de deux liquides non miscibles	189
13.6.5	Purification d'un composé	191
13.7	Repérage de la nature du distillat – Changement de fraction	192
13.7.1	Méthode analytique	192
13.7.2	Observation de la température en tête de colonne	192
A.	Distillation à la pression atmosphérique	194
B.	Distillation sous pression réduite	194

13.8	Techniques pratiques de distillation	194
13.8.1	Distillation simple	194
13.8.2	Rectification	198
13.8.3	Distillations sous pression réduite	201
	A. Principe et conséquences	201
	B. Appareils classiques	203
	C. Évaporateur rotatif	211
13.8.4	Hydrodistillation – Entraînement à la vapeur	213
	A. Définitions et principes	213
	B. Applications usuelles et appareils	214
13.9	Description d'une opération de distillation dans l'ordre chronologique des travaux	217
13.10	Applications pratiques	220
13.10.1	Étude de la distillation à pression ambiante du mélange binaire idéal méthanol-butanol-1	220
13.10.2	Purification du cyclohexane par rectification à la pression ordinaire	221
13.10.3	Séparation par distillations sous pression réduite d'un mélange de benzaldéhyde et d'alcool benzylique en solution dans le trichlorométhane (chloroforme)	223
13.10.4	Isolement de l'huile de clou de girofle par entraînement à la vapeur ou par hydrodistillation	227

CHAPITRE 14 – RECRISTALLISATION 231

14.1	Principe de la recristallisation	231
14.2	Étapes de la recristallisation	232
14.2.1	Choix du solvant	232
14.2.2	Mise en solution	234
14.2.3	Traitement éventuel de la solution chaude	235
14.2.4	Refroidissement et cristallisation	235
14.2.5	Filtration sous pression réduite	236
14.2.6	Séchage	236
14.2.7	Conditionnement	236
14.2.8	Contrôle de la pureté	236
14.2.9	Conclusions	237
14.3	Applications pratiques	237
14.3.1	Recristallisation de l'acide hydroxy-2 benzoïque (acide salicylique)	237
14.3.2	Recristallisation de l'acide hydroxy-2 benzoïque (acide salicylique)	238
14.3.3	Recristallisation de l'acide benzoïque	239

CHAPITRE 15 – EXTRACTION ET PURIFICATION PAR VOIE CHIMIQUE..... 241

15.1	Purification des éthers	244
15.2	Purification d'un aldéhyde: le benzaldéhyde	246

15.3 Séparation des énantiomères de la phényl-1 éthylamine	250
CHAPITRE 16 – SÉCHAGE	255
16.1 Séchage des liquides	255
16.1.1 Séchage ordinaire	255
A. Desséchants chimiques.....	255
B. Filtration sur cotons ou papiers spéciaux.....	258
C. Séchage azéotropique.....	258
16.1.2 Séchage total.....	259
A. Anhydride phosphorique	259
B. Sodium métallique	259
C. Tamis moléculaires	260
16.2 Séchage des solides.....	261
16.2.1 Séchage à l'air libre.....	261
16.2.2 Dessicateur	261
16.2.3 Étuves	263
16.2.4 Microdessicateurs	263
16.3 Conservation des composés très secs à l'abri de l'humidité de l'air	264
CHAPITRE 17 – CONDITIONNEMENT ET OBSERVATIONS	
PRÉLIMINAIRES	267
17.1 Conditionnement	267
17.2 Observations préliminaires	268
17.2.1 Aspect	268
17.2.2 Masse volumique.....	268
17.2.3 Odeur.....	268
CHAPITRE 18 – CHROMATOGRAPHIE	271
18.1 Introduction	271
18.1.1 Définitions.....	271
A. Nature des phases	271
B. Nature des phénomènes	272
18.1.2 Chromatographie d'absorption	273
A. Polarité des phases	273
B. Interactions entre le composé à analyser et les deux phases	274
18.1.3 Chromatographie de partage	275
18.1.4 Domaines d'application	276
18.1.5 Liste des techniques chromatographiques étudiées dans cet	
ouvrage	277
18.2 Chromatographie sur couche mince (CCM)	277
18.2.1 Définition et appareillage	277
18.2.2 Principe de la technique	278
18.2.3 Applications de la chromatographie sur couche mince	278
18.2.4 Adsorbants et plaques chromatographiques	279
18.2.5 Choix de l'éluant.....	280

18.2.6	Dépôt de l'échantillon.....	282
18.2.7	Développement des plaques	284
18.2.8	Révélation	285
18.2.9	Calcul du R_f	287
18.2.10	Description d'une analyse par chromatographie sur couche mince selon l'ordre chronologique	288
18.2.11	Exemples d'application.....	289
	A. Analyse d'acides aminés provenant de l'hydrolyse de la caséine	289
	B. Analyse de l'huile de clou de girofle.....	290
	C. Analyse des encres commerciales	290
18.3	Chromatographie sur papier	290
18.3.1	Principes de la technique et applications	290
18.3.2	Papier	291
18.3.3	Dépôt de l'échantillon, développement et révélation	292
18.3.4	Description d'une analyse sur papier selon l'ordre chronologique	293
18.3.5	Exemples d'application.....	293
	A. Analyse d'acides aminés provenant de l'hydrolyse de la caséine	293
	B. Analyser les solutions aqueuses suivantes à 1 % de D-xylose, D-arabinose, D-glucose, D-galactose, D-fructose	294
18.4	Chromatographie sur colonne	294
18.4.1	Description succincte	294
18.4.2	Principes de la technique	296
18.4.3	Facteurs dont dépend la séparation.....	296
18.4.4	Recherche des conditions opératoires par CCM.....	299
18.4.5	Remplissage de la colonne	300
18.4.6	Dépôt des produits à analyser.....	301
18.4.7	Alimentation en solvant et développement du chromatogramme.....	302
18.4.8	Description d'une séparation par chromatographie sur colonne selon l'ordre chronologique	304
18.4.9	Exemple d'application	305
18.5	Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	306
18.5.1	Principes de la technique et appareillage	306
18.5.2	Temps de rétention	309
18.5.3	Principes de la séparation et facteurs l'affectant	311
18.5.4	Phase stationnaire	312
18.5.5	Analyse qualitative	315
18.5.6	Analyse quantitative	315
18.5.7	Précautions générales	316
18.5.8	Exemples d'application.....	317
	A. Analyse de l'huile de clou de girofle.....	317
	B. Analyse des isomères du méthyl-3 cyclohexanol	317
18.6	Chromatographie liquide à haute pression (CLHP)	318
18.6.1	Principes de la technique	318
18.6.2	Éléments d'un chromatographe liquide à haute pression	319
18.6.3	Solvants.....	322

18.6.4	Phase stationnaire	322
18.6.5	Précautions générales	325
18.6.6	Exemple d'application	325
CHAPITRE 19 – POINT DE FUSION		327
19.1	Fusion et température de fusion	327
19.2	Utilité du point de fusion	328
19.2.1	Contrôle de la pureté d'un composé	328
19.2.2	Identification d'un composé	328
19.3	Appareils à point de fusion	329
19.3.1	Appareils à tube capillaire	329
19.3.2	Appareils à plaque chauffante	331
19.4	Étalonnage du thermomètre	334
19.5	Mesure du point de fusion	335
CHAPITRE 20 – RÉFRACTOMÉTRIE		337
20.1	Réfraction et indice de réfraction	337
20.2	Usages de la mesure de l'indice de réfraction	338
20.3	Réfractomètre	339
20.4	Utilisation du réfractomètre	340
20.5	Détermination de la composition d'un mélange (méthanol et propanol-1)	342
CHAPITRE 21 – POLARIMÉTRIE		345
21.1	Généralités	345
21.2	Mesure de l'activité optique	346
21.3	Polarimètre	348
21.4	Utilisation du polarimètre	350
21.5	Détermination de la rotation spécifique de l'acide (+) dihydroxybutanedioïque (R,R) (acide (+) tartrique)	350
CHAPITRE 22 – SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE ET L'ULTRAVIOLET		353
22.1	Généralités	353
22.2	Spectroscopie infrarouge (IR)	357
22.2.1	Vibrations dans l'infrarouge	357
22.2.2	Appareillage	360
A.	Source	360
B.	Compartment à échantillons et cellules	360
C.	Système optique	363
D.	Mesure et enregistrement	365
22.2.3	Réalisation d'un spectre	365
A.	Préparation des échantillons	366
B.	Appareillage	370
C.	Entretien de l'appareillage	371

22.2.5	Interprétation des spectres.....	372
A.	Région 4 000 – 1 500 cm^{-1}	373
B.	Région 1 500 – 1 000 cm^{-1}	378
C.	Région 1 000 – 600 cm^{-1}	379
22.3	Spectroscopie dans l'ultraviolet (UV).....	391
22.3.1	Transitions dans l'ultraviolet	392
A.	Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$	392
B.	Transition $\pi \rightarrow \pi^*$	393
C.	Transitions $\eta \rightarrow \sigma^*$	394
D.	Transitions $\eta \rightarrow \pi^*$	394
22.3.2	Absorptions caractéristiques	395
A.	Chromophores isolés	396
B.	Polyènes conjugués	398
C.	Carbonyles conjugués	400
D.	Composés aromatiques	402
22.3.3	Appareillage	404
A.	Source	405
B.	Compartiment et cuves à échantillons	407
C.	Système de mesure	407
22.3.4	Applications	408

CHAPITRE 23 – RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON, ^1H

23.1	Orientation d'un noyau atomique dans un champ magnétique externe ...	413
23.2	Appareillage	418
23.3	Blindage des noyaux	420
23.4	Déplacement chimique	421
23.5	Déplacements chimiques de quelques types de protons	425
23.6	Couplage spin-spin	437
23.6.1	Ordres de couplages	441
23.6.2	Systèmes A_nX_p	443
23.6.3	Systèmes $A_aM_mX_x$	447
23.6.4	Couplage AB	450
23.6.5	Méthodes de simplification des spectres	452
23.6.6	Intensité des couplages	453
23.7	Conseils pour l'interprétation de spectres de produits inconnus	455
23.8	Utilisation de la RMN pour l'analyse quantitative	460
23.9	Bibliographie	460

CHAPITRE 24 – ANALYSE QUALITATIVE PAR VOIE CHIMIQUE

24.1	État physique	462
24.2	Analyse élémentaire	465
24.3	Classification fonctionnelle par des tests de solubilité	471
24.4	Tests des groupements fonctionnels	474

24.4.1	Alcools	475
24.4.2	Aldéhydes et cétones	477
24.4.3	Acides carboxyliques	480
24.4.4	Amines	483
24.4.5	Alcènes	487
24.4.6	Phénols	487
24.4.7	Esters	488
24.4.8	Composés nitrés	489
24.4.9	Halogénures d'alkyle	489
24.4.10	Nitriles et amides	490
24.5	Préparation de dérivés cristallisés	491
24.5.1	Aldéhydes et cétones	491
24.5.2	Alcools	494
24.5.3	Acides carboxyliques	497
24.5.4	Amines	500

TROISIÈME PARTIE – PRÉPARATIONS

CHAPITRE 25 – HALOGÉNATION PAR SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE..... 505

25.1	Introduction	505
25.2	Partie expérimentale	507
25.2.1	Préparation du chloro-2 méthyl-2 propane (chlorure de tertibutyle)	507
25.2.2	Préparation du bromo-2 butane (bromure de sec-butyle)	510
25.2.3	Préparation du bromo-1 butane (bromure de n-butyle)	512

CHAPITRE 26 – RÉACTIONS DE FRIEDEL ET CRAFTS – ALKYLATION ET ACYLATION DES ARÈNES 517

26.1	Introduction	517
26.2	Partie expérimentale	521
26.2.1	Préparation du méthyl-2 phényl-2 propane (tertiobutylbenzène) ..	521
	A. Méthode au chlorure d'aluminium	522
	B. Méthode au chlorure de fer III.	523
26.2.2	Préparation de la méthyl-4 acétophénone (acétyl-4 toluène, p-méthylacétophénone)	525
	A. Méthode à l'anhydride acétique.	525
	B. Méthode au chlorure d'acétyle	526
26.2.3	Préparation de l'acide benzoyl-3 propanoïque	529

CHAPITRE 27 – NITRATION EN SÉRIE AROMATIQUE 533

27.1	Introduction	533
27.2	Partie expérimentale	535
27.2.1	Préparation du bromo-4 nitrobenzène	535
27.2.2	Préparation du N-(nitro-4 phényl)-éthanamide (p-nitroacétanilide, nitro-4 acétanilide)	538

27.2.3	Préparation du nitro-3 benzoate de méthyle	541
CHAPITRE 28 – SULFONATION EN SÉRIE AROMATIQUE . . .		545
28.1	Introduction	545
28.2	Partie expérimentale	551
28.2.1	Préparation de l'acide amino-4 benzènesulfonique (acide sulfanilique)	551
28.2.2	Préparation du chlorure d'acétamino-4 benzènesulfonyle (chlorure de N-acétylsulfanilyle)	554
28.2.3	Préparation du méthyl-4 benzènesulfonate de sodium (p-toluènesulfonate de sodium).	556
CHAPITRE 29 – ESTÉRIFICATION		561
29.1	Introduction	561
29.2	Partie expérimentale	564
29.2.1	Préparation de l'éthanoate de méthyl-3 butyle (acétate de méthyl-3 butyle ou acétate d'isopentyle)	564
29.2.2	Préparation de l'hexanedioate d'éthyle (adipate d'éthyle)	567
29.2.3	Préparation du benzoate de méthyle	570
29.2.4	Préparation de l'hydroxy-2 benzoate de méthyle (salicylate de méthyle)	572
CHAPITRE 30 – ACÉTYLATION		577
30.1	Introduction	577
30.2	Partie expérimentale	578
30.2.1	Préparation de l'acide acétoxy-2 benzoïque (acide acétylsalicylique ou aspirine).	578
30.2.2	Préparation de la N-phényléthanamide (acétanilide)	581
	A. Méthode en milieu aqueux	582
	B. Méthode en milieu anhydre	583
CHAPITRE 31 – HYDROLYSE		587
31.1	Introduction	587
31.2	Partie expérimentale	592
31.2.1	Préparation de la nitro-4 aniline	592
	A. Méthode par hydrolyse basique	595
	B. Méthode par hydrolyse acide	595
31.2.2	Préparation d'un savon	598
CHAPITRE 32 – OXYDATION		601
32.1	Introduction	601
32.2	Partie expérimentale	605
32.2.1	Préparation du propanal (propionaldéhyde)	605
32.2.2	Préparation de la butanone (méthyléthylcétone).	608

32.2.3	Préparation de l'acide hexanedioïque (acide adipique)	612
32.2.4	Préparation de l'acide chloro-4 benzoïque (acide p-chlorobenzoïque).	615
CHAPITRE 33 – RÉDUCTION		619
33.1	Introduction	619
33.2	Partie expérimentale	623
33.2.1	Préparation du pentanol-3	623
33.2.2	Préparation du méthyl-3 cyclohexanol	626
33.2.3	Préparation de l'amino-4 toluène (p-toluidine).	629
CHAPITRE 34 – RÉACTIONS DES SELS D'ARYLDIAZONIUM		635
34.1	Introduction	635
34.1.1	Préparation des sels d'aryldiazonium	635
34.1.2	Utilisation des sels d'aryldiazonium	636
	A. Réactions de substitution avec départ d'azote	637
	B. Réactions sans départ d'azote	640
34.2	Partie expérimentale	643
34.2.1	Préparation du chloro-4 toluène (p-chlorotoluène).	643
	A. Méthode de SANDMEYER	644
	B. Méthode de GATTERMANN.	646
34.2.2	Préparation du méthyl-4 phénol (p-crésol)	649
34.2.3	Préparation de l'hélianthine (méthylorange).	651
CHAPITRE 35 – DÉSHYDRATATION		655
35.1	Introduction	655
35.2	Partie expérimentale	656
35.2.1	Préparation du cyclohexène	656
35.2.2	Préparation du méthyl-2 butène-2 (mélangé avec un peu de méthyl-2 butène-1).	659
CHAPITRE 36 – CONDENSATION DES COMPOSÉS CARBONYLÉS		663
36.1	Introduction	663
36.1.1	Aldolisation et cétoisation	664
36.1.2	Condensation de CLAISEN	669
36.1.3	Réaction de benzoïnation	672
36.2	Partie expérimentale	674
36.2.1	Préparation du méthyl-2 pentène-2 al.	674
36.2.2	Préparation de la diphenyl-1, 5 pentadiène-1, 4 one-3 (cinnamone ou dibenzalacétone).	677
36.2.3	Préparation de l'oxo-3 butanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle)	680
36.2.4	Préparation de l' α -hydroxybenzylphénylcétone (benzoïne)	683

CHAPITRE 37 – RÉACTION DE CANNIZZARO	687
37.1 Introduction	687
37.2 Partie expérimentale	688
37.2.1 Préparation de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque	688
37.2.2 Préparation de l'alcool furfurylique et de l'acide furoïque	693
CHAPITRE 38 – RÉACTIONS DE GRIGNARD	699
38.1 Introduction	699
38.2 Partie expérimentale	704
38.2.1 Préparation du pentanol-3	704
38.2.2 Préparation du méthyl-2 hexanol-2	707
38.2.3 Préparation de l'acide pentanoïque (acide valérique)	710
38.2.4 Préparation du triphénylméthanol (triphénylcarbinol)	715
CHAPITRE 39 – SYNTHÈSE D'HÉTÉROCYCLES AZOTÉS	719
39.1 Introduction	719
39.1.1 Hétérocycles à cinq atomes	719
39.1.2 Hétérocycles à six atomes	723
39.2 Partie expérimentale	727
39.2.1 Préparation de la quinoléine	727
39.2.2 Préparation du diphenyl-2, 3 benzodiazine-1, 4 (diphenyl-2, 3 quinoxaline)	730
CHAPITRE 40 – RÉACTIONS DE DIELS ET ALDER	733
40.1 Introduction	733
40.2 Partie expérimentale	737
40.2.1 Préparation de l'anhydride diméthyl-4, 5 cyclohexène-4 dicarboxylique-1, 2 (anhydride diméthyl-4, 5 tétrahydro-1, 2, 3, 6 phtalique)	737
QUATRIÈME PARTIE – SYNTHÈSES EN PLUSIEURS ÉTAPES	
CHAPITRE 41 – SYNTHÈSE DU BROMO-2 PHÉNYL-1 ÉTHÈNE (β-BROMOSTYRÈNE OU JASMIN SYNTHÉTIQUE)	741
41.1 Introduction	741
41.2 Partie expérimentale	742
41.2.1 Préparation de l'acide trans-phényl-3 propénoïque (acide trans-cinnamique ou trans β-phénylacrylique)	742
41.2.2 Préparation de l'acide dibromo-2, 3 phényl-3 propanoïque	746
41.2.3 Préparation du β-bromostyrène	748

CHAPITRE 42 – SYNTHÈSE DU MÉTHOXY-2 ALLYL-6 PHÉNOL (o-eugénol)	751
42.1 Introduction	751
42.2 Partie expérimentale	751
42.2.1 Préparation du méthoxy-2 allyloxybenzène (éther allylique du gaïacol)	751
42.2.2 Préparation du méthoxy-2 allyl-6 phénol (ortho eugénol)	754
CHAPITRE 43 – SYNTHÈSE DE L'AMINO-4 BENZÈNESULFONAMIDE (sulfanilamide)	757
43.1 Introduction	757
43.2 Partie expérimentale	758
43.2.1 Préparation de l'aniline	758
43.2.2 Préparation du N-phényléthanamide (acétanilide)	760
43.2.3 Préparation du chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle (chlorure de N-acétylsulfanilyle)	762
43.2.4 Préparation de l'acétamido-4 benzènesulfonamide (N-acétylsulfanilamide)	762
43.2.5 Préparation de l'amino-4 benzènesulfonamide (sulfanilamide) ..	764
CHAPITRE 44 – SYNTHÈSE DU TRIBROMO-1, 3, 5 BENZÈNE	767
44.1 Introduction	767
44.2 Partie expérimentale	768
44.2.1 Préparation de la tribromo-2, 4, 6 aniline	768
44.2.2 Préparation du tribromo-1, 3, 5 benzène	770
CHAPITRE 45 – SYNTHÈSE DE L'AMINO-4 BENZOATE D'ÉTHYLE (benzocaïne)	775
45.1 Introduction	775
45.2 Partie expérimentale	776
45.2.1 Préparation de l'acide nitro-4 benzoïque	776
45.2.2 Préparation du nitro-4 benzoate d'éthyle	779
45.2.3 Préparation de l'amino-4 benzoate d'éthyle	781
CHAPITRE 46 – SYNTHÈSE DU CYCLOPENTANOL	785
46.1 Introduction	785
46.2 Partie expérimentale	785
46.2.1 Préparation de l'acide hexanedioïque (acide adipique)	785
46.2.2 Préparation de la cyclopentanone	786
46.2.3 Préparation du cyclopentanol	788

CHAPITRE 47 – SYNTHÈSE DE LA TRIMETHYL-2, 4, 6 QUINOLÉINE	791
47.1 Introduction	791
47.2 Partie expérimentale	792
47.2.1 Préparation de la (p-toluidino)-4 pentène-3 one-2	792
47.2.2 Préparation de la triméthyl-2, 4, 6 quinoléine	794
RÉPONSES AUX QUESTIONS	797
ANNEXE	883
INDEX ALPHABÉTIQUE	893

RÔLES DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE

La synthèse organique consiste à préparer des composés organiques en une ou plusieurs étapes réactionnelles. Au laboratoire, elle est le plus souvent effectuée dans un but de recherche fondamentale ou appliquée et, plus rarement, pour fabriquer de petites quantités de composés commercialisés.

1.1 LABORATOIRES DE RECHERCHE FONDAMENTALE

En chimie organique, un des objectifs de la recherche fondamentale est de réaliser l'étude théorique d'une réaction ou d'un groupe de réactions pour en connaître, par exemple, le mécanisme, la cinétique ou l'aspect énergétique. Ce peut être aussi l'étude de la synthèse d'un composé par des voies nouvelles ou l'essai de préparation d'un composé nouveau dont les propriétés présentent un intérêt présumé.

Quelle que soit la nature de l'étude, elle nécessite souvent l'emploi de réactifs organiques peu communs et non commercialisés qui doivent être préparés dans le laboratoire. Leur synthèse, consistant généralement en une série de préparations de composés, peut elle-même être l'objet d'une étude dans le but d'augmenter les rendements, d'améliorer la pureté des composés ou de simplifier les manipulations.

1.2 LABORATOIRES DE RECHERCHE APPLIQUÉE

La frontière entre recherches fondamentale et appliquée n'est pas toujours très nette. On considère habituellement que la recherche est appliquée lorsqu'elle contribue à la production de composés commercialisables. Elle est essentiellement pratiquée dans les laboratoires industriels ou dans ceux travaillant en liaison avec des entreprises qui préparent ou utilisent des produits chimiques. L'objectif final consiste presque toujours à obtenir, dans les meilleures conditions écologiques et de sécurité, des composés de bonne qualité au prix de revient le plus bas possible.

Les principaux travaux de synthèse organique effectués dans des laboratoires de recherche appliquée sont les suivants :

- préparation de composés nouveaux pouvant présenter un intérêt commercial ;
- mise au point d'un procédé de fabrication d'un composé, qui sera utilisé pour une petite production occasionnelle ;

- mise au point d'un procédé qui, après étude dans des installations pilotes, pourra être éventuellement exploité dans une unité de production industrielle ;
- amélioration technique d'une partie d'un procédé industriel en exploitation.

1.3 LABORATOIRES DE PETITE FABRICATION

Certains laboratoires sont spécialisés dans la fabrication de petites quantités de composés, souvent de grande pureté, dont la synthèse est délicate et la demande limitée. Il peut s'agir de composés utilisés dans des préparations pharmaceutiques, des compositions de parfums ou comme références analytiques.

Suivant les entreprises, la mise au point des procédés est effectuée sur place ou dans un laboratoire spécialement affecté à la recherche.

ÉTAPES D'UNE SYNTHÈSE AU LABORATOIRE

En synthèse organique, on appelle *expérience* ou *essai* un travail pratique effectué à partir d'un document de référence et suivi de conclusions concernant son déroulement et ses résultats. Le contenu de l'expérience, la démarche intellectuelle qui la précède et celle qui la suit sont très divers et dépendent du cadre dans lequel est effectué le travail. Il peut s'agir de l'élaboration de la synthèse d'un composé à partir de documents bibliographiques, de la préparation d'un composé à l'aide d'un mode opératoire parfaitement au point, de la séparation des constituants d'un mélange ou de l'exécution partielle d'une synthèse dont une étape nécessite une étude particulière.

Le tableau 2.1 résume les différentes étapes de la synthèse complète d'un composé organique ; suivant les circonstances, une ou plusieurs d'entre elles peuvent être abrégées ou supprimées.

2.1 AVANT L'EXPÉRIENCE

Avant d'effectuer l'expérience, il faut :

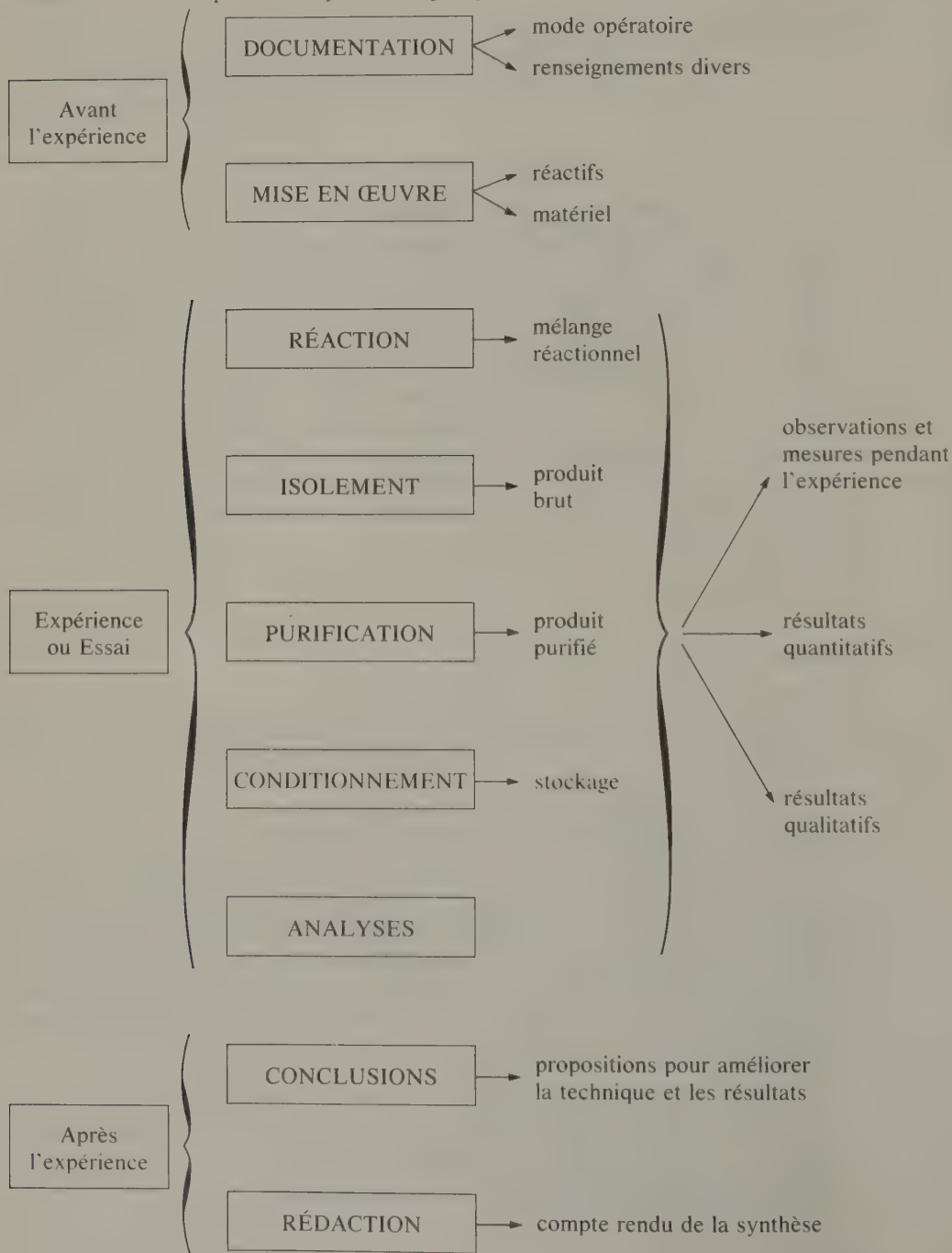
- se procurer ou établir un mode opératoire ;
- réunir divers renseignements utiles dont, en particulier, ceux concernant la sécurité ;
- se procurer ou préparer les réactifs ;
- se procurer ou confectionner le matériel opératoire.

Une documentation préalable (chapitre 5) aide à la confection d'un mode opératoire et facilite l'interprétation des résultats. Lorsque le procédé de fabrication d'un composé est bien connu, ce qui est souvent le cas dans le cadre scolaire, il est facile de se procurer un mode opératoire détaillé, soit en utilisant un compte rendu d'essai ou un rapport technique, soit en consultant des ouvrages spécialisés. Ce mode opératoire doit parfois être modifié pour tenir compte :

- des conclusions de l'essai précédent s'il s'agit d'un travail répétitif effectué pour mettre au point un procédé ;
- des quantités de réactifs que l'on désire faire intervenir ;
- de la nature du matériel existant au laboratoire ;
- des conditions de sécurité.

4 Étapes d'une synthèse au laboratoire — chapitre 2

Tableau 2.1 Les étapes d'une synthèse organique



Lorsque le procédé de fabrication n'est pas connu, il faut procéder à une bibliographie systématique qui permettra de trouver des indications concernant la préparation du composé ou d'un composé analogue. À partir de ces indications et de l'expérience acquise, on rédige un mode opératoire qui tient compte de la sécurité et, pour éviter le gaspillage de réactifs, d'un échec éventuel.

De plus, le maximum de renseignements annexes, portant sur la réaction et les produits chimiques utilisés ou fabriqués doit être réuni. Ils concernent essentiellement :

- la sécurité relative aux produits chimiques, à la réaction chimique et aux traitements du mélange réactionnel ;
- les constantes physiques utiles : points d'ébullition, constantes azéotropiques, points de fusion, solubilités, etc. ;
- les propriétés chimiques des composés employés ou formés afin, par exemple, de prévoir les réactions secondaires éventuelles ;
- les techniques analytiques utilisables avec, si possible, les conditions opératoires et des résultats de référence.

Dans la majorité des cas, l'utilisation de réactifs purs ne pose aucun problème, car ils sont disponibles dans le laboratoire. Il arrive cependant qu'un réactif doive être purifié ou synthétisé. Quelle que soit son origine, il faut contrôler sa qualité, soit en l'analysant, soit en se fiant aux indications de l'étiquette ou d'un catalogue. Pour la plupart des synthèses, il est utile d'effectuer ou de se procurer les spectres de certains réactifs (principalement IR et de RMN), afin de mieux reconnaître leur présence résiduelle en cours ou en fin d'expérience.

Le matériel utilisé pour le montage de l'appareil dans lequel est effectuée la réaction est généralement disponible dans le laboratoire. Lorsqu'un matériel spécial est nécessaire, selon son importance et les capacités du chimiste, il peut être soit confectionné au laboratoire (c'est le cas s'il s'agit de travaux élémentaires de verrerie, de mécanique ou d'électricité), soit préparé par un technicien spécialisé.

2.2 L'EXPÉRIENCE

L'expérience débute par la réaction chimique qui se décompose en plusieurs étapes plus ou moins distinctes : le montage de l'appareil, l'introduction des réactifs et la conduite de l'opération. En fin de réaction, on obtient le *mélange réactionnel* qui est ensuite traité en deux opérations successives :

- l'isolement qui conduit au *produit brut* ;
- la purification qui conduit au *produit purifié*.

Les différentes méthodes d'isolement font appel à des techniques décrites

dans la deuxième partie de l'ouvrage : solubilisation, insolubilisation, distillation, extraction, relargage, filtration, décantation, séchage, etc. Le choix de la méthode dépend de l'état physique du mélange réactionnel et des propriétés chimiques et physiques de ses constituants. En l'absence de documentation précise, le chimiste doit posséder une bonne expérience et beaucoup de sens logique, car l'isolement d'un produit brut dans de bonnes conditions de sécurité, de simplicité et de rendement, est souvent l'étape expérimentale la plus difficile à mettre au point.

Les méthodes de purification sont décrites dans la deuxième partie de l'ouvrage ; elles sont beaucoup moins complexes et variées que les méthodes d'isolement. Les plus employées sont :

- la rectification, pour la purification des liquides (chapitre 13) ;
- la recristallisation, pour la purification des solides (chapitre 14) ;
- plus rarement, la purification par réaction chimique (chapitre 15).

L'expérience se termine par la pesée, le conditionnement, le stockage et l'analyse du produit purifié et, dans certains cas, de produits ou sous-produits intermédiaires.¹

Tout au long de l'expérience, de nombreuses observations et mesures doivent être effectuées et notées. Elles concernent principalement :

- l'aspect des mélanges et des produits ;
- la facilité ou les difficultés de certaines opérations ;
- la nature et les dimensions des appareils ;
- la durée des différentes opérations ;
- les températures, les pressions ;
- les quantités introduites et celles obtenues ;
- les contrôles analytiques opérés en cours et en fin d'expérience.

2.3 APRÈS L'EXPÉRIENCE

Après l'expérience, on étudie les observations et les mesures notées pendant son déroulement, le rendement de la synthèse en produits brut et purifié et le résultat de leur analyse. On en tire des conclusions dont on tiendra compte lors d'un prochain essai ou d'une petite fabrication industrielle.

1. Dans les grands centres de recherche, les laboratoires de synthèse organique ne sont habituellement équipés que pour effectuer les contrôles analytiques préliminaires, tels que le point de fusion, l'indice de réfraction, la chromatographie en couche mince ou gaz-liquide, la spectrophotométrie infrarouge de routine. Les analyses plus poussées sont effectuées dans les laboratoires spécialisés.

Les conclusions consistent à émettre un avis en vue d'une amélioration d'un ou de plusieurs points parmi les suivants :

- rendement de la synthèse ;
- pureté du produit préparé ;
- pollution et sécurité ;
- prix de revient des opérations : durée, simplicité, nature et quantité des réactifs, matériels, etc.

On termine la synthèse par la rédaction d'un compte rendu dans lequel est noté tout ce qui a été fait, observé, mesuré et déduit au cours des différentes étapes, depuis la documentation jusqu'aux conclusions. La présentation et le contenu des comptes rendus sont étudiés au chapitre 6.

QUALITÉS TECHNIQUES DU CHIMISTE

Quel que soit le type d'activité du laboratoire dans lequel il exerce, le chimiste doit posséder certaines qualités : ordre, propreté, précision, rigueur, etc ; les unes sont innées, les autres acquises par l'apprentissage et l'expérience. Néanmoins, les travaux d'analyse et de synthèse ont chacun leurs particularités et ne présentent pas tout à fait les mêmes exigences. Les buts de la synthèse organique, présentés au premier chapitre et rappelés brièvement, permettent de définir les qualités du chimiste de laboratoire de synthèse :

- obtenir le meilleur rendement possible en produit correspondant aux normes de qualité fixées et ce, au moindre coût ;
- opérer dans les meilleures conditions de sécurité ;
- faire en sorte que le travail effectué soit reproductible par un autre chimiste, éventuellement moins expérimenté.

En résumé, le chimiste de synthèse doit combiner efficacité, économie et sécurité.

Pour être efficace, il doit posséder de bonnes connaissances en chimie, mais aussi dans d'autres disciplines comme la technologie et la physique appliquée. Pour pouvoir aborder la lecture de revues ou d'ouvrages scientifiques et techniques, il lui faut une grande maîtrise du langage spécialisé ainsi qu'une connaissance suffisante de la langue anglaise et, dans une moindre mesure, de l'allemand. Il doit être capable d'analyser la documentation disponible pour en tirer l'essentiel et l'adapter aux conditions propres à sa tâche.

La clarté de son raisonnement et les qualités de sa réflexion doivent lui permettre :

- d'étudier le problème posé et de le situer par rapport au travail de l'équipe dont il fait partie ;
- de sélectionner parmi les voies d'accès possibles à un composé, la plus simple et la moins onéreuse ;
- d'analyser un mode opératoire et de pouvoir justifier à chaque étape les opérations à effectuer ;
- d'établir son plan de travail en tenant compte des contraintes diverses : temps, équipement du laboratoire, etc ;
- de choisir les réactifs et le matériel les mieux adaptés aux impératifs de coût et de sécurité ;
- d'exploiter les résultats obtenus et d'en tirer les conclusions.

L'ordre et la propreté sont des facteurs déterminants de la sécurité et du rendement. Il est dangereux de travailler sur une table encombrée de flacons et d'appareillages divers, parfois inutiles ; de plus, cela entraîne des risques de bris de verrerie. Une bonne organisation du travail pratique se traduit par l'utilisation des temps morts que présentent la plupart des préparations : période de chauffage à reflux, par exemple, employée pour laver et ranger la verrerie. Le contenu de tous les récipients doit être clairement identifié, de sorte qu'aucune confusion ne soit possible. Cette précaution est indispensable pour éviter des accidents en cours d'expérience ou des erreurs de stockage.

Les montages d'appareillages, les petits dépannages toujours nécessaires au laboratoire et l'exécution des manipulations, demandent une habileté manuelle et une précision des gestes que développe l'expérience. À cette précision des gestes s'ajoute celle du langage, car toute confusion de produit, d'appareillage ou de consigne peut être dangereuse et préjudiciable au résultat.

Le chimiste doit faire preuve d'esprit d'observation. Tout changement de couleur au cours d'une réaction, toute variation spontanée de la température ou toute modification d'une caractéristique de la masse réactionnelle peut avoir des conséquences importantes : pour cette raison, elle doit être observée et notée. Cela demande de l'attention et une grande capacité de concentration sur le travail en cours. Il faut aussi faire preuve de discernement de façon à ne pas accumuler les informations inutiles mais à dégager les renseignements importants.

Tous les produits et toutes les réactions sont potentiellement dangereux : il faut observer les précautions qui s'imposent. La plupart des incidents n'ont que des conséquences bénignes si le chimiste sait appliquer les mesures d'urgence adéquates. De petits feux de solvant, dont un extincteur viendrait immédiatement à bout, pourraient prendre des proportions très graves si l'opérateur cédait à l'affolement.

La réalisation d'une synthèse s'accompagne toujours de travaux écrits (chapitre 6), feuilles de marche et comptes rendus, pour lesquels le chimiste doit faire preuve de qualités rédactionnelles. La notation des observations et des résultats doit être effectuée avec honnêteté et précision. Ces travaux s'accompagnent souvent de conclusions et de propositions relatives à la poursuite de l'étude. L'esprit d'analyse et de réflexion, de même que le sens critique du chimiste sont, dans ce cas, des qualités essentielles.

SÉCURITÉ AU LABORATOIRE¹

Le travail en laboratoire et particulièrement dans un laboratoire de chimie organique, requiert parfois le montage d'appareillages complexes ou l'exécution d'opérations délicates : il entraîne aussi la manipulation de produits qui peuvent être toxiques, inflammables ou explosifs. L'exécution de ces travaux peut donc être à l'origine d'accidents ou d'intoxications graves dont les effets sont immédiats ou insidieux. Tout le personnel de laboratoire, soucieux de développer un esprit de sécurité, devrait donc connaître et appliquer rigoureusement les règlements de sécurité, être au courant des implications et des risques associés à la manipulation en cours et être capable d'intervenir efficacement en cas d'accident ou d'incendie.

Toute personne au travail dans un laboratoire, qui ne tient pas compte des règles de sécurité, court un risque élevé dont les conséquences pour elle-même et ses collègues peuvent être catastrophiques. Sa responsabilité est donc très engagée.

4.1 PRINCIPALES RÈGLES DE SÉCURITÉ

4.1.1 Prévention

La prévention est la première démarche élémentaire de sécurité. Prévenir les accidents, c'est tout à la fois avoir une bonne connaissance du travail à effectuer, respecter l'affichage de sécurité, avoir un bon comportement au laboratoire, exercer une protection personnelle efficace, étiqueter, entreposer et éliminer correctement les produits chimiques.

A. Connaissance du travail à effectuer

Il faut rechercher le maximum d'informations sur les produits et le matériel employés, de même que sur les techniques et les réactions chimiques mises en œuvre. En cas de doute sur les risques associés à une manipulation, on doit procéder à une recherche bibliographique et, si possible, solliciter les conseils d'une personne compétente.

1. Certaines parties de ce chapitre sont adaptées du volume *Guide de Sécurité en Laboratoire*, publié par l'Ordre des Chimistes du Québec.

B. Affichage de sécurité et matériel de protection général

Le respect des symboles de dangers (solvants inflammables, haute tension, etc.) est essentiel pour la prévention des accidents ; en entrant dans le laboratoire, il faut donc localiser ces avertissements et s'assurer de bien connaître leur signification. Certains numéros d'appel téléphoniques utiles, tels ceux de l'ambulance et du médecin, devraient être affichés en permanence dans un endroit accessible à tous.

On doit connaître l'emplacement et le mode de fonctionnement des extincteurs, de la douche d'urgence, des bains oculaires, de la couverture ignifugée et de la trousse de premiers soins. Enfin, il est essentiel de connaître l'emplacement des sorties d'urgence et des dispositifs d'alarmes.

C. Comportement au laboratoire

Au laboratoire, il faut être attentif et éviter tout comportement irréfléchi ou précipité ; de plus, il faut avoir connaissance du travail réalisé par ses voisins et être conscient des dangers qu'il peut présenter.

Les accidents de laboratoire sont fréquemment provoqués par l'exécution trop rapide des opérations ; soit que l'on est pressé d'obtenir des résultats, soit que le temps disponible pour une manipulation semble insuffisant. Le chimiste, technicien ou étudiant, doit donc adopter une approche méthodique, prudente et soignée, se concentrer sur ce qu'il est en train de faire, ne pas se laisser distraire et ne jamais croire que les accidents n'arrivent qu'aux autres.

Sauf en cas d'urgence, on doit donc éviter de courir, de se presser inutilement et de se bousculer. Il faut proscrire la préparation, la consommation et la conservation dans le laboratoire de nourriture et de boissons, afin d'éviter leur contamination accidentelle par des produits toxiques. Dans un laboratoire de chimie organique, en particulier, on ne doit jamais fumer à cause du voisinage fréquent de substances inflammables.

Pour éviter les chutes ou les glissades accidentelles, on tient fermés les tiroirs et les portes d'armoires, on garde les allées libres en ne laissant pas traîner par terre de petits objets comme des morceaux de verre, de la glace ou des bouchons et on assèche immédiatement les endroits mouillés.

D. Protection personnelle

– Protection oculaire

Au laboratoire, on doit toujours porter des lunettes de sécurité dont le modèle dépend de la manipulation à effectuer. Des lunettes munies de côtés transparents suffisent pour la majorité des travaux. S'il y a danger de projection ou si une réaction se produit à haute température, le port de lunettes à coque étanche ou d'une visière protectrice est recommandé. Les

verres de contact ne devraient pas être portés dans le laboratoire : des vapeurs organiques ou corrosives peuvent les endommager de façon irréversible ou s'infiltrer sous la lentille.

– Sarraux, blouses et chaussures

Les sarraux et les blouses doivent être en tissu de coton résistant et équipés de boutons pression, ce qui permet de les enlever rapidement si nécessaire ; ils doivent être assez longs pour protéger les jambes. Il faut toujours porter des chaussures qui recouvrent entièrement le pied.

– Gants

Le port de gants peut être recommandé ou indispensable pour certaines manipulations, telles celles de :

- produits corrosifs ;
- produits très toxiques par voie cutanée ;
- récipients très chauds ou très froids.

Il en existe différents types fabriqués avec des matériaux naturels ou synthétiques (caoutchouc, polyéthylène, vinyle, néoprène, amiante).

E. Étiquetage

Les flacons et récipients contenant des produits chimiques doivent être clairement étiquetés pour faciliter leur identification. Dans le cas de produits préparés au laboratoire, la date de fabrication doit être indiquée. Pour les produits provenant d'un fabricant extérieur, il est recommandé de marquer la date de leur arrivée.

F. Entreposage et élimination de produits chimiques

On ne doit pas laisser les produits chimiques s'accumuler sur les tables du laboratoire ni sous les hottes. Si on garde des produits susceptibles de réagir entre eux, il faut les entreposer de telle sorte qu'ils soient le plus éloignés possible les uns des autres. Pour assurer une sécurité maximum, le lieu d'entreposage doit être bien ventilé et, si possible, à température contrôlée. Les flacons de réactifs doivent toujours porter une étiquette qui les identifie clairement.

L'élimination des produits chimiques doit être soigneusement planifiée. En général, de petites quantités de substances solubles dans l'eau et peu toxiques peuvent être éliminées par l'égout de l'évier, en faisant circuler l'eau. Pour recueillir les autres types de déchets chimiques, on doit disposer de récipients résistants, en plastique ou en métal, pour les entreposer avant de les éliminer. Consulter les lois et règlements nationaux et les manuels spécialisés concernant l'élimination des déchets. Il est souvent possible de rendre inoffensif un produit chimique toxique par un traitement approprié et de pouvoir ainsi

l'éliminer par l'égout de l'évier ; certains volumes spécialisés décrivent des procédés d'élimination simples par transformation chimique.

Les deux volumes suivants contiennent des renseignements utiles sur ce sujet (paragraphe 4.4) :

- Aldrich Catalogue
- Guide for Safety in the Chemical Laboratory

G. Travail solitaire et appareils fonctionnant la nuit

À moins d'avoir reçu une autorisation du responsable de laboratoire, toute manipulation non approuvée ou toute modification au protocole expérimental est interdite. De plus, on ne doit jamais travailler seul au laboratoire à moins d'en avoir été autorisé et d'avoir prévu une ronde de surveillance. Enfin, les plaques électriques ou chauffe-ballons (enveloppes chauffantes) et les réfrigérants ne peuvent être laissés en opération pendant la nuit qu'avec une permission exceptionnelle du responsable. Dans ce cas, l'appareil doit être clairement identifié ; un avis de « laisser en marche », auquel est ajouté le numéro de téléphone du responsable ou du manipulateur, doit être indiqué pour que le gardien ou le concierge ne l'arrête pas accidentellement.

4.1.2 Intervention

Malgré le respect des mesures préventives, il peut arriver que des produits soient renversés sur le sol ou projetés sur des personnes. Les risques de feu, d'explosion ou d'intoxication peuvent alors augmenter, selon la nature de ces produits.

A. Renversement sur le sol

Lorsque le sol ou la table de travail sont contaminés par un produit peu toxique ou peu volatil, on nettoie en employant du papier absorbant ; pour les acides, on neutralise préalablement avec du phosphate de sodium ou avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. Il faut porter des gants de protection pendant le nettoyage ; l'espace affecté doit être rincé à l'eau, puis asséché.

Lorsque la substance répandue est volatile, inflammable ou toxique et que la quantité renversée est importante, on doit éteindre les brûleurs, couper le courant des appareils électriques et quitter le laboratoire. Les substances suivantes sont particulièrement dangereuses : les amines aromatiques, les dérivés nitrés, le brome, le disulfure de carbone, les hydrazines, les nitriles, les éthers et les halogénures d'alkyle (voir également les produits des tableaux du paragraphe 4.2). Dans ce cas, la décontamination et le nettoyage doivent être effectués par une personne compétente.

B. Projection sur une personne

Si des projections d'une substance atteignent une personne et que des éclaboussures s'étendent sur une grande partie du corps, on doit utiliser immédiatement la douche de sécurité et retirer aussitôt que possible les vêtements contaminés : chaque seconde compte et toute perte de temps doit être évitée. En retirant les vêtements, on doit s'assurer de ne pas contaminer d'autres parties du corps, spécialement le visage et les yeux. La région affectée doit être arrosée avec de l'eau froide durant environ quinze minutes ; il ne faut jamais se servir de neutralisants chimiques, d'onguents, de crèmes ou de lotions. Aussitôt que possible, on doit consulter un médecin.

Si les éclaboussures n'affectent qu'une petite surface de la peau, rincer abondamment à l'eau froide, puis à l'eau savonneuse ; retirer les bijoux qui nuisent à l'élimination des produits chimiques pendant le nettoyage. Si par la suite, on observe une réaction cutanée, consulter un médecin.

Dans le cas de projections dans les yeux, laver immédiatement l'œil avec de l'eau pendant au moins quinze minutes à l'aide du bain oculaire ou d'un autre appareil conçu pour cet usage. Pour le lavage, on doit tenir l'œil ouvert, le faire rouler constamment en rinçant abondamment la muqueuse des paupières ; il est souvent plus facile de se faire aider par une autre personne. Il est recommandé, le plus tôt possible, d'appeler le médecin ou de conduire le blessé à l'hôpital.

C. Marche à suivre en cas d'accident

La première action à faire en cas d'accident grave est de protéger la victime et, s'il persiste un risque (électrocution, incendie, asphyxie), tenter d'éliminer le danger (interruption du courant électrique, utilisation de l'extincteur). Il faut ensuite appeler à l'aide.

Si la personne blessée est inanimée, la soustraire au danger, l'examiner et lui prodiguer les soins élémentaires (respiration artificielle, garrot, etc.) pendant qu'on fait alerter le personnel compétent qui prendra la personne blessée en charge.

4.2 RISQUES INHÉRENTS AUX PRODUITS CHIMIQUES**4.2.1 Dangers des produits chimiques**

Les dangers, plus ou moins élevés, que présentent les produits chimiques sont les suivants :

Intoxication, brûlure, irritation

Certains produits chimiques présentent un risque d'intoxication, de brûlure ou d'irritation, soit par action immédiate, soit après une exposition prolongée ou

répétée. Ils peuvent alors affecter l'organe ou les tissus qui sont en leur contact, (comme l'œil, la peau ou une muqueuse), un organe éloigné (comme le foie ou les poumons) ou l'organisme tout entier, en entraînant alors des maladies très graves, telles que le benzolisme ou le cancer. Leur pénétration dans l'organisme s'effectue par inhalation, absorption cutanée ou ingestion.

Feu

Certains produits chimiques présentent un risque d'incendie à cause de leur inflammabilité et de leur volatilité.

Explosion et réactivité

Certaines substances peuvent exploser en raison de leur extrême sensibilité ou réagir brutalement avec d'autres substances, comme l'eau.

On trouvera dans les ouvrages de sécurité (paragraphe 4.4) des indications utiles sur les risques inhérents aux produits chimiques ; ces risques sont classés nuls, faibles, moyens ou élevés, selon la nature du produit.

Précautions générales

- À moins de posséder des informations claires sur la nature inoffensive d'un produit, il vaut mieux le considérer comme dangereux soit à cause de sa toxicité ou de son inflammabilité, soit à cause de sa réactivité.
- Il est essentiel de lire attentivement l'étiquette du récipient contenant un produit chimique ; celle-ci donne des renseignements utiles, la plupart du temps codés (paragraphe 4.2.6), sur les risques inhérents à ce produit, les moyens de protection et les premiers soins à dispenser en cas de contact, d'ingestion ou d'inhalation accidentels.
- On doit éviter d'inhaler les vapeurs des solvants organiques dont l'indice de toxicité par inhalation est élevé. À moins d'indication contraire, on ne goûte jamais un produit chimique et on évite son contact avec la peau et les yeux, car certaines substances entraînent des irritations cutanées, provoquent des brûlures ou encore sont absorbées rapidement par la peau.
- On ne doit jamais pipetter avec la bouche, mais employer une poire ou une pipette automatique en s'assurant que la pointe de la pipette est immergée sous la surface du liquide.
- Après avoir manipulé des produits chimiques et avant de quitter le laboratoire, il est recommandé de se laver les mains avec du savon et de l'eau : l'introduction de contaminants dans l'organisme s'effectue souvent par les mains. La manipulation de substances toxiques ou de produits risquant d'affecter le système respiratoire doit être faite sous une hotte.

4.2.2 Risques d'explosion

Certaines préparations en laboratoire peuvent exiger la manipulation de substances explosives ou conduire à la formation de telles substances. L'ignorance des risques associés à ces manipulations conduit souvent à des explosions ou à des incendies. Le tableau 4.1 présente la liste partielle des substances ou des mélanges de substances qui risquent d'exploser en raison de leur sensibilité à la chaleur, à la friction, aux chocs, aux étincelles, à la lumière, aux oxydants ou aux réducteurs.

Tableau 4.1 Substances ou mélanges de substances explosifs

- Acétylène, acétylures de métaux lourds, polyacétylènes, quelques alcynes halogénés.
- Sels solides de diazonium et composés diazoïques.
- Nitrates de polyalcools (nitroglycérine).
- Composés polynitrés (trinitrophénol (acide picrique) et ses sels de métaux lourds, trinitrobenzène, trinitrotoluène).
- Sels métalliques des nitrophénols.
- Peroxydes organiques.
- Trichlorure, tribromure et triiodure d'azote.

De plus, les substances organiques facilement oxydables comme les alcools, les glycols, les sucres, la cellulose (papier, bois, tissu), de même que les métaux en poudre, le phosphore et le soufre, peuvent réagir violemment ou provoquer des explosions s'ils sont mélangés avec les oxydants suivants :

- acide perchlorique, chlorates et perchlorates ;
- chromates, dichromates, trioxyde de chrome ;
- acide nitrique concentré et nitrate d'ammonium ;
- permanganates.

On trouvera au tableau 4.2 une liste d'autres produits incompatibles qui, en aucun cas, ne doivent être mis en contact.

Risques particuliers

– Peroxydes organiques

Certains peroxydes organiques sont instables. En raison de leur grande sensibilité à la chaleur et à la friction, ils peuvent provoquer de violentes explosions. On doit donc, en ce qui les concerne, respecter les précautions suivantes :

- n'utiliser que la quantité minimale requise et ne pas replacer dans le contenant original le peroxyde non employé ;
- nettoyer immédiatement le peroxyde répandu ;
- conserver le peroxyde dans des solvants inertes comme les hydrocarbures aliphatiques ;

- ne pas employer de spatule métallique pour les manipuler ;
- éviter de les rapprocher de flammes ou de sources de chaleur et éviter les frictions et les chocs ;
- les entreposer à basse température dans des flacons de polyéthylène avec des bouchons vissés.

Par suite d'un entreposage prolongé à l'air ou à la lumière, les composés suivants forment spontanément des peroxydes :

- les éthers et spécialement les éthers cycliques et ceux issus d'alcools primaires ou secondaires comme l'éther diéthylique, l'éther diisopropylique et le tétrahydrofurane ; on doit détruire tout contenu résiduel au plus tard un mois après que le récipient d'éther a été ouvert ;
- les composés contenant des atomes d'hydrogène benzylique ou allylique et ceux possédant un groupement vinyle ou vinylidène.
- le cyclohexène, le cyclooctène, le décahydronaphtalène (décalone), le tétrahydronaphtalène (tétraline) et le dioxane.

Un test colorimétrique simple permettant de détecter les peroxydes consiste à ajouter quelques gouttes du réactif de JORISSEN (dissoudre 0.1 g de V_2O_5 dans 2 cm³ d'acide sulfurique concentré, ajouter à 50 cm³ d'eau distillée) à environ 2 cm³ d'éther ; l'apparition d'une coloration rouge indique la présence de peroxydes. Un autre test de détection est également décrit au chapitre 15. On élimine les peroxydes d'un solvant en filtrant sur une colonne d'oxyde d'aluminium (alumine) ou selon la méthode décrite au chapitre 15. Il est recommandé de ne pas distiller les éthers avant de s'assurer qu'ils sont exempts de peroxydes.

– Réaction de métaux avec les solvants chlorés

Les métaux alcalins, lithium, sodium et potassium, de même que certains métaux en poudre comme le magnésium et l'aluminium, réagissent violemment avec les composés organiques chlorés comme, par exemple, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

– Acide perchlorique

L'acide perchlorique réagit de façon explosive avec les matériaux organiques comme le liège, le caoutchouc ou le bois. En outre, les vapeurs de l'acide sont absorbées facilement par ces produits qui deviennent ainsi explosifs. L'acide perchlorique ne doit donc pas être entreposé près de substances organiques et l'usage de bouchons en matériau organique est à proscrire impérativement.

– Les acides chromique et nitrique

Pour nettoyer un récipient contenant un résidu carbonisé ou une masse gommeuse, on ne doit jamais chauffer une solution d'acide chromique ou d'acide nitrique concentré. De telles solutions doivent toujours être utilisées

froides. De plus, le contact entre de l'acide nitrique concentré et de l'éthanol ou de la propanone (acétone) est explosif.

Tableau 4.2 Produits chimiques incompatibles

substance	incompatible avec
Éthyne (acétylène)	Chlore, brome, fluor, cuivre, argent, mercure
Acide éthanoïque (acide acétique)	Oxyde de chrome VI, acide nitrique, acide perchlorique, peroxydes, permanganates
Acide fluorhydrique	Ammoniac (gaz ou en solution)
Acide nitrique concentré	Acide acétique, aniline, oxyde de chrome VI, acide cyanhydrique, sulfure d'hydrogène, liquides et gaz inflammables
Acide perchlorique	Anhydride acétique, alcools, papier, bois
Acide sulfurique	Chlorates, perchlorates et permanganates de potassium
Ammoniac (gaz)	Mercure, chlore, hypochlorite de calcium, iode, brome, acide fluorhydrique
Aniline	Acide nitrique concentré, peroxyde d'hydrogène
Brome et chlore	Ammoniac en solution, acétylène, butadiène, butane, méthane, propane, hydrogène, éther de pétrole, benzène, poudres métalliques
Chlorates	Sels d'ammonium, acides, poudres métalliques, soufre, substances organiques inflammables
Chrome VI, oxyde	Acide acétique, naphtalène, glycérine, éther de pétrole, alcools, liquides inflammables
Cyanures	Acides
Hydrocarbures	Fluor, chlore, brome, oxyde de chrome VI, peroxyde de sodium
Hydrogène, peroxyde	Métaux et sels métalliques, alcools, acétone, aniline, nitrométhane, substances inflammables
Métaux alcalins	Eau, hydrocarbures halogénés, dioxyde de carbone, halogènes

4.2.3 Risques de feu

Les liquides et les solvants manipulés dans un laboratoire de chimie organique sont souvent volatils et inflammables, constituant ainsi des sources importantes d'incendie. L'indice d'inflammabilité d'un liquide se mesure par le point d'éclair, c'est-à-dire, la plus basse température à laquelle un liquide émet suffisamment de vapeur pour former avec l'air un mélange inflammable au contact d'une flamme ou d'une étincelle. Plus un liquide est inflammable, plus son point d'éclair est bas. Le tableau 4.3, qui donne la liste de liquides d'usage courant au laboratoire, montre par exemple que le pentane et l'éther diéthylique sont extrêmement inflammables.

Tableau 4.3 Point d'éclair de liquides usuels

Composé	Point d'éclair en °C	Composé	Point d'éclair en °C
Pentane	-49	Cyclohexane	-20
Éther de pétrole (40-60°)	-49	Propanone (acétone)	-18
Éther diéthylique	-45	Benzène	-11
Cyclopentane	-37	Éthanoate d'éthyle (acétate d'éthyle)	-4
Sulfure de carbone	-30	Heptane	-4
Hexane	-23	Toluène	4
Éther de pétrole (60-80°)	-23	Méthanol	10
		Éthanol	12

Pour minimiser les risques d'incendie, on doit empêcher le plus possible la vapeur d'un liquide volatil de se dissiper dans le laboratoire, limiter la quantité de liquide entreposée et garder toujours les récipients bien fermés.

Il faut limiter l'usage de brûleurs dans un laboratoire de chimie organique et, chaque fois que c'est possible, le remplacer par un moyen de chauffage moins dangereux (chapitre 8). Avant d'allumer un brûleur, on doit vérifier l'absence de liquides volatils et inflammables dans le voisinage.

Une étincelle provenant d'un appareil électrique peut enflammer la vapeur qui s'accumule à proximité. Il faut donc s'assurer d'une bonne ventilation près des agitateurs mécaniques actionnés par des moteurs électriques, près des pompes à vide, des séchoirs et des étuves. Il est également dangereux d'entreposer des liquides volatils dans un réfrigérateur domestique, non conçu à cet effet, à moins qu'ils ne soient contenus dans des récipients bien fermés.

4.2.4 Risques d'intoxication et de brûlures

Un nombre considérable de produits chimiques manipulés dans un laboratoire de chimie organique sont toxiques. Ils peuvent pénétrer dans l'organisme, le plus souvent par inhalation et par absorption cutanée, plus rarement par ingestion. L'effet toxique peut être intense et immédiat, comme celui du chlore et du sulfure d'hydrogène : l'effet est tellement évident qu'il devient facile d'éviter son contact. Malheureusement, l'effet de certains produits chimiques est insidieux, ne se révélant qu'après une longue exposition, même à de faibles quantités de substances ; ce type d'intoxication est donc difficile à détecter et à prévenir. Les lésions qu'ils occasionnent peuvent dans certains cas être très graves et parfois mortelles. Les symptômes sont divers : nausées, vomissements, somnolence, douleurs diverses, etc. Les personnes travaillant dans un laboratoire de chimie organique doivent donc respecter scrupuleusement les précautions générales déjà citées (paragraphe 4.2.1), en évitant plus spécifiquement les contacts cutanés et l'inhalation des vapeurs. Il faut retenir comme

règle générale que tout produit chimique est dangereux, à moins d'être certain du contraire.

Le risque associé à une substance chimique se mesure par sa valeur-seuil, exprimée en parties par million ou en milligramme par mètre cube, représentant la concentration maximale à laquelle une personne peut être exposée à cette substance, à plusieurs reprises et sans danger. On trouvera ces valeurs en consultant la liste des volumes cités dans la section 4.4.

Nous avons regroupé sous cinq catégories les produits chimiques rencontrés dans un laboratoire de chimie organique et qui présentent un risque d'intoxication. La première catégorie contient des substances très toxiques dont l'effet à court terme est rapide. Dans la deuxième catégorie, se trouvent des substances dont les vapeurs sont très toxiques et irritantes et dont les effets toxiques sont chroniques. Le troisième groupe réunit des substances nocives, mais moins dangereuses que celles des catégories précédentes. La quatrième catégorie regroupe les substances cancérigènes et enfin le dernier groupe réunit des substances dont les effets cumulatifs sont très nocifs. La lettre *c* précédant certains noms des substances des trois premières catégories indique que la substance est cancérigène.

A. Produits très toxiques

De faibles quantités de ces substances peuvent provoquer la mort. Dans le cas de solides, éviter l'inhalation des poussières et l'absorption cutanée ; le port de masques à poussières est recommandé. Si elles sont gazeuses, ne les employer que sous hotte aspirante. Le tableau 4.4 donne la liste des principales substances de cette catégorie.

Tableau 4.4 Substances très toxiques

nom	formule	nom	formule
Cyanures inorganiques	CN ⁻	Cyanure d'hydrogène	HCN
Composés du mercure	Hg ⁺ , Hg ²⁺	Fluorure d'hydrogène	HF
Tétroxyde d'osmium	OsO ₄	Sulfure d'hydrogène	H ₂ S
Acide oxalique et ses sels	HOOC – COOH	Dioxyde d'azote	NO ₂
Pentaoxyde de vanadium	V ₂ O ₅	Ozone	O ₃
Trifluorure de bore	BF ₃	Phosgène	COCl ₂
Monoxyde de carbone	CO	Dioxyde de soufre	SO ₂
Chlore	Cl ₂	Chlorure de thionyle	SOCl ₂
Fluor	F ₂	Trichlorure et pentachlorure de phosphore	PCl ₃ , PCl ₅
^c Diazométhane	CH ₂ N ₂		

B. Produits toxiques et irritants

Les vapeurs de ces substances sont très toxiques, très irritantes pour les voies respiratoires et les yeux dans la plupart des cas. L'absorption cutanée de ces produits est nocive et une exposition prolongée, même en présence de faibles quantités, peut entraîner des effets insidieux graves. Le tableau 4.5 fournit une liste partielle de ces produits.

Tableau 4.5 Substances toxiques et irritantes

nom	formule	nom	formule
Chlorure d'éthanoyle (chlorure d'acétyle)	CH_3COCl	Propénal (acroléine)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$
Nitriles	$\text{R}-, \text{Ar}-\text{CN}$	Propène-2 ol-1 (alcool allylique)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$
Chlorure-3 propène (chlorure d'allyle)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	^c Benzène	C_6H_6
Chlorure et bromure de benzyle	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$ (Br)	Trichlorure et tribro- mure de bore	BCl_3 et BBr_3
Brome	Br_2	Bromométhane	CH_3Br
Sulfure de carbone	CS_2	Butène-2 al (crotonaldéhyde)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$
^c Sulfate de diméthyle	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$	Chlorure d'éthane- dioyle	$\text{ClOC}-\text{COCl}$
Pentachloroéthane	C_2HCl_5	(chlorure d'oxalyle)	
Tétrabromoéthane	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$	Tétrachloroéthane	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$

C. Produits nocifs

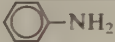
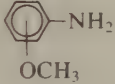
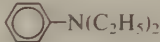
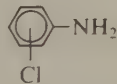
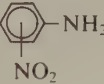
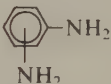
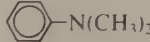
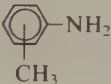
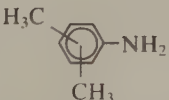
Les composés appartenant à ce groupe sont nocifs par inhalation ou absorption cutanée, même en faibles quantités, lorsqu'on est soumis à leur vapeur ou à leurs poussières. De plus, plusieurs d'entre eux sont cancérogènes.

- Chlorures et bromures d'alkyles simples, dérivés polyhalogénés du méthane et de l'éthane
En plus des produits déjà indiqués en B les plus dangereux sont donnés dans le tableau 4.6.
- Amines aliphatiques et aromatiques
Toutes les amines aromatiques sont cancérogènes ou soupçonnées de l'être. Les plus dangereuses se retrouvent dans le tableau 4.7.
- Phénols et composés aromatiques nitrés
Les plus nocifs de ces composés sont donnés dans le tableau 4.8.

Tableau 4.6 Substances nocives polyhalogénées

nom	formule	nom	formule
Bromoéthane	C_2H_5-Br	Tribromométhane (bromoforme)	$CHBr_3$
Tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone)	CCl_4	^c Trichlorométhane (chloroforme)	$CHCl_3$
Dichlorométhane (chlorure de méthylène)	CH_2Cl_2	^c Dibromo-1,2 éthane	CH_2Br-CH_2Br
Dichloro-1,2 éthane	CH_2Cl-CH_2Cl		
^c Iodométhane	CH_3I		

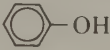
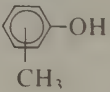
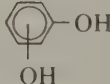
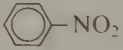
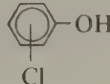
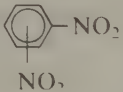
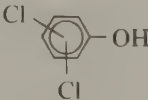
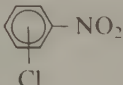
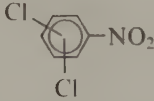
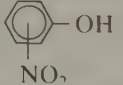
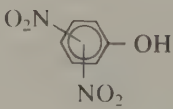
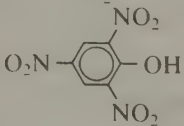
Tableau 4.7 Substances aminées nocives (la plupart cancérogènes)

nom	formule	nom	formule
^c Aniline		Éthylamine	$C_2H_5-NH_2$
^c Aminoanisole		^c N-éthylaniline	
^c N,N-diéthylaniline		^c N-méthylaniline	
^c Chloroaniline		^c Nitroaniline	
Diisopropylamine	$(CH_3)_2CH-NH-CH-(CH_3)_2$	^c Phénylènediamine	
^c N,N-diméthylaniline		^c Toluidine	
Diméthylamine	$(CH_3)_2NH$	^c Xylidine	

D. Produits cancérigènes

Les substances reconnues cancérigènes ou soupçonnées de l'être doivent être toujours manipulées sous la hotte et en portant des gants de protection. De plus, il faut éviter tout contact cutané et l'inhalation de leurs vapeurs. En plus des produits déjà mentionnés dans les catégories précédentes et portant l'indice c, les substances cancérigènes les plus dangereuses sont le benzène, les amines aromatiques et leurs dérivés (même une faible exposition peut provoquer la formation de tumeurs), les nitrosamines et les nitrosamides, certains agents alkylants, certains hydrocarbures aromatiques polycycliques et certains composés sulfurés.

Tableau 4.8 Phénols et composés aromatiques nitrés nocifs

nom	formule	nom	formule
Phénol		Crésol	
Dihydroxybenzène (o- et m-)		Nitrobenzène	
Chlorophénol		Dinitrobenzène	
Dichlorophénol		Chloronitrobenzène	
Dichloronitrobenzène		Nitrophénol	
Dinitrophénol		Acide picrique	

Pour obtenir une liste complète des produits cancérigènes, il faut consulter les volumes de référence de la section 4.4. Les tableaux 4.9 à 4.14 donnent une liste partielle des substances cancérigènes.

Tableau 4.9 Amines aromatiques et dérivés cancérogènes

nom	formule	nom	formule
Acétyl-2 aminofluorène		Diamino-4,4' dichloro-2,2' biphenyle	
Amino-4 biphenyle		Diamino-4,4' diméthyl-2,2' biphenyle	
Nitro-4 biphenyle		Diamino-4,4' diméthoxy-2,2' biphenyle	
Auramine (jaune #2)	$\left[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}^+\text{H}_2\text{Cl}^- \right]_2$	p-Diméthylaminoazo-benzène (jaune de beurre)	
Rosaniline (fuschine, magenta)		Naphtyl-1 amine	
Diamino-4,4' biphenyle (benzidine)		Naphtyl-2 amine	
Amino-4 stilbène		Amino-2 azotoluène	

Tableau 4.10 Substances cancérigènes contenant le groupement nitroso

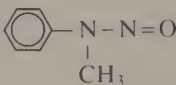
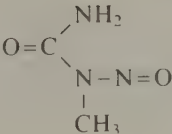
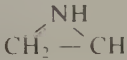
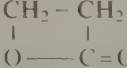
nom	formule
N-méthyl N-nitrosoaniline	
N-méthyl N-nitrosourée	
N-nitrosodiméthylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{-N-N=O}$
N-nitrosopipéridine	

Tableau 4.11 Agents d'alkylation cancérigènes

nom	formule	nom	formule
Éthylèneimine (aziridine)		Sulfate de diméthyle	$\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$
Éther de bis (chlorométhyle)	$\text{ClCH}_2\text{-O-CH}_2\text{Cl}$	Iodométhane	CH_3I
Éther méthylchlorométhylque	$\text{ClCH}_2\text{-O-CH}_3$	bis (β -chloroéthylamine)	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$
Diazométhane	CH_2N_2	β -propiolactone	

E. Produits à effets cumulatifs nocifs

– Benzène

L'effet de l'inhalation des vapeurs de benzène est cumulatif: il entraîne l'anémie et le cancer. On ne doit pas l'employer comme solvant d'usage courant, car un empoisonnement chronique est possible par suite de l'inhalation répétée de faibles quantités de benzène. On peut presque toujours le remplacer par le toluène, qui est moins toxique.

– Tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone)

Ce produit présente également des risques particuliers. Outre qu'il soit cancérigène, il est absorbé rapidement par la peau et entraîne des désordres fonctionnels au niveau des reins et du foie. Chaque fois que c'est possible, on le remplace par un autre solvant chloré: trichloroéthène (trichloroéthylène), tétrachloroéthène (tétrachloroéthylène), dichlorométhane, par exemple.

Tableau 4.12 Hydrocarbures aromatiques et polycycliques cancérigènes

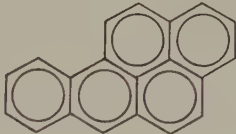
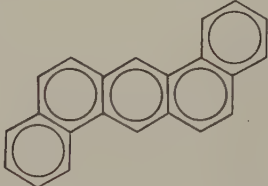
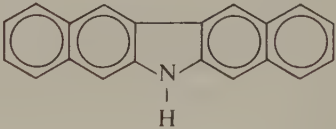
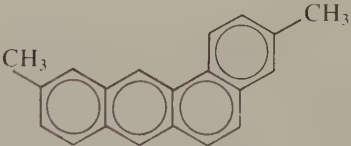
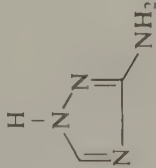
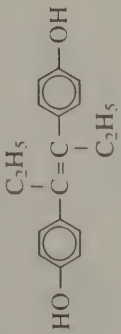
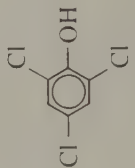
nom	formule
Benzène	
Benzopyrène	
Dibenzanthracène-1,2,5,6	
Dibenzocarbazole	
Diméthyl-7,12 benzanthracène-1,2	

Tableau 4.13 Composés sulfurés cancérigènes

nom	formule
Thioacétamide	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}_2$ $\parallel$ S
Thiourée	$\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$
Thioéther (dichloro-2,2') diéthylique (gaz moutarde ou ypérite)	$\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$

Tableau 4.14 Autres substances cancérigènes

nom	formule	nom	formule
Poussière d'amiante		Hexachlorobutadiène	$\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CCl} = \text{CCl}_2$
Cyanure de vinyle	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$	Hydrazine	$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$
Amino-3 triazole-1,2,4		Méthylhydrazine	$\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{NH}_2$
Chlorure de vinyle	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$	Nitro-2 propane	$\text{CH}_3 - \underset{\text{NO}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$
Diéthylstilbestrol		Phénacétine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCOCH}_3$
Diméthyl-1,1 hydrazine	$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2$	Sulfate de diéthyle	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$
Épichlorhydrine		Oxyde d'éthylène	$\text{CH}_2 - \text{CH}_2$
		Trichloro-2,4,6 phénol	

– Dérivés du plomb et du mercure

Les dérivés du plomb, particulièrement les composés organiques, sont des produits très toxiques. La toxicité des dérivés du mercure est variable, mais en général, les sels de mercure II sont plus toxiques que ceux de mercure I. L'effet cumulatif et toxique des vapeurs de mercure métallique est également très élevé. Les préparations qui requièrent la manipulation de mercure doivent donc être effectuées sous la hotte. Il faut être très prudent lors de la manipulation de manomètres à mercure reliés à des pompes à vide : une manipulation inadéquate peut provoquer l'aspiration de mercure dans la pompe : celui-ci se mêle alors à l'huile chaude de la pompe et est libéré en vapeur dans l'atmosphère. Si un tel accident survient, il faut nettoyer immédiatement la pompe.

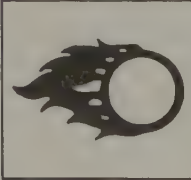
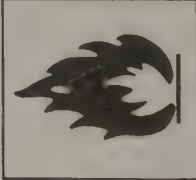
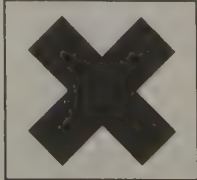
4.2.5 Risques inhérents aux réactifs inorganiques et organométalliques

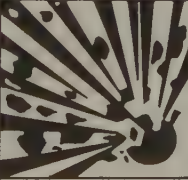
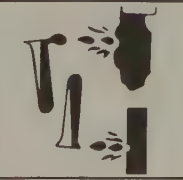
Il est d'usage courant d'employer des réactifs inorganiques dans un laboratoire de chimie organique. Certains d'entre eux sont très réactifs et très corrosifs. Il est fortement recommandé de porter des gants de protection quand on les manipule, d'opérer sous la hotte s'il y a risque d'inhaler des vapeurs corrosives, et de procéder avec très grande prudence quand on les mélange avec d'autres substances. En cas de contact avec la peau, il faut rincer immédiatement avec beaucoup d'eau. Le tableau 4.15 donne la liste des réactifs inorganiques les plus usuels présentant des risques élevés.

Tableau 4.15 Réactifs inorganiques dangereux

Acides forts	Chlorure d'hydrogène, bromure d'hydrogène (gaz ou solution) Acide nitrique, concentré ou fumant Acide sulfurique, concentré ou fumant (quand on le mélange à l'eau, on doit toujours le verser lentement dans l'eau froide) Acide chlorosulfonique (réagit de façon brutale avec l'eau)
Bases fortes	Hydroxyde de potassium, hydroxyde de sodium Ammoniac, gaz ou en solution Alcoolates Amidure de sodium (réaction brutale avec l'eau)
Halogènes	Chlore, brome, iode
Halogénures	Trichlorure de bore (réaction brutale avec l'eau) Trichlorure d'aluminium (réaction brutale avec l'eau) Trichlorure et tribromure de phosphore (réaction brutale avec l'eau) Chlorure de thionyle Pentachlorure de phosphore (réaction brutale avec l'eau)
Dérivés du chrome	Trioxyde de chrome Chromates et dichromates

Tableau 4.16 Symboles de dangers

Symbole	Signification	Risques	Conseils de prudence
 O	Substance comburante	Favorise l'inflammation de matières combustibles ou entretient les incendies	Éviter tout contact avec les matières combustibles
 F	Substance facilement inflammable	Substance auto-inflammable ou gaz facilement inflammable ou substance sensible à l'humidité ou liquide inflammable	Éviter tout contact avec l'air Éviter la formation de mélanges vapeur-air inflammables et le contact avec toute source d'ignition Éviter le contact avec l'eau Tenir loin des flammes, des étincelles et de toute source de chaleur
 Xn ou Xi	Substance nocive ou irritante	Son absorption peut produire des lésions légères ou ce produit peut irriter la peau, les yeux ou les voies respiratoires	Éviter le contact avec la peau et les yeux et l'inhalation des vapeurs

 T	Substance toxique	Provoque des lésions graves ou même la mort par inhalation, ingestion ou contact avec la peau	Éviter tout contact avec le corps
 E	Substance explosive	Dans des conditions données, présente un danger d'explosion déterminé	Éviter les chocs, la friction, les étincelles et le feu
 C	Substance corrosive	Le contact conduit à la destruction des tissus vivants et des matériaux	Éviter l'inhalation des vapeurs et le contact avec la peau, les yeux et les vêtements

4.2.6 Règles d'étiquetage et symboles de danger

En plus des renseignements analytiques habituels, l'étiquette apposée à un récipient contenant une substance chimique, comporte soit des informations relatives aux risques inhérents à cette substance ou associés à sa manipulation, soit des conseils de prudence ou de premiers soins. Ces informations peuvent prendre les formes suivantes.

A. Symboles internationaux

Chaque symbole est un pictogramme ayant une signification précise. Les symboles usuels, leur signification et les conseils de prudence correspondants sont donnés dans le tableau 4.16.

B. Informations codées de la Communauté européenne

Pour identifier les risques particuliers présentés par une substance chimique et les conseils de prudence correspondants, outre les symboles de dangers déjà cités, la Communauté européenne a prescrit un système d'étiquetage codé comportant une lettre suivie d'un indice numérique : la lettre R se rapporte au risque et le chiffre qui la suit le spécifie ; la lettre S se rapporte à des conseils de prudence et le chiffre qui la suit les précise. Le tableau 4.17 présente ce système.

Tableau 4.17 Système de codage de la Communauté Européenne

Phrases R			
1	Explosif à l'état sec.	19	Peut former des peroxydes explosifs.
2	Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou autres sources d'ignition.	20	Nocif par inhalation.
3	Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou autres sources d'ignition.	21	Nocif par contact avec la peau.
4	Forme des composés métalliques explosifs très sensibles.	22	Nocif en cas d'ingestion.
5	Danger d'explosion sous l'action de la chaleur.	23	Toxique par inhalation.
6	Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.	24	Toxique par contact avec la peau.
7	Peut provoquer un incendie.	25	Toxique en cas d'ingestion.
8	Favorise l'inflammation des matières combustibles.	26	Très toxique par inhalation.
9	Peut exploser en mélange avec des matières combustibles.	27	Très toxique par contact avec la peau.
10	Inflammable.	28	Très toxique en cas d'ingestion.
11	Très inflammable.	29	Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques.
12	Extrêmement inflammable.	30	Peut devenir très inflammable pendant l'utilisation.
13	Gaz liquéfié extrêmement inflammable.	31	Au contact d'un acide dégage un gaz toxique.
14	Réagit violemment au contact de l'eau.	32	Au contact d'un acide dégage un gaz très toxique.
15	Au contact de l'eau dégage des gaz très inflammables.	33	Danger d'effets cumulatifs.
16	Peut exploser en mélange avec des substances comburantes.	34	Provoque des brûlures.
17	Spontanément inflammable à l'air.	35	Provoque de graves brûlures.
18	Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable / explosif.	36	Irritant pour les yeux.
		37	Irritant pour les voies respiratoires.
		38	Irritant pour la peau.
		39	Danger d'effets irréversibles très graves.
		40	Possibilité d'effets irréversibles.
		42	Peut entraîner une sensibilisation par inhalation.
		43	Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.

20/21	Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation.	37/39	Porter des gants appropriés et un appareil de protection des yeux / du visage.
24/25	Éviter le contact avec la peau et les yeux.	36/37/39	Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux / du visage.
36/37	Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.		
36/39	Porter un vêtement de protection approprié et un appareil de protection des yeux / du visage.		

C. Informations codées de la NFPA¹

Le système d'étiquetage de plus en plus répandu en Amérique comprend les symboles de dangers déjà cités (tableau 4.16) et le code de la NFPA. Il est formé d'un losange divisé en quatre parties et dont trois sont colorées et chiffrées de zéro à quatre. Une valeur de quatre représente un risque extrême, alors que zéro signifie que le produit ne présente pas de risque dans cette catégorie. La signification précise du code de la NFPA est donnée au tableau 4.18.

L'étiquetage contient aussi des informations codées concernant l'équipement de protection ou les directives de premiers soins. Il n'existe pas de système uniforme en Amérique sur ces sujets.

4.3 RISQUES ASSOCIÉS AUX MANIPULATIONS

Certaines manipulations, conduites de façon incorrecte, peuvent provoquer des accidents qui surviennent soit au moment de l'assemblage ou de l'utilisation d'appareils, soit au cours de réactions chimiques, soit encore pendant le traitement d'un mélange réactionnel.

4.3.1 Montage d'appareils²

Au moment de réaliser l'assemblage, il est important de disposer le matériel et les produits sur la table de travail de manière à travailler avec aisance.

Il faut s'assurer que la verrerie est en bon état, propre et, si nécessaire, sèche. Les pièces d'un montage (ballon, réacteur, réfrigérant, raccords, etc.) doivent être fixées solidement à l'aide de pinces et de supports verticaux, en veillant à ce que les joints rodés soient lubrifiés et que le robinet des ampoules de coulée ne présente pas de fuites. Dans le cas d'ampoules lourdes, un support peut être nécessaire pour prévenir un risque de chute.

Quand on fait circuler de l'eau, on doit vérifier que les tubes de caoutchouc sont insérés à fond dans les tubulures latérales du réfrigérant, pour éviter tout déversement d'eau accidentel ; de plus, le débit d'eau doit être modéré.

La dimension des supports à anneau est choisie pour qu'elle soit en rapport avec l'appareil à supporter : l'anneau est fixé à une hauteur telle que le déplacement du brûleur ou du bain de chauffage soit facile.

1. NFPA: *National Fire Protection Association*

2. Voir aussi les chapitres 7 et 10.

Tableau 4.18 Code de la NPFA

	Santé	Inflammabilité	Réactivité	Risque spécifique
4	Une très brève exposition au produit peut provoquer la mort ou des lésions permanentes même après un traitement médical rapide	Le produit se vaporise rapidement à pression normale et à température ambiante, ou s'enflamme facilement en se dispersant dans l'air	À température et pression normales, le produit peut exploser ou se décomposer spontanément	 produit oxydant
3	Une brève exposition au produit peut provoquer des lésions graves, temporaires ou permanentes, même après un traitement médical rapide	Le produit, solide ou liquide, peut s'enflammer à température ambiante	Le produit peut exploser sous l'action d'une source puissante pour l'amorcer, ou il doit être chauffé dans un volume confiné avant l'amorce, ou il peut réagir avec l'eau de façon explosive	 produit radioactif
2	Une exposition continue ou à une forte dose du produit peut provoquer une invalidité temporaire ou des lésions permanentes à moins d'un traitement médical rapide	Le produit peut être chauffé modérément ou soumis à des températures ambiantes assez élevées avant de s'enflammer	Le produit est habituellement instable et subit facilement des transformations chimiques violentes ; il peut réagir brutalement avec l'eau ou peut former avec elle un mélange explosif	 réagit brutalement avec l'eau ou l'humidité
1	Une exposition au produit provoque des irritations et seulement des lésions mineures, même sans traitement médical	Le produit doit être préchauffé avant de s'enflammer	Le produit est normalement stable, mais peut devenir instable à des températures et pressions élevées ; il peut réagir avec l'eau en libérant de l'énergie, mais non de façon brutale	
0	Le produit ne présente pas de risques	Le produit ne brûle pas	Le produit est stable et ne réagit pas avec l'eau	

Les agitateurs mécaniques doivent être bien alignés et maintenus fermement en position à l'aide de pinces. On doit aussi s'assurer que le moteur électrique ne produit pas d'étincelles qui risquent d'entraîner des feux ou des explosions.

Avant de commencer une opération, la solidité du montage est vérifiée et son étanchéité contrôlée.

Avant de faire bouillir un liquide, on dépose quelques grains de pierre ponce dans le récipient, mais cette introduction ne doit jamais être effectuée dans un liquide près de l'ébullition (paragraphe 13.2.3). Lors de la distillation de grandes quantités de liquides volatils, inflammables ou toxiques, il est recommandé d'opérer sous hotte aspirante.

Si un bouchon de liège ou de caoutchouc est nécessaire pour un montage, sa dimension doit être telle qu'on puisse l'enfoncer du tiers à la moitié de sa hauteur dans le col. Pour percer le bouchon, on se sert d'un perce-bouchon bien aiguisé et d'un diamètre légèrement inférieur à celui de l'objet inséré. Si le bouchon est en caoutchouc, il est préférable de lubrifier le perce-bouchon avec de l'eau savonneuse ou de la glycérine. Pour insérer une tige de verre ou un thermomètre dans un bouchon, on lubrifie d'abord avec de l'eau ou de la glycérine ; en se protégeant les mains avec un linge ou des gants épais, on tient la tige de verre à moins de 5 cm de l'extrémité à insérer, puis, avec une faible pression, on pousse la tige dans le trou du bouchon en appliquant un léger mouvement de rotation.

4.3.2 Réactions chimiques

Certaines réactions chimiques sont dangereuses, soit parce qu'elles exigent la manipulation de substances explosives ou pouvant réagir de façon brutale, soit parce qu'elles conduisent à la formation de telles substances. Entre autres, les réactions de nitration (chapitre 27) et d'oxydation (chapitre 32), de même que les réactions de FRIEDEL et CRAFTS (chapitre 26) et celles faisant intervenir des réactifs de GRIGNARD (chapitre 38), peuvent devenir très violentes. Il est donc recommandé de se conformer aux mises en garde décrites dans ces chapitres sous le titre « Précautions et techniques expérimentales ». Le chapitre 10 de ce volume (Techniques réactionnelles) contient également des renseignements généraux qui permettent à un manipulateur de conduire en toute sécurité la plupart des réactions. Certains volumes cités dans le paragraphe 4.4 de ce chapitre pourront fournir des renseignements utiles. Enfin, la conformité aux conseils de prudence ci-dessous devrait éliminer certains risques d'accident.

- Si l'utilisation d'une substance explosive ou très réactive est requise, ne l'employer qu'en quantité la plus petite possible.
- Si on présume qu'une réaction peut provoquer une explosion, ne l'essayer d'abord qu'à une échelle réduite ; il est également préférable de la renouveler plusieurs fois à cette échelle plutôt que de tenter un essai avec des quantités plus importantes de produits.

- Dans le cas de réactions très exothermiques, le mode opératoire le plus sûr consiste à ajouter le réactif goutte à goutte en agitant vigoureusement ; on doit éviter de trop refroidir le réacteur, car on risque alors de trop ralentir la réaction et d'accumuler dangereusement le réactif introduit : dès que la température s'élèverait de nouveau légèrement, la réaction deviendrait incontrôlable.

4.3.3 Opérations et appareillages divers

A. Décantation et extraction

Les risques associés à la manipulation d'une ampoule à décanter sont les suivants :

- le bouchon qui est expulsé brusquement du fait de la surpression provoquée par les vapeurs ;
- le robinet qui fuit.

Avant de remplir l'ampoule, on doit d'abord vérifier la lubrification et l'étanchéité du robinet. De plus, pour procéder sans danger à l'extraction, on doit s'assurer que la température de la solution ait atteint la température ambiante et qu'elle soit nettement inférieure au point d'ébullition du solvant d'extraction. Pour procéder correctement à une extraction à l'aide d'une ampoule à décanter, on se référera au chapitre 12.

B. Bains d'huile

L'utilisation des bains d'huile exige beaucoup de prudence, car elle est accompagnée des risques suivants :

- projections dues à l'eau qui s'infiltre dans l'huile bouillante et se vaporise instantanément ;
- émanations de fumées toxiques et inflammables avec les bains d'huile surchauffée ou contenant des contaminants organiques ;
- inflammation spontanée de l'huile surchauffée ;
- débordement de l'huile (secousse ou dilatation par chauffage).

Il est essentiel de ne jamais laisser sans surveillance un bain d'huile en opération et de ne jamais l'employer à une température supérieure à sa température maximale de fonctionnement. De plus, on doit s'assurer d'une bonne ventilation à l'emplacement du bain d'huile. Chaque fois que c'est possible, il est recommandé de le remplacer par une enveloppe chauffante (chapitre 8).

C. Bains de refroidissement

Pour obtenir un bain réfrigérant à très basse température, on utilise soit de l'azote liquide, soit un mélange de glace carbonique et d'un liquide organique.

Dans ce dernier cas, le liquide doit être peu toxique et peu inflammable. La glace carbonique doit être ajoutée au liquide lentement et par petites portions ; l'addition peut être accélérée à mesure que le liquide se refroidit.

La manipulation d'azote liquide exige le port de gants de protection et d'un protecteur facial. L'immersion d'un objet dans ce liquide réfrigérant doit être très lente afin d'éviter un bouillonnement brutal et des projections. Le contact direct d'azote liquide avec la peau peut provoquer des lésions graves des tissus.

D. Travaux sous pression réduite

– Dessiccateur (chapitre 16)

Lorsqu'un dessiccateur est maintenu sous pression réduite, il présente un risque d'implosion. Pour cette raison, il est recommandé de le placer soit dans une boîte, soit derrière un écran protecteur. En outre, avant de l'ouvrir, il faut penser à rétablir à l'intérieur la pression atmosphérique.

– Distillation sous pression réduite (chapitre 13)

On doit s'assurer que le matériel en verre utilisé ne soit pas fissuré. Si son volume est supérieur à 100 cm³, le récipient doit être en verre épais et conçu spécialement pour cet usage. Lorsque la distillation est terminée, laisser refroidir l'appareil avant de laisser entrer l'air : sans refroidissement préalable, il pourrait y avoir oxydation brutale du résidu de distillation.

E. Bouteilles de gaz sous pression

Les législations récentes (France, Québec) n'autorisent pas le stockage permanent, à l'intérieur des édifices, des bouteilles dont la capacité (ramenée à la pression atmosphérique) est supérieure à un certain volume ; les laboratoires sont alors alimentés par des canalisations. Les règles de sécurité suivantes doivent être respectées lorsque l'on manipule des bouteilles de gaz :

- recouvrir la tête des bouteilles d'un capuchon protecteur, de manière à protéger le robinet pendant l'entreposage ou le transport ;
- ne pas lubrifier, modifier ou forcer le robinet ;
- pour déplacer les gros cylindres, utiliser un diable équipé d'une courroie de fixation ;
- éviter un dégagement rapide de gaz comprimé, dont le souffle risque de causer un bris d'appareil ou un détachement du tuyau d'alimentation ;
- relier la bouteille à une prise de terre pour empêcher une décharge d'électricité statique ;
- ne pas vider entièrement une bouteille de gaz, mais toujours laisser une légère pression afin d'empêcher l'entrée de gaz ou de poussières extérieures ;
- les bouteilles doivent être fixées solidement de façon à prévenir leur chute ;

- éviter le contact d'huile ou de graisse sur le détendeur d'une bouteille d'oxygène en raison de risques d'incendies ou d'explosions. Ne pas employer de manomètre ou de tube en cuivre ou en laiton avec l'acétylène (risque d'explosion) ;
- lorsqu'une manipulation est réalisée à la pression de la bouteille, utiliser une soupape pour éviter le retour de produits.

F. Lampe ultraviolette

La peau et les yeux peuvent subir de graves dommages, s'ils sont soumis directement à des radiations ultraviolettes. On doit, dans ce cas, utiliser des gants, une crème de protection et des lunettes absorbant ces radiations. De plus, une bonne ventilation est nécessaire pour éliminer l'ozone qui se forme près d'une source de radiation ultraviolette ; l'ozone est un gaz toxique et très irritant. On doit enregistrer le temps d'utilisation d'une lampe UV, car lorsqu'elle arrive à terme, il se dépose une pellicule sur la surface interne qui absorbe la radiation et provoque une hausse dangereuse de la température.

4.4 BIBLIOGRAPHIE

4.4.1 Liste des principaux ouvrages

Voici une liste, non exhaustive, d'ouvrages qui traitent soit de la sécurité en laboratoire, soit des risques inhérents aux produits chimiques.

A. Catalogues de produits chimiques

Les fabricants et distributeurs de produits chimiques indiquent dans leurs catalogues et sur les étiquettes un code permettant d'identifier les risques inhérents au produit concerné, de même que d'autres renseignements utiles. De plus, certains fabricants publient, sous forme de feuilles détachables, des fiches complètes sur des produits chimiques, où l'on peut trouver les indications suivantes : formule, constantes physiques, risques de feu et d'explosion (point d'éclair), risques d'intoxication (valeur seuil), premiers soins, marche à suivre en cas de renversement et d'élimination, etc. (par exemple, MATERIAL SAFETY DATA SHEET, publié par Fisher Scientific Co).

B. Revues et fascicules des organismes nationaux

Les organismes d'état, français, québécois et canadiens, publient des ouvrages et des fascicules spécialisés pour une technique ou un groupe de produits chimiques :

- Institut National de Recherches et de Sécurité, CAHIER DE NOTES DOCUMENTAIRES, SÉCURITÉ ET HYGIÈNE DU TRAVAIL, Paris. Publication trimestrielle et fascicules spécialisés ; fiches toxicologiques, Paris.
- Centre International de Recherche sur le Cancer. Divers publications et fascicules, Lyon.
- Gazette officielle du Québec, RÈGLEMENT RELATIF À LA QUALITÉ DU MILIEU DE TRAVAIL, Québec.
- Santé et Bien-Être social Canada, RECOMMANDATIONS POUR L'USAGE DES PRODUITS CHIMIQUES TOXIQUES ET DANGEREUX DANS LES ÉTABLISSEMENTS D'ENSEIGNEMENT, Centre d'édition du gouvernement du Canada, Ottawa, H1A 0S9, no. H46-2/81-74F.

C. Ouvrages spécialisés

1. Ordre des Chimistes du Québec, GUIDE DE SÉCURITÉ EN LABORATOIRE, Les Éditions du Griffon d'Argile, Sainte-Foy, Québec, 1982.
2. Sax, N.I., DANGEROUS PROPERTIES OF INDUSTRIAL MATERIALS, Van Nostrand Reinhold, 1979.
3. National Fire Protection Association, NATIONAL FIRE CODES, volume 13 — HAZARDOUS CHEMICAL DATA — HAZARDOUS CHEMICAL REACTIONS, Boston, 1980.

4. Sitig, N. *HANDBOOK OF TOXIC AND HAZARDOUS CHEMICALS*, Noyes Publications, 1981.
5. Manufacturing Chemists Association. *GUIDE FOR SAFETY IN THE CHEMICAL LABORATORY*, Van Nostrand Reinhold, 1972.
6. Steere, N., ed. *HANDBOOK OF LABORATORY SAFETY*, CRC Press, 1982.
7. Steere, N., *SAFETY IN THE CHEMICAL LABORATORY*, extraits de J. Chem. Ed., *JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION*, 3 volumes.
8. Bretherick, L., *HAZARDS IN THE CHEMICAL LABORATORY*, Royal Society of London, London, 1981.
9. Haguenoer, J. M., Furon, D., *TOXICOLOGIE ET HYGIÈNE INDUSTRIELLE*, Technique et Documentation, Paris, 1981.

4.4.2 Marche à suivre pour faire une bibliographie sur la sécurité

Avant de procéder à un travail de laboratoire, il est indispensable de réunir le maximum d'informations concernant la réaction et les produits chimiques mis en œuvre et préparés. Voici une façon de procéder qui devrait permettre au manipulateur d'opérer avec le maximum de sécurité. En plus du présent volume, les ouvrages suivants devraient permettre la réalisation d'une bibliographie complète.

A. Produits chimiques

- Catalogue des fabricants de produits chimiques et étiquettes des flacons.
- Ouvrages spécialisés
 - Référence 2 : la section 12 de ce volume donne, pour environ 16 000 produits, les dangers d'intoxication, d'inflammabilité et d'explosion, de même que d'autres informations utiles.
 - Référence 3 : La première partie de ce volume, *HAZARDOUS CHEMICAL DATA*, fournit des renseignements analogues à ceux de la référence 2 ; le code chiffré de la NFPA y est donné, ce qui permet d'évaluer quantitativement le risque.
 - Références 4 et 6 : elles fournissent les mêmes renseignements que ceux des volumes précédents (sans le code de la NFPA), les incompatibilités et la valeur seuil du produit concerné. Elles indiquent aussi quels sont les premiers soins à donner, quelle surveillance médicale doit être apportée, quelles sont les voies d'entrée du produit et quels symptômes il entraîne.
- Fiches toxicologiques de l'INRS

Chaque trimestre est éditée une fiche qui donne des informations détaillées concernant un produit chimique. Les renseignements sont plus nombreux et

plus précis que ceux obtenus à partir des ouvrages cités précédemment. Le nombre de produits recensés reste encore limité (206 au premier trimestre 1985).

— Produits cancérigènes

Le Centre International de Recherche sur le Cancer a publié, dans le bulletin de l'INRS, la liste des produits cancérigènes. On la retrouve également dans la partie V de RÈGLEMENT RELATIF À LA QUALITÉ DU MILIEU DE TRAVAIL et dans la référence 1.

B. Réactions

- Le présent ouvrage : il fournit des renseignements utiles sur les risques associés aux réactions dangereuses qui y sont présentées.
- Les publications de l'INRS : des renseignements utiles concernant les réactions d'un composé ou d'un groupe de composés peuvent être trouvés :
 - dans les fiches toxicologiques ;
 - dans certaines publications trimestrielles ;
 - dans des fascicules spécialisés.
- Référence 3 : la deuxième partie de **MANUAL OF HAZARDOUS CHEMICAL REACTIONS**, peut être une source d'informations.

DOCUMENTATION¹

Avant de réaliser des travaux de laboratoire, le chimiste doit avoir en main un mode opératoire précis. Lorsqu'un texte n'est pas disponible, il est élaboré à partir de renseignements puisés dans la documentation scientifique. De plus, il doit être accompagné d'un maximum de renseignements concernant la sécurité, les constantes physiques et les propriétés physiques des composés utilisés et préparés.

Les sources d'information auxquelles le chimiste se réfère appartiennent le plus souvent à l'une des catégories suivantes :

- les revues scientifiques et brevets, qui constituent les sources primaires d'information. Ils publient les comptes rendus des travaux de chercheurs ;
- les ouvrages de compilation, contenant les résumés (*abstracts*) des articles de revues et de brevets ;
- le *Beilstein* (BEILSTEIN'S HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE), ouvrage unique, constituant la source d'information chimique la plus complète concernant les propriétés, la préparation et les réactions des composés organiques ;
- les ouvrages techniques et de synthèse, décrivant des techniques générales de chimie organique et des méthodes de préparation de composés organiques ;
- les volumes de constantes, qui regroupent des constantes physiques ou des données diverses (spectroscopiques, azéotropiques, etc.) des composés organiques ;
- les ouvrages généraux, appliqués et théoriques, présentant de façon systématique certaines techniques (séparation et purification, analyses chimique et spectroscopique, etc.), des sujets spécifiques (mécanismes réactionnels, cinétique chimique) ou des études de composés organiques.

Du fait de la diversité et du nombre élevé d'ouvrages existants, nous nous limiterons, dans chaque catégorie, à la présentation des œuvres que nous jugeons les plus importantes. Un guide d'accès aux documents de base les plus utilisés complète ce chapitre.

1. Certaines parties de ce chapitre sont adaptées du *Cours de documentation scientifique* de M. Demiaz.

5.1 SOURCES D'INFORMATION

5.1.1 Revues et brevets

A. Publications scientifiques

Plusieurs centaines de revues scientifiques spécialisées paraissent chaque mois dans le monde. Elles compilent les comptes rendus de chercheurs, dans un domaine spécifique. Le haut niveau de ces rapports théoriques et techniques limite souvent leur usage à ceux qui font essentiellement de la recherche. Les revues les plus importantes, tant par leur diffusion que par la quantité d'articles publiés sont :

- JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (*J. Amer. Chem. Soc.*)².
- JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY (*J. Org. Chem.*).
- JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY (*J. Chem. Soc.*).
- ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION (*Angw. Chem., Internat. Edn.*).
- TETRAHEDRON LETTERS (*Tetrahedron Letters*).
- CHEMISCHE BERICHTE (*Chem. Ber.*).
- BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE (*Bull. Soc. Chim. France*).

B. Brevets

Le brevet est le titre délivré par un gouvernement pour protéger une invention d'ordre industriel. Cette délivrance est effectuée au nom d'une société ou d'un individu. La protection assure à l'inventeur l'exploitation exclusive pendant une certaine période.

Certains ouvrages de compilation, tels les *Chemical Abstracts* et des revues spécialisées publient des résumés de brevets dont le contenu est parfois suffisant. Les bibliothèques nationales possèdent généralement des collections complètes de brevets, nationaux et étrangers.

C. Revues à caractère pédagogique

Certaines revues spécialisées peuvent présenter un intérêt pour des travaux réalisés dans le cadre scolaire ou industriel. Parmi elles, citons JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION (*J. Chem. Ed.*) et le BULLETIN DE L'UNION DES PHYSICISCIENS (*B.U.P.*).

2. Le nom abrégé des revues, entre parenthèses, est recommandé par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

5.1.2 Ouvrages de compilation

Il y a une telle profusion de comptes rendus publiés dans les revues scientifiques que la nécessité de connaître au moins les titres des articles publiés est vite apparue évidente. L'un des ouvrages répondant à ce besoin est *Chemical Titles*, publié par CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (American Chemical Society) depuis 1961. Cet ouvrage donne les titres de près de 710 revues de chimie, classés selon l'ordre alphabétique, chaque mot important du titre servant à la classification. L'identification est complétée par le nom de la revue, le numéro du volume et la page auxquels le titre se réfère et le nom de l'auteur. De nos jours, on peut retrouver ce genre de renseignements par l'intermédiaire de banques de données informatisées.

Le titre d'un article de revue donnant peu de renseignement sur son contenu, on doit consulter d'autres ouvrages pour orienter la recherche bibliographique. Le plus important d'entre eux est le *Chemical Abstracts*, publié par American Chemical Society, qui donne des résumés d'articles de revues, descriptions de brevets, rapports techniques, monographies, rapports de congrès scientifiques, etc.

L'ouvrage est constitué de cinq sections, divisées en 80 subdivisions :

- Biochimie (1-20)
- Chimie organique (21-34)
- Chimie macromoléculaire (35-46)
- Chimie appliquée et génie chimique (47-64)
- Chimie physique et analytique (65-80).

Les publications sont divisées en deux parties :

- la première partie est composée des deux premières sections (biochimie et chimie organique) ;
- la deuxième partie est formée des trois dernières sections (chimie macromoléculaire, chimie appliquée et chimie physique).

Une partie est publiée chaque semaine, de sorte que l'ensemble couvre une période de quinze jours. Chaque exemplaire est repéré grâce à un numéro de volume (deux volumes par année) et par un numéro d'exemplaire (26 numéros par volume). Les numéros impairs se rapportent aux sections de la première partie, les numéros pairs se réfèrent à celles de la seconde partie.

Chaque résumé de l'article ou du compte rendu porte les indications suivantes : le numéro du résumé, le titre de l'article, les noms des auteurs et leur adresse, le nom abrégé de la revue, l'année, le volume, le nombre de pages, la langue dans laquelle l'article est écrit.

CHEMISCHE ZENTRALBLATT est une revue en langue allemande, publiée jusqu'en 1970 par la Société Chimique de la République Démocratique Allemande. Son contenu et son utilisation sont analogues à ceux de *Chemical Abstracts*.

5.1.3 Beilstein (*BEILSTEIN'S HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE*)

Cet ouvrage en langue allemande constitue la documentation la plus complète

de chimie organique. Même si la période couverte par les divers suppléments s'arrête à 1959, de nombreuses références peuvent se rendre jusqu'à 1971.

L'édition originale est composée de 31 volumes, qui font le point des connaissances en chimie organique jusqu'en 1910. Cette édition principale est complétée par quatre suppléments :

- premier supplément : période 1910-19 ;
- second supplément : période 1920-29 ;
- troisième supplément : période 1930-49 ;
- quatrième supplément : période 1950-59 ;
- cinquième supplément : période 1960-79 (en cours de parution, en langue anglaise).

Tout comme la série principale, chaque supplément contient 31 volumes (sauf les suppléments 3 et 4 qui ont été réunis, à partir du volume 17). La division en volumes de chaque supplément est la même que celle de la collection principale. Ainsi, lorsqu'un composé porte le numéro 210 dans le volume 3 de la collection principale, il porte le même numéro dans le volume 3 du premier supplément. Les volumes sont publiés selon un ordre numérique et subdivisés en plusieurs parties. Le quatrième supplément du *Beilstein* comprend un index par matières (volume 28) et par formule chimique (volume 29) ; comme ces index sont cumulatifs, ils rendent périmés les index antérieurs.

Toute inscription d'un composé dans le *Beilstein* comprend les éléments suivants, s'ils sont pertinents :

- nom, formule, structure ;
- notes historiques importantes ;
- état naturel ou origine, formation, préparation ;
- propriétés : physiques, chimiques ;
- propriétés physiologiques ;
- applications techniques ;
- analyse ;
- composés d'addition et sels ;
- produits de conversion de structure inconnu.

L'espace accordé à un composé varie d'une ligne à plusieurs pages selon son importance.

5.1.4 Ouvrages techniques

- *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, éd. par S. Coffey. Amsterdam : Elsevier. L'ouvrage comprend cinq volumes et plusieurs suppléments (de 1964 à nos jours).
- *Organic Syntheses*, New York : Wiley. Cinq volumes généraux et des volumes annuels (de 1921 à nos jours).

- *Techniques of Organic Chemistry*, édité par A. Weissberger, New York : Wiley. Quatorze volumes divisés en plusieurs parties. Cette collection fut remplacée, à partir de 1970 par *Techniques of Chemistry*, publiée en huit volumes divisés aussi en plusieurs parties.
- *Encyclopedia of Chemical Technology*, édité par R.E. Kirk et D.S. Othmer, Wiley Interscience, New York, 20 volumes.
- *Reagents for Organic Synthesis*, L.F. Fieser, M. Fieser, New York : Wiley. Dix volumes (à partir de 1967).
- *Monographies de Chimie organique*, sous la direction de A. Kirrmann, M.-M. Janot, G. Ourisson. Masson, Paris.
- *Textbook of Practical Organic Chemistry*, A.I. Vogel, Longman, Londres, 1979. La quatrième édition a été sensiblement modifiée par rapport à la précédente.

5.1.5 Volumes de constantes

- *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland. Édition révisée annuellement. La partie la plus importante de ce volume pour le spécialiste de la chimie organique est *Physical Constants of Organic Compounds*.
- *Lange's Handbook of Chemistry*, Lange, N.A., éd. par J.A. Dean., McGraw-Hill, New York.
- *Techniques de l'Ingénieur*, Paris. Les volumes K₁ et K₂ donnent diverses constantes de composés organiques et inorganiques.
- *The Merck Index-An Encyclopedia of Chemicals and Drugs*, Merck and Co., Rathway, New Jersey.
- *Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland.
- *Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds*, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland. Cet ouvrage est formé de six volumes.
- *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, éd. H. Stephen et T. Stephen, New York : MacMillan, 1963-64.
- *Azeotropic Data*, III, compilé par L.H. Horsley (*Advances in Chemistry Set*), 1973. Am. Chemical.

5.1.6 Ouvrages généraux

- *Semimicro Qualitative Organic Analysis*, N.D. Cheronis, J.B. Entrikin, E.M. Hodnett, Wiley, 1965.
- *Systematic Identification of Organic Compounds*, R.L. Shriner, R.C. Fuson, D.Y. Curtin, T.C. Morrill, Wiley, 1980.
- *Chromatographic Methods*, Stock.R., Rice, C.B.F., Chapman and Hall, Londres.

- *Thin Layer Chromatography : A Laboratory Handbook*, Stahl, E., éd., Springer, Berlin.
- *Chromatographie sur couches minces*, K. Randerath, Gauthier-Villars, 1972. Traduction.
- *Introduction à la chromatographie*, J.B. Bobbitt, A.E. Schwarting, R.J. Gritter, Gauthier-Villars, 1970. Traduction.
- *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, sous la direction de J. Tranchant, Masson, 1982.
- *Manuel pratique de chromatographie en phase liquide*, Rosset et Jardy, Masson, 1982.
- *Handbook of Chromatography*, éd. par G. Zweig, et J. Sherma, Chemical Rubber Publishing, Cleveland, Ohio.
- *Traité de Chimie organique*, V. Grignard, Masson, Paris. L'ouvrage comprend 23 volumes.
- *Cahiers de synthèse organique*, J. Mathieu et A. Allais, Masson, Paris.
- *Chimie organique*, Allinger, N.A. [et al.], McGraw-Hill Ediscience, Paris. Traduction.
- *Organic Chemistry*, Morrison, R.T. and Boyd, E., Allyn and Bacon, Boston, 1983.
- *Advanced Organic Chemistry*, J. March, McGraw-Hill, 1977.
- *Highlights of Organic Chemistry*, W.N. le Noble, New York : Marcel Dekker. 1974 Trois volumes.
- *Basic Principles of Organic Chemistry*, J.D. Roberts, M.C. Caserio, W.A. Benjamin, 1977.
- *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, C.K. Ingold, Cornell University Press. Ithaca, 1969.
- *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, T.H. Lowry et K.S. Richardson, Harper & Row, New York, 1976.
- *Organic Structure Determination*, D.J. Pasto et C.R. Johnson, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1979.

On trouvera à la fin des chapitres 22 et 23 d'autres références se rapportant aux sujets traités.

5.2 GUIDE D'ACCÈS AUX SOURCES D'INFORMATION

5.2.1 Handbook of Chemistry and Physics

Il s'agit probablement du volume de constantes le plus utilisé en laboratoire. Il est divisé en six parties (A à F) et celle à laquelle le spécialiste de la chimie organique se réfère le plus souvent est la partie C, traitant des composés organiques.

Les composés sont numérotés et présentés selon l'ordre alphanumérique du nom de la chaîne principale ; les noms des groupements sont à leur tour listés selon

l'ordre alphabétique. Par exemple, pour trouver méthyl-2 butane, il faut d'abord chercher butane, puis méthyl-2 (*2-methyl*, en anglais). La nomenclature officielle n'est pas utilisée de façon systématique pour nommer la chaîne principale ; par exemple, on trouve acide éthanoïque sous le nom *acetic acid*. De plus, des changements plus ou moins importants sont fréquemment apportés, d'une édition à l'autre, à la méthode de classement. Ainsi l'acide amino-4 benzoïque se retrouve sous *benzoic acid, 4-amino* dans la 60^e édition alors qu'il est classé sous *4-amino benzoic acid* dans la dernière. Le nom des dérivés des acides (amide, ester, etc.) se trouve généralement à partir du nom de l'acide lui-même : benzoate de méthyle est trouvé sous *benzoic acid, methyl ester* ; on recherche benzamide sous *benzoic acid, amide*.

Si l'on a de la difficulté à trouver le composé à partir de son nom, on peut se référer à l'index des formules brutes ; chacune est suivie des numéros des composés mentionnés. Enfin les formules semi-développées des produits relativement complexes sont insérées à la fin de la table des constantes ou à intervalles réguliers à l'intérieur de celle-ci, selon l'année d'édition du volume.

5.2.2 Beilstein

Il fut un temps où la consultation du *Beilstein* nécessitait un assez long entraînement. Cette tâche a été sensiblement améliorée par la publication d'index des matières et des formules (volumes 28 et 29). Les composés sont classés dans un système que nous ne décrirons pas ici. Mentionnons toutefois qu'ils sont divisés en quatre catégories, elles-mêmes subdivisées en « systèmes » ou « unités ».

Catégorie	Volumes	Numéros des systèmes
I Composés acycliques	1-4	1-449
II Composés carbocycliques	5-16	450-1259
III Composés hétérocycliques	17-27	2360-4720
IV Composés naturels	30-31	4723-4767

L'index des sujets ou des formules renvoie :

- à l'un des tomes de l'édition originale (en caractère gras) et au numéro de la page ;
- au même tome de l'un des suppléments (en caractères gras).

Par exemple, en cherchant le composé *Menthyl hydrocinnamat* dans l'index des matières, on trouve :

IX,511.I,199.II,339

ce qui signifie que ce sujet est traité

- dans le tome 9 de la collection originale, à la page 511 ;
- dans le tome 9 du premier supplément, à la page 199 ;
- dans le tome 9 du second supplément, à la page 339.

La consultation du *Beilstein* par l'intermédiaire d'une banque de données est possible depuis 1987.

5.2.3 Chemical Abstracts

Il existe beaucoup d'index permettant d'effectuer une recherche systématique dans les *Chemical Abstracts* et ils sont publiés avec chaque numéro, chaque volume et chaque collection.

Les index de numéros comprennent :

- l'index des matières (*Keyword Index*) ;
- l'index des brevets (*Numerical Patent Index*) ;
- l'index des auteurs (*Author Index*) ;
- l'index de la concordance des brevets (*Patent Concordance*).

Pour chaque référence, on donne le numéro du volume et de l'abstract.

Outre les quatre index précédents, les index semestriels de volume comprennent :

- l'index des sujets (*Subject Index*), divisé, à partir du volume 76 (1972) en
 - index des sujets chimiques (*Chemical Subject Index*) ;
 - index des sujets généraux (*General Subject Index*).
- l'index des formules (*Formula Index*) constitue probablement l'index le plus simple et le plus rapide pour obtenir des références à partir de la formule moléculaire ;
- l'index des systèmes cycliques (*Index of Ring Systems*).

Enfin, tous les cinq ou dix ans, sont publiés des index généraux relatifs à une collection complète (*Collective Index*). Le modèle de ces index est celui des index de volume.

La meilleure façon de procéder pour rechercher des informations dans les *Chemical Abstracts* est d'utiliser d'abord les index généraux (*Collective Index*), couvrant la période souhaitée. À partir de la formule moléculaire du composé, on le recherche dans l'index des formules (*Formula Index*)³ qui renvoie à un nom qu'on retrouve dans l'index des sujets (*General* ou *Chemical Subject Index*) ; on obtient alors une brève description et un numéro de résumé pour chaque article qui a trait au composé. Ces numéros sont inscrits de la façon suivante :

- avant 1967 : **51.1311**¹ : le chiffre en caractère gras réfère au numéro du volume ; le chiffre suivant se rapporte au numéro de la colonne (deux colonnes par page) et la lettre en indice (a à i), à la section de cette colonne. Dans les premières éditions, des chiffres (1 à 9) étaient utilisés comme indices à la place de lettres.

3. Les formules apparaissent selon l'ordre suivant :

- nombre d'atomes de carbone
- nombre d'atomes d'hydrogène
- ordre alphabétique des autres éléments.

- après 1967 : **80.12180e** : le numéro du volume correspond au chiffre en caractère gras ; le chiffre suivant est le numéro du résumé (et non un numéro de colonne). La dernière lettre n'a aucune signification, étant utilisée comme repère pour le traitement informatique. Les *Chemical Abstracts* ont constitué une banque de données informatisées à laquelle on peut avoir accès par un « modem ».

La recherche des résumés non couverts par la période des index généraux doit être réalisée à partir des index semestriels.

TRAVAUX ÉCRITS

Tous les travaux de laboratoire, aussi bien théoriques qu'expérimentaux, sont consignés par écrit. Les documents ainsi constitués sont le seul témoignage fidèle et complet des activités du laboratoire.¹

Leur intérêt est à la fois technique et administratif :

- ils sont indispensables pour reproduire un essai ;
- en recherche, ils sont exploités pour programmer la suite du travail ;
- ils permettent l'information des responsables de l'administration ou de l'entreprise ;
- ils sont utilisés pour rédiger des publications scientifiques ou des brevets d'invention ;
- ils ont une importance juridique en cas d'accident du travail ou s'il y a contestation lors du dépôt d'un brevet d'invention.

Les documents écrits peuvent être classés en 3 catégories :

- les notes chronologiques rédigées pendant le déroulement de l'expérience ;
- le cahier de comptes rendus, dans lequel est effectué le compte rendu de l'expérience ;
- les rapports de synthèse des travaux et résultats relatifs à une série d'expériences.

6.1 NOTES RÉDIGÉES PENDANT L'EXPÉRIENCE

Les observations et les mesures effectuées pendant l'expérience sont immédiatement notées avec clarté et concision. Elles constituent un document chronologique spontané d'une grande importance technique et juridique, à partir duquel sera rédigé le compte rendu de la synthèse.

Plutôt que de prendre des notes sur une feuille volante qui pourrait être égarée, il est conseillé d'utiliser un cahier ou un carnet. La préparation d'un tableau, dans lequel seront notées les mesures et les observations, facilite la clarté et la concision de la rédaction. Un modèle de tableau, généralement appelé *feuille de marche* ou *tableau de marche*, est présenté aux figures 6.1 et 6.2.

1. Dans la plupart des laboratoires, ces documents sont soumis au secret professionnel ; ils ne peuvent être divulgués à l'extérieur de l'entreprise et, parfois même, du laboratoire.

De nombreuses entreprises fournissent à leurs chimistes des cahiers ou des carnets dans lesquels des tableaux vides sont imprimés. L'idéal est d'employer un carnet de tableaux imprimés dont les pages sont détachables, ce qui permet, en fin d'expérience, de récupérer la feuille de marche remplie et de la joindre au compte rendu effectué dans le cahier de comptes rendus. Pour éviter les confusions, il est souvent préférable de changer de feuille de marche à chaque étape de l'expérience : réaction, isolement, purification.

Figure 6.1 Feuille de marche rédigée pendant une réaction (une solution de brome dans l'acide acétique est coulée dans un réacteur agité contenant les autres réactifs).

Chargé						Récupéré			
Produits		Tare	Total	Net	Produits	Tare	Total	Net	
{	Aniline	51,20	61,44	10,24 g					
	Acide acétique	49,32	90,32	41 g					
	Brome	52,41	112,41	60 g					
	Acide acétique	143,26	263,26	120 g					
Heure	Durée	T Réac- teur	V cm ³ Lu	V cm ³ Coulé	Observations				
08.30					Charge : ● dans le réacteur : aniline + acide acétique. ● dans l'ampoule : solution de Br ₂ dans acide acétique.				
08.42		22			Refroidit avec bain glacé. Agite.				
09.05	0.00	5	100	0	Coule solution Br ₂ g. à g.				
15	10	12	82	18					
25	20	15	63	37	Mélange jaunit.				
35	30	25	43	57	Mélange s'épaissit.				
45	40	24	25	75	Recharge l'ampoule de coulée.				
			63						
55	50	23	42	96					
10.05	1.00	21	22	116					
15	10	19	0	138	Fin de coulée. Masse pâteuse jaune. Enlève le bain glacé.				
25	0.10	19							
35	20	20							
45	30	20			Fin de réaction. Arrêt de l'agitation. Le mélange est un peu moins jaune.				

Figure 6.2 Feuille de marche rédigée pendant une rectification.

Chargé						Récupéré			
Produits		Tare	Total	Net		Produits	Tare	Total	Net
Alcool benzylique brut		165,2	215,0	49,8 g		F ₁ (têtes)	102,5	126,5	24 g
						F ₂ (aldéhyde + traces d'alcool)	114,1	120,1	6,0 g
						F ₃ (alcool benzylique)	104,2	115,5	11,3 g
						F ₄ (résidu)	165,2	168,4	3,2 g
						Pertes (retenue, piège)			5,3 g
Heure	Durée	T Bouil- leur	T Vapeur	P mm Hg	N° Frac- tion	Observations			
08.20	0.00	21				Vide avec trompe à eau. Pression stabilisée. Chauffage. Vapeur en tête. Reflux total. Léger engorgement. Fin d'engorgement. Tempér. en tête stabilisée. Prélève ~ 1 goutte/s.			
25	05	20		28					
48	28	80	36	28					
55	35	80	35	28					
09.00	40	80	35						
09.05	0.05	82	35	28	F ₁	Contrôle CPV (~ 5 % benzaldéhyde) CPV (~ 10 % benzal.) CPV (~ 15 % benzal.) Change récepteur.			
10	10	85	36	28					
15	15	89	36	28					
20	20	95	37	28					
25	25	103	37	28					
09.32	0.07	104	50	27	F ₂	CPV (~ 5 % alcool). CPV (~ 50 % alcool). Reflux total. Prélève. CPV (~ 90 % alcool). Change récepteur.			
37	12	105	75	27					
43	18	105	75	27					
46	21	106	101	27					
09.52	0.06	107	103	28	F ₃	CPV (~ 99 % alcool). Arrêt chauffage. Refroidit bouilleur.			
10.00	14	108	103	28					
03	17	110	103	28					
10.17	0.14	32		27		Purge la pression.			

6.2 CAHIER DE COMPTES RENDUS

Tous les travaux relatifs à une expérience sont consignés dans un cahier de comptes rendus folioté : préparation de l'expérience, déroulement de l'expérience, documents annexes (graphiques, feuilles de marche, documents analytiques, etc.) et conclusions. Le nom du rédacteur, technicien ou étudiant, et celui de l'entreprise ou de l'administration sont portés sur le cahier. Lorsque ce dernier est terminé, on rédige un répertoire des expériences décrites.

Chaque essai est repéré par un numéro, un titre et la date à laquelle il a commencé². En synthèse organique, le titre est habituellement le nom du composé préparé.

La présentation du texte doit être aérée, avec des paragraphes et des subdivisions dont les titres sont numérotés et en évidence. Laisser une marge suffisante pour que des annotations puissent être inscrites. Adopter un style clair, précis et concis, sans mots ou expressions vagues ou inutiles. Certaines descriptions et certaines séries de mesures peuvent être résumées dans un tableau (tableau de distillation, figure 13.50) ou illustrées par un schéma ou un graphique. Le plan de rédaction suit à peu près le déroulement chronologique des travaux, de la documentation aux conclusions, en passant par la description de la partie expérimentale.

Dans le cas de la synthèse complète d'un composé organique, on doit trouver les renseignements suivants, l'ordre et le choix des titres dépendant des habitudes locales :

- le but ou l'objectif de la synthèse, lorsque ce renseignement n'apparaît pas dans le titre ;
- les références bibliographiques et le mode opératoire que l'on a établi ou emprunté ;
- le principe théorique, avec la réaction chimique et quelques explications complémentaires ;
- la liste des réactifs, leur quantité massique (ou parfois volumique) et molaire, la comparaison de leurs proportions aux proportions stœchiométriques, leur origine, leur qualité et, éventuellement, la description de leur préparation³ ;
- les propriétés physiques et chimiques utiles des produits employés et préparés³ ;
- la sécurité concernant les produits et la réaction³ ;

2. En cours de rédaction, ne pas oublier de noter les changements de date lorsque l'expérience s'étale sur plusieurs jours.

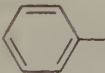
3. Toutes les indications concernant la mise en œuvre des matières premières et les propriétés utiles des produits employés et préparés peuvent être résumées dans des tableaux dont, à titre indicatif, des modèles sont présentés aux figures 6.3 et 6.4.

Figure 6.3 Exemple de tableau de mise en œuvre des matières premières.

Nom du composé	Destination	Origine	Pureté	Masse moléculaire	Quantité utilisée		Proportions	
					Masse ou volume	mol	Utilisées	Stœchio-métriques
Aniline	réaction	(1)	redistillée (incolore, pure en CGL)	93,13	10,24 g	0,110	1	1
Acide acétique	"	(1)	99-100 %	60,05	161 g	2,68	24,4	3
Brome	"	(1)	pur	159,82	60 g	0,375	3,41	
Éthanol	recristallisation	(1)	~95 %		280 cm ³			

(1) Noter le nom du producteur : appellation du fournisseur, références du laboratoire ou nom du préparateur (indications normalement inscrites sur l'étiquette).

Figure 6.4 Exemple de tableau des propriétés utiles des produits employés et préparés.

Nom du composé		Aniline	Acide acétique	Brome	Éthanol
Formule			$\text{CH}_3-\text{C}-\text{OH}$ $\parallel$ O	Br_2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
Masse moléculaire		93,13	60,05	159,82	46,07
Point de fusion		-6,3	16,6	-7,2	-117
Point d'ébullition (T_{eb}°)		184,13 ⁷⁶⁰ 68,3 ¹⁰	117,9 ⁷⁶⁰	58,78 ⁷⁶⁰	78,5 ⁷⁶⁰
Masse volumique (ρ' g·cm ⁻³)		1,0217 ²⁰	1,0492 ²⁰	3,119 ²⁰	0,7893 ²⁰
Ind. réf. (n_D')		1,5863 ²⁰	1,3716 ²⁰		1,3611 ²⁰
Solubilité	eau	soluble	∞	3,58 g·dm ⁻³ à 0°C	∞
	éthanol	∞	∞	très soluble	∞
	éther	∞	∞	très soluble	∞
	acétone	∞	∞		∞
	benzène	∞	∞		soluble
	autres	CCl ₄ (sol.), éther de pétrole (sol.)		Chloroforme (très soluble)	Acide acétique (∞)
Sécurité		Poison quand on le respire, quand on l'absorbe et au contact de la peau. Effet cumulatif dangereux.	Inflammable. Provoque de graves brûlures chimiques.	Poison violent quand on le respire. Provoque de graves brûlures chimiques.	Facilement inflammable

- la description chronologique de la partie expérimentale, avec indication de l'appareillage ou du matériel utilisés ;
- les résultats quantitatifs de la synthèse : masse et nombre de moles de produits brut et purifié, rendement en produits brut et purifié, taux de transformation des réactifs ;
- les résultats qualitatifs obtenus par analyse du produit purifié et, éventuellement, du produit brut, avec, lorsque c'est utile, une description détaillée du procédé analytique ou de l'interprétation d'un spectre ;
- les conclusions.

6.2.1 Description de la partie expérimentale

Le compte rendu de l'expérience consiste en un énoncé des manipulations effectuées⁴, étoffé de nombreux renseignements pratiques :

- mesures et observations, extraites pour la plupart des feuilles de marche ; la figure 13.50 montre comment peut être résumée la feuille de marche d'une rectification ;
- détails d'exécution nécessitant un savoir-faire particulier ;
- remarques utiles : appareillage inadéquat, techniques inefficaces, opérations pouvant être simplifiées, etc.

Il est conseillé de décomposer le texte en plusieurs paragraphes annoncés par un sous-titre, chacun d'eux étant le compte rendu d'une technique expérimentale (extraction, concentration, entraînement à la vapeur, etc.) ou d'une étape classique de l'expérience (réaction, isolement ou purification). Chaque paragraphe doit obligatoirement contenir une description précise de l'appareillage ou du matériel utilisé, éventuellement illustrée par un dessin, avec indication des dimensions, des capacités et de toutes autres caractéristiques utiles.

6.2.2 Calcul du taux de transformation et du rendement

Le taux de transformation et le rendement sont des grandeurs sans unité de mesure, généralement exprimées en pourcentage.

Le taux de transformation d'un réactif est le rapport suivant :

$$\tau = \frac{\text{masse de réactif transformé}}{\text{masse de réactif mis en œuvre}}$$

Il peut être calculé en faisant le rapport molaire ou, plus rarement volumique.

4. Le recopiage d'un mode opératoire n'est pas un compte rendu, ce dernier étant par définition l'exposé du travail *effectué* et non pas à *effectuer*.

Le rendement d'une synthèse est le rapport suivant :

$$R = \frac{\text{masse de produit purifié obtenu}}{\text{masse de produit pur théoriquement prévisible}}$$

Dans la plupart des synthèses organiques, il est utile de connaître les rendements intermédiaires suivants :

- rendement de la préparation du produit brut :

$$R_1 = \frac{\text{masse de produit brut obtenu}}{\text{masse de produit pur théoriquement prévisible}}$$

- rendement de la purification :

$$R_2 = \frac{\text{masse de produit purifié obtenu}}{\text{masse de produit brut mis en œuvre}}$$

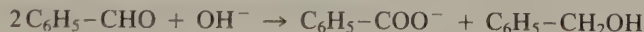
Les différents rendements sont liés par la relation suivante :

$$R = R_1 \times R_2$$

La méthode la plus simple pour calculer le rendement consiste à faire le rapport molaire des produits. La quantité théorique est obtenue en considérant la transformation totale du réactif stœchiométriquement le moins abondant.

Question 6.1

On prépare de l'alcool benzylique ($M=108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) par réaction de 42 g de benzaldéhyde ($M=106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec 35 g d'hydroxyde de potassium ($M=56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), selon le schéma suivant :



On obtient 22 g de produit brut qui, après rectification, donne 12 g de produit purifié.

- Calculer la quantité molaire des réactifs, du produit brut et du produit purifié.
- Quel est le réactif stœchiométriquement le moins abondant ?
- Quelle est la quantité molaire d'alcool benzylique devant être théoriquement obtenue ?
- Calculer le rendement de la synthèse, le rendement de la préparation du produit brut et le rendement de la rectification.
- Que peut-on conclure en ce qui concerne la qualité de l'alcool benzylique brut ?

6.2.3 Conclusions

L'objectif et le contenu des conclusions sont présentés au chapitre 2. Elles doivent être claires, précises et concises. Les réflexions d'ordre général et les formules vagues, telles que « les résultats ne sont pas trop mauvais » ou « le rendement est bon », sont à éviter.

La rédaction de bonnes conclusions est la partie du compte rendu la plus difficile à assimiler par les apprentis chimistes, car elle nécessite une bonne connaissance de la chimie théorique, de la technologie et des techniques de laboratoire. Cependant, un peu de réflexion et de bon sens suffisent souvent pour porter un jugement sur des points particuliers de l'expérience et faire quelques propositions concrètes.

6.2.4 Documents annexes

Les différents documents utilisés ou rédigés pendant la synthèse sont joints au compte rendu. Ils sont généralement collés dans le cahier ou, s'ils sont trop nombreux, conservés dans un classeur associé au cahier. Pour plus de clarté, il est conseillé de les repérer par un numéro et d'en rédiger un répertoire en fin de compte rendu.

Les documents annexes usuels sont les suivants : la photocopie de textes bibliographiques, le mode opératoire, les feuilles de marche, les courbes de tension de vapeur, les documents analytiques, etc.

6.3 RAPPORTS DE SYNTHÈSE

La rédaction d'un rapport de synthèse concernant les travaux et les résultats d'une série d'expériences dépasse quelque peu le cadre de cet ouvrage. Leur existence doit cependant être connue, car tout chimiste peut être amené à utiliser ces documents. Il existe deux types de rapports de synthèse :

- les rapports périodiques (généralement hebdomadaires, bimensuels ou mensuels), qui résument l'évolution des travaux pendant la période concernée avec, en conclusion, un projet pour la prochaine période ;
- les rapports rédigés après une série de travaux dont les conclusions correspondent à la fin ou à une étape marquante de l'étude.

Ce dernier type de rapport est effectué exclusivement dans les laboratoires de recherche. Ce peut être, par exemple, un document rédigé après l'étude de la mise au point d'un procédé, un mémoire ou une thèse concernant l'étude théorique d'une réaction ou d'un groupe de réactions, une publication dans un journal scientifique, etc.

Quelle qu'en soit la nature, le rapport est composé à partir des comptes rendus consignés dans les cahiers. Il peut aussi bien correspondre au travail d'un chimiste isolé qu'à celui d'une équipe professionnelle.

Dans le cas particulier de l'étude de la mise au point d'un procédé en vue d'une application industrielle, entre autres matières, le rapport contient :

- une bibliographie complète du sujet ;
- l'évolution des résultats en fonction de celle du mode opératoire ;

- le compte rendu d'au moins une expérience pouvant servir de référence pour des synthèses ultérieures ;
- des conclusions concernant l'examen des questions suivantes :
 - orientation éventuelle de l'étude ;
 - possibilités d'extrapolation en atelier de demi-grand⁵ ou de petite fabrication ;
 - si le procédé est extrapolable, réserves éventuelles et propositions d'amélioration du procédé.

5. Les ateliers de demi-grand sont équipés avec des appareils métalliques ou en verre de dimensions très supérieures à celles des appareils de laboratoire. Au cours de la mise au point d'un procédé industriel, l'étude en atelier de demi-grand, tout en assurant une petite production, est l'étape qui suit l'étude au laboratoire.

MATÉRIEL DE SYNTHÈSE

Il est important pour des chimistes de bien connaître le matériel dont ils disposent ainsi que les caractéristiques des matériaux utilisés à son élaboration. Matériel et matériaux sont en constante évolution ; l'époque n'est pas si lointaine, où les appareils devaient être montés à l'aide de tubes de verre, qu'il fallait travailler au chalumeau, et de bouchons de liège, qu'il fallait ajuster au diamètre des cols des réacteurs et percer pour le passage des tubulures. Sans prétendre à l'exhaustivité¹, ce chapitre a pour but d'indiquer aux futurs chimistes l'essentiel de ce qui constitue actuellement ses moyens de travail en synthèse organique.

7.1 MATÉRIAUX

Les **verres** sont sans conteste, les matériaux les plus utilisés au laboratoire. Il en existe de nombreuses variétés qui diffèrent par leur composition et leurs propriétés. Ils sont constitués de sables siliceux fondus vers 1300-1400°C avec différents composants, dont la soude, la potasse, la chaux et des oxydes métalliques. Ce sont des matériaux amorphes, durs, fragiles et peu conducteurs de la chaleur. En raison de ces deux dernières caractéristiques, les appareillages en verre doivent être refroidis d'autant plus lentement que leur épaisseur est plus importante. On peut les employer à des températures allant, selon les variétés, jusqu'à 400 ou 500°C.

Les verres sont habituellement transparents à la lumière, mais absorbent dans l'infrarouge. Ils sont généralement d'une grande inertie aux réactifs chimiques, sauf vis-à-vis de l'acide fluorhydrique et des produits alcalins dont le pH est supérieur à 10.

Les deux variétés les plus courantes sont les suivantes :

- la *verre sodo-calcique* dit « verre de chimie » : composé d'environ 74 % de silice, 16 % de soude, et 9 % de chaux et de magnésie. C'est un verre qui fond à température suffisamment basse pour que son travail soit possible au chalumeau à air comprimé ; on ne peut l'utiliser au-dessus de 350°C. Il est très sensible aux chocs thermiques car son coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 300°C est élevé : $9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, ce qui en fait le plus dilatable des verres à usage scientifique.

Il est attaqué par les agents alcalins et présente une faible résistance à l'eau.

1. Certains matériels se rapportant à des techniques particulières sont traités dans les chapitres correspondants. Exemple : les appareils de chauffage sont décrits au chapitre 8.

Ses défauts ont entraîné peu à peu son abandon pour la réalisation des appareillages de synthèse. Par contre, comme il est bien mouillé par les liquides, ce qui permet la formation de ménisques très nets, on le préfère souvent à d'autres qualités de verres pour la fabrication des instruments de volumétrie de précision.

- le *verre borosilicaté* : ses propriétés et sa composition varient peu d'une marque à l'autre. Il est constitué d'environ 80 % de silice, 13 % d'oxyde de bore et 4 % de soude.

Il présente une résistance très élevée à l'eau, aux solutions neutres et acides, aux acides forts et à leurs mélanges ainsi qu'aux halogènes et aux substances organiques, même si l'exposition est prolongée et a lieu à des températures supérieures à 100°C. Par contre, l'acide fluorhydrique, l'acide phosphorique et les solutions alcalines l'attaquent d'autant mieux que leur concentration est grande et la température élevée.

Sa limite normale de température d'utilisation est 400°C, mais il peut supporter sans dommage une température de 500°C pendant un court laps de temps. Il se travaille au chalumeau à oxygène. C'est la variété de verre dont le coefficient de dilatation linéaire est le plus faible : $3,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 20 et 300°C ; pour cette raison, on peut le chauffer et le refroidir sans précaution particulière entre la température ambiante et 500°C. Cette grande résistance thermique en fait le verre de choix pour la construction des appareillages devant être chauffés ; il est devenu le matériau le plus couramment utilisé pour la verrerie de laboratoire.

La *silice* se présente sous deux aspects possédant sensiblement les mêmes propriétés : opaque, lorsqu'elle contient de minuscules bulles d'air, ou transparente. Elle est obtenue par fusion de sable de quartz pur dans un four électrique vers 1800°C. Son inertie chimique est grande : elle n'est attaquée que par l'acide fluorhydrique, l'acide phosphorique chaud, certains oxydes métalliques et les carbonates et chlorures alcalins. Elle est transparente aux UV, d'où son emploi pour la fabrication de cuves pour la spectrophotométrie. Elle peut être employée jusqu'à environ 1300°C et résiste bien aux chocs thermiques. On l'utilise pour la fabrication d'appareillages devant résister aux hautes températures : creusets, nacelles, épiradiateurs, réacteurs spéciaux, etc.

La *porcelaine* de laboratoire est obtenue à partir d'argile pure (silicate d'aluminium hydraté), de sable (silice) et de feldspath (silicate double d'aluminium et d'un métal alcalin). Avant la cuisson, elle est habituellement recouverte d'un émail, à base de quartz et de feldspath, qui lui confère une surface dure, lisse et imperméable aux liquides. Elle est utilisable jusqu'à 1100 ou 1200°C et résiste bien aux chocs thermiques. Son inertie chimique vis-à-vis les solutions alcalines est plus grande que celle des verres et elle résiste bien aux acides, à

l'exception de l'acide fluorhydrique. Elle est attaquée par les oxydes et carbonates alcalins à haute température. On l'utilise à la fabrication de creusets, capsules, mortiers et pilons, ainsi que d'entonnoirs à filtration (büchners).

Les *métaux* sont assez peu employés pour la construction d'appareillages de laboratoire de synthèse. On utilise des *aciers inoxydables* pour la fabrication d'autoclaves, de vannes et de raccords pour les opérations avec les gaz sous pression. Le plus usuel est l'acier à 18 % de chrome, 8 % de nickel et 2 % de molybdène qui résiste bien à la corrosion par les acides, à l'exception des solutions chlorhydriques. D'autres métaux sont utilisés, essentiellement à la fabrication de creusets et de capsules :

- le *platine* pur ou à 10 % d'iridium, résiste bien aux acides purs mais est attaqué par l'eau régale, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et la silice en milieu réducteur. Il peut former des alliages avec le cuivre, le plomb et le zinc ;
- le *nickel* est attaqué par les acides dilués. Par contre il résiste bien au chlore même humide et au chlorure d'hydrogène gazeux jusqu'à 500°C. Sa grande inertie vis-à-vis des bases, même fondues, le fait utiliser pour les creusets à fusions alcalines ;
- le *zirconium* résiste bien aux acides, sauf à l'acide fluorhydrique. Sa grande résistance aux agents chimiques le fait souvent préférer au platine. On peut l'utiliser pour les fusions alcalines jusqu'à 900°C.

Les *matières plastiques* ont des usages variés. Leurs propriétés peuvent être largement modifiées par des adjuvants comme le graphite, la craie, et par l'emploi de plastifiants. On ne peut donc décrire que des comportements approximatifs pour les principales matières plastiques utilisées en laboratoire.

Les *polyéthylènes* et le *polypropylène* sont utilisables de -40 à +100°C environ. Ils résistent bien aux bases et aux acides minéraux, sauf aux acides oxydants. Ils ne sont pas attaqués par les huiles, les alcools et la propanone, mais ils ne résistent pas aux composés aromatiques, aux solvant chlorés et au phénol. On les utilise surtout sous forme d'emballage : flacons, pissettes, etc.

Le *polytétrafluoroéthylène* : P.T.F.E. (Téflon de du Pont de Nemours, Fluon de I.C.I.) est utilisable de -100 à +260°C. C'est un matériau de prix de revient élevé car il n'est pas moulable et se travaille par frittage, comme les matériaux réfractaires. Insoluble dans les solvants, il résiste à tous les acides, même concentrés, ainsi qu'à la totalité des réactifs chimiques courants. Seuls les métaux alcalins fondus et le fluor gazeux peuvent l'attaquer. Auto-lubrifiant, il ne nécessite dans les assemblages l'emploi d'aucune graisse ou huile. Il est utilisé sous forme de joints, de flacons et de récipients pour la manipulation de l'acide fluorhydrique par exemple, de guides d'agitation et d'agitateurs, de robinets à clés, etc.

Les propriétés et les usages des *polytrifluorochloroéthylènes* sont voisins² mais leur résistance à la chaleur est légèrement moins bonne. Les *élastomères fluorés* sont des copolymères de trifluorochloroéthylène ou d'hexafluoropropène avec le difluoro-1,1 éthylène (Viton, Voltalef). Ininflammables, ils gardent leurs propriétés mécaniques jusqu'à 200°C en service continu. Ils résistent bien aux acides, bases, alcools, polyols, hydrocarbures aliphatiques et aux oxydants. Leur résistance est moins bonne en présence de toluène, d'hydrocarbures chlorés et de chlore gazeux. Ils présentent un phénomène de gonflement en présence des esters et des cétones. Ils sont surtout utilisés comme matières premières pour la fabrication de joints d'étanchéité ne demandant pas de lubrification.

Les *caoutchoucs naturels* sont de moins en moins utilisés purs, mais plutôt mélangés à du polybutadiène. Les *caoutchoucs synthétiques*, surtout les polychlorobutadiènes et les copolymères du propènenitrile (acrylonitrile) et du butadiène, présentent une bonne inertie chimique. On les emploie sous forme de raccords, bouchons, tuyaux souples, gants de protection.

Le *polychlorure de vinyle* se ramollit dès 85-90°C ; il est facile de le former à chaud par pliage et de le souder au chalumeau à air chaud. Alors qu'il est dur et cassant sans plastifiant, on peut grâce à ceux-ci l'obtenir souple, caoutchouteux et transparent. Il résiste bien aux acides en solutions de concentrations moyennes, aux bases, à l'éther diéthylique et au tétrachlorométhane. Il est sensible aux cétones et à certains hydrocarbures, notamment au cyclohexane. Ses utilisations principales sont la confection de tuyaux, cuvettes, gants de protection.

Les *silicones* englobent une grande variété de produits de viscosités différentes, allant des huiles aux élastomères. Ils sont utilisés pour leur excellente tenue à la chaleur, jusqu'à des températures de l'ordre de 300°C pendant un court laps de temps pour certains. Les élastomères supportent la stérilisation, d'où leur intérêt dans les laboratoires de biologie. Ils sont inflammables et résistent bien aux oxydants. Leur résistance est bonne aux solutions acides et basiques de faibles concentrations. Les huiles sont utilisées comme fluides caloporteurs, les élastomères sous forme de bouchons, joints et tuyaux au contact de fluides thermiques (de -55 à +180°C en service continu).

Le *polyamide 6-6* (Nylon 6-6) est utilisable jusqu'à 160°C. Il résiste mal aux acides forts, mais présente une bonne tenue en milieu alcalin. Il est inerte vis-à-vis des hydrocarbures, alcools, éthers, cétones et esters. On l'emploie surtout comme tissu filtrant.

Le *liège* a été longtemps un matériau important au laboratoire. L'apprentissage du chimiste comportait une part notable de travail du liège : perçage de bouchons, ajustage aux tubulures et aux cols des réacteurs, tous travaux qui

2. L'utilisation de certaines matières plastiques, dont le polytrifluorochloroéthylène, comme lubrifiants dans les montages sera abordée dans un paragraphe spécial.

conditionnaient le bon fonctionnement des appareillages. Sa mauvaise tenue mécanique et sa faible résistance aux agents chimiques, jointes aux difficultés de sa mise en œuvre, l'on fait complètement abandonner depuis l'apparition des raccords rodés.

7.2 CONNEXIONS

Les raccords entre les différentes parties d'un appareillage doivent répondre à un certain nombre d'exigences, dont en particulier :

- la facilité de mise en place ;
- l'insensibilité aux réactifs chimiques utilisés ;
- l'étanchéité, particulièrement lorsque l'appareil fonctionne sous pression réduite³.

7.2.1 Joints rodés

Ce sont des assemblages verre sur verre, interchangeables grâce à une normalisation rigoureuse, qui présentent une grande facilité d'emploi. Leur étanchéité est bonne, à condition que soient respectées certaines précautions concernant leur propreté et leur graissage.⁴ Les plus courants sont de forme *conique* :

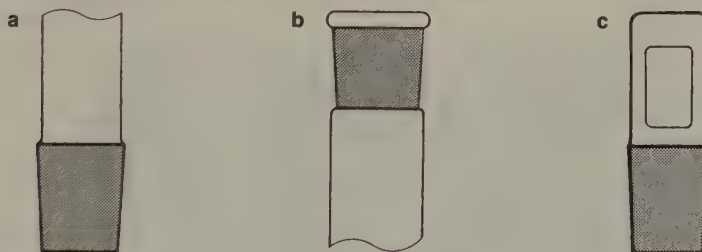


Figure 7.1 Rodages coniques a) raccord mâle b) raccord femelle c) bouchon rodé

Leur conicité est de 1 mm pour 10 mm de longueur, ce qui correspond à un angle de $2^{\circ}52'$. On les désigne par leur diamètre supérieur (d) approximatif suivi de la longueur (l) de la partie rodée, exprimés en millimètres (tableau 7.1).

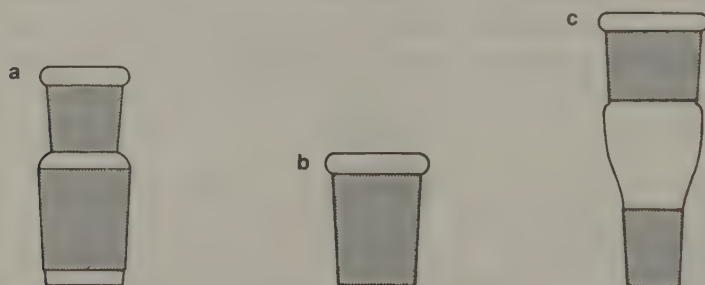
Les plus utilisés sont les rodages de taille moyenne : 19/26, 24/29 et 29/32. La réduction, ou l'élargissement d'une taille à une autre sont possibles grâce à des raccords de formes diverses (figure 7.2).

3. Les opérations sous pression supérieure à la pression atmosphérique relèvent de techniques et d'appareillages spéciaux n'entrant pas dans le cadre de cet ouvrage.

4. Ces précautions feront l'objet d'un paragraphe concernant le nettoyage et l'entretien de la verrerie.

Tableau 7.1 Dimensions normalisées des rodages coniques

Désignation	Zone rodée	
	d mm	l mm
5/13	5	13
7/16	7,5	16
10/19	10,0	19
12/21	12,5	21
14/23	14,5	23
19/26	18,8	26
24/29	24,0	29
29/32	29,2	32
34/35	34,5	35
40/38	40,0	38
45/40	45,0	40
50/42	50,0	42
55/44	55,0	44
60/46	60,0	46

**Figure 7.2** a) réduction longue b) réduction courte : la face interne rodée correspond à la taille immédiatement inférieure c) élargissement

La solidité de l'emboîtement des rodages coniques peut être assurée par l'utilisation de l'un des systèmes suivants :

- pince-ressort : ressort s'emboîtant sur l'assemblage et plaquant les deux raccords l'un contre l'autre ;
- colliers de fixation : deux petits colliers se fixant respectivement sur les raccords mâle et femelle. Deux petits ressorts à crochets relient les deux colliers et assurent une traction qui maintient les deux raccords plaqués l'un contre l'autre.

Les *joints rodés sphériques* présentent, comme les joints coniques, une partie mâle et une partie femelle. Leur assemblage doit être assuré, selon leur taille, par un dispositif à brides ou par une pince.

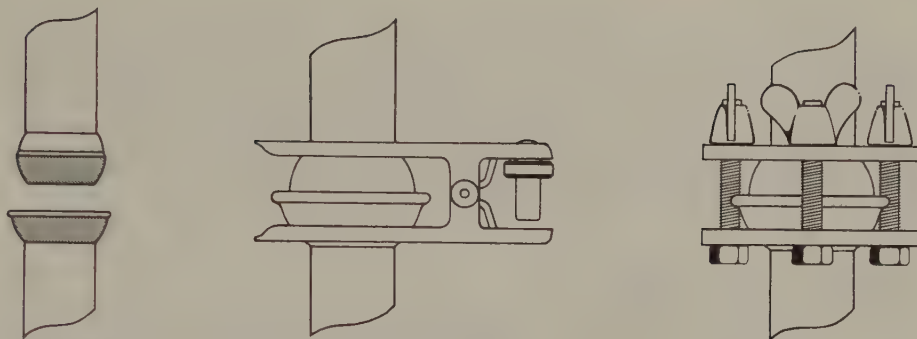
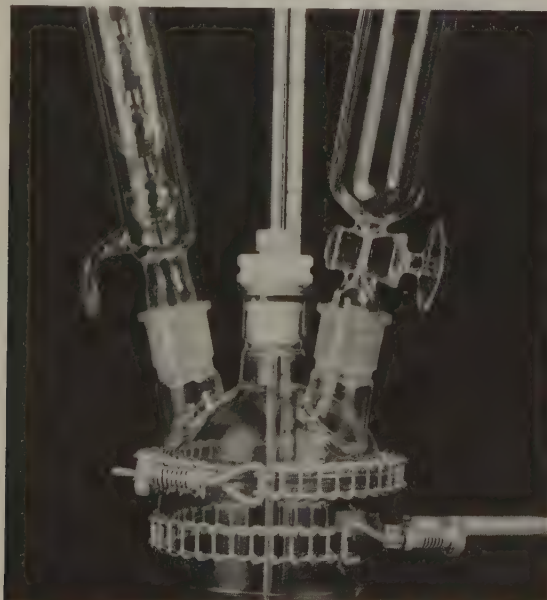


Figure 7.3 Rodages sphériques et leur assemblage par pince ou par brides de serrage

On les distingue par le diamètre de la sphère rodée, suivi du diamètre intérieur du tube, exprimés en millimètres. Les dimensions courantes sont les suivantes : 13/2, 13/5, 19/9, 29/15, 35/20, 35/25, 41/25, 51/30, 64/40. Ils sont d'un emploi moins général que les rodages coniques, mais présentent sur eux l'avantage de conférer une certaine souplesse à l'assemblage, ce qui diminue le risque de bris de l'appareillage.

Les *joints plats* sont constitués par deux surfaces planes rodées que l'on maintient plaquées l'une contre l'autre par un dispositif de serrage. Le moyen le plus simple et le plus efficace consiste en une chaîne, dont la tension est réglable par une vis, qui enserre le collet de chaque rodage.



Source : PROLABO

Figure 7.4 Rodages plats et leur chaîne de serrage

Les plus usuels correspondent à des diamètres intérieurs de 50, 75, ou plus fréquemment, 100 millimètres. Ils sont pratiques pour une utilisation à température élevée et lorsqu'on désire un diamètre de passage intérieur important. Ils sont utilisés pour le montage de disques et de membranes filtrants et, surtout, pour les couvercles de réacteurs ; dans ce dernier cas, ils permettent l'introduction d'agitateurs de grande dimension.

7.2.2 Raccords non rodés

Dans ces raccords, l'étanchéité est obtenue par l'utilisation de joints d'élastomère, le plus souvent revêtu de polytétrafluoroéthylène (Téflon, Soréflon) qui assure un bon glissement et l'inertie chimique. Leur avantage réside dans leur bonne étanchéité sans qu'ils nécessitent l'usage de lubrifiants.

Les raccords *coniques* et à *rotule* en verre sont de formes proches des rodages coniques et sphériques. Ils existent dans les mêmes dimensions.

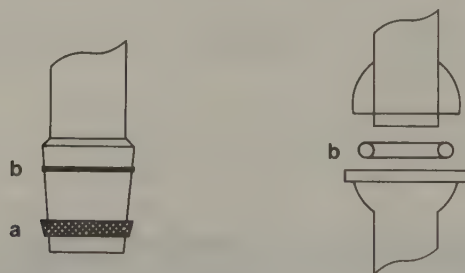


Figure 7.5 Raccords conique et à rotule a) anneau P.T.F.E. (inertie chimique) b) joint torique souple en copolymère d'hexafluoropropène et de difluoro-1,1 éthylène (Viton) qui assure l'étanchéité

Les raccords coniques permettent le travail sous un vide poussé, sans utilisation de graisse. Les raccords à rotule se montent comme les rodages sphériques, avec une pince ou un système à brides. L'étanchéité est assurée par un joint torique en élastomère, le plus souvent de silicone recouvert de P.T.F.E. (polytétrafluoroéthylène).

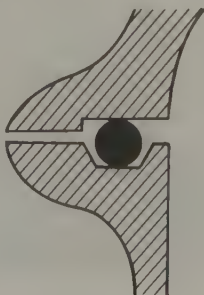


Figure 7.6 Schéma de principe d'un raccord plan

Les raccords plans, comme les rodages correspondants, sont utilisés pour les couvercles de réacteurs. L'étanchéité est assurée par un joint torique en P.T.F.E. à âme souple, logé dans une gorge.

Ils nécessitent l'usage de colliers de fermeture maintenant les deux parties plaquées l'une contre l'autre. Ils permettent le travail sous vide ou sous une légère surpression intérieure.

Les raccords filetés (SCHOTT, SVL, QUICKFIT, etc.) sont formés d'un tube en verre portant un filetage externe (figure 7.7a) sur lequel se visse un capuchon (figure 7.7d) en résine phénoplaste, en mélamine ou encore en polypropylène. Entre le capuchon et le tube, s'intercale un anneau d'étanchéité (figure 7.7c), le plus souvent en élastomère de silicone. Celui-ci peut être éventuellement revêtu de P.T.F.E. ou protégé par une fine rondelle de cette matière (figure 7.7b).

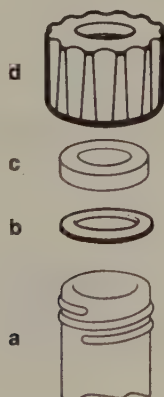


Figure 7.7 Raccord fileté

Les diamètres de passage intérieur varient avec les modèles, mais offrent approximativement la même gamme que les rodages coniques. Le remplacement des parties (c) et (d) par des éléments non percés permet le bouchage. Les divers types d'assemblages possibles sont schématisés à la figure 7.8.

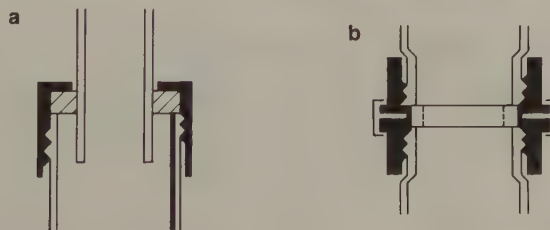


Figure 7.8 Modes d'assemblages possibles avec les raccords filetés : a) assemblage coulissant
b) assemblage rigide

L'assemblage rigide est obtenu en joignant deux tubes filetés de même diamètre, séparés par un anneau d'étanchéité. Ils sont maintenus par deux semi-brides à vissage indépendant, mais rendues solidaires par une bague.

Enfin, il existe pour le passage de tubes de faibles diamètres (thermomètres par exemple), des raccords à vis, dont le filetage est à l'intérieur du tube de verre (figure 7.9). La vis de serrage écrase l'anneau d'étanchéité contre le palier en verre. Cet anneau est de structure souvent composite : une âme d'élastomère de silicone entre deux pellicules de P.T.F.E. Les diamètres de passage varient d'environ 4 à 14 millimètres.

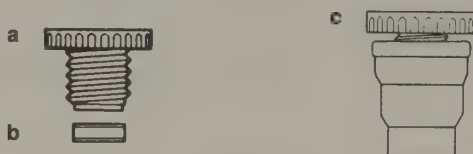


Figure 7.9 Raccord à vis à filetage intérieur a) vis de serrage b) anneau d'étanchéité c) ensemble monté

On trouve dans le commerce des raccords mixtes qui permettent le passage d'un type de jonction à un autre. Quelques exemples sont donnés à la figure 7.10.

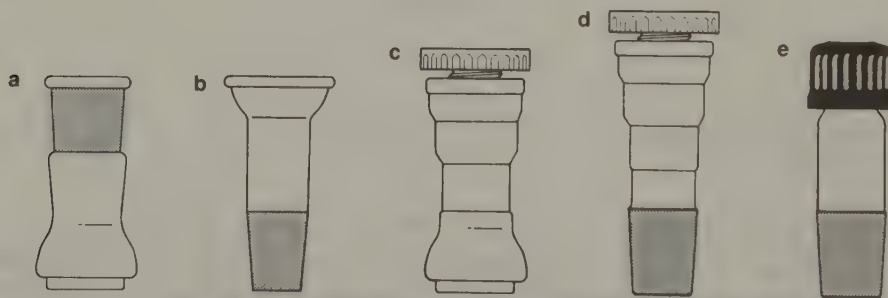


Figure 7.10 Raccords mixtes a) rodage conique femelle / rotule mâle b) rodage conique mâle / rotule femelle c) à vis (filetage interne) / rotule mâle d) à vis (filetage interne) / rodage conique mâle e) à vis (filetage externe) / rodage conique mâle

7.3 MATÉRIEL USUEL DE SYNTHÈSE⁵

Ce matériel comprend :

- les récipients dans lesquels sont effectuées les réactions ;
- les accessoires qui peuvent leur être connectés par l'un des dispositifs décrits précédemment ;

5. Nous ne décrivons pas le matériel commun à tous les laboratoires (béchers, erlenmeyers, etc.), que l'on suppose connu de l'étudiant.

- des matériels divers⁶ : pinces, flacons laveurs à gaz, décanteurs, etc.

Les *réceptifs réactionnels*, de capacités très diverses, sont de deux types principaux.

- Les *ballons à tubulures multiples*, dont le col central est en général plus large que les tubulures latérales, verticales ou légèrement inclinées, en nombre variable (figure 7.11).

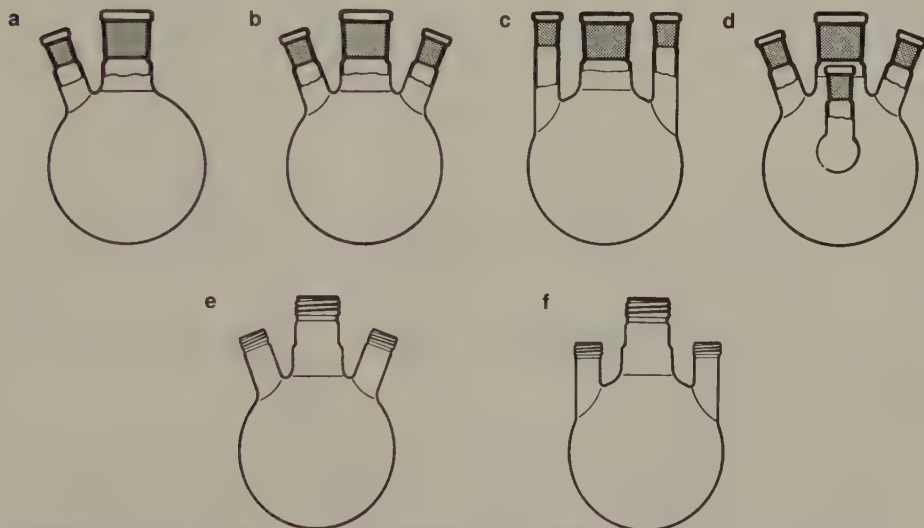


Figure 7.11 Ballons à tubulures multiples à rodages coniques (a, b, c, d) ou à raccords à vis (e, f)

- Les *réacteurs en deux parties*⁷ sont constitués d'un corps de réacteur de forme cylindrique ou sphérique sur lequel s'adapte, par un rodage plat ou un raccord plan à joint torique, un couvercle porteur des tubulures destinées à recevoir les accessoires (figure 7.12).

Les corps de réacteurs sont construits en verre plus épais que les ballons et permettent le travail sous vide ou sous une légère surpression intérieure (0,25 bar environ). Les couvercles de même type de jonction sont interchangeables pour une large gamme de capacités de corps de réacteurs. La grande ouverture du col permet le passage d'agitateurs à pales de grandes dimensions et facilite le nettoyage. Ils présentent de beaucoup plus grandes facilités de manipulations que les ballons, surtout dans les cas où l'on opère avec des produits visqueux

6. Rappelons que les matériels spécifiques d'une technique particulière : chauffage, distillation, etc. sont traités aux chapitres correspondants.

7. Le terme réacteur est souvent réservé, en particulier dans les catalogues d'appareillage, à ce type de vases réactionnels.

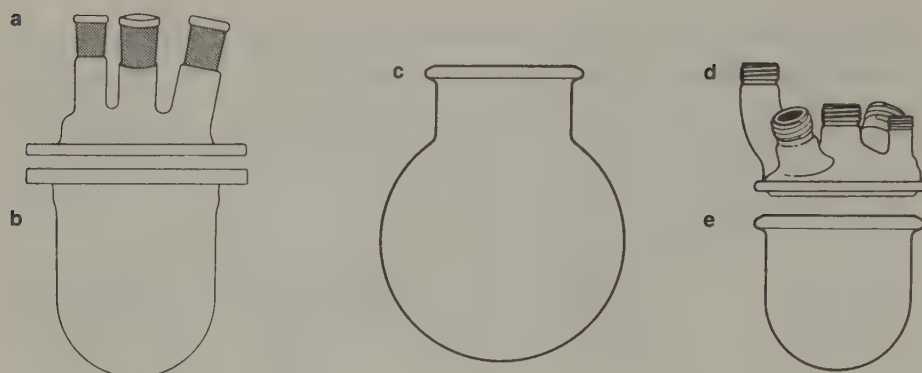
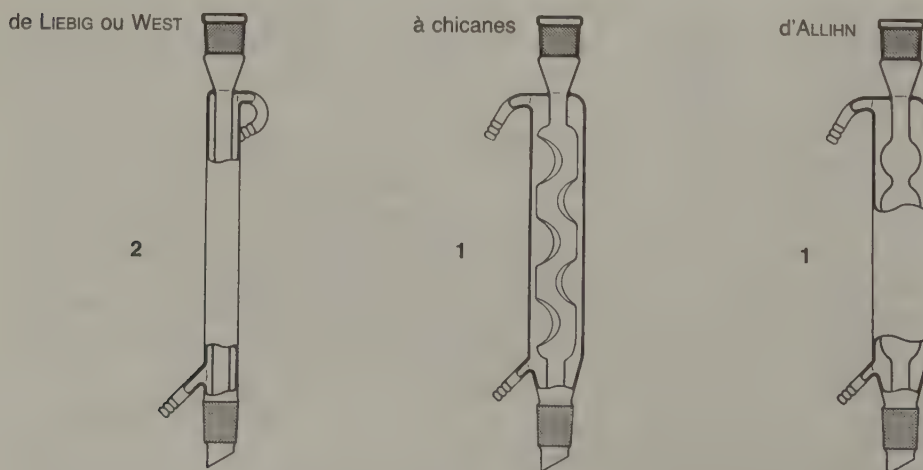


Figure 7.12 Corps et couvercles de réacteurs a) couvercle à rodages coniques et plat b) corps de réacteur cylindrique à rodage plat c) corps de réacteur sphérique à rodage plat d) couvercle à raccords à vis et joint plan e) corps de réacteur cylindrique à joint plan

ou lorsque l'on a des composés solides à récupérer. Par contre, leur étanchéité est moins bonne, en particulier si on opère au reflux avec des produits qui dissolvent les graisses.

Les *réfrigérants* (figure 7.13) sont de formes diverses, répondant à différents usages. Les uns ne peuvent être utilisés que verticalement pour ramener le condensat dans l'appareil à réaction, les autres peuvent aussi être utilisés en pente faible pour soutirer le liquide. On les équipe alors d'une allonge à distiller (figure 7.14), avec ou sans prise de vide, ou d'un séparateur de fractions (chapitre 13).



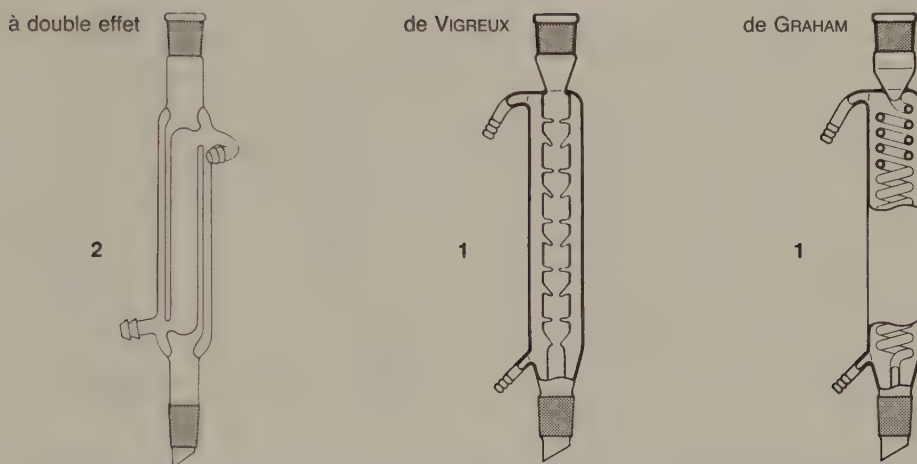


Figure 7.13 Différents modèles de réfrigérants et leur dénomination habituelle. 1. ne peut être utilisé que verticalement 2. tous usages

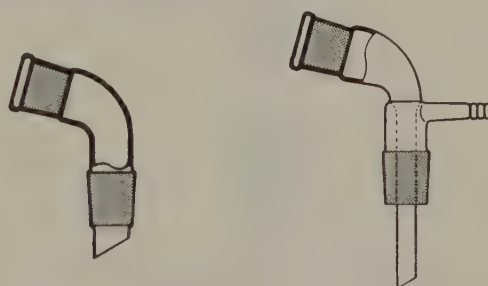


Figure 7.14 Allonges pour la distillation

L'admission de liquides dans l'appareil peut avoir lieu par l'intermédiaire :

- d'une *ampoule à brome*, dont le robinet est équipé d'une clef en verre ou en P.T.F.E. (figure 7.15a). Elle peut être montée par exemple à l'aide d'un joint à vis à filetage interne ;
- d'une *ampoule de coulée*, graduée ou non (figure 7.15b). Elle est éventuellement équipée d'une tubulure d'équilibrage de la pression (figure 7.15c), ce qui est pratique pour le travail sous pression réduite ou pour l'introduction de liquides émettant des vapeurs dangereuses. Le robinet peut être à clef, en verre ou en P.T.F.E., ou à pointeau en P.T.F.E. (figure 7.15d).

Le moyen d'introduction d'un gaz diffère selon le but désiré :

- maintenir une atmosphère particulière au-dessus de la masse réactionnelle, sans qu'il soit nécessaire que le gaz barbote en son sein. On utilise alors un raccord à tubulure latérale que l'on peut intercaler, par exemple, entre l'ampoule de coulée et la tubulure du réacteur ou du ballon (figure 7.16).

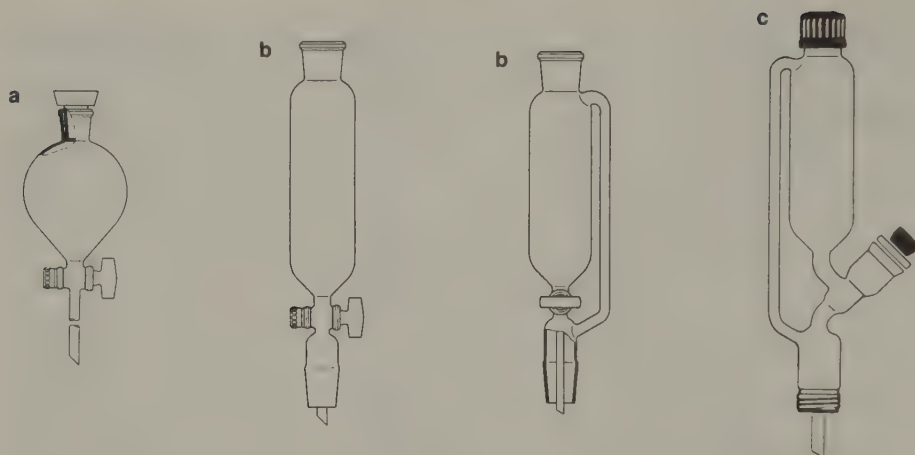


Figure 7.15 Ampoules pour l'admission d'un liquide dans un appareil à réactions

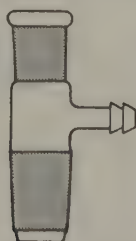


Figure 7.16 Raccord à tubulure latérale, à rodages coniques, pour arrivée de gaz

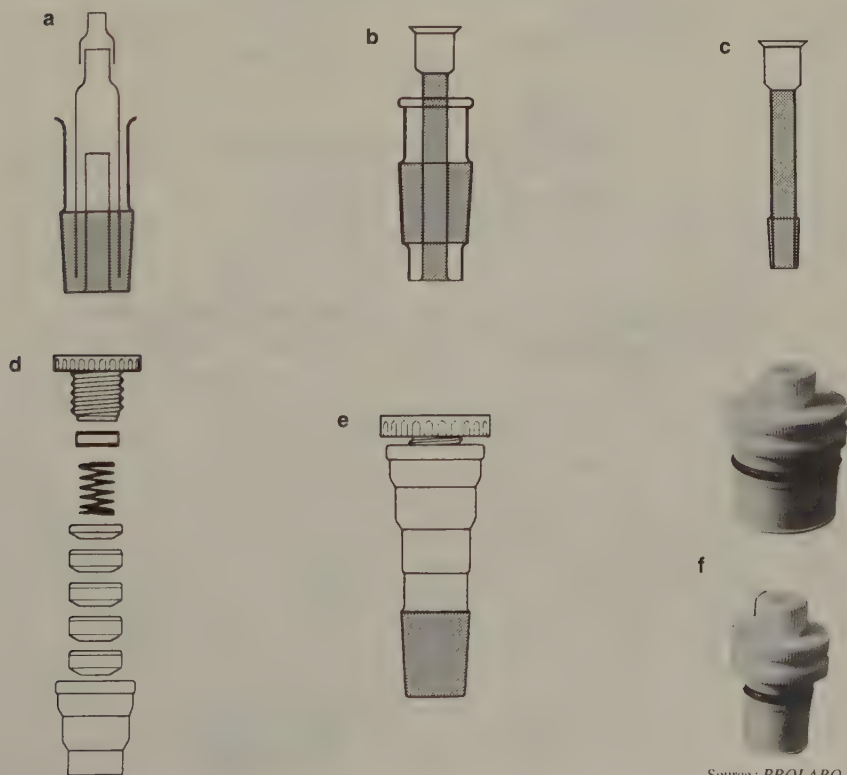
- amener un gaz réactif qui doit être en contact intime avec le mélange réactionnel. On utilise pour cela un tube plongeant. Celui-ci est terminé éventuellement par une bougie filtrante ou un verre fritté pour disperser le gaz en fines bulles. Il faut, dans ce cas, prendre garde aux bouchages qui peuvent être dangereux.

Les *joints d'agitation* permettent le passage d'agitateurs à arbre. Ils se montent sur le col central du ballon ou du couvercle de réacteur. Les modèles les plus courants sont les suivants :

- *joints hydrauliques* (figure 7.17a) : une cuvette annulaire garnie d'un fluide (eau, huile, mercure, etc.) est montée sur le col du réacteur. Une clochette solidaire de l'arbre d'agitation par un raccord en caoutchouc tourne dans le liquide. Ce modèle est étanche à la pression normale. Le liquide, qui joue aussi le rôle de soupape de sûreté, ne doit pas être attaqué par les vapeurs des produits utilisés ;
- *joints à paliers rectifiés et rodés en verre* (figure 7.17b et c) : un arbre rectifié et rodé peut coulisser à l'intérieur de la tubulure qui est elle-même rectifiée

et rodée. Ce type de joint nécessite l'utilisation d'un excellent lubrifiant et un montage particulièrement soigné ;

- *les paliers à garnitures* (figures 7.17d et e) reçoivent, comme les précédents, des arbres rectifiés. Ils sont constitués d'un corps en verre, contre lequel prend appui une garniture formée d'anneaux d'étanchéité en P.T.F.E., comprimés par un ressort et une vis de serrage. Ces joints permettent le travail sous vide ou sous une légère pression. Ils ne nécessitent aucun lubrifiant et peuvent être employés jusqu'à une température de l'ordre de 250°C ;
- *les joints en P.T.F.E. à presse-étoupe* s'emboîtent dans les rodages coniques (figure 7.17f). L'étanchéité avec le rodage est réalisée à l'aide d'un joint en élastomère fluoré (Viton) placé dans une gorge, à la partie supérieure du cône. Sur l'arbre, elle est obtenue par un presse étoupe à vissage manuel, contenant un joint torique en élastomère fluoré. Ils peuvent être utilisés jusqu'à 200°C et permettent le travail sous pression réduite, à condition que le joint torique soit remplacé fréquemment.



Source : PROLABO

Figure 7.17 Joints d'agitation

L'introduction d'un thermomètre, presque toujours nécessaire pour la surveillance d'une réaction, est effectuée :

- par l'intermédiaire d'une gaine de protection en verre, équipée d'un système de connexion ;
- par un joint à vis à filetage interne ou par un système à presse-étoupe en P.T.F.E. analogue aux joints d'agitation. Le thermomètre est alors au contact direct du milieu réactionnel.

Dans les laboratoires de synthèse, les tables de travail sont généralement équipées d'un treillage métallique disposé verticalement à l'arrière du plan de travail. Ce dispositif, qui remplace avantageusement les supports amovibles dont la stabilité est médiocre, permet, en utilisant des pinces et des noix de formes variées (figure 7.18), de maintenir les appareils.

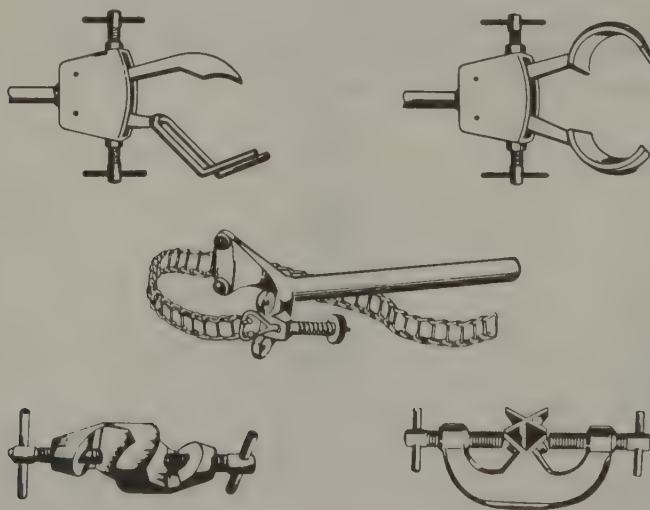


Figure 7.18 Pinces et noix de fixation

Les mâchoires ou les doigts des pinces sont souvent garnis de caoutchouc ou plastifiés, pour éviter le contact direct entre le métal et le verre. Les pinces à chaîne sont surtout utiles pour la fixation des corps de réacteurs. Les ballons et ampoules à décanter peuvent être supportés par un anneau métallique (figure 7.19a). Les valets en liège ou en matière plastique sont indispensables pour poser les ballons à fond rond sur une surface plane (figure 7.19b).



Figure 7.19 Anneau support et valet de liège

Le support-élévateur (figure 7.20) est un accessoire très utile, qui permet de supporter les montages réactionnels.



Source : PROLABO

Figure 7.20 Support-élévateur

Il en existe à moteur électrique pour la manipulation à distance dans le cas de réactions ou de produits particulièrement dangereux.

7.4 NETTOYAGE ET ENTRETIEN COURANT DU MATÉRIEL

De façon générale, on doit veiller à ce que le matériel de laboratoire soit toujours en bon état, ne serait-ce que pour éviter qu'un matériel défectueux ne soit la cause d'un accident. Les tuyaux de caoutchouc, pour l'eau, le gaz où le vide, sont vérifiés périodiquement et remplacés dès qu'ils présentent des signes d'usure, ou lorsque leur date limite d'utilisation est atteinte. L'état des joints en élastomères des différents raccords doit faire l'objet de beaucoup d'attention. Les ensembles auxquels ils appartiennent doivent être démontés après chaque opération et lavés à l'aide de solvants et de produits de nettoyage, compatibles avec la nature chimique des matériaux qui les constituent.

Le nettoyage et le séchage de la verrerie sont des opérations dont l'importance ne saurait être négligée. Dès que cela est possible, les appareillages sont démontés et leurs éléments immédiatement lavés et séchés. Le lavage à l'eau, à l'aide d'instruments et de produits ménagers d'usage courant, peut être précédé d'un rinçage à l'aide d'un solvant, si possible soluble dans l'eau, qui permet d'éliminer la plus grande partie des produits organiques. Si la verrerie est très souillée, ce rinçage peut être remplacé par un trempage plus ou moins long dans un solvant adéquat. La nature de celui-ci est à déterminer en fonction de celle des produits à éliminer.

Les dépôts organiques persistants, les graisses et les résidus, peuvent être détruits par l'action d'agents oxydants. Ceux-ci sont à mettre en œuvre avec beaucoup de précautions. On doit absolument s'assurer auparavant qu'il n'y a pas dans la verrerie de quantité notable d'alcool ou d'aldéhyde, de cétone ou de tout autre produit dont la réaction d'oxydation pourrait être violente. Les oxydants les plus utilisés sont : l'acide nitrique concentré, le mélange d'acides nitrique et sulfurique, le mélange sulfo-chromique. Ce dernier est d'usage très courant et se prépare en dissolvant 3 à 5 g de dichromate de sodium ou de potassium dans 5 cm³ d'eau. On ajoute avec précautions 100 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, la solution est conservée en flacon rodé. Elle peut être utilisée plusieurs fois ; sa coloration devient vert foncé (Cr³⁺), lorsqu'elle n'est plus active.

Les débris de carbone et les résidus très charbonneux peuvent être éliminés par chauffage, sous aspiration, avec de l'eau de Javel.

Certains dépôts inorganiques sont mieux enlevés par trempage avec de l'acide chlorhydrique plus ou moins concentré. Le trempage avec de l'hydroxyde de sodium, parfois efficace, est à éviter du fait de la sensibilité des verres aux agents alcalins. Dans tous les cas, on effectue ensuite un abondant rinçage avec de l'eau avant de procéder au lavage à l'aide de produits ménagers.

Le nettoyage est terminé par des rinçages soigneux avec de l'eau, le dernier étant souvent effectué avec de l'eau distillée. Le séchage est accéléré par l'utilisation d'un courant d'air : air comprimé ou air chaud produit par un appareil soufflant semblable à un sèche-cheveux, ou encore par un entreposage à l'étuve. Dans de nombreux laboratoires, ce séchage est précédé d'une élimination de l'eau par un rinçage à l'aide d'un solvant organique : éthanol dénaturé ou propanone (acétone). Cette habitude est à proscrire car elle entraîne la présence de vapeurs toxiques de solvant dans le laboratoire.

7.5 LUBRIFICATION DES RODAGES ET ROBINETS

Les rodages et robinets en verre doivent toujours être d'une très grande propreté. Avant leur montage, on doit les essuyer soigneusement afin d'éliminer les poussières qui peuvent entraîner des fuites, particulièrement si on travaille sous pression réduite. Ils doivent être recouverts d'une légère couche de lubrifiant liquide (huile) ou solide (graisse) selon l'usage auquel ils sont destinés.

L'emploi des huiles et graisses de vaseline (paraffine) ou de lanoline est réservé aux cas où l'on travaille à température modérée et avec des produits peu agressifs. Elles sont facilement dissoutes par un grand nombre de solvants organiques. Malgré leurs inconvénients, elles sont encore très employées pour leur faible coût. L'utilisation de la glycérine comme lubrifiant a été complètement abandonnée. Citons, d'un point de vue historique, le graissage à l'aide

d'acide sulfurique concentré lors de la manipulation du brome. Il a été remplacé, avec beaucoup d'avantages, par les graisses à base de polytrifluorochloroéthylène.

Les caractéristiques des huiles et graisses de même nature chimique varient avec les marques et les qualités employées. On peut utilement guider son choix à l'aide du tableau ci-dessous, en se rappelant que, pour un même produit, la viscosité souvent varie beaucoup avec les conditions de température.

Tableau 7.2 Caractéristiques des huiles et graisses d'usage courant

Hu : huile ; Gr : graisse

	Vaseline Hu, Gr	Apiezon Gr	Polytrifluoro- chloroéthylène Hu, Gr	Silicones Hu, Gr
Domaine de températures	$\leq 120-130^{\circ}\text{C}$	Variable avec le type. Type L $< 30^{\circ}\text{C}$ Type H $\leq 250^{\circ}\text{C}$	Hu : $-40 + 250$ Gr : $-20 + 175$	Hu : $-50 + 250$ Gr : $-40 + 200$
Tenue au vide	Très moyenne	Excellente À utiliser pour les vides poussés	Bonne	Bonne
Résistance aux agents chimiques	Faible	Moyenne	Excellente	Bonne

Les « Apiezon » sont des graisses issues de produits pétroliers (alcane lourds). Elles présentent des tensions de vapeur extrêmement faibles : 10^{-11} mm Hg à 20°C pour le type L et 10^{-8} mm Hg pour le type H. Les qualités L et M sont utilisées comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse.

Les huiles et les graisses de polytrifluorochloroéthylène résistent très bien aux corps suivants : acides, bases, oléums, brome, peroxyde d'hydrogène, oxychlorure de phosphore ; elles sont dissoutes par le trichloroéthylène. Les graisses ont une tension de vapeur d'environ 10^{-3} mm Hg à 20°C . On trouve dans le commerce des graisses chargées au P.T.F.E., ce qui accroît leur tenue à la chaleur et améliore encore leur résistance aux agents chimiques.

Les graisses de silicones présentent l'inconvénient de laisser un dépôt de silice, surtout après un chauffage à température élevée.

L'utilisation de joints en film de P.T.F.E., particulièrement pour les rodages coniques, évite l'usage de lubrifiant et assure une excellente résistance aux produits chimiques et à la chaleur. L'étanchéité est très bonne si on prend bien garde de ne pas les plisser au montage. Ils présentent l'inconvénient d'être d'un prix de revient élevé.

Le grippage des rodages et robinets, imputable à une mauvaise lubrification, à une dissolution, ou à une transformation de la graisse par chauffage, est une cause fréquente de casse de la verrerie. Le dégrippage des rodages fait partie des « tours de main » du chimiste. Il peut être effectué par des chocs latéraux à l'aide de masses solides légèrement élastiques (bois, laiton) ou par chauffage. Il suffit parfois de mettre les rodages sous le jet d'un robinet d'eau chaude, mais quelquefois, il est nécessaire de les chauffer plus fortement avec un bec bunsen ou un chalumeau.

Pour le maintien en bon état des rodages et robinets, il est important de ne pas laisser stagner de liquides corrosifs, tels que les solutions d'hydroxyde de sodium, qui peuvent entraîner parfois des blocage irréversibles.

CHAUFFAGE – REFROIDISSEMENT

La réalisation de la plupart des opérations de synthèse organique requiert l'emploi d'un moyen de chauffage ou de refroidissement afin d'obtenir une température différente de celle du laboratoire, d'accélérer le retour à température ambiante ou de maintenir, dans un intervalle déterminé, la température d'un système endo ou exothermique.

Les principales opérations nécessitant un échange calorifique sont les suivantes :

- conduite d'une réaction à une température déterminée ;
- modification de solubilité : dissolution, décantation, cristallisation, etc.
- changement d'état physique : vaporisation, condensation, etc. ;
- séchage des produits ;
- conservation de certains composés ;
- lavage et séchage du matériel.

Les moyens de chauffage et de refroidissement sont de deux ordres :

- ceux, utilisables à un poste de travail, mis en place pour chauffer ou refroidir un récipient ou une partie d'un appareillage (entonnoir, réacteur, réfrigérant, etc.) ;
- ceux, à usage collectif, installés en un lieu déterminé du laboratoire ou du bâtiment (étuve, armoire frigorifique, etc.).

8.1 CHAUFFAGE

8.1.1 Sources d'énergie calorifique et moyens de transmission

La combustion du gaz est la source de chaleur la plus ancienne. Bien qu'encore couramment employée, parfois même indispensable pour certains travaux, son importance va en diminuant au profit de l'échauffement de résistances électriques par effet Joule.

Les appareils électriques présentent des avantages bien adaptés aux besoins des laboratoires :

- faible risque d'accident s'ils sont bien entretenus ;
- large éventail d'utilisation quels que soient l'emplacement et la géométrie de l'appareillage ;
- intensité du chauffage aisément réglable ;
- possibilité de régulation de la température ;

- adjonction éventuelle d'autres fonctions : agitation, circulation de fluide, refroidissement, etc.

Quelle que soit la source énergétique utilisée, deux modes de chauffage sont employés :

- le *chauffage direct* dont la source de chaleur (flamme d'un brûleur ou résistance électrique) est à proximité ou au contact de l'appareil à chauffer ;
- le *chauffage indirect* dont la source de chaleur est éloignée de l'appareil à chauffer, l'énergie calorifique étant transmise par un corps intermédiaire gazeux, liquide ou solide.

Les appareils de chauffage direct sont généralement d'un emploi plus simple. Leur mobilité et leur faible inertie calorifique permettent d'atteindre et de modifier rapidement la température de travail. Par contre, ils sont dangereux lorsqu'ils sont employés pour chauffer des liquides inflammables dans un appareillage dont l'étanchéité n'est pas parfaite. Les vapeurs peuvent alors s'enflammer ou même, si l'aération du local est insuffisante, exploser au contact d'une flamme, d'une résistance électrique portée au rouge, d'une plaque ou d'un cordon électrique à haute température ou de l'étincelle émise lors de l'arrêt ou de la mise sous tension d'un appareil électrique.

Pour cette raison, le chauffage direct d'un récipient ouvert (bécher, erlenmeyer, ballon, etc.) contenant un liquide inflammable est à prohiber. L'appareillage doit obligatoirement être muni d'un moyen efficace de condensation des vapeurs, soit par reflux total dans un réfrigérant ascendant, soit en les éliminant par distillation.

Les principales causes d'accident par chauffage direct sont les suivantes :

- appareillage dont la propreté extérieure n'a pas été vérifiée avant l'installation du moyen de chauffage ;
- appareillage dont l'étanchéité n'est pas totale, le plus souvent au niveau du joint d'agitation nécanique ;
- rupture du fond du récipient causée par une répartition inégale de la chaleur (cet accident est fréquent dans le cas du chauffage au gaz) ;
- débordement du liquide par une tubulure, après éjection des bouchons ou rodages, ou par le haut du réfrigérant ; ce débordement peut être provoqué par un chauffage excessif (fréquent avec les enveloppes chauffantes) ou par une réaction exothermique incontrôlée ;
- décomposition thermique explosive de résidus instables portés à haute température dans le fond du récipient lorsque le niveau de liquide est insuffisant.

Outre une meilleure sécurité d'utilisation en présence de liquides inflammables, le chauffage indirect présente les avantages suivants :

- la température est identique en tous les points de la surface chauffée ;

- la température de l'intermédiaire caloporteur est choisie et maintenue à la valeur optimale qui permet un chauffage suffisant et sans excès.

De par ces avantages, le chauffage indirect diminue la probabilité de décomposition thermique des composés chimiques. Il autorise donc l'évaporation « à sec » ou, lors d'une distillation, l'obtention d'un faible volume de résidu.

Précaution indispensable

Quel que soit le moyen de chauffage utilisé, il faut prévoir un montage qui permet, en cours d'opération, d'isoler l'appareil chauffé de l'appareil chauffant et éventuellement de le refroidir. Pour cela, les deux appareils doivent être indépendants l'un de l'autre et être aisément déplaçables vers le haut ou le bas (figure 8.1).

Ce type de montage permet, en outre, le chargement et la vérification de la propreté de l'appareil chauffé avant la mise en place de l'appareil de chauffage, ce qui, en cas de maladresse, évite l'endommagement de ce dernier et élimine un des risques d'accident.

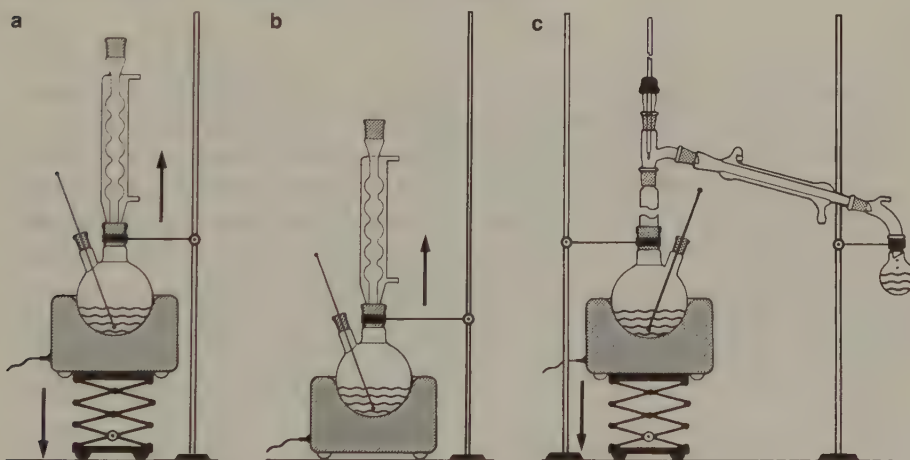


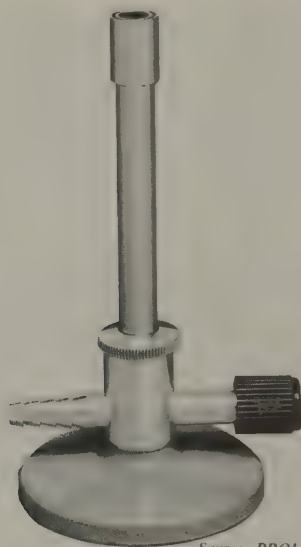
Figure 8.1 Exemples de montages avec un chauffe-ballon électrique a) dégagement par le haut ou par le bas b) dégagement uniquement par le haut c) dégagement uniquement par le bas

En cas d'urgence, les montages a et c sont le mieux adaptés à un refroidissement rapide du ballon.

8.1.2 Appareils utilisés pour le chauffage direct

A. Chauffage au gaz

L'appareil couramment utilisé en synthèse organique est le bec de gaz droit dont le modèle le plus simple, appelé *bec BUNSEN*, est représenté à la figure 8.2.



Source : PROLABO

Figure 8.2 Bec BUNSEN

Avant de l'allumer, on doit s'assurer qu'il n'y a pas de vapeurs organiques inflammables dans le laboratoire ou dans des récipients situés à proximité.

Une meilleure répartition de la chaleur est obtenue en posant, au sommet de la flamme, une toile métallique sur un trépied, un anneau ou une cheminée de BERTHELOT. Un récipient à fond plat (erlenmeyer, bécher) est généralement posé sur la toile métallique, alors qu'un récipient à fond arrondi (ballon, réacteur cylindrique, chaudière piriforme, etc.) doit être maintenu à quelques millimètres au-dessus de la toile afin de limiter le risque de bris par choc thermique. Ce risque peut être réduit en utilisant une toile métallique amiantée.

Bien que dangereux, les becs de gaz présentent quelques avantages appréciables :

- réglage simple et rapide de l'intensité du chauffage ;
- leur installation sous le récipient permet d'observer aisément son contenu ; cet avantage est apprécié lors de la distillation d'une faible quantité de liquide.

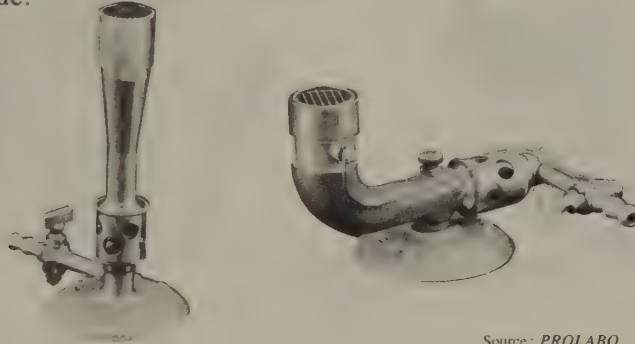
Les *becs MEKER* (figure 8.3) sont parfois employés en synthèse organique. Leur apport calorifique élevé, variable selon les modèles, permet d'atteindre des températures plus hautes que celles obtenues avec un bec de gaz classique.

B. Becs électriques, pistolets à air chaud, épiradiateurs

Les *becs électriques*, dont un modèle est présenté à la figure 8.4a, sont équipés d'une résistance métallique enroulée dans un cylindre réfractaire. L'air chaud, aspiré par le bas, est propulsé par convection naturelle vers le haut. Leur

champ d'application est à peu près le même que celui d'un bec BUNSEN mais avec une meilleure sécurité :

- pas de flamme pouvant se propager sur les vêtements ou autres corps inflammables ;
- meilleure répartition de la chaleur contre les parois du récipient, limitant les risques de bris par choc thermique et dispensant de l'usage d'une toile métallique.



Source : PROLABO

Figure 8.3 Becs MEKER

Leur apport calorifique, plus élevé que celui obtenu avec un bec BUNSEN, est dû à l'incorporation d'une grille métallique dans le haut de la cheminée.

Cependant, les résistances étant dénudées et portées au rouge, les becs électriques sont dangereux en présence de vapeurs inflammables. Associés à un régulateur d'énergie, ils permettent un bon réglage du chauffage, quoique avec plus d'inertie que celui réalisé avec un bec de gaz.

Dans les *pistolets à air chaud* (figure 8.4c), le courant d'air est provoqué par une turbine. Pouvant être fixés à un support ou tenus à la main, ils sont utilisés, selon les modèles, soit pour sécher des produits, soit pour chauffer un récipient ou une partie d'appareil.

Les *épiradiateurs*, dont un modèle est présenté à la figure 8.4b, émettent un rayonnement infrarouge à travers une paroi en silice. Ils peuvent être utilisés pour le séchage ou l'évaporation à distance ou pour réchauffer une partie d'un appareil. Leur isolation électrique totale leur confère une bonne sécurité d'emploi.

C. Plaques électriques chauffantes

Les plaques électriques en acier inoxydable, en aluminium ou en céramique, cette dernière étant très résistante à la corrosion chimique, sont utilisées pour le chauffage par contact des récipients à fond plat (figure 8.5). La protection de la résistance, variable selon les modèles, est généralement insuffisante pour qu'elles puissent être employées en présence de vapeurs inflammables.

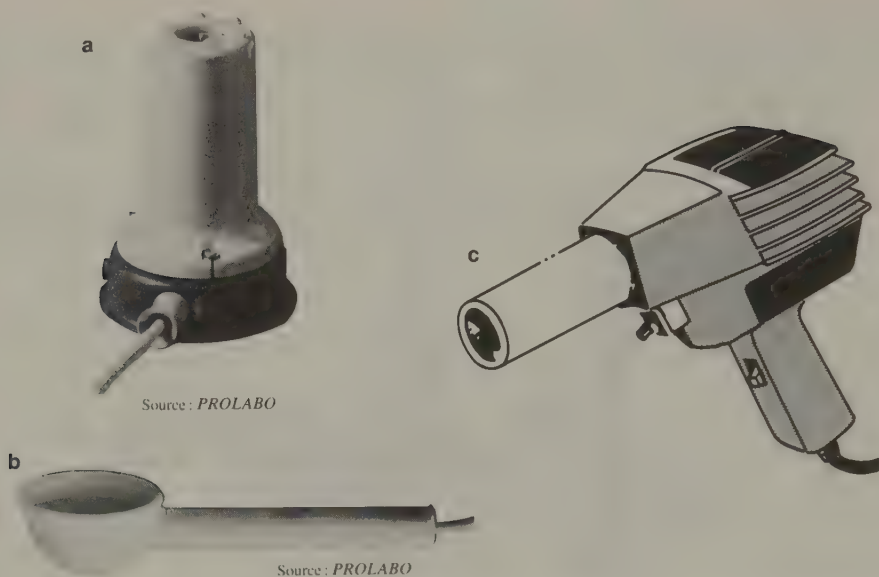


Figure 8.4 a) bec électrique d'HOFFMANN b) épiradiateur en silice c) pistolet à air chaud



Source : PROLABO

Figure 8.5 Plaque chauffante avec agitation magnétique

La forme, la dimension et les équipements annexes sont variables. Certains modèles sont conçus pour le chauffage simultané de plusieurs récipients. Le modèle le plus répandu dans les laboratoires consiste en une plaque chauffante à laquelle est adjointe un dispositif d'agitation magnétique.

D. Enveloppes chauffantes

Les enveloppes chauffantes sont constituées d'un réseau de résistances gainées dans un matériau électriquement isolant (tresse en fibre de verre, silicone, etc.) et plaquées contre la paroi à chauffer.

Il existe deux types de modèles :

- ceux dont la géométrie est fixe ou extensible, utilisés pour chauffer des récipients ou des appareils de forme déterminée ;
- ceux pouvant s'enrouler autour d'appareils de forme quelconque.

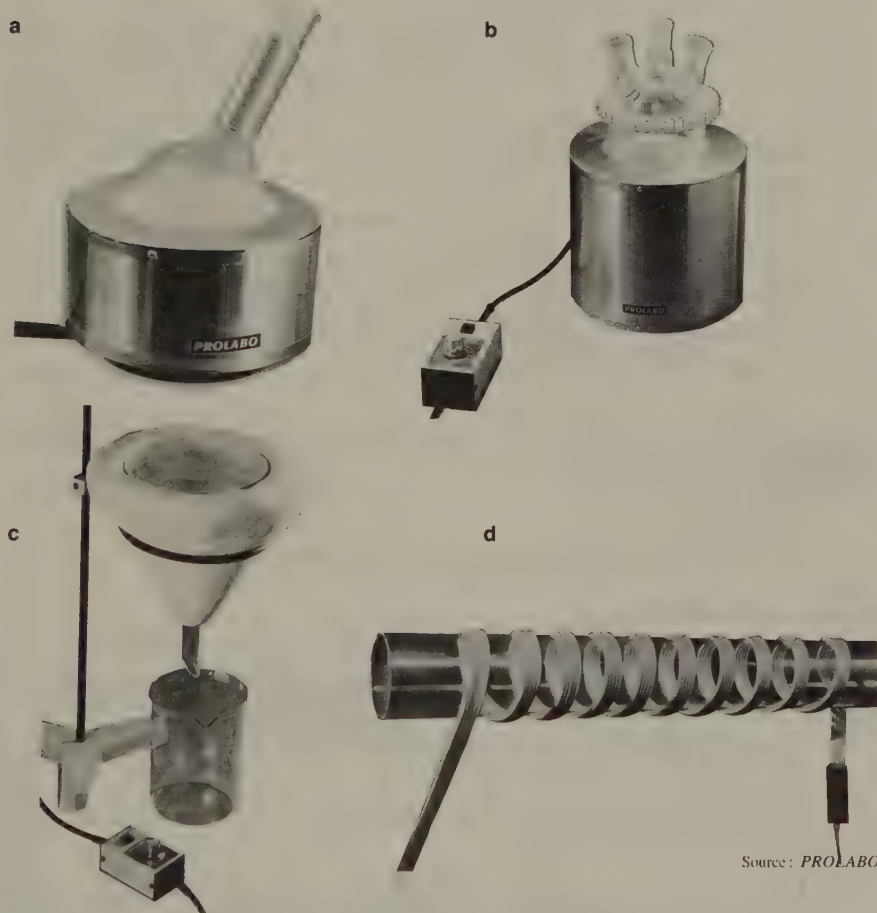


Figure 8.6 a) chauffe ballon b) chauffe réacteur c) chauffe entonnoir d) ruban chauffant

Parmi les premiers, les chauffe-ballons (figure 8.6a) sont les plus utilisés. La plupart d'entre eux sont conçus pour des ballons de capacité déterminée, sauf les modèles extensibles. Certains modèles possèdent plusieurs zones de chauffe pouvant être sélectionnées en fonction du remplissage du ballon. Selon le même principe, il existe :

- des chauffe-réacteurs pour réacteurs cylindriques (figure 8.6b) ;
- des chauffe-béchers ;
- des chauffe-entonnoirs (figure 8.6c) ;

- des manchons chauffants pour tubes cylindriques tels que, par exemple, une colonne à distiller ou une ampoule de coulée ;
- des calottes hémisphériques chauffantes pour la moitié supérieure de ballons déjà équipés d'un chauffe-ballon.

Les enveloppes extensibles, plus fragiles que celles à géométrie fixe, sont utilisables avec des appareils de forme et de capacité différentes.

Les enveloppes enroulables existent sous forme de cordons, rubans (figure 8.6d) ou tissus chauffants. Elles sont utiles pour chauffer un tube, la partie supérieure d'un ballon ou tout appareil de forme non standardisée.

L'emploi d'enveloppes chauffantes nécessite quelques précautions :

- choisir un modèle qui s'adapte parfaitement aux parois du récipient, afin que la chaleur émise par les résistances puisse être éliminée rapidement ;
- ne pas les utiliser en présence de vapeurs inflammables ;
- ne pas les mettre en contact avec des liquides (risques de détérioration de la gaine, de courts-circuits, etc.) ;
- les utiliser obligatoirement avec un système de régulation de l'intensité du chauffage.

8.1.3 Appareils utilisés pour le chauffage indirect

A. Bains de liquide

L'appareillage le moins onéreux consiste en un moyen de chauffage direct surmonté d'un récipient (bécher, récipients métalliques divers) contenant le liquide utilisé pour la transmission de la chaleur (figure 8.7a).

Il existe des équipements spécialement conçus pour le chauffage indirect par un liquide. Ils sont de trois sortes :

- les bains électriques équipés de résistances fixes immergées au fond du récipient (figures 8.7b et c) ;
- les bains utilisant une résistance électrique amovible protégée par une gaine en métal ou en céramique, plongée dans le liquide caloporteur ; la résistance est généralement accompagnée d'un thermomètre et de systèmes de régulation de la température et d'agitation du liquide au moyen d'un agitateur à pales ou d'une pompe à circulation (figure 8.7d) ;
- les bains thermostatés à circulation qui permettent de chauffer à distance en toute sécurité par circulation d'un liquide de température contrôlée dans un serpentín métallique, une double enveloppe ou un enroulement de tube souple (figure 8.8).

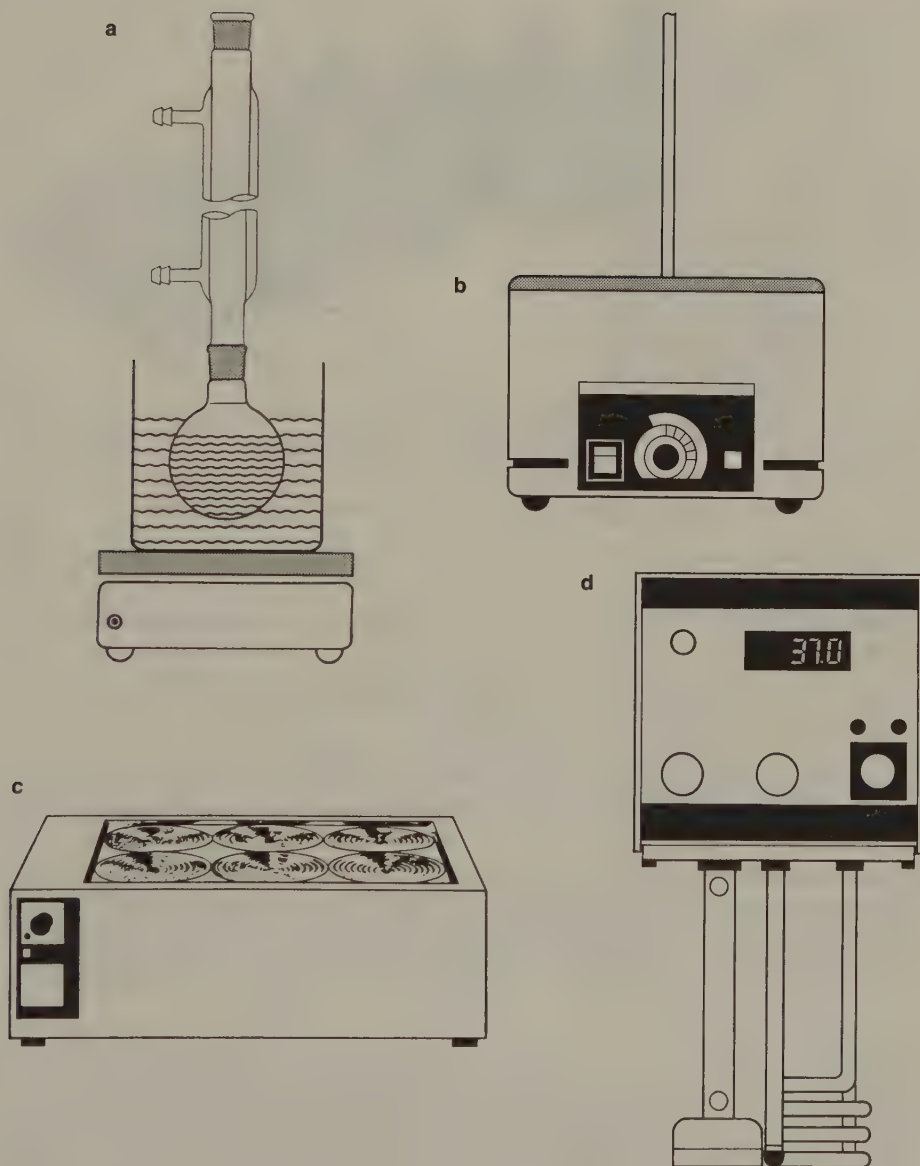


Figure 8.7 a) bain artisanal b) et c) bains à chauffage électrique intégré d) thermostat utilisable dans un bain fixe ou pour faire circuler un liquide. Il est constitué d'une résistance électrique, d'un système de régulation de la température et d'une pompe foulante.

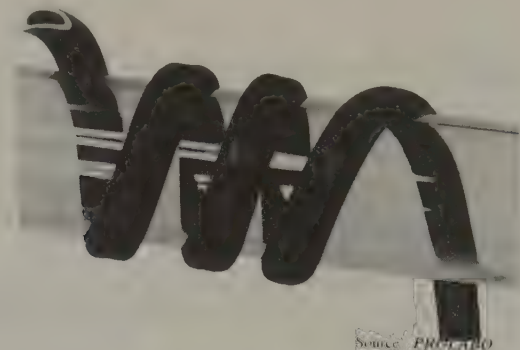


Figure 8.8 Tube souple pour circulation de liquide

La nature du liquide caloporteur dépend de la température désirée. L'eau est utilisée pour les températures inférieures à 100°C (dans ce cas, le bain est appelé *bain-marie*). Les bains d'huile permettent d'atteindre une température d'environ 200°C. Leur emploi nécessite les précautions suivantes :

- les placer sous une hotte ou une bonne aspiration car ils émettent des vapeurs toxiques et d'odeur désagréable ;
- ne pas chauffer avec une flamme les huiles dont les vapeurs sont inflammables ;
- veiller à ce qu'il n'y ait pas d'eau en contact avec l'huile pour éviter les projections de liquide chaud ;
- essuyer soigneusement les récipients après usage.

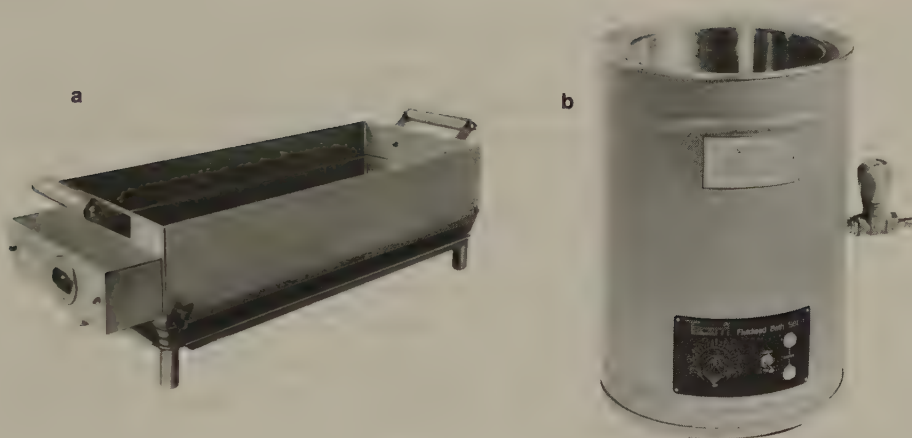
Les huiles silicones sont les plus propres, les plus stables et les moins dangereuses.

Les bains d'alliages métalliques fondus sont employés pour atteindre des températures encore plus élevées (environ 350°C). Ils sont plus propres que les bains d'huile et ne sont pas inflammables. Ils ont l'inconvénient de se détruire par oxydation et de ne pas être utilisables avec les appareils à circulation.

B. Bains de sable

Un bain de sable (figure 8.9a) permet de chauffer en toute sécurité jusqu'à environ 350°C. Du fait de son inertie thermique et du manque de plasticité du sable, il ne convient pas pour une utilisation nécessitant des ajustements de température et des déplacements du récipient chauffé.

Ces inconvénients n'existent pas avec un bain de sable à lit fluidifié (figure 8.9b), dans lequel le sable est maintenu en suspension par un courant d'air ascendant. Un tel appareil, malheureusement onéreux, cumule les avantages d'un bain de liquide fixe et d'un bain de sable traditionnel.



Source : PROLABO

Figure 8.9 Bains de sable a) ordinaire b) à lit fluidifié

C. Bains de vapeur

Les bains-marie équipés d'anneaux amovibles concentriques (figures 8.7b et c) peuvent être utilisés soit en plongeant le récipient à chauffer dans l'eau du bain, soit en le maintenant au-dessus du niveau du bain. Dans ce dernier cas, le fluide caloporteur est en fait la vapeur d'eau.

Dans les laboratoires ayant une alimentation en vapeur sous pression, de tels bains peuvent être remplacés par des appareils analogues, alimentés directement en vapeur vive : en raison de l'humidité qui en émane, ils sont habituellement installés sous une hotte.

Certains appareils, comme par exemple le dessiccateur de BRAHM et WETZEL (chapitre 16), sont maintenus à température constante par la vapeur d'un liquide au reflux. La nature du liquide est choisie en fonction de la température désirée.

D. Étuves et armoires chauffantes

Ce sont des enceintes dans lesquelles le chauffage indirect est assuré par l'air.

Les armoires chauffantes fonctionnent par ventilation d'air chaud ; elles sont généralement employées pour le séchage de la verrerie.

Les étuves, de conception et de finition plus sophistiquées, sont utilisées pour la dessiccation des produits chimiques ou le séchage parfait de certains appareils. Elles sont munies d'une aération réglable et parfois d'un ventilateur. Certains modèles, conçus pour fonctionner à pression réduite, sont particulièrement bien adaptés pour le séchage des composés chimiques.

8.1.4 Réglage et temporisation du chauffage électrique

Quelle que soit la nature du moyen de chauffage électrique utilisé, il est nécessaire de pouvoir régler la chaleur émise afin d'obtenir et de maintenir la température désirée. Les systèmes de réglage du débit calorifique sont de deux ordres :

- réglage manuel en fonction du besoin ;
- asservissement du moyen de chauffage à la température choisie.

Il existe plusieurs types de régulateurs manuels :

- les RÉGULATEURS À IMPULSIONS qui coupent le courant périodiquement (environ toutes les 10 secondes) pendant une fraction réglable de la période ;
- les RÉGULATEURS À TRIACS qui coupent le courant à chaque alternance pendant une durée réglable.
- les RHÉOSTATS.

Les premiers, moins onéreux, sont suffisants lorsque l'inertie du moyen de chauffage est importante. Les seconds ont l'avantage de ne pas présenter de discontinuité apparente et de permettre un réglage très fin de la puissance électrique consommée. Les derniers, bien que lourds et encombrants, sont parfois employés pour équiper certains montages artisanaux.

Un certain nombre d'appareils commerciaux de chauffage électrique (plaques chauffantes, bains, certains chauffe-ballons, etc.) sont munis d'un régulateur à impulsion ou à triacs. Lorsque ce n'est pas le cas (bandes et cordons chauffants ou certains chauffe-ballons par exemple), un régulateur séparé doit être placé entre l'alimentation et l'appareil de chauffage.

L'asservissement du moyen de chauffage à une température déterminée est effectué en plongeant dans le milieu à contrôler, une sonde thermoélectrique ou un thermomètre à contact (chapitre 9) connecté à un relais qui coupe ou rétablit automatiquement l'alimentation électrique (figure 8.10). Cet automatisme n'exclut pas l'utilisation d'un régulateur à triacs qui limite l'amplitude des oscillations de part et d'autre de la température d'asservissement.

La régulation automatique est surtout employée au laboratoire pour maintenir constante la température d'un fluide caloporteur. Elle peut aussi, par exemple, être utilisée pour stabiliser la température d'un mélange réactionnel athermique ou endothermique.

Les appareils de temporisation ont pour rôle d'établir ou d'arrêter le courant d'alimentation d'une installation électrique, donc en particulier, d'un moyen de chauffage. Ils permettent, par exemple, de terminer une opération après avoir quitté le laboratoire lorsqu'il n'y a aucun risque à la laisser sans surveillance.

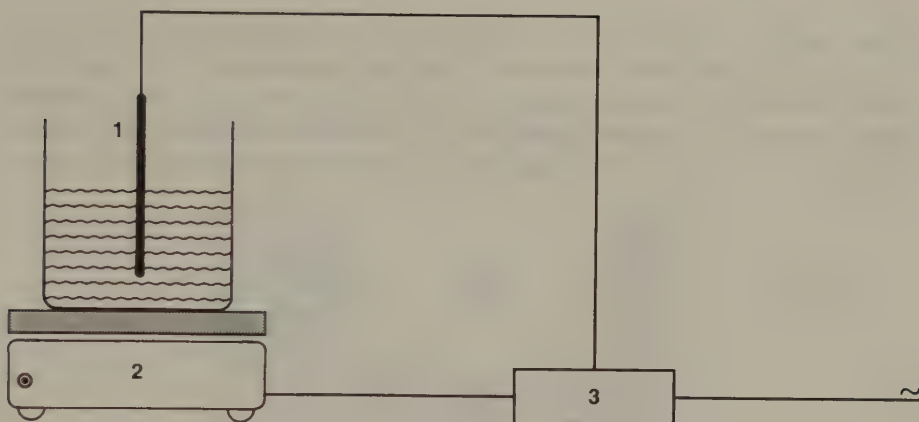


Figure 8.10 Régulation de la température 1. capteur de température 2. chauffage électrique 3. relais électronique

8.2 REFROIDISSEMENT

Pour refroidir un appareil ou un récipient, plusieurs modes de refroidissement sont utilisés :

- immersion de l'appareil dans le corps réfrigérant ;
- circulation de fluide réfrigérant ;
- projection de fluide réfrigérant contre les parois de l'appareil.

8.2.1 Sources froides naturelles

Ce sont l'air ambiant et l'eau courante du laboratoire.

Le pouvoir réfrigérant de l'air du laboratoire est faible. Il est généralement employé pour ramener un corps chaud à la température ambiante. Dans ce cas, la vitesse de refroidissement peut être augmentée par projection d'air comprimé contre les parois de l'appareil.

Le pouvoir réfrigérant de l'eau courante est supérieur à celui de l'air. Elle est employée essentiellement dans les réfrigérants et dans les bains. Ces derniers sont utilisés pour ramener un appareil à température ambiante ou pour maintenir constante la température d'une réaction exothermique. L'efficacité du refroidissement par bain est améliorée en faisant circuler l'eau par un trop-plein (figure 8.11).

8.2.2 Bains de glace

Un bain de 0°C est obtenu en mélangeant de la glace broyée et de l'eau, cette dernière étant indispensable pour avoir un bon contact du mélange réfrigérant avec les parois de l'appareil.

La température d'un bain glacé peut être abaissée en mélangeant de la glace et un sel. La température théorique d'équilibre du mélange de 3 parties (en masse) de glace et 1 partie de chlorure de sodium est d'environ -20°C ; celle de 4 parties de glace et 5 parties de chlorure de calcium est d'environ -50°C . Ces mélanges ont l'inconvénient d'augmenter considérablement la vitesse de fonte de la glace.

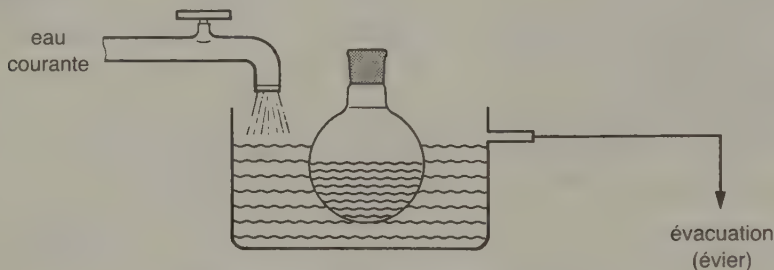


Figure 8.11 Circulation d'eau par trop-plein

8.2.3 Dioxyde de carbone solide

Le dioxyde de carbone solide est commercialisé sous forme de pains de glace carbonique qui peuvent éventuellement être conservés dans une caisse métallique isothermique. Il peut aussi être préparé au laboratoire à partir de dioxyde de carbone liquide refroidi par détente à la sortie d'une bouteille sous pression. Dans ce cas, il est recueilli sous forme de neige dans un sac en forte toile (danger d'explosion du sac s'il est trop plein) ou dans un récipient métallique spécialement conçu pour cet usage, vissé à la sortie de la bouteille.

La neige ou la glace carbonique finement broyées sont placées dans un vase de DEWAR (figure 8.12) où elles sont mélangées à un solvant organique, généralement de l'éthanol ou de l'acétone ; la pâte obtenue, dont la température est d'environ -80°C , doit être utilisée avec précaution car son contact avec les yeux ou la peau peut entraîner des lésions graves.

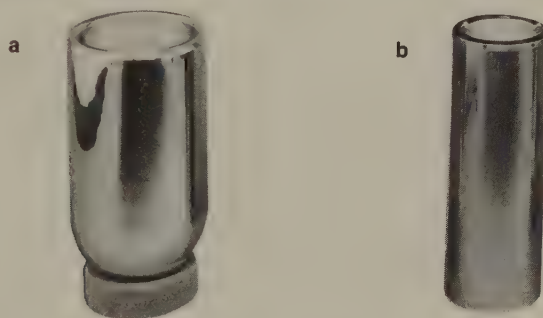
Entre autres applications, ce mélange réfrigérant permet la protection d'une pompe à vide, par condensation totale des vapeurs issues d'un appareil.

8.2.4 Air ou azote liquide

L'air ou l'azote liquide sont livrés et conservés au laboratoire dans des récipients isothermiques de 5 à 50 litres, d'où ils sont prélevés par l'intermédiaire d'un siphon de sécurité, puis utilisés dans un vase de DEWAR. Du fait de leur température très basse, environ -180°C , ils sont employés pour les mêmes usages que le dioxyde de carbone solide.

Ils ont l'avantage d'être plus aisément manipulables que ce dernier mais, par contre, présentent un risque beaucoup plus élevé de lésions en cas de contact avec les yeux ou la peau. Ils doivent être utilisés avec des lunettes de sécurité et des gants en amiante.

Lorsque le choix existe, il est souhaitable d'employer de l'azote liquide plutôt que de l'air liquide. En effet, ce dernier contient de l'oxygène qui peut être la cause d'oxydations brutales, parfois explosives, de particules organiques. Pour cette raison, il faut veiller à ce que l'intérieur du vase de DEWAR soit parfaitement propre.



Source : PROLABO

Figure 8.12 Vases de DEWAR (ou d'ARSONVAL)

Ils sont constitués d'une double enveloppe en verre argenté ou en acier inoxydable, vidée à l'intérieur. Les vases en verre, plus isolants, moins onéreux mais plus fragiles, sont placés à l'intérieur d'un récipient en métal ou en matière plastique, qui les protège contre les chocs.

a) Vase de DEWAR en verre argenté

b) Vase de DEWAR avec protection en acier inoxydable

8.2.5 Cryostats et cryothermostats

Un cryostat est constitué d'un bain de liquide cryogénique fixe ou en circulation, dans lequel est plongé un petit groupe frigorifique. Il permet d'obtenir et de maintenir constante une température quelconque comprise entre -80°C (dans le cas des modèles les plus performants) et la température ambiante.

Un cryothermostat est un appareil analogue au précédent, auquel sont ajoutés une résistante chauffante et un thermostat. Le bain peut donc être utilisé pour maintenir des températures situées de part et d'autre de la température ambiante. Le domaine de température dépend du modèle et de la nature du liquide du bain.

8.2.6 Armoires frigorifiques, réfrigérateurs, congélateurs, étuves réfrigérées

Ces appareils sont utiles pour conserver des composés instables ou volatils à température ambiante. Ils peuvent être aussi employés pour réaliser, à basse température, une opération ne nécessitant pas de surveillance particulière (une cristallisation par exemple).

Les étuves réfrigérées sont des armoires qui jouent à la fois le rôle d'un réfrigérateur et celui d'une étuve de chauffage. Elles sont utilisées surtout en biologie.

CONTRÔLE DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION

La température et la pression sont des paramètres dont dépendent l'équilibre thermodynamique et la vitesse d'une réaction. Ils influent donc sur l'orientation de cette dernière, ses résultats et sa durée. Ils interviennent encore lors des traitements post-réactionnels en agissant sur les propriétés physiques des **composés et des mélanges**.

Pour ces raisons, le choix, la mesure et le maintien de la température et de la pression sont d'une grande importance en synthèse organique.

9.1 MESURE DE LA TEMPÉRATURE

9.1.1 Généralités – Définitions – Unités

L'unité de température dans le Système International est le *kelvin* (K). L'unité utilisée lors des lectures thermométriques avoisinant la température ambiante est le *degré Celsius* (°C) : sa valeur est égale à celle du kelvin.

La relation entre les deux échelles de température, la *température Kelvin* et la *température Celsius*, est la suivante :

$$t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$$

Les instruments employés pour la mesure des températures sont, d'une manière générale, appelés thermomètres. Cependant on leur donne parfois un nom correspondant à un usage spécifique ou au principe de leur fonctionnement (thermocouple, sonde, pyromètre, thermomanomètre, etc.).

Deux méthodes sont utilisées pour mesurer les températures au laboratoire :

- par mesure directe, en plaçant le thermomètre en contact avec le milieu dont on désire connaître la température ;
- par mesure indirecte, en installant le thermomètre dans une gaine thermométrique.

Une mesure directe a l'avantage d'être plus juste car elle diminue l'influence extérieure et l'inertie thermométrique. Par contre, elle augmente le risque de bris ou de corrosion du thermomètre.

Lorsqu'une gaine est utilisée, elle est partiellement remplie d'un liquide qui facilite l'échange thermique entre le thermomètre et le verre ou le métal de la gaine ; le liquide ne doit pas se dégrader et son point d'ébullition doit être nettement supérieur à la température maximale prévue. On utilise généralement une huile de silicone.

9.1.2 Thermomètres à dilatation de liquide

Les thermomètres à liquide sont les plus anciens appareils de contrôle de la température. Étant donné leur faible coût, leur facilité de mise en œuvre et de lecture et leur bonne fiabilité, ils restent encore les plus utilisés au laboratoire.

Ils sont constitués d'une tige de verre graduée, à l'intérieur de laquelle se trouve un réservoir à liquide relié à un tube capillaire (figure 9.1). L'ensemble est clos sous vide ou sous gaz inerte. L'expansion du liquide dans le tube capillaire est fonction de la température ; la lecture se fait à l'extrémité de la colonne de liquide.

Les liquides habituellement employés sont les suivants :

- Pentane : -200 à $+20^{\circ}\text{C}$
- Éthanol : -110 à $+100^{\circ}\text{C}$
- Toluène : -90 à $+100^{\circ}\text{C}$
- Mercure : -38 à $+650^{\circ}\text{C}$
- Eutectique mercure (91,5 %) – thallium : -58 à $+650^{\circ}\text{C}$
- Mercure additionné de gallium : 0 à $+1\,000^{\circ}\text{C}$.

Étant donné ses qualités physiques (grande conductibilité thermique, faible chaleur spécifique, dilatation linéaire, absence de mouillage du verre, opacité naturelle), le mercure, pur ou allié, est généralement le liquide utilisé dans les thermomètres dont la base de l'échelle est supérieure à -35°C (son point de fusion est de -38°C). Pour les températures plus basses, on utilise un liquide organique teinté. Les thermomètres dont l'échelle dépasse le point d'ébullition du mercure, soit 356°C sous la pression normale, contiennent de l'azote ou de l'argon sous pression.

La précision des thermomètres usuels, $0,1^{\circ}\text{C}$ à 1°C selon les modèles, est suffisante pour la plupart des opérations de chimie organique. Leur inconvénient majeur est leur fragilité. En cas de rupture, le liquide peut s'écouler et polluer ; s'il s'agit de mercure, étant donné la toxicité de sa vapeur, il est nécessaire de le récupérer rapidement. De plus, la présence de liquide thermométrique peut poser un problème chimique.

Avant de faire une lecture thermométrique, il faut vérifier la continuité de la colonne de liquide et s'assurer de l'exactitude du thermomètre dans un bain de température connue (glace fondante ou eau bouillante par exemple). La colonne de liquide se scinde le plus souvent lorsque le thermomètre est rangé à plat ou à l'envers alors qu'il est encore chaud. Par conséquent, il est conseillé de laisser refroidir et de conserver un thermomètre en le maintenant vertical ou incliné, le réservoir de liquide en position basse. Il est parfois possible de rassembler le liquide dans le réservoir par refroidissement ou dans la chambre d'expansion par chauffage.

La lecture est souvent effectuée sur un thermomètre dont la colonne de

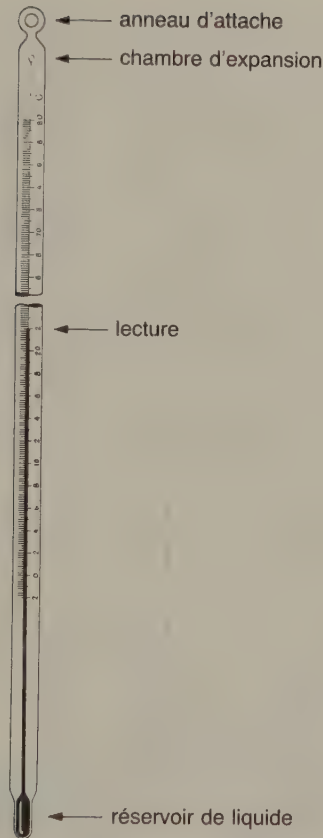


Figure 9.1 Schéma d'un thermomètre à liquide

liquide émerge du milieu dont on mesure la température (figure 9.2).

Lorsque l'émergence est importante, la température lue doit être corrigée à l'aide de la formule suivante :

$$t_c = t_l + n\alpha(t_l - t_e)$$

avec : t_c : température corrigée

t_l : température lue

n : nombre de graduations émergentes, en $^{\circ}\text{C}$

α : coefficient de dilatation cubique apparente du liquide thermométrique dans le verre

t_e : température moyenne de la colonne émergente, estimée à la valeur approchée suivante :

$$t_e \approx \frac{t_l + t_a}{2}$$

t_a : température ambiante.

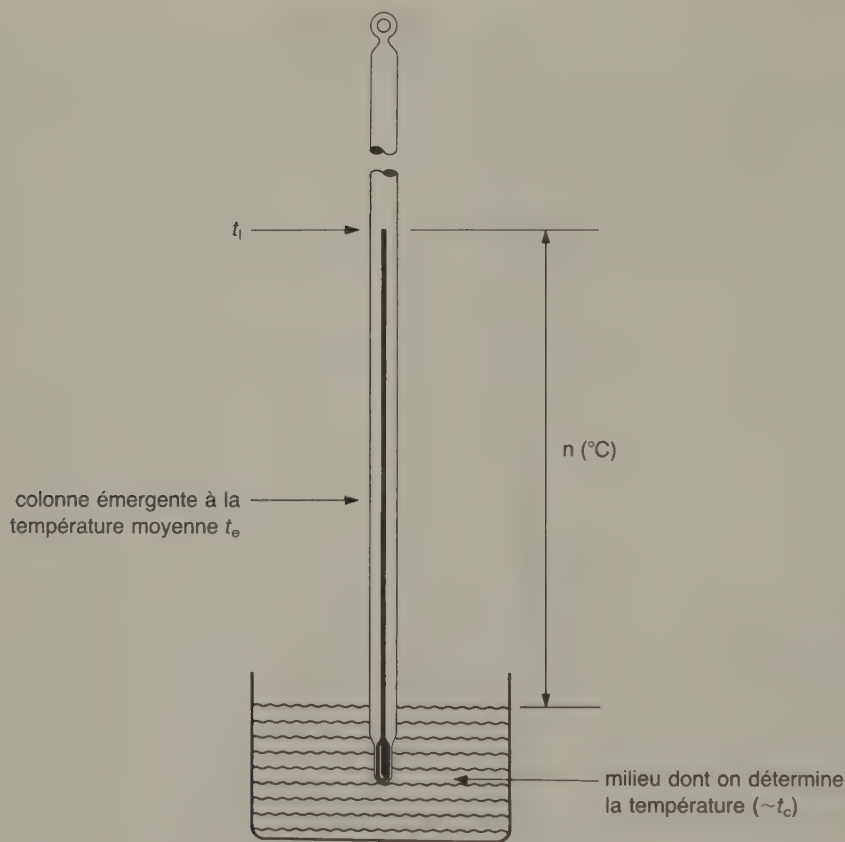


Figure 9.2 Colonne émergente

Les valeurs de α sont les suivantes :

- Pentane, éthanol, toluène : 0,001
- Mercure pur ou allié : 0,00016

Question 9.1

Dans un laboratoire dont la température ambiante est de 20°C , on mesure la température de deux mélanges réactionnels avec des thermomètres à mercure identiques, gradués tous les degrés, de 0°C à 400°C . Dans les deux cas, la première graduation émergente est celle indiquant 60°C .

Les deux lectures thermométriques sont les suivantes :

1^{er} mélange : 105°C

2^e mélange : 298°C

Quelles sont les températures réelles des deux mélanges ? Comparer les résultats et conclure.

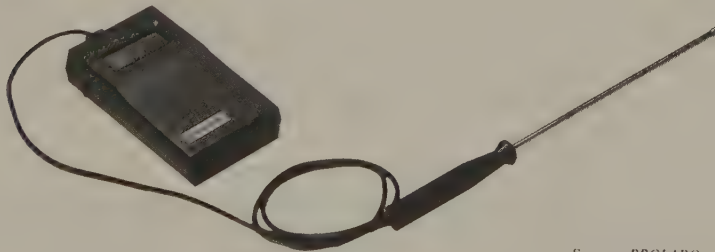
Certains modèles de thermomètres à mercure, appelés *thermomètres à contact*, permettent une régulation de température. Ils sont équipés d'un fil métallique pouvant être déplacé à l'intérieur de la partie supérieure du capillaire. Le contact, entre le haut de la colonne de mercure et le fil métallique, ferme un circuit électrique qui commande un relais.

9.1.3 Thermomètres électriques

Les thermomètres électriques modernes sont légers et peu encombrants. Malgré un coût encore élevé, les appareils portatifs sont de plus en plus employés au laboratoire car ils sont fiables, de bonne précision, de faible inertie et de lecture aisée. De plus, certains modèles permettent les mesures à distance.

Un thermomètre électrique est formé de trois éléments (figure 9.3) :

- une sonde que l'on introduit dans le milieu dont on veut mesurer la température ;
- un boîtier électronique muni d'un système de lecture analogique ou numérique ;
- avec la plupart des modèles, un cordon de raccordement entre la sonde et le boîtier, permettant la lecture à distance.



Source: PROLABO

Figure 9.3 Thermomètre électrique

La sonde est constituée d'un élément thermosensible placé à l'intérieur d'une gaine de protection en acier inoxydable. Ses dimensions sont voisines de celles d'un thermomètre en verre ; on peut généralement la plier afin d'en faciliter l'emploi.

Selon le principe de leur fonctionnement, il existe deux catégories de thermomètres électriques :

- les thermomètres à résistance ;
- les thermomètres à thermocouple.

A. Thermomètres à résistance

La sonde contient une résistance ou une thermistance dont la valeur est une

fonction connue de la température. Le boîtier contient un système de mesure de résistance dont le résultat est directement affiché en degré Celsius.

Deux types de modèles sont couramment commercialisés pour les mesures en laboratoire :

- les thermomètres à résistance de platine ;
- les thermomètres à thermistance au silicium.

Leurs principales caractéristiques en service normal sont les suivantes :

- températures limites :
 - Platine : -200 à $+750^{\circ}\text{C}$
 - Silicium : -55 à $+180^{\circ}\text{C}$
- précision (variable selon la valeur de la température et l'étendue de l'échelle de mesure de l'appareil) :
 - Platine : $0,1$ à 1°C
 - Silicium : $0,01$ à $0,1^{\circ}\text{C}$

La précision de certains appareils sophistiqués peut être encore meilleure.

B. Thermomètres à thermocouple

Un thermocouple consiste en deux conducteurs de métaux ou d'alliage différents, soudés à une extrémité. Entre les extrémités libres des conducteurs existe une différence de potentiel dont la valeur, de l'ordre de quelques millivolts, est dépendante de leur nature et de la température de la soudure.

Lorsque le circuit est fermé, il est le siège d'une force électromotrice dont la valeur est fonction :

- de la nature du thermocouple et des jonctions ;
- de la température de la soudure du thermocouple, appelée *soudure chaude* ;
- de la température de la partie du circuit joignant les extrémités libres du thermocouple, appelée *soudure froide*.

Un thermomètre artisanal peut être construit avec un thermocouple relié à un millivoltmètre maintenu à température constante. La soudure du thermocouple est introduite dans le milieu dont on désire mesurer la température. Cette dernière est déduite de la force électromotrice à l'aide d'un diagramme de correspondance établi à partir d'un étalonnage expérimental ou, lorsque la nature exacte du thermocouple est connue, à partir des valeurs données dans certains ouvrages de constantes physiques.

La sonde des modèles commerciaux contient le thermocouple ; leur boîtier contient un millivoltmètre et un système de compensation automatique de soudure froide. Cette compensation conduit à un résultat indépendant de la température du laboratoire, directement affiché en degré Celsius.

Deux types de thermocouples sont couramment commercialisés pour les mesures de laboratoire :

- Les couples Cuivre / Constantan¹ (symbole AFNOR et ASTM : *T*) ;
- les couples Nickel-Chrome / Nickel allié, appelés aussi Chromel² / Alumel³ (symbole AFNOR : *N* ; symbole ASTM : *K*).

Leurs principales caractéristiques en service normal sont les suivantes :

- températures limites :
 - Couple *T* : - 200 à + 400°C
 - Couple *K* : - 65 à + 1 200°C
- précision (variable selon la valeur de la température et l'étendue de l'échelle de mesure de l'appareil) :
 - Couple *T* : 0,2 à 1°C
 - Couple *K* : 1 à 2°C

9.2 MESURE DE LA PRESSION

9.2.1 Définitions et unités

Les pressions habituellement mesurées au laboratoire sont des pressions gazeuses. Si la pression d'un gaz est supérieure à la pression atmosphérique environnante, l'enceinte qui le contient est dite sous pression ; dans le cas contraire, elle est dite sous pression réduite ou, improprement, sous vide.

La *pression relative* ou *pression effective* d'un gaz est la différence entre sa *pression absolue* ou *pression réelle* et la pression atmosphérique environnante ; elle est positive si la pression absolue est supérieure à la pression atmosphérique environnante, négative dans le cas contraire. On l'appelle *dépression* ou *vide* lorsqu'elle est négative et *surpression* lorsqu'elle est positive. La pression absolue d'un gaz est parfois appelée *pression résiduelle* lorsqu'elle est inférieure à la pression atmosphérique.

L'unité de mesure de pression dans le Système International est le *pascal* (Pa) dont la valeur est environ 10⁵ fois plus petite que la pression atmosphérique ; elle est donc peu pratique et, pour cette raison, n'est que très peu utilisée dans l'industrie chimique. On lui préfère actuellement :

- En Europe :
 - le bar (pas de symbole) pour les pressions supérieures à la pression atmosphérique ;

1. Alliage de nickel (45 %) et de cuivre (55 %).

2. Alliage de nickel (90 %) et de chrome (10 %).

3. Alliage de nickel (95 %), de manganèse, de silicium (2 %) et d'aluminium (1 %).

- le millibar (mbar) et le millimètre de mercure (mm Hg) appelé torr (pas de symbole), pour les pressions voisines ou inférieures à la pression atmosphérique ;
- Au Canada :
 - le kilo pascal (k Pa) et le millimètre de mercure (mm Hg) pour les pressions voisines ou inférieures à la pression atmosphérique ;
 - la livre par pouce carré (psi) pour les pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Des unités plus anciennes peuvent être rencontrées dans la littérature scientifique ou sur des graduations d'appareils de mesure : l'atmosphère (atm), le kilogramme par centimètre carré (kg/cm^2), etc.

La correspondance entre les unités est donnée dans le tableau 9.1.

La *pression normale* est la pression de référence utilisée en thermodynamique. Elle est voisine de la pression atmosphérique moyenne à la surface de la terre, soit $1,013 \times 10^5$ Pa.

Selon leur conception, les appareils de mesure indiquent la pression relative du gaz ou sa pression absolue. Ils sont appelés :

- manomètre lorsqu'ils sont conçus pour mesurer une pression supérieure ou inférieure à la pression atmosphérique, avec une précision n'excédant pas 1 mm Hg ;
- jauge lorsqu'ils sont conçus pour mesurer de faibles pressions résiduelles avec une grande précision ;
- baromètre lorsqu'ils sont spécialement conçus pour la mesure de la pression atmosphérique.

9.2.2 Mesure de la pression atmosphérique

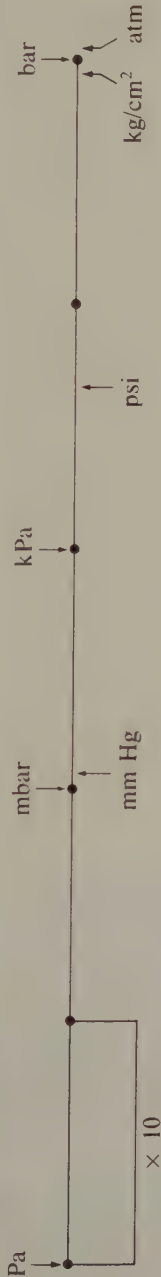
La connaissance exacte de la pression atmosphérique est souvent indispensable au laboratoire, en particulier lorsqu'on réalise une distillation, une mesure de volume gazeux ou une mesure de pression absolue avec un manomètre indiquant la pression relative.

A. Baromètre à mercure

Son principe est basé sur l'application d'une des lois de la statique des fluides. La pression atmosphérique, qui s'exerce sur une cuve contenant du mercure, est équilibrée par la somme des pressions suivantes (figure 9.4) :

- pression de la colonne de mercure située dans un tube fermé ;
- pression de la vapeur saturante du mercure ;
- pression due aux forces de capillarité entre le mercure et le verre.

Tableau 9.1 Correspondance entre les unités de pression

							
Nouvelle unité → Unité de départ ↓	Pa	mbar	bar	mm Hg torr	psi	kg/cm ²	atm
1 Pa	1	10 ⁻²	10 ⁻³	7,50 × 10 ⁻³	1,45 × 10 ⁻⁴	1,02 × 10 ⁻⁵	0,987 × 10 ⁻⁵
1 mbar	10 ²	1	10 ⁻¹	0,750	1,45 × 10 ⁻²	1,02 × 10 ⁻³	0,987 × 10 ⁻³
1 k Pa	10 ³	10	1	7,5	0,145	1,02 × 10 ⁻²	0,987 × 10 ⁻²
1 bar	10 ⁵	10 ³	1	750	14,5	1,02	0,987
1 mm Hg	1,333 × 10 ²	1,333	1,333 × 10 ⁻³	1	1,934 × 10 ⁻²	1,36 × 10 ⁻³	1,316 × 10 ⁻³
1 psi	6,890 × 10 ³	68,90	6,890 × 10 ⁻²	51,7	1	7,03 × 10 ⁻²	6,80 × 10 ⁻²
1 kg/cm ²	0,981 × 10 ⁵	981	0,981	736	14,22	1	0,968
1 atm	1,013 × 10 ⁵	1 013	1,013	760	14,70	1,033	1

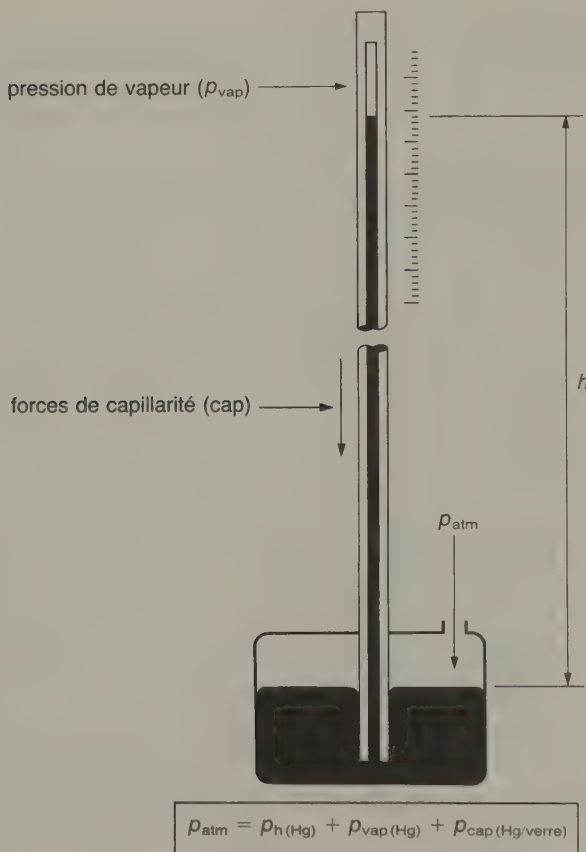


Figure 9.4 Principe du baromètre à mercure

Les appareils commerciaux, dont un modèle est présenté à la figure 9.5, sont constitués d'un tube de section intérieure fine et d'une cuve de section suffisante pour qu'une variation de hauteur de la colonne de mercure n'entraîne aucune variation apparente du niveau de mercure dans la cuve. Les graduations, en mm Hg et en mbar, sont prévues pour un appareil rigoureusement vertical ; la lecture de la pression est effectuée au niveau supérieur du mercure.

La précision des modèles ordinaires est de 1 mm Hg. Celle du baromètre de FORTIN (0,05 mm Hg) est améliorée grâce à :

- une correction de capillarité ;
- un thermomètre incorporé permettant de faire une correction de température (la température influe sur la densité du mercure et sa pression de vapeur saturante) ;

- une cuve à niveau ajustable ;
- un vernier au 1/20 de mm pour la lecture.



Source : PROLABO

Figure 9.5 Baromètre à mercure de FORTIN

B. Baromètres anéroïdes

Il s'agit de manomètres à *membranes planes*, dont un schéma est représenté à la figure 9.6.

Un gaz, à une pression de référence voisine de la pression atmosphérique, est enfermé à l'intérieur d'une capsule ou d'une série de capsules dont les parois métalliques ondulées constituent une membrane souple. La pression atmosphérique s'exerce à l'extérieur des capsules et en déplace les membranes. Ce déplacement est transmis à un système de lecture étalonné en mm Hg ou mbar.

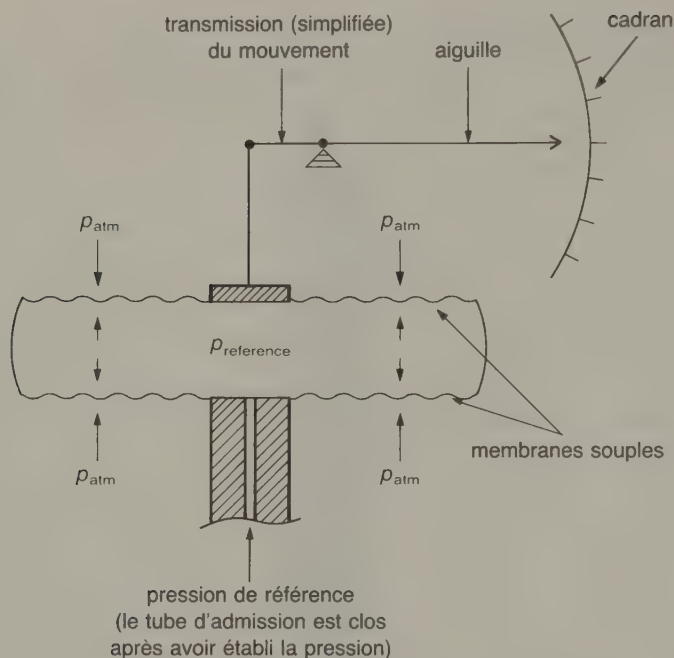


Figure 9.6 Principe du baromètre anéroïde à une capsule

La sensibilité, de l'ordre du mm Hg, est d'autant plus grande que le nombre de capsules en série est plus élevé. La plupart des modèles sont équipés d'un système de compensation des erreurs dues aux variations de température qui provoquent la dilatation du gaz interne et des métaux.

Ce principe de fonctionnement est utilisé dans les appareils suivants :

- *baromètre à cadran* : le déplacement des membranes est transmis à une aiguille qui se déplace devant un cadran ;
- *baromètre enregistreur* : le déplacement est transmis à un stylet qui trace sur un tambour en rotation à vitesse constante.

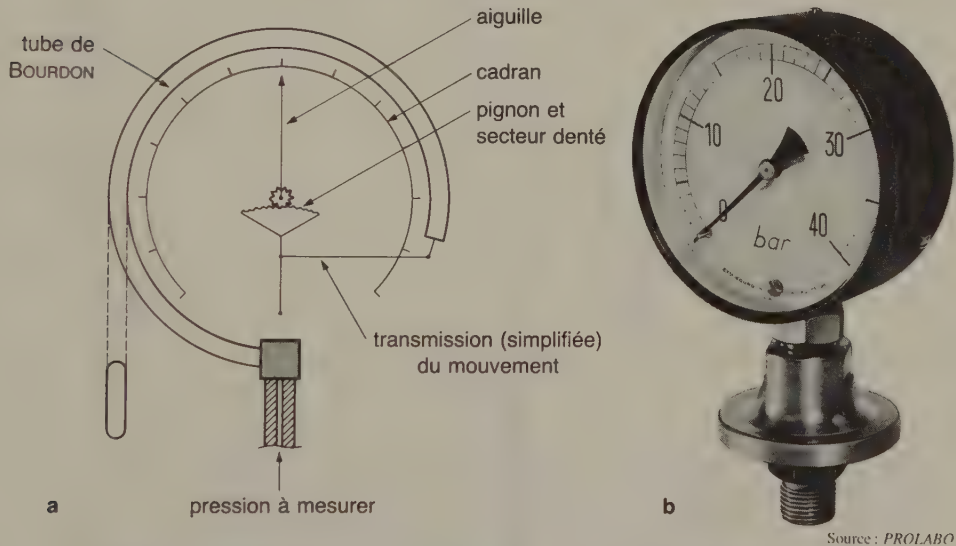
9.2.3 Mesure des pressions relatives supérieures à la pression atmosphérique

Le seul appareil couramment utilisé est le manomètre à *membrane tubulaire cintrée*, appelé aussi manomètre à *tube de BOURDON*.

Il est constitué d'un tube métallique cintré, de section ovale (figure 9.7), dont l'extrémité libre et fermée est reliée à une aiguille qui se déplace devant un cadran. Le gaz dont on mesure la pression est admis à l'intérieur du tube, alors que l'extérieur est à la pression atmosphérique. Les extrémités du tube s'écartent ou se rapprochent selon que la pression du gaz augmente ou diminue.

Bien qu'assez robuste, ce manomètre présente des faiblesses : un risque d'éclatement en cas de mise sous pression trop brutale et une sensibilité aux gaz corrosifs. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- cadran gradué en pression relative ;
- pression maximale mesurable : toute pression d'usage industriel, à condition d'utiliser le modèle convenable ;
- étendue minimale de l'échelle : 1 bar ;
- précision : environ 1 % de la pression relative maximale affichée.



Source : PROLABO

Figure 9.7 Manomètre à tube de BOURDON a) schéma de principe b) aspect extérieur

9.2.4 Mesure des pressions relatives inférieures à la pression atmosphérique

A. Manomètre à cadran

Il s'agit d'un manomètre à tube de BOURDON, généralement gradué en mm Hg et en mbar. Son échelle s'étale entre 0 et 760 mm Hg ; sa précision est d'environ 10 mm Hg.

Cet appareil est peu précis mais ne pose pas de problèmes d'utilisation ; la seule précaution consiste, après usage, à rétablir progressivement la pression atmosphérique. Il convient bien, par exemple, pour réaliser une concentration sous pression réduite (chapitre « Distillation »).

B. Manomètre à mercure ouvert

Il s'agit d'un manomètre analogue au baromètre à mercure, dont la partie supérieure du tube communique avec l'enceinte dont on mesure la dépression (figure 9.8).

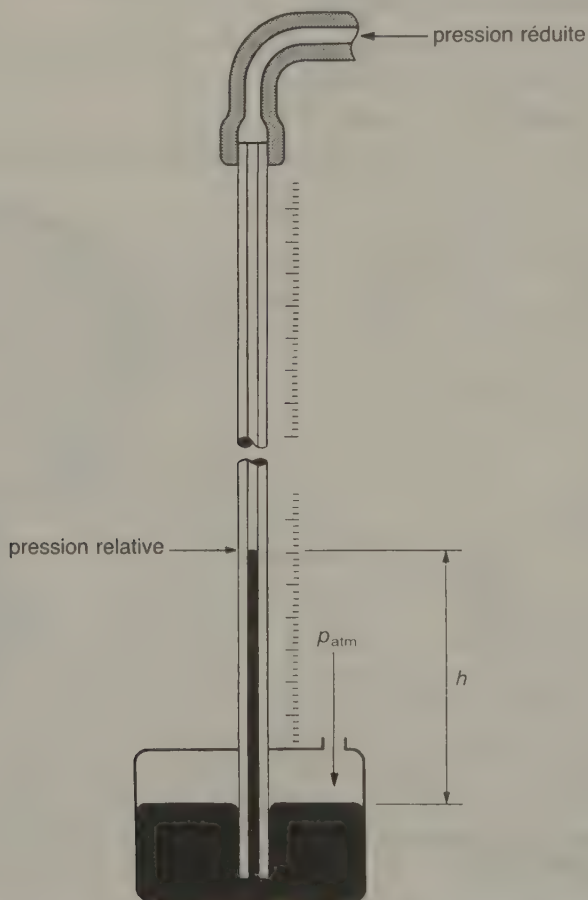


Figure 9.8 Schéma de principe d'un manomètre à mercure « ouvert » pour mesurer des dépressions

Il est généralement gradué en mm Hg et en mbar ; sa précision est de 1 mm Hg.

Quelques précautions d'utilisation sont nécessaires :

- éviter les chocs ;
- rétablir progressivement la pression après usage, afin d'éviter des projections de mercure ;
- éviter les retours d'eau lors de l'utilisation d'une trompe à eau ;
- le boucher après utilisation, afin de limiter l'oxydation du mercure.

9.2.5 Mesure des pressions absolues inférieures à la pression atmosphérique

A. Manomètre en U fermé

Il est formé d'un tube en U rempli de mercure, fermé à une extrémité ; l'extrémité ouverte est reliée à l'enceinte sous pression réduite (figure 9.9).

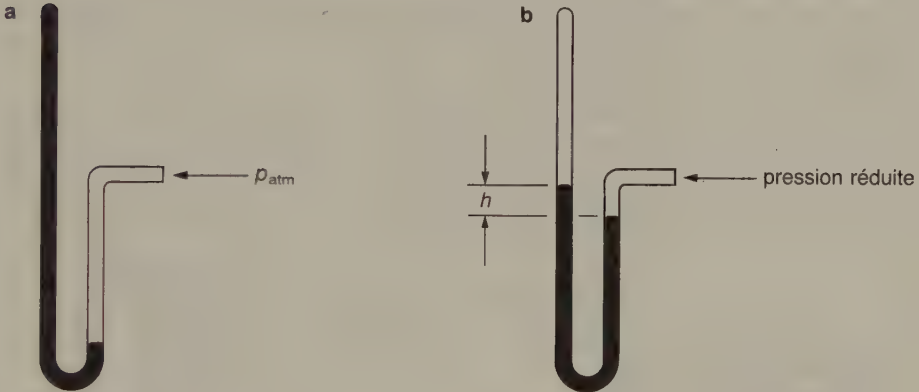


Figure 9.9 Schéma de principe d'un manomètre en U fermé a) manomètre au repos b) manomètre en fonctionnement

La pression absolue, exprimée en mm Hg, est égale à la différence de niveau du mercure. Elle est lue directement sur une échelle millimétrique fixée sur le support du tube. Certains modèles possèdent une échelle mobile, permettant la « mise au zéro » de l'un des niveaux.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- pression maximale mesurable : 100 à 200 mm Hg, selon les modèles ;
- précision : 1 mm Hg ;
- son exactitude se dégrade progressivement par emprisonnement de bulles d'air ou de vapeur de solvants dans la partie fermée du tube.

Les précautions d'utilisation sont les mêmes que celles du manomètre à mercure ouvert. En outre, un retour trop brutal du mercure facilite l'emprisonnement d'air et peut entraîner le bris du manomètre.

B. Manomètre à membrane

Son principe est identique à celui du baromètre anéroïde à capsule. L'enceinte dont on mesure la pression est en communication avec l'intérieur de la capsule. Cette dernière est fixée à l'intérieur d'un boîtier étanche rigide qui est vidé jusqu'à une pression résiduelle de 10^{-3} mm Hg.

La précision, selon l'étendue de l'échelle, varie de 0,1 mm Hg à 5 mm Hg.

C. Jauge de MAC LEOD

Il s'agit d'un instrument de bonne précision (10^{-5} mm Hg pour certains modèles), dont l'inconvénient est de ne pas donner une indication continue de la pression. Chaque mesure nécessite une manœuvre dont la simplicité d'exécution dépend de la nature du modèle.

Son principe consiste à comparer les pressions et les volumes d'un échantillon gazeux, mesurés dans des états différents. La pression inconnue est déduite par application de la loi de MARIOTTE.

La jauge présentée à la figure 9.10 est un modèle rotatif, d'utilisation aisée, couvrant une gamme de mesures comprises entre 0 et 10 mm Hg. La pression est lue sur une échelle non linéaire dont la précision augmente au fur et à mesure que la pression baisse, la meilleure précision étant de 0,01 mm Hg.

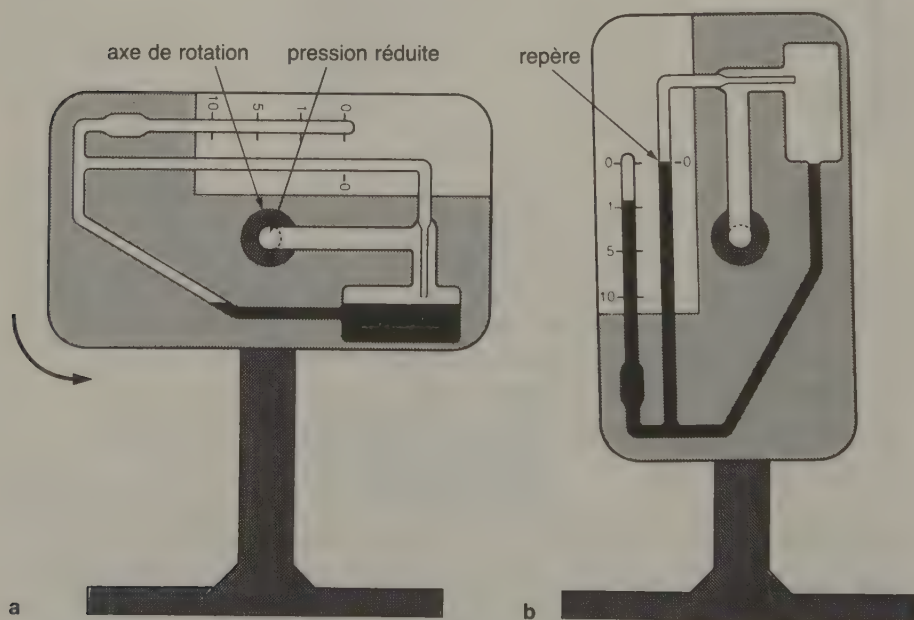


Figure 9.10 Jauge de MAC LEOD (modèle VACUSTAT) a) au repos b) pendant la mesure

Mode d'emploi : La jauge est tournée avec précautions dans le sens de la flèche jusqu'à ce que le niveau supérieur du mercure, situé dans le 2^e tube à partir de la gauche, arrive devant le repère marqué « zéro ». La pression est lue au niveau supérieur du mercure situé dans le premier tube. La jauge est remise lentement en position horizontale après chaque mesure.

D. Jauges électroniques

Leur principe consiste à utiliser un conducteur électrique dont la résistance est fonction de la pression à laquelle il est soumis. Cette résistance est mesurée et le résultat est affiché en pression absolue. Selon les modèles, l'affichage est analogique ou numérique.

La jauge de PIRANI, qui est le premier manomètre à avoir fonctionné suivant ce principe, utilise un filament chaud dont la température est, par modification de la conductibilité thermique, fonction de la pression.

L'étendue et la précision de l'échelle de mesure dépend de la nature du conducteur utilisé et des conditions de son utilisation.

Certains appareils, avec une échelle de 0 à 1 000 mbar, couvrent l'ensemble des pressions résiduelles ; leur précision est de 10^{-3} mbar à 0,5 mbar, suivant les modèles. D'autres ne fonctionnent qu'à des pressions inférieures à 10 ou 100 mbar, avec une précision comprise entre 10^{-4} et 10^{-2} mbar.

L'inconvénient majeur des jauges électroniques est leur coût élevé. En contrepartie, elles présentent de nombreux avantages :

- mesure de la pression résiduelle en continu ;
- échelle étendue de certains modèles ;
- bonne précision ;
- bonne fiabilité ;
- simplicité d'utilisation ;
- possibilité de commander une régulation de la pression résiduelle (en utilisant une électrovanne par exemple).

9.2.6 Contrôle d'une pression relative voisine de la pression atmosphérique

Pour certains travaux, il est nécessaire qu'une enceinte soit maintenue à une pression égale, légèrement supérieure ou légèrement inférieure à la pression atmosphérique. Citons deux exemples :

- hydrogénation à pression atmosphérique, avec contrôle permanent de l'absorption d'hydrogène et réglage de son admission ;
- conservation d'un composé oxydable sous une légère surpression de gaz inerte.

A. Manomètre en U ouvert

Un modèle couramment utilisé est présenté à la figure 9.11. Compte tenu des incompatibilités chimiques, il est chargé du liquide le mieux adapté à la sensibilité désirée. Plus le liquide manométrique est dense, moins la sensibilité est grande.

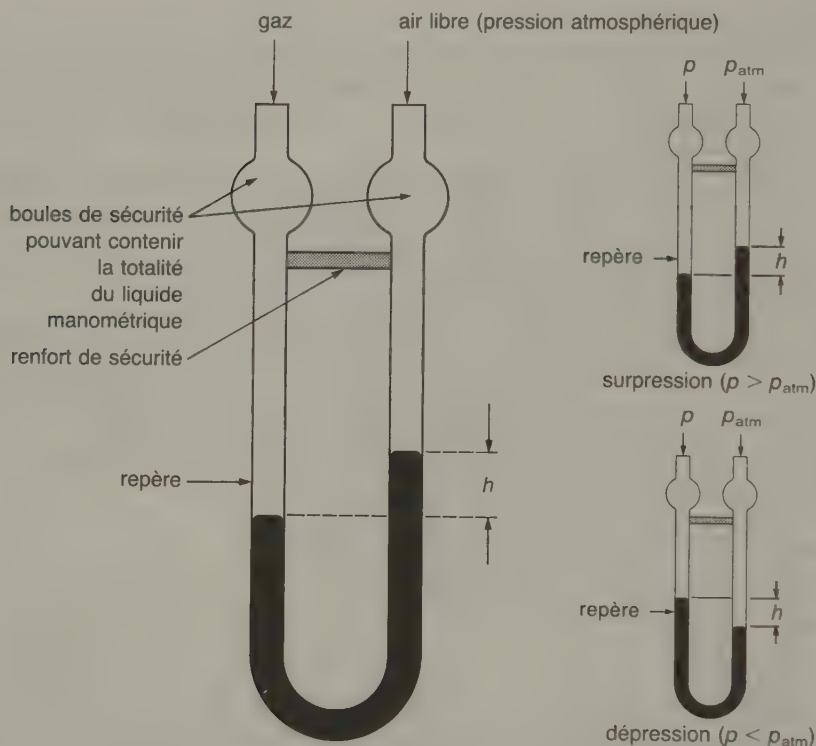


Figure 9.11 Manomètre en U ouvert

Selon que l'on désire faire une mesure ou une simple appréciation de la pression, on lui accole ou non un repère millimétrique.

Dans le cas d'une réaction en phase gazeuse, il peut être équipé pour commander une électrovanne d'admission du gaz réactionnel par repérage photoélectrique ou, si le liquide manométrique est du mercure, par électro-contact.

B. Manomètre à membrane

La pression relative est indiquée par une aiguille et un cadran gradué de part et d'autre du point « zéro ».

La nature du système de fonctionnement dépend de l'étendue de l'échelle du manomètre :

- tube de BOURDON pour une échelle extérieure à ± 500 mbar (la meilleure précision est de 10 mbar) ;
- capsule anéroïde pour une échelle intérieure à ± 500 mbar (la précision est de 1 mbar pour une échelle de ± 100 mbar).

TECHNIQUES RÉACTIONNELLES

Les techniques et les appareillages utilisés sont différents selon la nature de la réaction mise en œuvre. En effet, les conditions de travail sont très diverses selon que la réaction est exo ou endothermique, totale ou réversible, qu'elle met en jeu une catalyse homogène ou hétérogène, etc. Parmi les considérations qui orientent le choix du chimiste, nous nous sommes basés sur l'état physique des réactifs et la nature des phases en présence.

Le choix judicieux des accessoires devant équiper un réacteur et la qualité du montage de l'appareil influent largement sur les conditions de sécurité, la facilité d'exécution et le résultat d'une manipulation. Avant d'aborder la description de différents montages, il est nécessaire de rappeler quelques conseils dont l'observation peut éviter des déboires.

- Éviter les accessoires et dispositifs inutiles ; ils encombrant et peuvent être une source d'ennuis en cours de réaction. Pour cela, étudier le mode opératoire et analyser les conditions réactionnelles. Quelle est, par exemple, l'utilité d'une agitation mécanique pour la réalisation d'une réaction au reflux total en phase liquide homogène ?
- Prévoir les dispositifs permettant l'introduction de liquide ou de solide en cours de réaction car, *on ne doit jamais ouvrir à l'air libre un appareil pendant le chauffage*.
- Ne jamais monter un appareillage directement sur la table de travail. Ménager, surtout si la réaction présente des risques d'emballement, un espace permettant de mettre rapidement en place un bain de refroidissement.
- Veiller à la propreté et à l'étanchéité des joints rodés (chapitre 7).
- Les appareils courants ne sont pas prévus pour travailler sous pression. Toujours prévoir une communication avec l'atmosphère.
- Le montage doit être effectué de façon à ce que l'appareil soit vertical, ce qui conditionne habituellement le bon fonctionnement des agitateurs mécaniques.
- Il est inutile d'accumuler les pinces de fixation ; une rigidité excessive du montage, associée aux vibrations de l'agitateur, peut provoquer des tensions nuisibles à certains éléments de verrerie.

Nous nous bornerons à la description de quelques montages d'usage courant, n'abordant pas le domaine des réactions sous pression ou celui, très rare, des réactions en phases solides. Tous sont réalisables, indifféremment, à l'aide

de ballons à cols multiples ou de réacteurs à couvercle, de joints rodés ou de raccords à vis (chapitre 7). Pour la commodité, le thermomètre, le plus souvent indispensable, n'a pas été représenté sur les schémas.

10.1 RÉACTIONS SOUS ATMOSPHÈRE CONTRÔLÉE

Il est parfois nécessaire d'éviter que le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau atmosphérique viennent au contact de la masse réactionnelle ou d'un réactif contenu dans l'ampoule de coulée. Pour cela, il suffit d'équiper l'ampoule de coulée ou le sommet du réfrigérant d'un tube absorbeur tel que ceux que l'on trouve dans le commerce (figure 10.1a), garni selon le cas d'hydroxyde de sodium ou de potassium, ou d'un agent desséchant. À défaut de tube absorbeur, une tulipe à filtration montée sur un bouchon d'élastomère de diamètre adéquat convient parfaitement (figure 10.1b).

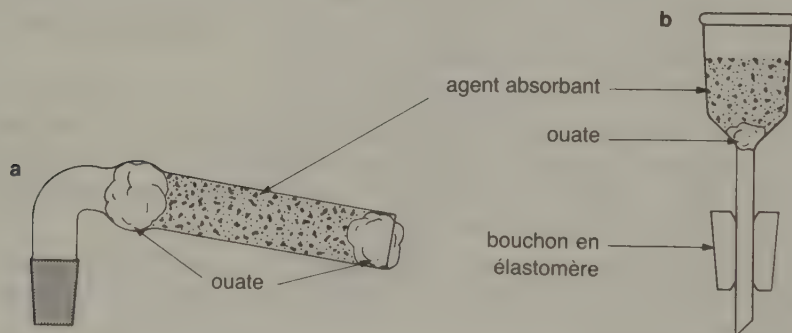


Figure 10.1 Dispositifs d'absorption des gaz atmosphériques

L'usage d'un raccord à tubulure latérale (figure 7.16), disposé entre l'ampoule de coulée et la tubulure du réacteur, permet l'arrivée d'un gaz pour le maintien d'une atmosphère contrôlée, particulièrement lorsqu'on veut opérer hors de tout contact avec l'oxygène de l'air. Le gaz peut être éventuellement séché préalablement par passage dans une colonne garnie d'un desséchant chimique ou de tamis moléculaires (chapitre 16).

10.2 RÉACTIONS AU REFLUX TOTAL, EN PHASE LIQUIDE HOMOGÈNE

Ce sont les réactions qui nécessitent les appareillages les plus simples. Elles ont lieu avec des réactifs spontanément miscibles entre eux, ou rendus miscibles par l'emploi d'un solvant commun. L'ébullition, régularisée par quelques grains de pierre ponce (chapitre 13), entretient un brassage naturel du milieu qui dispense de l'emploi d'un dispositif d'agitation. Les figures 10.2 représentent des types d'appareillages utilisables pour de telles réactions, avec (figures 10.2b et c) ou sans (figure 10a) introduction de liquide.

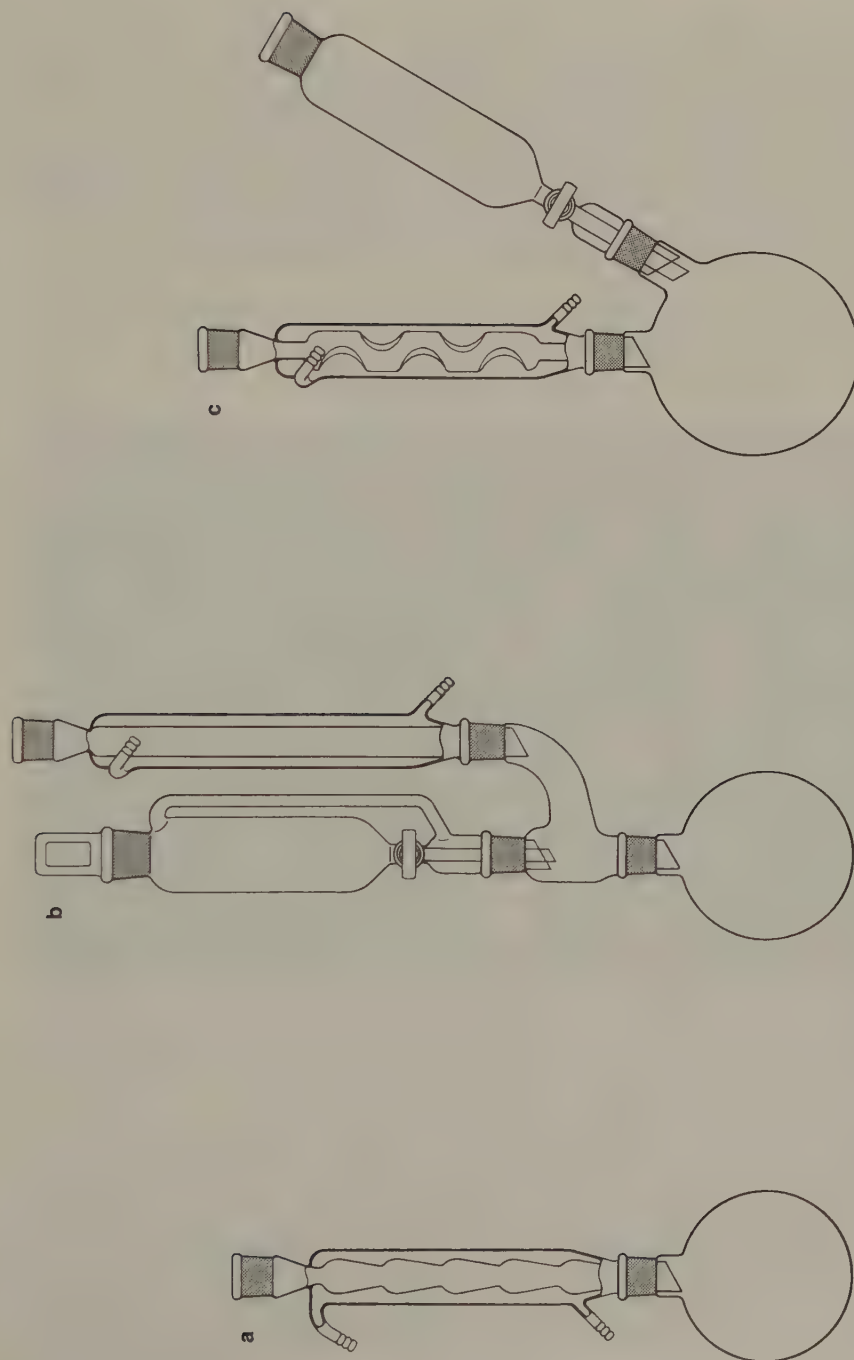


Figure 10.2 Appareils simples à reflux total
 a) sans addition de liquide b, c) avec addition de liquide

10.3 AGITATION

Les appareillages utilisés pour effectuer les réactions en milieu hétérogène nécessitent habituellement un dispositif d'agitation. Son but est d'assurer le meilleur contact possible entre les constituants d'un mélange et, éventuellement, de régulariser la température. Il existe de nombreux procédés d'agitation applicables au laboratoire. L'agitation manuelle convient pour de faibles quantités de matière et pour un temps très court. Dans tous les autres cas, on fait appel à un dispositif d'agitation mécanique qui peut être réalisée :

- par rotation d'un agitateur à tige, d'une turbine, ou d'un barreau aimanté au sein de la masse liquide ;
- par des vibrations provoquées au sein du liquide ;
- par des dispositifs extérieurs agitant le récipient.

10.3.1 Agitateurs rotatifs à tiges

Ils sont constitués d'une tige qui transmet le mouvement de rotation à un mobile de forme variée. Ce sont les agitateurs les plus utilisés. Ils nécessitent l'usage d'un joint d'agitation (chapitre 7.3).

Le mouvement de rotation peut être produit par un moteur électrique dont la puissance utile et le couple sont choisis en fonction des conditions d'utilisation : volume du récipient, viscosité de la masse à agiter, etc. La vitesse de rotation est généralement réglable ; les moteurs courants présentent une gamme allant de quelques dizaines à plus de mille tours à la minute. Dans le cas de composés présentant de grands risques d'incendie ou d'explosion, il est prudent d'utiliser un moteur antidéflagrant.

Les moteurs à air comprimé éliminent ce genre de risques. Ils sont constitués d'un piston animé d'un mouvement de va et vient par un courant d'air comprimé (ou par aspiration par une pompe à vide). Le mouvement est transmis par une bielle à un axe relié à l'agitateur. La vitesse de rotation et la force d'entraînement dépendent du débit et de la pression de l'air. Ces moteurs ne sont pas utilisables lorsque les quantités à agiter sont importantes ou lorsque les produits sont trop visqueux. Les turbines à eau, dans lesquelles une roue à aubes, solidaire de l'axe relié à l'agitateur, est mue par un courant d'eau, présentent les mêmes limites d'utilisation.

Le couplage du moteur d'entraînement à l'agitateur est souvent effectué à l'aide d'un mandrin de diamètre réglable, analogue au porte-outil d'une perceuse. On évite en général d'introduire les tiges d'agitateurs en verre directement dans les mâchoires du mandrin. Le raccordement est plutôt effectué par l'intermédiaire d'une tige métallique et d'un bout de tuyau de caoutchouc suffisamment rigide (tuyau à vide). Il existe dans le commerce des systèmes de transmission flexibles qui autorisent les montages non verticaux et amortissent les vibrations.

Les agitateurs à tige peuvent être réalisés en verre ou en métal et, parfois, la tige est en verre alors que le mobile, démontable ou non, est constitué d'une armature métallique revêtue de polytétrafluoroéthylène.

La forme du mobile doit être choisie en fonction du milieu réactionnel à homogénéiser et de la forme du réacteur. On doit s'efforcer de combiner efficacité et faible encombrement latéral. Ce dernier point est important, surtout si on utilise un ballon à tubulures multiples dont le diamètre du col central ne permet généralement pas l'introduction d'agitateurs de grandes dimensions.

Quelques modèles courants d'agitateurs sont représentés à la figure 10.3. Les plus simples sont réalisables par chauffage et torsion d'une baguette de verre, mais ils sont peu efficaces (figure 10.4).

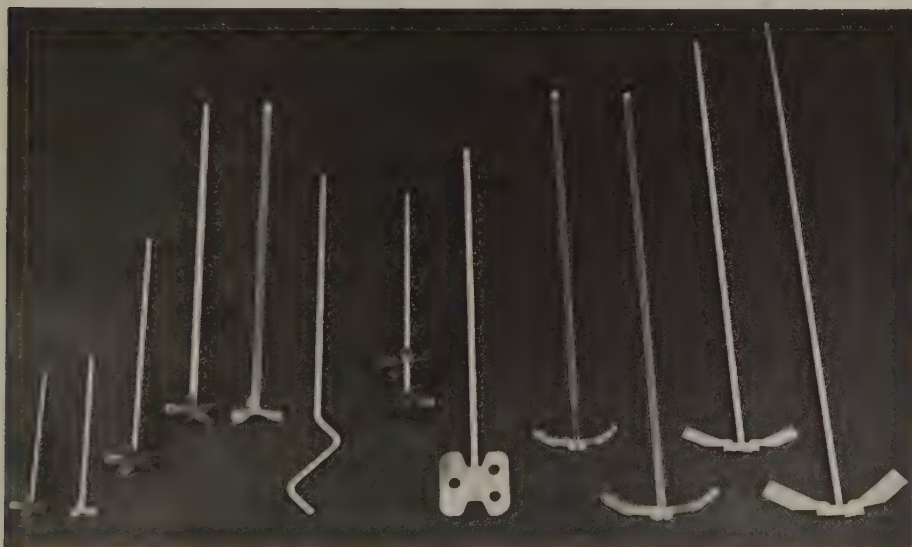


Figure 10.3 Modèles courants d'agitateurs

Source : PROLABO

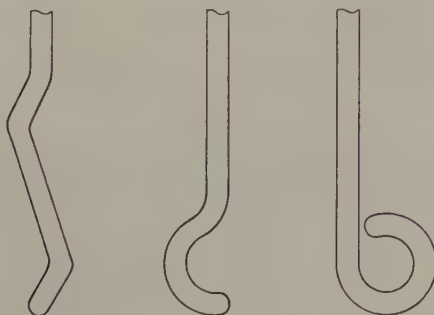


Figure 10.4 Agitateurs réalisables à partir d'une baguette de verre

Les agitateurs **FELKIN** (figure 10.5a) à pales repliables et **HERRESCHOF** (figure 10.5b) à anneaux mobiles, se mettent en position d'agitation, c'est-à-dire pales ouvertes ou anneaux à l'horizontale, sous l'effet de la force centrifuge.

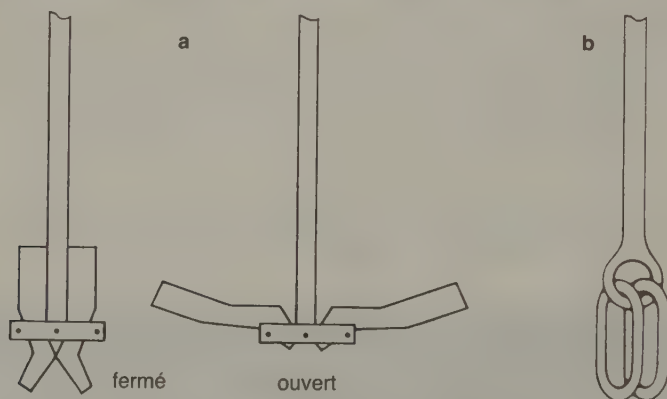


Figure 10.5 Agitateurs **FELKIN**, a et **HERRESCHOF**, b

Ces deux modèles s'introduisent aisément dans le col central des ballons de taille usuelle. Ils conviennent pour les liquides visqueux. Il est inutile de les employer à des vitesses de rotation élevées, car au-dessus d'un certain régime, ils tendent à faire tourner en bloc le contenu du récipient. Les trois modèles de la figure 10.6 conviennent pour les liquides peu visqueux.

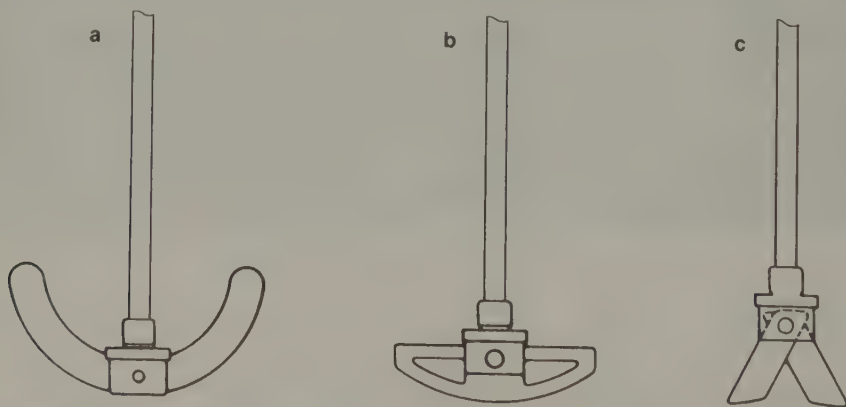


Figure 10.6 a) agitateur à ancre b) agitateur à palette c) agitateur à pales repliables

Ils permettent de combiner à l'effet d'agitation, un effet de raclage du fond du ballon. Le mobile des modèles à ancre et à palette peut être monté tournant autour d'un axe, ce qui permet, en le mettant en position verticale, de l'introduire dans les ballons à col étroit. Il suffit ensuite de le mettre en position horizontale pour l'agitation. Les hélices à pales multiples (figure 10.7) sont le plus souvent réalisées en acier inoxydable. Elles sont très efficaces, mais ne

peuvent être introduites que dans les réacteurs à col large (paragraphe 7.3). On peut en disposer plusieurs sur une même tige, à des hauteurs différentes, pour l'agitation dans des récipients de grand volume.

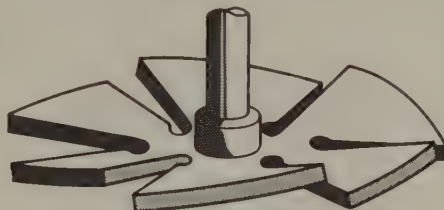


Figure 10.7 Hélice à pales multiples

10.3.2 Agitateurs à turbine ou turboagitateurs

La figure 10.8 donne un schéma de principe de ce type d'agitateur. La turbine, logée dans une gaine fixe, est mise en rotation rapide par un moteur à accouplement direct qui tourne à une vitesse pouvant atteindre, et même parfois dépasser, trois mille tours à la minute. Le liquide aspiré au centre est refoulé à la périphérie contre des aubes directrices fixes qui redressent les filets liquides et les obligent à se mélanger intimement à la masse. L'effet de brassage est accompagné d'un effet de broyage des particules solides, ce qui est parfois le but recherché. Les turboagitateurs sont les agitateurs les plus efficaces, mais leur coût est élevé et, pour cette raison, ils sont peu utilisés dans les laboratoires. Ils nécessitent, éventuellement, l'usage d'un joint d'étanchéité.

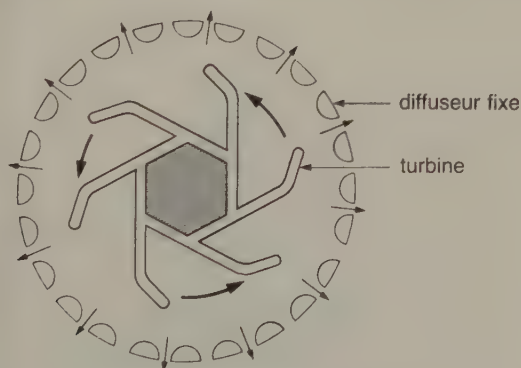


Figure 10.8 Schéma de principe d'un turboagitateur (vu dans l'axe de la turbine)

10.3.3 Agitateurs magnétiques

Leur principe de fonctionnement est le suivant : un aimant permanent solidaire d'un moteur, entraîne sous l'effet de son champ magnétique un barreau aimanté immergé dans le liquide à agiter (figure 10.9).

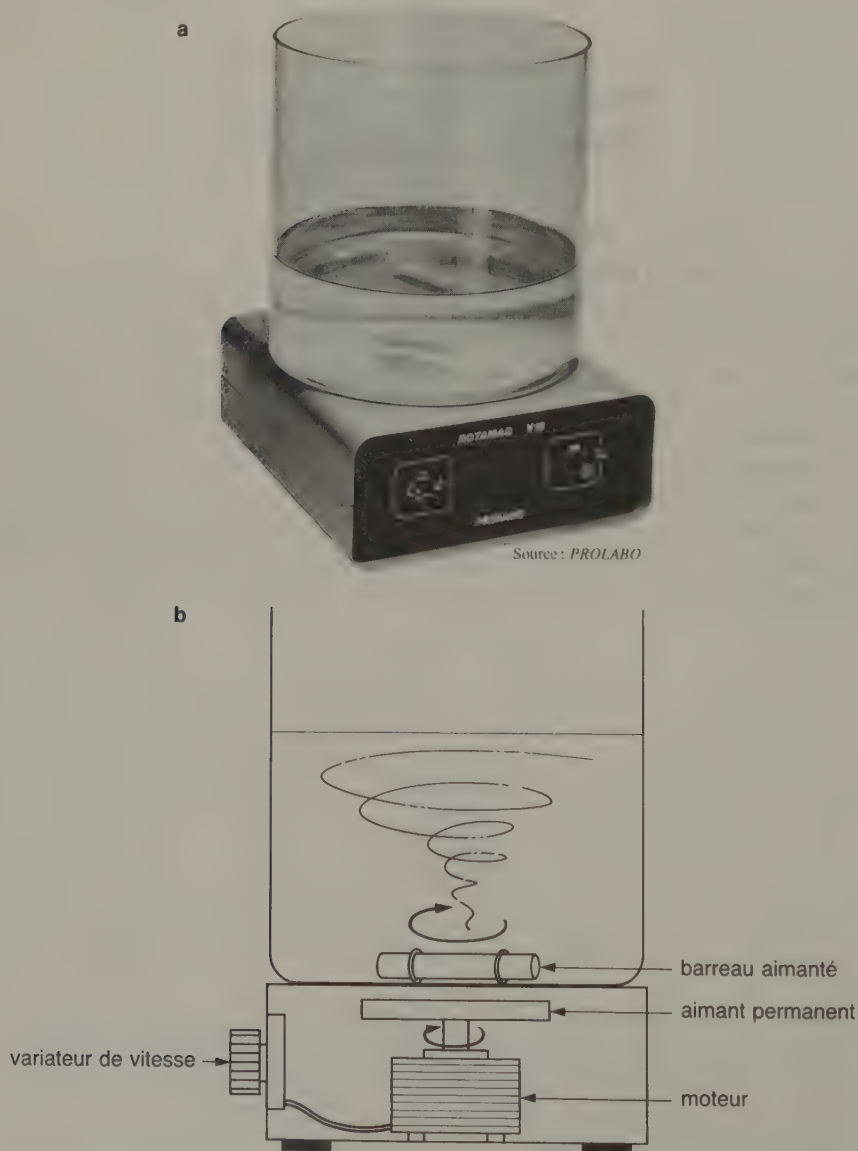


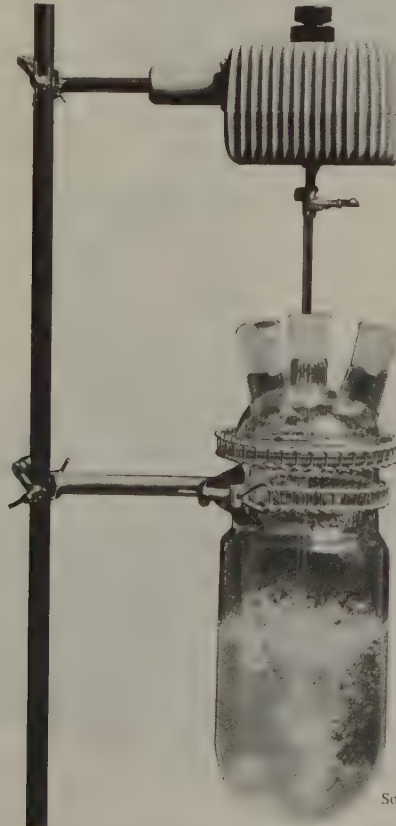
Figure 10.9 Agitateur magnétique a) Photo Prolabo b) Schéma de principe

Le moteur peut être électrique, à air comprimé ou à eau. La vitesse de rotation peut atteindre deux mille tours à la minute. Les barreaux aimantés sont de forme droite ou ovoïde, selon qu'ils sont destinés à l'agitation dans un récipient à fond plat ou rond. Ils sont généralement enrobés dans du verre, du polyéthylène ou du polytétrafluoroéthylène.

Ce mode d'agitation est fréquemment combiné à un chauffage par plaque chauffante (chapitre 8), plus rarement à un chauffe-ballon. Les agitateurs magnétiques sont très utiles pour le travail sous pression ou sous vide car ils ne posent aucun problème d'étanchéité. Selon la puissance du moteur qui les anime, ils sont employés pour des volumes variés de liquide, pouvant atteindre cinq décimètres cubes. Du fait de leur faible couple, ils ne peuvent être utilisés pour agiter des produits visqueux.

10.3.4 Agitateurs vibrants ou « vibro-mixers »

Un générateur de vibrations, de fréquence identique à celle du courant alternatif, communique à la tige d'agitateur un mouvement de va et vient vertical, dont



Souree : PROLABO

Figure 10.10 « Vibro-mixer » en fonctionnement

l'amplitude est réglable selon la taille du récipient. Cette tige est prolongée par un accessoire de forme variable suivant l'usage :

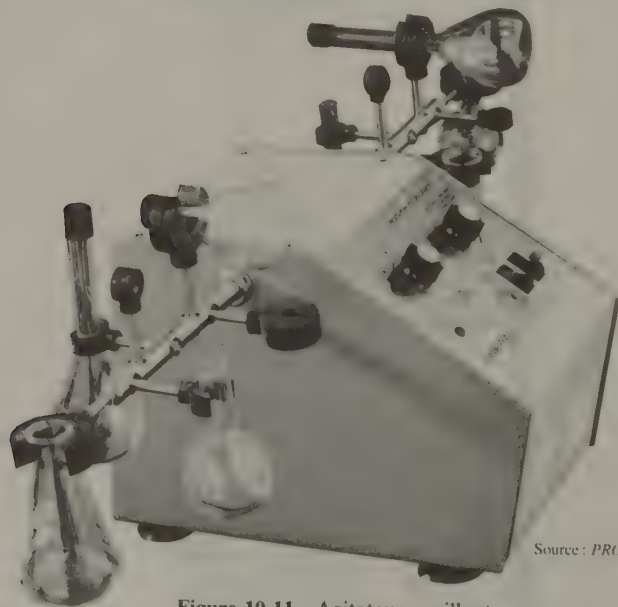
- lames vibrantes pour la dissolution des solides, la mise en suspension des poudres ou la réalisation d'émulsions ;
- disques ou cloches perforés pour les barbotages de gaz.

Cette agitation (figure 10.10) est très efficace et convient particulièrement à la réalisation de réactions en milieu hétérogène liquide-liquide, liquide-solide ou surtout liquide-gaz. Ce type d'agitateur nécessite l'emploi éventuel d'un dispositif spécial d'étanchéité, permettant le passage de la tige vibrante, habituellement livré par les fournisseurs d'appareillages.

10.3.5 Agitation par dispositifs extérieurs

Ces dispositifs agitent l'ensemble du récipient. Hormis ceux destinés à l'agitation par secousses des autoclaves, ils sont plutôt destinés à la réalisation de dissolutions ou d'homogénéisations qu'à l'exécution de réactions de synthèse organique. Les appareils les plus employés sont :

- les agitateurs à secousses, constitués d'un plateau ou d'une nacelle, sur lesquels on fixe le récipient à agiter ; le plateau est soumis à un mouvement de va et vient ou à un mouvement circulaire dans un plan horizontal, de fréquences réglables, provoquant l'agitation du récipient ;



Source : PROLABO

Figure 10.11 Agitateur oscillant

- les agitateurs oscillants (figure 10.11) imitent l'agitation manuelle : les récipients à agiter sont fixés à des pinces qui sont animées d'un mouvement alternatif de rotation de faible amplitude, dont la vitesse est réglable. Comme les agitateurs à secousses, ils sont habituellement équipés d'une minuterie permettant leur fonctionnement automatique ;
- les agitateurs vibrants sont formés d'un plateau ou d'une cupule, sur lequel est placé le récipient à agiter, relié à un mécanisme excentrique qui le met en vibration à une fréquence réglable ; ces agitateurs sont le plus souvent utilisés pour des tubes à essais (figure 10.12), des ballons ou erlenmeyers de faible dimension. Fréquemment le plateau sert d'interrupteur à pression pour déclencher le mouvement.



Figure 10.12 Agitateur vibrant

10.4 RÉACTIONS EN MILIEU HÉTÉROGÈNE LIQUIDE-LIQUIDE OU LIQUIDE-SOLIDE

Le montage le plus utilisé est représenté par la figure 10.13. Il permet les réactions avec addition de liquides :

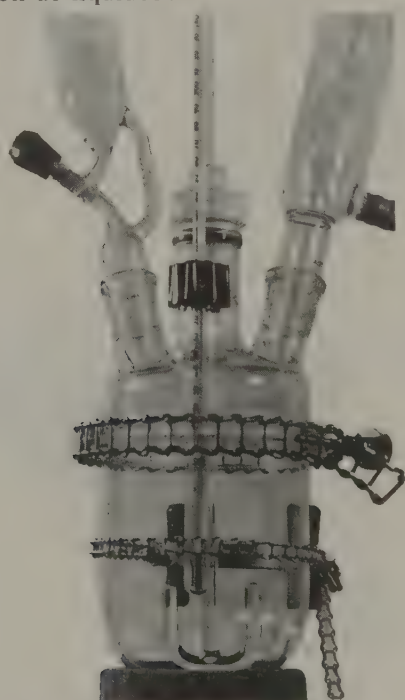


Figure 10.13 Appareillage pour les réactions en milieu hétérogène

- en milieu homogène liquide, lorsque l'agitation par les courants de convection est insuffisante ;
- en milieu hétérogène liquide-liquide ;
- en milieu hétérogène liquide-solide ; dans ce cas, le type d'agitation employé doit être adapté à la nature et à la consistance du solide (cf. 10.3).

L'addition d'un solide est une opération délicate. Elle peut être effectuée à l'aide d'un erlenmeyer raccordé à une tubulure du réacteur par un morceau de tuyau de caoutchouc de gros diamètre, ou mieux, à l'aide d'un raccord souple à soufflet en polytétrafluoroéthylène que l'on trouve dans le commerce. Ces raccords s'adaptent, par une extrémité, à un joint conique rodé mâle de taille normalisée, et à l'autre extrémité, à un joint conique rodé femelle. Ce dispositif permet d'opérer à l'abri de l'air. Dans le schéma de la figure 10.14, un raccord à tubulure latérale permet l'arrivée d'un gaz inerte en légère surpression, azote par exemple, qui évite, si on opère à chaud, le contact entre les vapeurs et le solide.

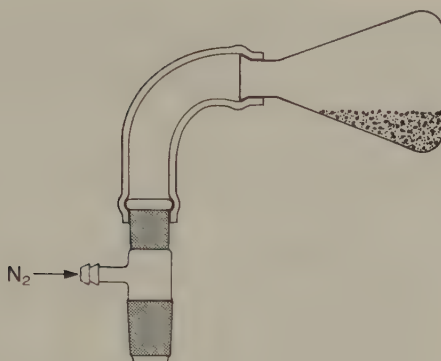


Figure 10.14 Dispositif d'introduction d'un solide

10.5 RÉACTIONS AVEC ADDITION OU DÉGAGEMENT DE GAZ

L'introduction d'un gaz et sa diffusion au sein de la masse réactionnelle peut être effectuée grâce à un tube adducteur maintenu par un raccord étanche sur le réacteur. La diffusion est améliorée par l'emploi d'un embout en verre fritté qui assure la division du gaz en fines bulles mais présente des risques de bouchage. Si le gaz a besoin d'être purifié, séché par exemple, on le fait barbotter dans un flacon laveur (figure 10.15a) contenant le réactif adéquat. L'efficacité de ce lavage peut être augmentée en utilisant un tube d'arrivée du gaz terminé par un diffuseur en verre fritté. On intercale entre le flacon laveur et le réacteur une fiole de garde (ou flacon de sûreté) qui évite, en cas de dépression, les retours de liquide réactionnel dans le réactif du flacon laveur.

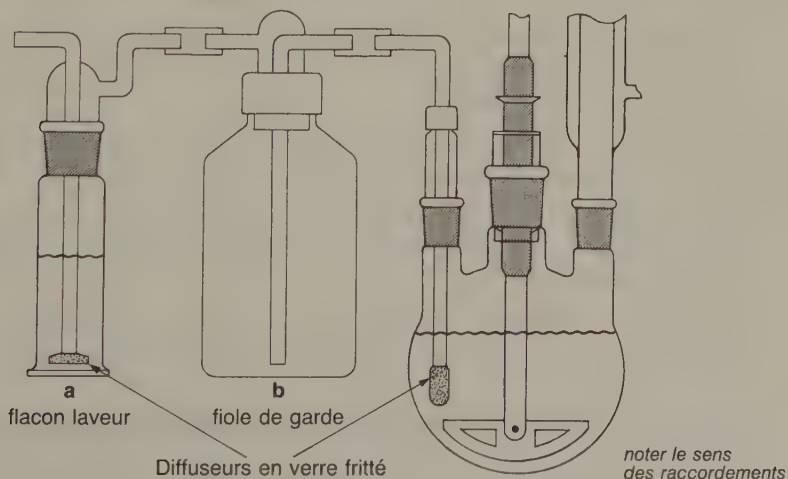


Figure 10.15 Montage pour l'addition d'un gaz a) flacon laveur b) fiole de garde

Il peut être nécessaire d'apprécier qualitativement l'absorption du gaz par la masse réactionnelle. Dans ce cas, le montage de la figure 10.15 est complété par le dispositif représenté par la figure 10.16, relié au sommet du réfrigérant.

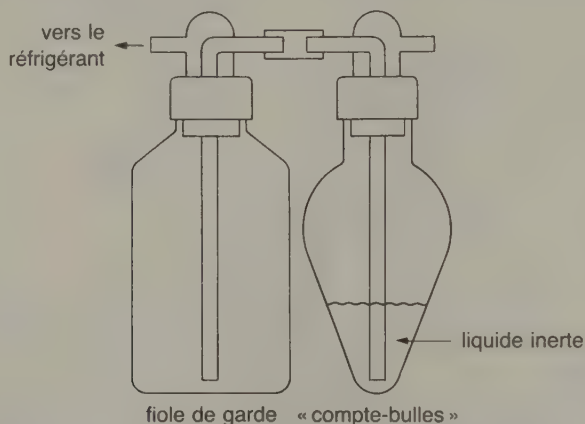


Figure 10.16 Dispositif pour le contrôle de l'absorption d'un gaz

Dans le cas de réactions effectuées en présence d'un catalyseur non soluble, il est préférable d'utiliser un « vibro-mixer » pour l'agitation.

L'excès de gaz, ou les gaz produits par une réaction, peuvent dans certains cas être évacués par l'aspiration d'une hotte. Lorsqu'ils sont trop dangereux ou trop corrosifs, ou si on ne dispose pas d'une aspiration suffisante, on peut les éliminer :

- par barbotage dans un réactif approprié, avec un montage tel que celui de la figure 10.17a ou b relié à la sortie du réfrigérant ;
- par dissolution dans l'eau, à condition qu'ils y soient solubles, et que leurs solutions puissent être évacuées sans dommage. Pour cela, tous les dispositifs représentés à la figure 10.17 sont utilisables.

Dans tous les cas où le gaz peut être corrosif, il faut prendre garde au choix du matériau constituant les tuyaux de raccordement (chapitre 7.1).

- Les dispositifs de la figure 10.17a et d sont très efficaces et d'une grande sûreté d'emploi. Celui de la figure 10.17a est limité par la capacité d'absorption de la solution.
- Le modèle de la figure 10.17b nécessite un entonnoir d'assez grand diamètre affleurant juste la surface du liquide ; lui aussi est limité par la saturation du liquide absorbant.
- Le montage proposé à la figure 10.17c demande une surveillance attentive du débit d'eau.

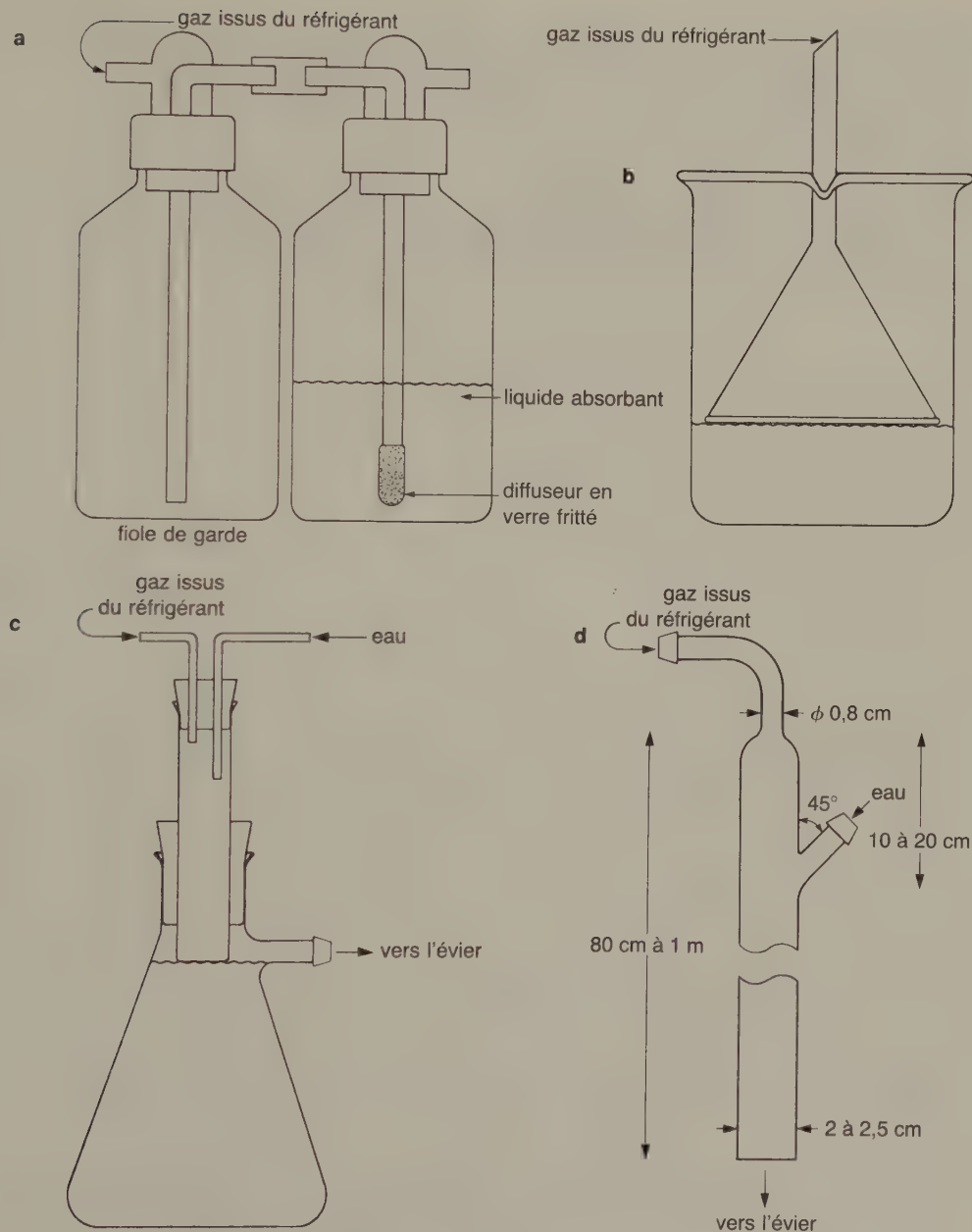


Figure 10.17 Dispositifs d'absorption des gaz à la sortie du réacteur

Nous n'avons décrit ci-dessus qu'un nombre limité d'appareillages. Il en existe beaucoup d'autres, adaptés à des techniques particulières comme, par exemple, la distillation en continu d'un produit au fur et à mesure de sa

formation (chapitre 32). Les techniques réactionnelles évoluent en permanence vers une plus grande efficacité et une plus grande sécurité. On constate dans les laboratoires industriels une tendance à l'automatisation, allant jusqu'au pilotage des opérations réactionnelles par ordinateur. Outre qu'elles accroissent la reproductibilité des conditions opératoires, ces techniques présentent un grand intérêt dans le cas de réactions dangereuses, puisqu'elles ne nécessitent pas la présence de l'opérateur à proximité de l'appareillage en cours de fonctionnement. Leur mise au point est délicate et demande une grande connaissance du processus réactionnel.

La filtration est l'opération qui consiste à séparer les particules solides qui se trouvent dans un liquide. La masse à filtrer est versée sur un filtre qui laisse passer le liquide, mais retient les matières solides. Le liquide recueilli après la filtration constitue le filtrat.

Les applications les plus fréquentes de la filtration sont :

- l'élimination des impuretés insolubles, soit d'une solution chaude avant recristallisation, soit d'un mélange réactionnel ;
- l'isolement d'un solide qui se sépare, soit de la masse réactionnelle par précipitation, soit d'un solvant de recristallisation pendant le redroidissement d'une solution.

On emploie habituellement la filtration par gravité dans le premier cas, et la filtration sous vide dans le second.

11.1 FILTRATION PAR GRAVITÉ

Dans une filtration par gravité, le liquide s'écoule librement à travers le filtre. Ce dernier, placé sur un entonnoir à tige courte et de large diamètre, est soit de forme conique, soit plissé. Toutefois, si la solution est visqueuse ou gélatineuse, ou encore si les pores du papier ont tendance à se boucher, il est préférable de filtrer d'abord sur un tampon de coton hydrophile, de laine de verre ou de fibres d'amiante.

En laboratoire, on utilise principalement deux sortes de filtres : le filtre conique et le filtre plissé.

- Le filtre conique (figure 11.1), d'usage courant en analyse gravimétrique, n'est utilisé en synthèse organique que lorsqu'il n'est pas nécessaire de filtrer rapidement. Avec ce modèle, il se forme souvent entre le filtre et l'entonnoir ou entre l'entonnoir et le bord du récipient, un joint étanche qui empêche l'air de se déplacer et interrompt la filtration. On évite ce phénomène en intercalant un petit morceau de papier entre l'entonnoir et le col du récipient (figure 11.2).
- Le filtre plissé est beaucoup plus commode d'emploi et plus répandu ; la filtration est accélérée car le liquide passe à travers une plus grande surface. En outre, son utilisation convient bien pour une filtration à chaud. Les séquences de la figure 11.3 montrent comment préparer un filtre plissé.

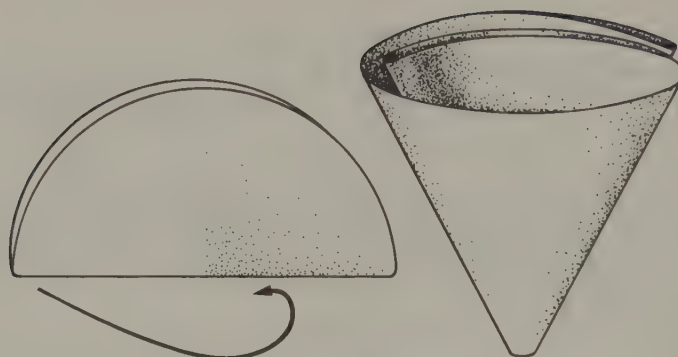


Figure 11.1 Filtre plié en cône

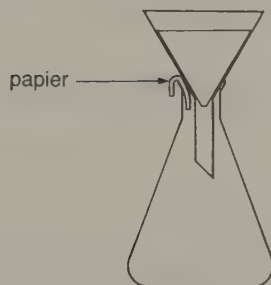


Figure 11.2 L'insertion d'un bout de papier évite parfois la formation d'un joint qui bloque la filtration.

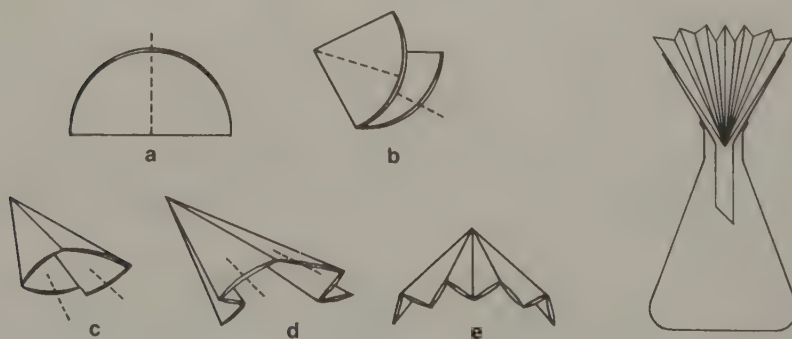


Figure 11.3 Préparation d'un filtre plissé et mise en place dans l'entonnoir

Il existe plusieurs sortes de papiers filtres, classés d'après leur porosité : fine, moyenne ou grossière. Un papier à porosité fine retient les très petites particules, mais la filtration est lente. À l'inverse, la filtration est rapide mais certaines particules ne sont pas retenues avec un filtre à porosité grossière.

11.2 FILTRATION PAR GRAVITÉ À CHAUD

Il est souvent nécessaire de filtrer à chaud pendant la recristallisation d'un composé, soit pour débarrasser la solution des impuretés insolubles, soit après le traitement au noir de carbone. La solution étant alors saturée, une perturbation importante, comme un brusque refroidissement, par exemple, risque de provoquer la cristallisation du composé dans le filtre. Outre l'emploi d'un filtre plissé pour accélérer la filtration, les précautions suivantes sont recommandées pour éviter la formation prématurée de cristaux :

- utiliser un entonnoir dont la tige est courte et de large diamètre, du genre entonnoir à poudre ; avec un entonnoir à tige longue, la cristallisation s'amorcerait dans la tige, ce qui bloquerait la filtration ;
- ajouter à la solution un excès d'environ 10 % de solvant chaud ; la solution chaude n'étant plus alors saturée, le risque de cristallisation est diminué ; cet excès de solvant est éventuellement évaporé lorsque la filtration est terminée ;
- préchauffer l'entonnoir, soit à l'étuve, soit à l'aide d'un chauffe-entonnoir ou encore en y versant du solvant chaud ;
- garder toujours la solution à filtrer près du point d'ébullition pendant la filtration ;
- lorsque le solvant est l'eau, recueillir le filtrat dans un récipient placé sur une plaque chauffante pour qu'il bouille lentement (figure 11.4) ; la vapeur d'eau réchauffe ainsi tout le système, aussi bien l'entonnoir que le liquide qui s'y trouve.

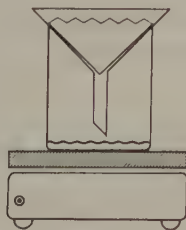


Figure 11.4 Montage employé pour filtrer à chaud lorsque le solvant est l'eau

11.3 FILTRATION SOUS VIDE

La filtration sous vide est employée, soit pour isoler un solide provenant d'un mélange réactionnel ou d'un solvant de recristallisation, soit pour éliminer des impuretés dispersées dans un grand volume de liquide.

Dans ce genre de filtration, beaucoup plus rapide que la filtration par gravité, la pression atmosphérique force le liquide à traverser le filtre.

L'appareillage consiste en un entonnoir büchner ou un entonnoir HIRSCH en porcelaine (figures 11.5a et b), dont la partie plate est perforée et sur laquelle on place le papier filtre. Il peut aussi être constitué d'un entonnoir en verre transparent dont la partie plate est en verre fritté de porosité variable, fine, moyenne ou grossière ; son emploi ne nécessite pas l'usage de papier filtre (figure 11.5c). La tige de l'entonnoir s'insère dans un bouchon qui s'adapte au col d'une fiole à vide dont l'ouverture latérale est reliée à une fiole de garde, elle-même branchée à une trompe à eau ou à une autre source de vide par des tuyaux épais en caoutchouc (figure 11.6 ; voir aussi la figure 13.44).

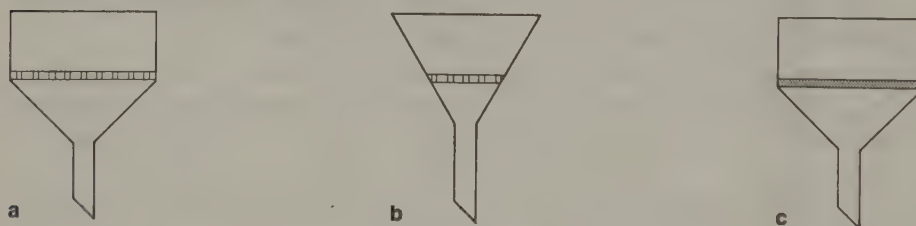


Figure 11.5 Entonnoirs a) Büchner b) Hirsch c) en verre fritté

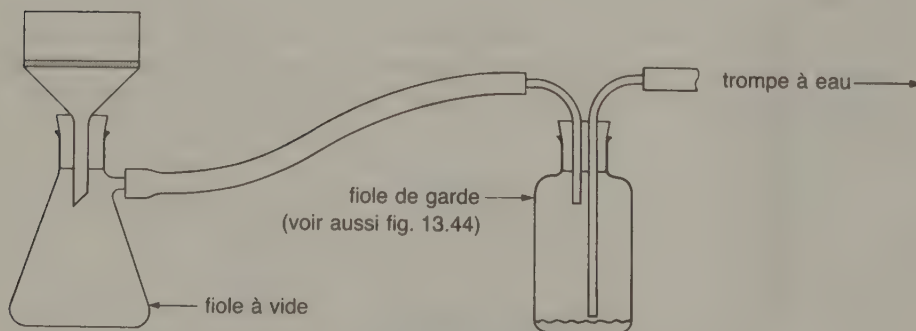


Figure 11.6 Montage pour filtrer sous vide

Le rôle de la fiole de garde est d'empêcher le retour de l'eau dans la fiole à vide, par suite des variations de la pression provoquées par un débit d'eau irrégulier, ou par une erreur de manipulation.

La séquence des opérations et l'ensemble des précautions à prendre pour filtrer sous vide sont les suivants :

- employer un filtre dont le diamètre recouvre bien toutes les perforations de l'entonnoir ;
- mouiller le filtre avec un peu de solvant pour obtenir une bonne adhérence sur l'entonnoir et empêcher que des particules de solide ne s'infiltrerent sous les bords du papier ;
- appliquer le vide en ouvrant le robinet ; il n'est pas nécessaire d'exercer une forte aspiration initiale, car souvent de fines particules obstruent les pores du filtre, ce qui diminue la vitesse de la filtration ;
- couler d'abord le liquide qui surnage, puis la masse plus dense semi-solide. Tout le solide est transvasé dans l'entonnoir à l'aide d'une spatule ou d'un peu de filtrat ;
- laver le solide de la manière suivante : interrompre le vide, recouvrir le solide de solvant froid, appliquer de nouveau le vide ; répéter une autre fois l'opération.
- en maintenant le vide, essorer en pressant le solide avec un « tapon » ou un verre de montre.

11.4 ADJUVANTS DE FILTRATION

Leur usage est réservé à l'élimination des impuretés solides lorsque celles-ci, sous forme de fines particules, obstruent les pores du filtre. La filtration sur une couche de terre de diatomées ou d'infusoires (Celite) prévient souvent cet inconvénient. Cette couche est préparée de la manière suivante :

- une certaine quantité de terre de diatomées est mélangée avec le solvant, de manière à en faire une pâte claire. On applique le vide, puis on verse rapidement cette pâte sur l'entonnoir büchner pour former une couche de 3 à 5 mm d'épaisseur. Il faut couper le vide dès que le solvant n'est plus visible, car une aspiration trop prononcée provoque des fissures dans le « gâteau » ;
- on procède ensuite à la filtration.

DÉCANTATION – EXTRACTION – LAVAGE

L'isolement d'une substance, naturelle ou synthétique nécessite souvent une extraction avec un solvant et des lavages destinés à l'élimination des impuretés. Ces opérations se terminent toujours par une décantation.

12.1 DÉCANTATION

La décantation est le procédé permettant la séparation de deux phases liquides non miscibles de densités différentes ; l'une des phases est aqueuse, l'autre organique. Leur séparation s'effectue sous l'action de la pesanteur, en les laissant reposer.

12.1.1 Appareils et technique de séparation

Au laboratoire, la décantation est le plus souvent réalisée dans une ampoule à décanter (décanteur). Diverses formes d'ampoules sont représentées à la figure 12.1.

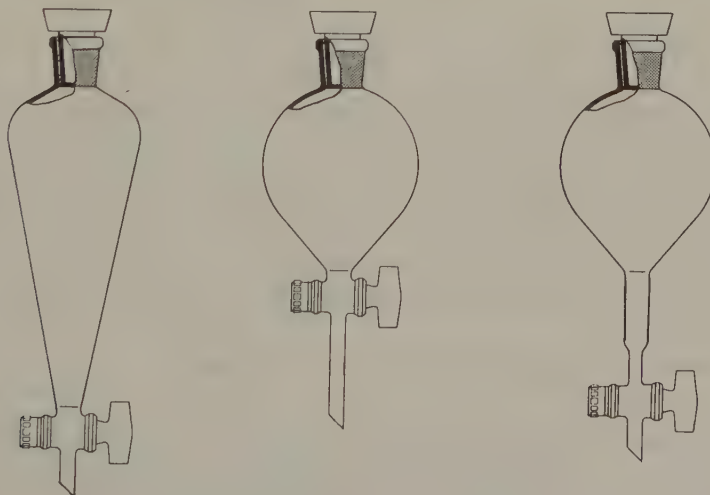


Figure 12.1 Divers modèles d'ampoules à décanter

Certains appareils sont conçus pour un usage spécifique ; c'est le cas, par exemple, de celui de DEAN et STARK (figure 12.2a), qui permet la séparation en continu des constituants du distillat dans le cas d'un hétéroazéotrope.

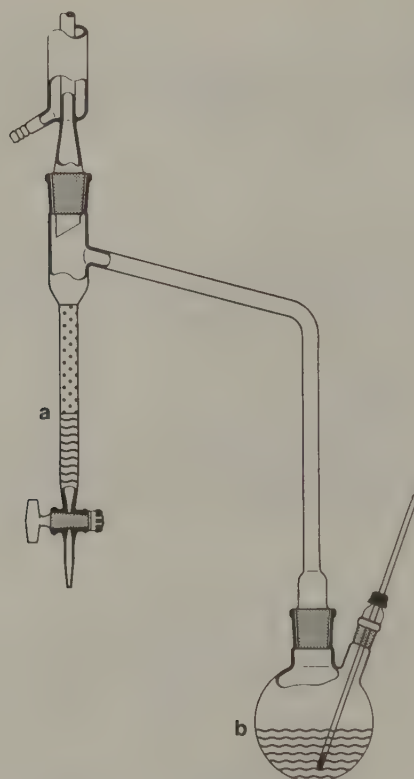


Figure 12.2 Décanteur de Dean et Stark

Lorsque la séparation des deux phases est nette, leur récupération s'effectue de la manière suivante : on enlève le bouchon de l'ampoule, puis on ouvre le robinet pour que la couche inférieure coule jusqu'à la surface de séparation. Il est recommandé d'interrompre la coulée par intermittence et d'appliquer à l'ampoule un léger mouvement de rotation, afin d'entraîner entièrement la phase inférieure dont une partie risque d'adhérer aux parois.

Question 12.1

Pourquoi enlève-t-on le bouchon pendant la coulée ?

La valeur de la masse volumique du solvant permet, dans la plupart des cas, de reconnaître les phases organique et aqueuse : par exemple, une phase étherée ($\rho = 0,713 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) forme la couche supérieure, alors que si le solvant est le dichlorométhane ($\rho = 1,326 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), il se retrouve au fond de l'ampoule. Cependant, la masse volumique de la solution aqueuse peut être telle qu'il soit

difficile d'identifier chaque phase avec certitude. Voici quelques moyens simples d'identification :

- quand il ne reste qu'un faible volume de la couche inférieure, ajouter un peu d'eau dans l'ampoule : la couche inférieure est aqueuse si son volume augmente, sinon elle est organique ;
- ajouter quelques gouttes d'eau : selon qu'elles traversent la couche supérieure ou s'y mélangent, on peut déterminer si cette dernière est organique ou aqueuse ;
- prélever une goutte de l'une des couches et ajouter une goutte d'eau : la miscibilité ou non avec l'eau permet d'identifier les phases organique et aqueuse.

12.1.2 Émulsions et produits d'interface

Il peut arriver que la séparation entre deux phases ne soit pas nette, mais qu'il se forme une *émulsion*, c'est-à-dire, une zone intermédiaire contenant des gouttelettes d'une phase suspendues dans l'autre. Certains solvants organiques, tels le dichlorométhane et le trichlorométhane, ont tendance à former des émulsions avec l'eau. En outre, la présence d'agents tensio-actifs (produits naturels, protéines, etc.) dans la phase aqueuse entraîne souvent la formation d'émulsions.

Diverses méthodes, dont le succès est souvent aléatoire, peuvent être employées pour briser une émulsion :

- l'attente : laisser reposer l'ampoule pendant une longue période constitue souvent un bon moyen de rupture d'une émulsion ;
- la filtration : filtrer l'émulsion sur de la laine de verre ou simplement sur un filtre plissé brise une émulsion, dans la plupart des cas. Il existe également des papiers séparateurs de phase, imprégnés d'un composé siliconé, retenant la phase aqueuse et laissant passer la phase organique ;
- les agents chimiques : l'addition d'un sel inorganique ou l'introduction, directement dans l'émulsion, de quelques gouttes d'alcool, peuvent provoquer la rupture d'une émulsion ;
- la centrifugation : lorsque l'émulsion est importante, on peut la briser en la soumettant à la centrifugation.

Outre les émulsions, des produits d'interface d'aspect filamenteux, globulaire ou mal défini, apparaissent parfois entre les deux phases. L'application à l'ampoule d'un léger mouvement de rotation réduit souvent la dimension de ces produits. Ils sont régulièrement prélevés avec la phase organique et éliminés seulement à la dernière décantation avec la phase aqueuse ; cette manière de procéder permet de récupérer une phase organique propre et d'obtenir un rendement maximum.

12.1.3 Salage des couches aqueuses

Lorsque la densité de la phase organique est proche de celle de l'eau, l'addition d'un sel inorganique, fréquemment du chlorure de sodium, augmente la densité de la phase aqueuse. Cette opération permet d'obtenir rapidement une meilleure séparation.

De plus, la présence du sel diminue la solubilité des composés organiques dans l'eau, qui passent ainsi dans la phase organique par effet de relargage. La récupération des produits organiques est donc améliorée lorsque leur solubilité dans l'eau n'est pas négligeable.

12.2 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant, dont elle est souvent difficile à séparer, à un autre, dont elle sera facilement isolable. Cette opération, réalisée habituellement par agitation, est possible à condition que les deux solvants soient très peu ou pas miscibles entre eux. Elle est d'autant plus efficace que la substance à extraire est plus soluble dans le solvant d'extraction que dans son solvant original. Par exemple, on peut extraire par l'éther diéthylique une substance organique comme l'acide éthanóique en solution aqueuse : l'acide éthanóique est très soluble dans l'éther, lequel est immiscible à l'eau. La figure 12.3 représente schématiquement l'extraction d'un composé organique en solution aqueuse par un solvant.

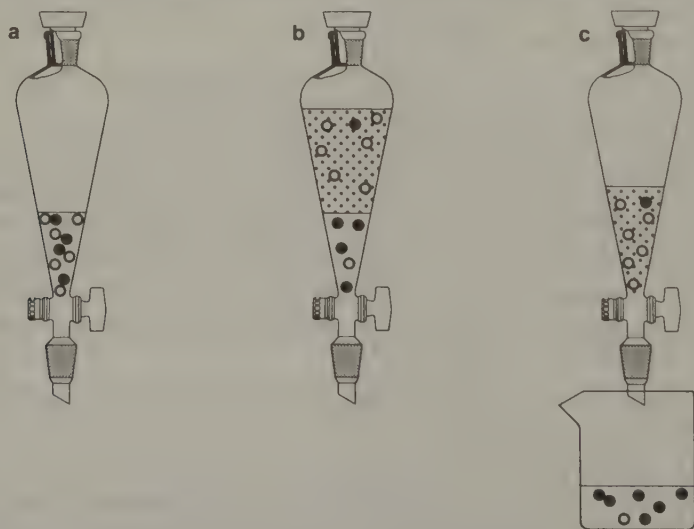


Figure 12.3 Le processus d'extraction

- a) la solution aqueuse contient un mélange de molécules (représentation par sphères noires et blanches)
- b) le solvant d'extraction (zone ombragée) est ajouté et agité vigoureusement avec la solution aqueuse
- c) après séparation des couches.

12.2.1 Coefficient de partage

Du fait de l'agitation des deux solvants non miscibles ou du passage de l'un à travers l'autre, la distribution du composé à extraire dans chaque phase est déterminée par les relations suivantes.

Soit un volume V_A de solvant A et un volume V_B de solvant d'extraction B non miscible à A, dans lesquels un composé C est en solution. Si c_A et c_B représentent les concentrations molaires volumiques du composé C dans les solvants A et B, le rapport c_B/c_A est constant à une température donnée :

$$\frac{c_B}{c_A} = K$$

La constante K est appelée coefficient de partage. Sa valeur approximative est donnée par le rapport des solubilités de C dans chaque solvant. À partir de la définition du coefficient de partage, on peut calculer la masse, m_1 , du composé C qui reste dans le solvant A après une extraction par B :

m_0 masse initiale du composé C dans le solvant A ;

m_1 masse restante du composé C dans le solvant A après une extraction ;

m_B masse du composé C extraite par le solvant B ;

M masse molaire du composé C

$$K = \frac{c_B}{c_A} = \frac{m_B/V_B M}{m_1/V_A M} = \frac{m_B V_A}{m_1 V_B}$$

Puisque $m_B = m_0 - m_1$,

$$K = \frac{(m_0 - m_1)V_A}{m_1 V_B}$$

soit

$$m_1 = \frac{m_0 V_A}{K V_B + V_A} \quad (1)$$

Si on procède à une deuxième extraction avec le même volume V_B de solvant, la masse, m_2 , du composé C en solution dans A sera alors :

$$m_2 = \frac{m_1 V_A}{K V_B + V_A}$$

soit, d'après la relation 1,

$$m_2 = \frac{m_0 V_A}{K V_B + V_A} \times \frac{V_A}{K V_B + V_A} = m_0 \left(\frac{V_A}{K V_B + V_A} \right)^2$$

Finalement, après n extractions, on obtient :

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_A}{K V_B + V_A} \right)^n \quad (2)$$

Pour les extractions effectuées sur les solutions aqueuses à l'aide d'un solvant organique, de nombreux auteurs préfèrent la définition suivante du coefficient de partage, dans laquelle la concentration dans l'eau est toujours au numérateur de la relation :

$$K' = \frac{c_{\text{eau}}}{c_{\text{solvant}}}$$

dans laquelle, $K' = 1/K$

Si l'on appelle le volume d'eau, V , et le volume de solvant, V_S , les relations (1) et (2) deviennent :

$$m_1 = m_0 \frac{K' V}{K' V + V_S} \quad (3)$$

$$m_n = m_0 \left(\frac{K' V}{K' V + V_S} \right)^n \quad (4)$$

Ces relations ne sont qu'approchées et ne tiennent pas compte des miscibilités réciproques des solvants entre eux.

Question 12.2

Les solubilités d'un composé A dans l'éther et dans l'eau sont respectivement de 10 g et de 4 g par 100 cm³ de solvant. Si 100 cm³ d'une solution aqueuse contiennent 4 g de ce composé, calculer :

- la masse de composé A extraite par 100 cm³ d'éther ;
- la masse de composé A extraite par deux portions de 50 cm³ d'éther.

12.2.2 Solvants d'extraction

Une liste des solvants usuels d'extraction, industriels ou de laboratoire, est donnée au tableau 12.1. Outre quelques constantes physiques, un bref résumé de leurs avantages et inconvénients y est présenté.

L'éther diéthylique, bien que rarement utilisable dans un procédé de fabrication, est souvent employé au laboratoire en raison de son pouvoir de dissolution élevé et de son faible point d'ébullition. Cette dernière caractéristique le rend facile à éliminer. Il est cependant très inflammable et partiellement miscible avec l'eau. Le dichlorométhane possède les avantages de l'éther diéthylique, tout en étant peu inflammable, mais il tend à former des émulsions et il est toxique. Il en est de même du trichlorométhane dont la toxicité est reconnue. Si les conditions opératoires l'autorisent (point d'ébullition élevé des composés à extraire), on a intérêt à employer des solvants comme le cyclohexane, le toluène ou des solvants halogénés à deux atomes de carbone, moins toxiques que le dichlorométhane ou le trichlorométhane.

Si l'on ne connaît pas la nature du solvant à employer, son choix peut se faire

en introduisant environ 2 cm³ de solution dans un tube à essai et en agitant avec un volume égal de solvant testé. La couche organique est analysée par un moyen instrumental (chromatographie, spectroscopie) ou de la manière suivante :

- on la retire à l'aide d'un compte-gouttes et on la dépose sur un verre de montre ;
- après l'évaporation du solvant, une quantité significative de résidu indique que le solvant est efficace ; il ne faut cependant pas confondre ce résidu avec des traces d'eau entraînées par le solvant durant l'extraction.

Si ce solvant ne convient pas, on refait des essais avec d'autres solvants, jusqu'à ce que l'un d'entre eux donne des résultats satisfaisants.

Tableau 12.1 Les solvants d'extraction industriels⁽¹⁾ et de laboratoire⁽¹⁾

solvant	P.E. en °C	masse volumique en g cm ⁻³	avantages	inconvénients
Éther diéthylique ¹	35	0,71	Facile à éliminer	Très inflammable
Dichlorométhane ¹	40	1,34	Facile à éliminer	Forme des émulsions, toxique
Trichlorométhane ¹	62	1,48	Assez facile à éliminer	Forme des émulsions, potentiellement cancérigène, ne pas chauffer en milieu basique
Pentane ¹	36	0,63	Facile à éliminer	Très inflammable
Hexane ¹	69	0,66	Facile à éliminer	Très inflammable
Cyclohexane ¹	81	0,78	Peu toxique	Facilement inflammable
Toluène ¹	111	0,87	Peu toxique	Inflammable
Trichloroéthène ¹	87	1,46	Ininflammable	Modérément toxique
Dichloro-1,2 éthane ¹	83	1,26	Peu inflammable	Modérément toxique, vapeurs irritantes
Trichloro-1,1,2 éthane ¹	113	1,44	Ininflammable	Modérément toxique
Tétrachloroéthène ¹	121	1,62	Ininflammable	Modérément toxique

12.2.3 Extraction discontinue

L'extraction liquide-liquide discontinue s'effectue par l'agitation vigoureuse du solvant et de la solution à extraire dans une ampoule à décanter (figure 12.1). Le volume de l'ampoule doit être environ le double de celui de la solution à extraire et chaque extraction est effectuée avec un volume de solvant égal au quart ou au tiers environ de celui de la solution. Par exemple, on extrait 60 cm³ d'une solution aqueuse avec des portions de 15 à 20 cm³ de solvant.

L'extraction est réalisée de la façon suivante :

- la solution et le solvant sont introduits dans l'ampoule ;
- après l'avoir bouchée, on l'inverse en retenant fermement le bouchon et on ouvre aussitôt le robinet pour libérer l'excès de pression ;
- une vigoureuse agitation pendant 15 à 30 secondes, entrecoupée de dégazages, permet de réaliser une extraction efficace ;
- lorsque le volume de liquide à traiter est important (supérieur à deux ou trois décimètres cubes), il est plus commode d'opérer avec un décanteur équipé d'un agitateur mécanique (figure 12.4) ;
- après avoir laissé reposer jusqu'à la séparation des deux couches, on procède à la décantation. Pour éviter la contamination éventuelle par des gouttes de la couche inférieure retenues dans la tige de l'ampoule, il est préférable de recueillir la couche supérieure par l'ouverture du haut, si elle forme la couche organique ;
- la solution à extraire est remise dans l'ampoule (elle s'y trouve déjà si elle constituait la couche supérieure), une nouvelle portion de solvant y est introduite et une seconde extraction réalisée.

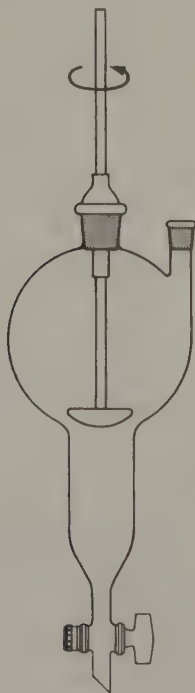


Figure 12.4 Décanteur avec agitation

On procède ensuite au nombre d'extractions nécessaire au transfert complet du produit, qui dépend du coefficient de partage et de l'efficacité de chaque extraction (vitesse de transfert). On peut vérifier que l'extraction est achevée en analysant la dernière phase d'extraction ou en évaporant une partie.

12.2.4 Extraction continue

Il existe une grande variété d'appareils pour l'extraction continue d'un liquide. Les plus simples d'entre eux sont à étage unique : la solution à extraire est alimentée en solvant de façon continue ; le solvant est recyclé par distillation.

Lorsque le solvant est moins dense que la solution à extraire, l'alimentation se fait par le bas de l'extracteur (figure 12.5) ; s'il est plus dense, l'introduction du solvant s'effectue par le haut (figure 12.6). Divers dispositifs peuvent être utilisés pour améliorer l'efficacité de l'extraction : agitation mécanique dans l'enceinte de contact, agitation par l'injection de la vapeur provenant de la distillation du solvant d'extraction, etc. (figure 12.7).

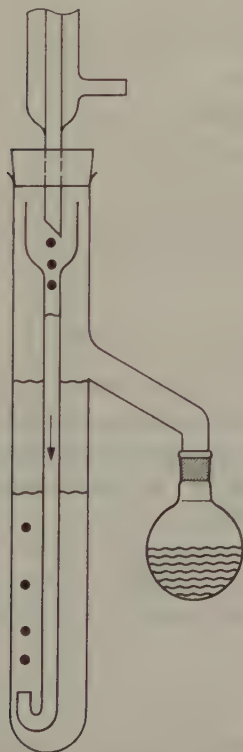


Figure 12.5 Modèle d'extracteur (solvant moins dense que la solution à extraire)

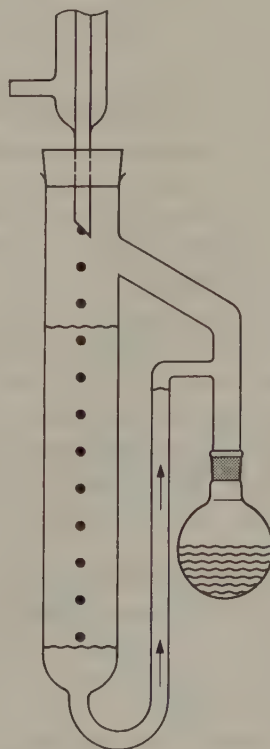


Figure 12.6 Modèle d'extracteur (solvant plus dense que la solution à extraire)

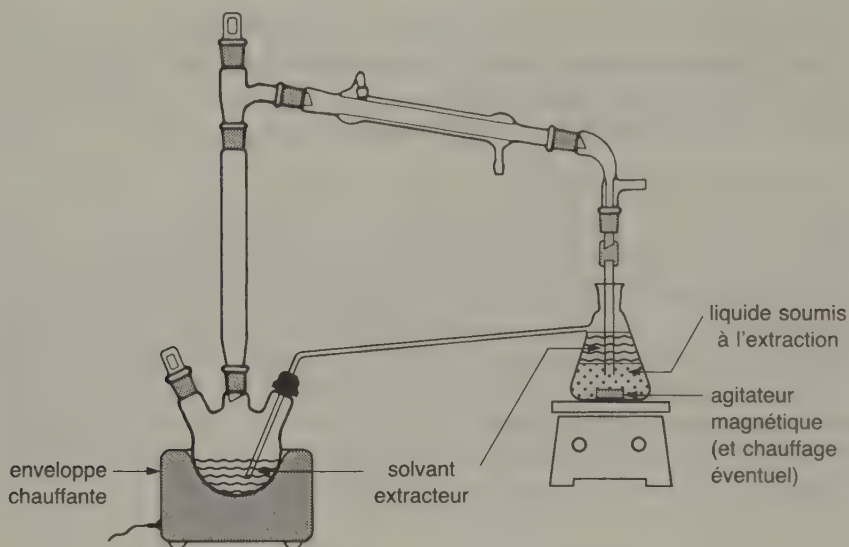


Figure 12.7 Modèle d'extracteur avec agitateur

12.3 LAVAGE D'UNE PHASE ORGANIQUE

Les liquides organiques ou les solutions de composés organiques provenant de mélanges réactionnels contiennent souvent des impuretés que l'on peut éliminer par extractions. Celles-ci sont le plus souvent effectuées avec l'eau ou une solution aqueuse, neutre, acide ou alcaline. Cette opération est appelée lavage de la phase organique.

Lavage avec de l'eau ou une solution aqueuse

Les lavages avec l'eau éliminent de la phase organique les impuretés solubles dans l'eau, tels les sels et les composés organiques polaires de faible masse moléculaire. Le dernier lavage est parfois effectué avec une solution saturée de chlorure de sodium, afin d'enlever l'eau d'un composé organique liquide (effet de relargage) et de limiter la formation d'émulsions à l'interface des deux phases.

Les impuretés peuvent aussi être éliminées par des lavages avec une solution d'un réactif chimique sélectif, telle qu'une solution acide ou alcaline (chapitre 15).

Ordre des lavages

Habituellement, l'élimination de l'acidité d'un milieu réactionnel s'effectue par un lavage avec une solution diluée alcaline (carbonate, hydrogénocarbonate ou hydroxyde de sodium). L'élimination de la basicité est plus rarement réalisée

par un lavage avec une solution diluée acide (acide chlorhydrique ou sulfurique). Ce lavage, acide ou alcalin, est suivi d'un ou de plusieurs lavages avec de l'eau ou une solution saturée de chlorure de sodium, jusqu'à neutralité de la couche aqueuse. Dans certains cas, pour prévenir une réaction éventuelle brutale entre les impuretés et la solution de lavage, acide ou alcaline, il est recommandé d'effectuer un lavage préalable avec de l'eau.

Contrôle de fin de lavage

Lorsque le but des lavages est l'élimination de l'acidité ou de la basicité, le papier indicateur de pH sert le plus souvent à contrôler la fin des lavages. Des tests chimiques peuvent être nécessaires dans certains cas (par exemple, addition d'une solution de Ba^{2+} pour contrôler l'élimination d'ions SO_4^{2-}).

12.4 EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

L'extraction des solides fait appel aux mêmes principes que ceux de l'extraction liquide-liquide. Cependant, à moins que la substance souhaitée ne soit qu'adsorbée à la surface du solide, le processus nécessite un long contact du solvant avec le solide. C'est pourquoi, l'extraction continue est souvent préférée à la méthode discontinue. De plus, la diffusion du composé à extraire vers l'extérieur du solide étant un phénomène lent, il y a avantage à pulvériser le matériau avant l'extraction.

12.4.1 Méthode discontinue

La macération est un procédé discontinu qui consiste à laisser tremper le solide dans un solvant à température ambiante, chaud ou à l'ébullition, pour en extraire les constituants solubles. Après filtration, le résidu peut être remis dans le récipient d'extraction avec une nouvelle portion de solvant. Le processus est répété plusieurs fois au besoin.

Lorsque la macération est effectuée avec l'eau, l'isolement du composé nécessite son extraction de la phase aqueuse par un solvant organique. Si le solvant employé pour la macération est lui-même organique, les portions réunies de solvant sont évaporées ou distillées et le composé est purifié selon les méthodes habituelles (cristallisation, chromatographie, etc.).

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide, surtout avec les solvants à l'ébullition, mais le processus d'extraction n'est pas toujours très efficace. La période de trempage du solide dans le solvant varie généralement de quinze à trente minutes. La quantité de solvant nécessaire est environ dix à vingt fois la masse d'échantillon traité.

12.4.2 Méthode continue

L'extraction continue est un procédé beaucoup plus long que l'extraction discontinue, mais elle a l'avantage d'être plus complète. Les méthodes habituelles mettent en jeu la macération, la percolation (lixiviation) ou l'entraînement à la vapeur.

Percolation ou lixiviation

La percolation consiste à faire passer lentement un solvant à travers une couche de substance pulvérisée, habituellement contenue dans une cartouche de papier épais et poreux ou une pochette de papier filtre.

Un montage simple est constitué d'un ballon équipé d'une colonne à distiller vide, dans laquelle l'échantillon est inséré : la colonne est surmontée d'un réfrigérant ascendant (figure 12.8). Une quantité de solvant, égale à environ cinq à dix fois celle de l'échantillon est introduite dans le ballon et portée à l'ébullition. Le réfrigérant condense les vapeurs du solvant qui traverse l'échantillon pour en extraire les constituants solubles.

Puisque la durée du contact entre le solvant et l'échantillon n'est pas très grande, l'extraction est moins efficace que celle effectuée dans des appareils conçus pour cet usage.

L'extracteur de Soxhlet (figure 12.9) et celui de Kumagawa (figure 12.10) sont des appareils spécialement conçus pour l'extraction continue solide-liquide.

Leur avantage est que le solvant condensé s'accumule dans un réservoir à siphon, ce qui augmente la durée du contact entre le solvant et le produit à extraire. Quand le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant la substance dissoute. Quel que soit le type d'appareil utilisé, la durée de l'extraction est variable selon la rapidité avec laquelle le produit diffuse dans le solvant.

Entraînement à la vapeur

Certaines substances suffisamment volatiles peuvent être extraites de produits naturels par entraînement à la vapeur (paragraphe 13.8.4). Lorsque l'entraînement est terminé, la substance est isolée selon la méthode décrite aux paragraphes 12.2 et 12.3.

12.5 SÉQUENCE FRÉQUENTE D'ISOLEMENT D'UNE PHASE ORGANIQUE LIQUIDE

Le mode de traitement d'une phase organique liquide, présenté dans ce paragraphe, n'est pas unique ; il est cependant fréquent lorsque le mélange réactionnel est homogène. De plus, il illustre une des applications les plus courantes des paragraphes 12.2 et 12.3.

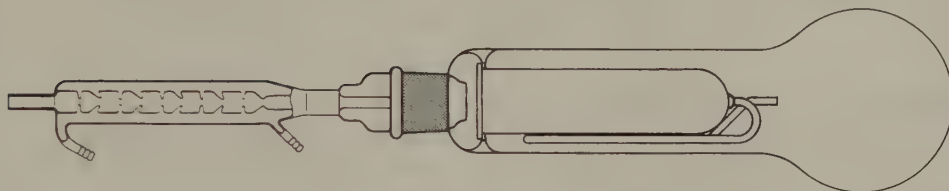


Figure 12.10 Extracteur de Kumagawa

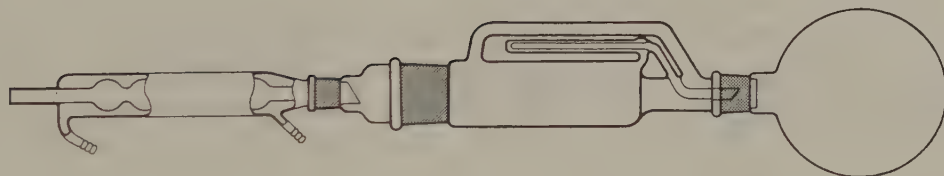


Figure 12.9 Extracteur de Soxhlet

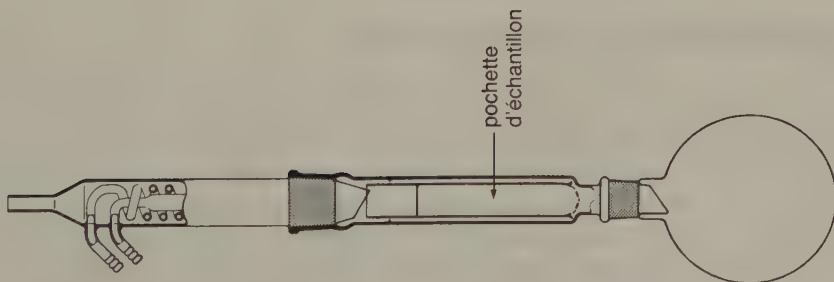


Figure 12.8 Montage simple d'extracteur solide-liquide

Décantation

Après l'identification de chaque phase, la couche organique est séparée de la couche aqueuse, en recueillant les produits d'interface avec la phase organique.

Extraction sur la couche aqueuse

La phase aqueuse est introduite dans l'ampoule et on procède aux extractions avec des portions de solvant frais jusqu'à son épuisement. Le nombre d'extractions est variable selon les besoins.

Réunion des phases organiques

La couche organique, isolée au moment de la première décantation, est combinée aux portions de solvant qui ont servi à l'extraction. Les phases organiques réunies sont introduites dans le décanteur.

Lavages des phases organiques réunies

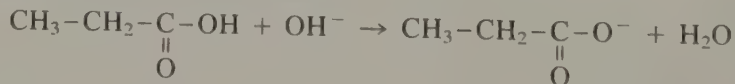
Si le mode opératoire l'exige, la couche organique est lavée avec de l'eau ou avec la solution appropriée. Au moment de la dernière décantation, les produits d'interface sont éliminés avec la phase aqueuse et la couche organique est séchée.

Distillation du ou des solvants

Le solvant est distillé ou évaporé (chapitre 13) et le produit brut obtenu est purifié selon les méthodes habituelles.

12.6 APPLICATIONS PRATIQUES**12.6.1 Extraction de l'acide propanoïque**

Le but de cette manipulation est de comparer l'efficacité d'une simple extraction avec un grand volume de solvant, et de plusieurs extractions successives avec chaque fois un volume de solvant plus faible, le volume total étant identique. Pour cela, on extrait de l'acide propanoïque en solution aqueuse avec de l'éther diéthylique. Les teneurs en acide propanoïque de la solution initiale et des couches aqueuses obtenues après les extractions, sont déterminées par dosage à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium à environ $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, selon la réaction :



Durée approximative : trois heures

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - acide propanoïque : modérément irritant, odeur désagréable ;
 - éther diéthylique : extrêmement inflammable, explosif ;
- Risques associés à la manipulation :
la manipulation ne présente aucun risque particulier.

Matières premières

- Acide propanoïque : 18,5 g
- Éther diéthylique : 210 cm³
- Solution titrée d'hydroxyde de sodium : environ 150 cm³ (0,5 mol·dm⁻³)

*Mode opératoire***EXTRACTION SIMPLE**

- Dans un ballon jaugé de 250 cm³, préparer une solution aqueuse contenant environ 18,5 g d'acide propanoïque.

Question 12.3

Calculer la masse, m_0 , d'acide propanoïque contenue dans 50 cm³ de solution.

- Doser l'acide propanoïque contenu dans la solution, en opérant sur des prises d'essai de 10 cm³, en présence de phénolphthaléine.

Question 12.4

Pourquoi choisit-on cet indicateur ?

- Dans une ampoule à décanter de 250 cm³, introduire 50 cm³ de solution d'acide propanoïque et 105 cm³ d'éther diéthylique.
- Agiter pendant au moins cinq minutes en veillant à faire dégazer de temps en temps.
- Laisser reposer, séparer les deux couches.
- Doser l'acide restant dans la couche aqueuse, en opérant sur 20 cm³ de celle-ci.

Question 12.5

Exprimer la masse, m_1 , d'acide propanoïque restant dans les 50 cm³ d'eau en fonction du volume, V , de solution d'hydroxyde de sodium utilisée et du titre, T , en mol·dm⁻³ de cette solution.

1. On commet une erreur, qui peut être négligée, en identifiant pour tous les calculs :

- volume restant et volume initial ;
- volume de solution et volume d'eau.

D'autre part, on ne tient pas compte des solubilités réciproques de l'eau et de l'éther diéthylique.

- Calculer la masse d'acide extraite.
- Calculer les coefficients de partage, K , et K' :

$$K = \frac{[\text{acide propanoïque}]_{\text{éther}}}{[\text{acide propanoïque}]_{\text{eau}}}$$

$$K' = 1/K$$

EXTRACTION MULTIPLE

- Dans le décanteur, introduire 50 cm³ de la solution initiale d'acide propanoïque.
- Procéder à trois extractions avec, chaque fois, 35 cm³ d'éther diéthylique.
- Doser l'acide restant dans la couche aqueuse, en opérant sur 20 cm³ de celle-ci.

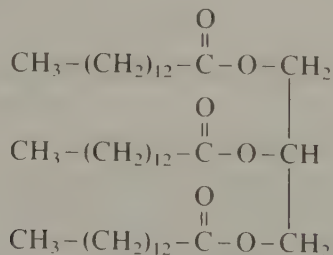
Question 12.6

Exprimer la masse, m_3 , d'acide propanoïque, restant dans les 50 cm³ d'eau après les trois extractions, en fonction de V et T (définis comme à la question 5).

- Calculer la masse d'acide extraite.
- Vérifier la concordance entre la masse, m_3 , déterminée expérimentalement, et celle calculée à l'aide des formules du paragraphe 12.2.1.

12.6.2 Extraction du tétradécanoate de propanetriol-1,2,3 (trimyristine)

La trimyristine,



est l'un des constituants de certains produits végétaux comme l'huile de coco et la muscade. On peut l'extraire de la muscade par macération dans l'éther diéthylique. La purification est réalisée par recristallisation (chapitre 14) dans la propanone (acétone).

Durée approximative : trois heures

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - éther diéthylique : extrêmement inflammable, explosif ;
 - propanone : très inflammable.
- Risques associés à la manipulation :
cette manipulation ne présente aucun risque particulier.

Matières premières

- Muscade : 5,0 g
- Éther diéthylique : 50 cm³
- Propanone (acétone) : environ 20 cm³

Mode opératoire

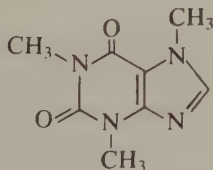
- Introduire 5,0 g de muscade et 50 cm³ d'éther diéthylique dans un ballon de 100 cm³.
- Équiper le ballon d'un réfrigérant ascendant (figure 10.2) et chauffer à reflux pendant 20 minutes.
- Filtrer sur filtre plissé.
- Distiller ou évaporer l'éther diéthylique.
- Recristalliser le solide dans la propanone (acétone).

Résultats satisfaisants

L'obtention d'environ 0,8 g de trimyristine de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.

12.6.3 Extraction de la caféine du thé

La caféine,



est un stimulant du système nerveux, qu'on retrouve dans les feuilles de thé, les grains de café et de cacao ou dans les noix de cola. Dans cette expérience, elle est d'abord extraite par l'eau dans un appareil Soxhlet. Des agents de saveurs comme la chlorophylle et des tannins, sont entraînés en même temps que l'eau, mais l'addition de carbonate de calcium les transforme en sels insolubles,

éliminés par filtration. La caféine et la chlorophylle sont extraites de la solution aqueuse par le dichlorométhane. La purification finale est réalisée par recristallisation (chapitre 14).

Durée approximative : quatre heures

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - éther diéthylique : extrêmement inflammable, explosif ;
 - dichlorométhane : inflammable, liquide et vapeurs toxiques, absorption cutanée élevée ;
 - propanone : très inflammable ;
 - éther de pétrole : très inflammable.
- Risques associés à la manipulation :
cette manipulation ne présente aucun risque particulier.

Matières premières

- Feuilles de thé : 30,0 g
- Carbonate de calcium : 15,0 g
- Dichlorométhane : 120 cm³
- Propanone : environ 10 cm³
- Éther de pétrole : environ 5 cm³

Mode opératoire

- Introduire 300 cm³ d'eau dans le ballon² d'un appareil Soxhlet.
- Placer 30 g de feuilles de thé et 15 g de carbonate de calcium dans une cartouche. Insérer dans le tube extracteur.
- Compléter le montage de l'appareil (figure 12.9) et chauffer continuellement de manière à amorcer successivement environ dix cycles d'extraction.
- Refroidir à température ambiante, puis transvaser dans une ampoule à décanter.
- Procéder à trois extractions sur la solution aqueuse avec chaque fois 40 cm³ de dichlorométhane. Pour l'extraction, il est recommandé d'agiter lentement l'ampoule d'un mouvement de rotation. Malgré cette précaution, il se forme une importante émulsion qui peut être brisée en la filtrant sur un papier séparateur de phases (papier siliconé).
- Sécher avec du sulfate de magnésium anhydre (chapitre 16).
- Distiller ou évaporer le dichlorométhane.

2. On a intérêt à employer un ballon de grande capacité (1 dm³), car après quelques cycles d'extraction, la solution a tendance à mousser fortement par chauffage.

- Recristalliser la caféine dans un mélange propanone-éther de pétrole. Pour cela, dissoudre le solide dans environ 10 cm³ de propanone chaude, ajouter de l'éther de pétrole jusqu'à persistance de la turbidité. Rechauffer pour dissoudre à nouveau. Refroidir dans la glace. Filtrer sur büchner.

Résultats satisfaisants

L'obtention de 0,5 g de caféine de point de fusion conforme à une référence constitue un résultat satisfaisant.

13.1 INTRODUCTION

La distillation est la principale méthode de séparation des constituants d'un mélange liquide. L'opération, schématisée à la figure 13.1, consiste à vaporiser le mélange puis, après une succession de condensations et de vaporisations, à éliminer la vapeur¹ finale par une ultime condensation au fur et à mesure de sa formation. Les conditions opératoires et la conception de l'appareillage dépendent de la nature du mélange et de l'objectif précis que l'on s'est fixé.

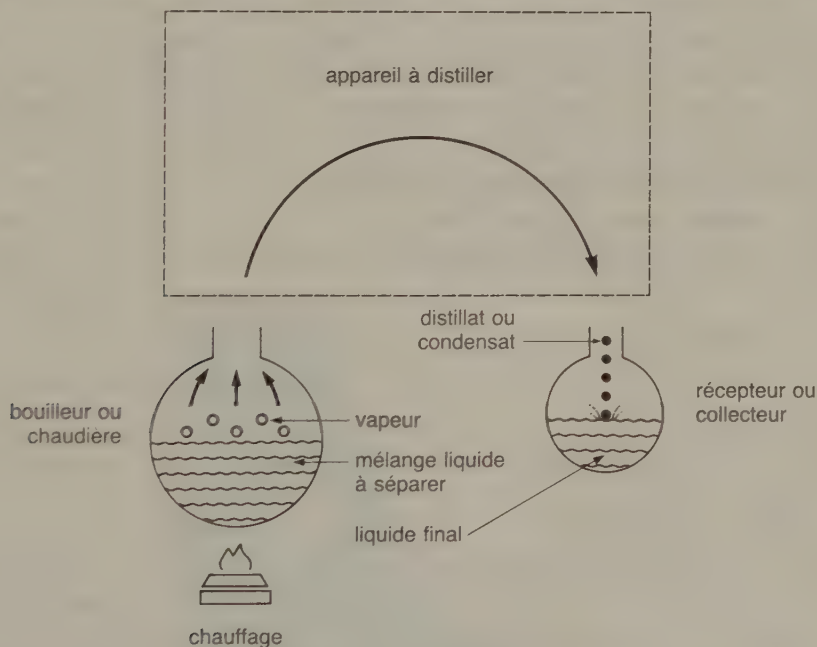


Figure 13.1 Distillation

Les principes des différentes techniques de distillation font appel aux lois qui régissent l'équilibre liquide-vapeur des corps purs et des mélanges. Dans de nombreux cas, la distillation d'un mélange de plus de deux corps purs se présente comme une succession de séparations entre deux constituants ; cette étude sera donc limitée à celle des mélanges binaires.

1. Les mots « gaz » et « vapeur » ayant un sens voisin, nous nous conformerons à l'usage qui consiste à utiliser le mot *vapeur* lorsqu'il s'agit d'un gaz émis par un liquide.

Les applications usuelles de la distillation sont les suivantes :

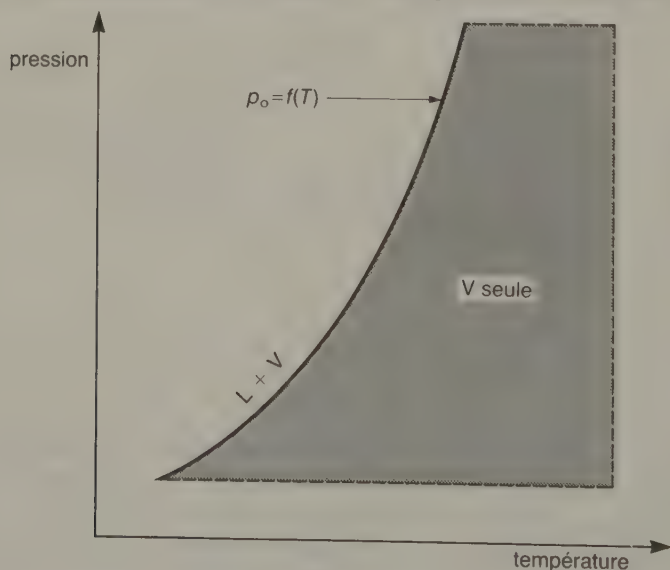
- élimination d'un produit en cours de réaction chimique ;
- isolement de plusieurs composés obtenus après réaction chimique ;
- élimination d'un solvant ;
- isolement d'un composé naturel ;
- purification d'un composé.

13.2 ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR D'UN CORPS PUR EN PRÉSENCE D'AIR

13.2.1 Équilibre liquide-vapeur en vase clos – Courbe de tension de vapeur

Un liquide enfermé dans un récipient est toujours en présence de sa vapeur. Celle-ci, en équilibre avec le liquide qui l'a émise, est appelée *vapeur saturante*. Dans le cas d'un corps pur, sa pression, p_o , est régie par les trois règles suivantes :

- elle est constante à température donnée ;
- elle augmente avec la température ;
- elle est indépendante de la quantité de liquide enfermée dans le récipient.



La courbe de tension de vapeur ($L + V$) représente le liquide en présence de sa vapeur saturante. La surface sombre (V seule) représente le composé à l'état de vapeur sèche.

Figure 13.2 Diagramme Pression-Température représentatif de l'état physique d'un composé à l'équilibre

La courbe représentative de l'équation de pression de vapeur saturante en fonction de la température,

$$p_o = f(T)$$

appelée aussi *courbe de tension de vapeur*, est différente d'un composé à un autre. Son allure générale est représentée à la figure 13.2.

L'étude thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur conduit à la relation suivante, dite équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON :

$$\frac{d(\ln p_o)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{R}$$

p_o : pression de vapeur saturante

T : température (Kelvin)

$\Delta \bar{H}_{\text{vap}}$: variation d'enthalpie molaire de vaporisation

R : constante des gaz parfaits, dont la valeur est fonction des unités de pression et d'enthalpie.

La variation d'enthalpie molaire, $\Delta \bar{H}$, est fonction de la température, T , mais peut être considérée comme constante dans un faible intervalle. D'où l'équation simplifiée de la courbe de tension de vapeur, obtenue par intégration de la relation précédente :

$$\ln p_o = \frac{A}{T} + B \quad (13.1)$$

$$A = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{R}$$

B = constante d'intégration

Dans un faible intervalle de température, A et B sont constants et la courbe représentative de l'équation ci-dessus est une droite décroissante de pente

$$A = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{R} \quad \text{représentée à la figure 13.3.}$$

Cette droite, souvent utile pour l'étude d'une distillation, peut être tracée de plusieurs façons²:

- à partir de deux points, obtenus expérimentalement ou dans les tables de constantes ;
- à partir d'un point et de la pente, cette dernière étant calculée d'après la valeur de $\Delta \bar{H}_{\text{vap}}$ donnée dans les tables ;
- à partir des valeurs de A et B , parfois données dans des tables.

2. $\Delta \bar{H}_{\text{vap}}$ n'étant pas constant, la courbe représentative de $\ln p_o = f(1/T)$ n'est pas une droite dans un grand intervalle de température. Elle peut être tracée d'une manière rigoureuse à l'aide d'un grand nombre de valeurs du couple pression-température données dans la littérature scientifique ou déterminées expérimentalement.

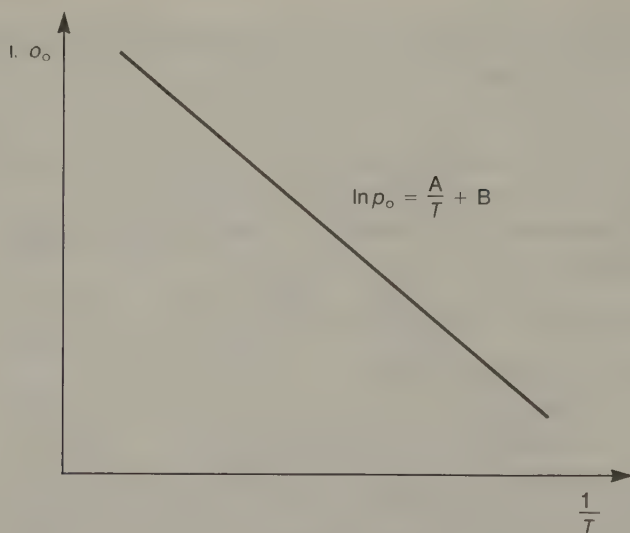


Figure 13.3 Droite représentative de $\ln p_o$ en fonction de $\frac{1}{T}$

13.2.2 Vaporisation à l'air libre à température constante : évaporation

Un liquide enfermé dans un récipient, maintenu à température constante, est en équilibre avec sa vapeur saturante de pression p_o (figure 13.4).

À l'ouverture du récipient, la vapeur diffuse dans l'atmosphère. Sa pression, p , diminue et l'équilibre est rompu. Pour tenter de le rétablir, le liquide émet de la vapeur par sa surface libre : c'est le phénomène d'*évaporation* (figure 13.5).

La vapeur continue à diffuser dans l'atmosphère et l'évaporation se poursuit jusqu'à épuisement du liquide, sans que la pression d'équilibre, p_o , soit atteinte. Après évaporation totale, la vapeur, appelée alors *vapeur sèche*, se dilue dans l'atmosphère et tend vers une pression nulle (figure 13.6).

Pratiquement, bien que l'évaporation totale soit le cas le plus fréquent, il arrive parfois que la vapeur s'accumule par gravité au voisinage du liquide et devienne saturante. Dans ce dernier cas, l'équilibre est précaire et, par exemple, un courant d'air suffit à le rompre.

La vitesse d'évaporation est d'autant plus grande que la pression de la vapeur, p , est plus éloignée de la pression d'équilibre, p_o . Elle augmente donc :

- avec une élévation de la température ;
- par élimination de la vapeur émise.

13.2.3 Vaporisation totale à l'air libre par élévation de température

A. Ébullition

Soit un liquide dans un récipient ouvert à l'air libre, en équilibre avec sa vapeur saturante de pression p_o . Lorsqu'il est chauffé, sa température, T , et sa pres-

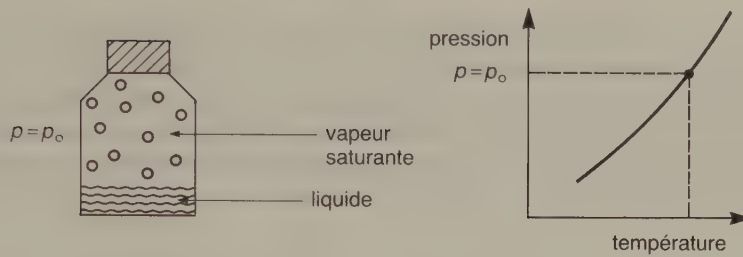


Figure 13.4 Liquide en équilibre avec sa vapeur saturante dans un récipient fermé

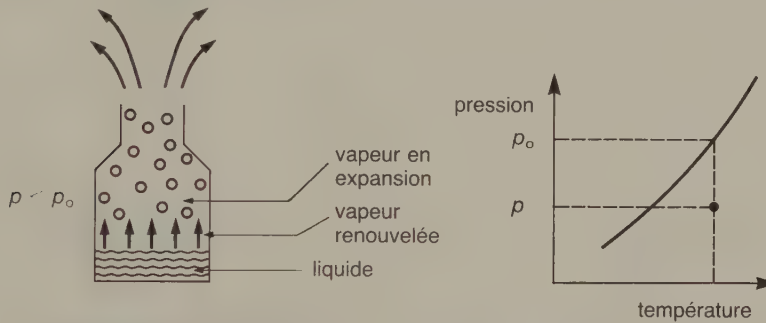


Figure 13.5 Phénomène d'évaporation dans un récipient ouvert

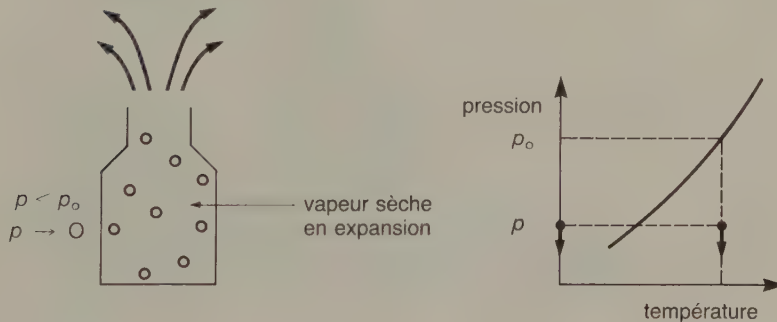


Figure 13.6 Vapeur sèche après évaporation totale dans un récipient ouvert

sion de vapeur, p_o , augmentent jusqu'à ce que cette dernière soit égale à la pression imposée, p_{imp} , qui, dans ce cas, est la pression atmosphérique.

Si le chauffage est maintenu, la pression de vapeur saturante se stabilise à la valeur imposée, p_{imp} , et, par conséquent, la température reste constante à la valeur $T_{éb}$ tant que les phases liquide et vapeur sont en présence ; la chaleur fournie au liquide est uniquement utilisée pour sa vaporisation (figure 13.7). Cette dernière se fait par la surface libre mais aussi, essentiellement, au sein du liquide, par émission de bulles de vapeur qui viennent bouillonner à la surface ; c'est le phénomène d'ébullition. La température constante, $T_{éb}$, à laquelle il a lieu est appelée *point d'ébullition sous la pression p_{imp}* .

Pour que ce mécanisme de vaporisation interne puisse se produire normalement, il est nécessaire que des microvolumes d'air existent au sein du liquide. Ils peuvent, par exemple, être apportés en introduisant quelques fragments d'un corps poreux ou en agitant vigoureusement le liquide. La vaporisation se fait alors dans les microbulles d'air qui, en se gonflant de vapeur, servent de vecteur au bouillonnement et assurent sa régularité.

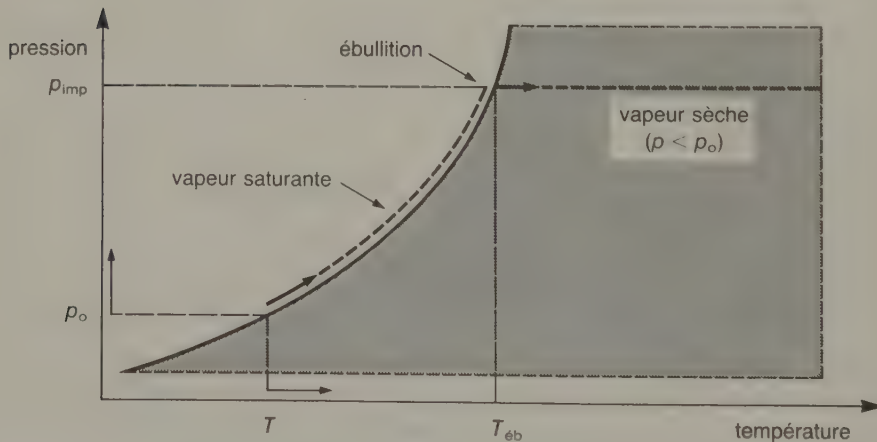


Figure 13.7 Ébullition d'un corps pur à l'air libre

Lois de l'ébullition d'un corps pur :

- 1° Il entre en ébullition à la température ($T_{éb}$ à laquelle sa pression de vapeur saturante (p_o) est égale à la pression supportée par le liquide (p_{imp}).
- 2° La température $T_{éb}$ reste constante pendant la durée de l'ébullition.

B. Surchauffe

Si aucun microvolume gazeux n'existe au sein du liquide, la vaporisation complète se fait essentiellement par *évaporation* à une température, T , supérieure au point d'ébullition, $T_{éb}$, sans que l'on observe le phénomène d'ébullition : le liquide est dit *surchauffé*.

Cet état métastable est fréquemment accompagné de soubresauts dus à une émission discontinue de vapeur depuis le fond du bouilleur. Il peut être rompu par introduction d'air dans le récipient, par exemple en agitant ou en introduisant un grain de pierre ponce ; l'ébullition normale s'établit alors *brusquement*³ et la température diminue jusqu'à la température d'équilibre, $T_{\text{éb}}$ (figure 13.8).

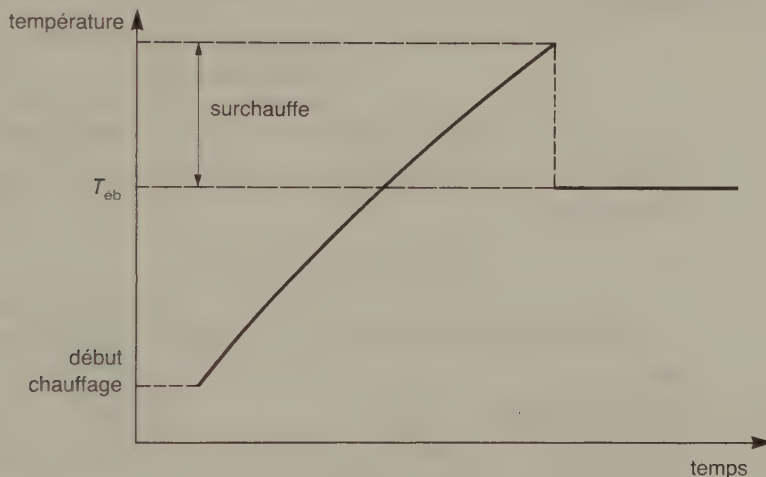


Figure 13.8 Surchauffe et rupture de la surchauffe

13.2.4 Condensation à l'air libre par abaissement de température

Lorsque la température d'une vapeur saturante est abaissée, il s'ensuit une diminution de la pression d'équilibre, p_o , c'est-à-dire une diminution du nombre de molécules de vapeur. Les molécules éliminées sont condensées à l'état liquide.

Dans le cas où la vapeur saturante est le seul gaz en présence du liquide, sa pression, p_o , est égale à la pression imposée, p_{imp} . Sa température de début de condensation, appelée alors *point de rosée à la pression p_{imp}* , est identique au point d'ébullition du liquide sous la même pression.

13.3 ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR D'UN MÉLANGE BINAIRE IDÉAL

Considérons une solution idéale⁴ de deux liquides A et B, en équilibre avec sa vapeur, sous une pression imposée, la pression atmosphérique par exemple.

3. Au laboratoire, un liquide surchauffé est dangereux car la rupture de l'état métastable provoque de violents soubresauts souvent accompagnés de projections de liquide bouillant. Ce risque est d'autant plus grand que l'écart entre la température d'ébullition et la température atteinte par le liquide est important.
4. Un mélange est dit idéal lorsque les espèces qui le composent sont indépendantes les unes des autres.

Les symboles suivants seront utilisés dans la suite de l'exposé :

T : température d'équilibre.

$T_{\text{éb}}^{\text{A}}$ et $T_{\text{éb}}^{\text{B}}$: températures d'ébullition de A pur et de B pur.

x^{A} et x^{B} : fractions molaires des composés A et B dans la phase liquide, définies ainsi :

$$x^{\text{A}} = \frac{n_{\text{l}}^{\text{A}}}{n_{\text{l}}^{\text{A}} + n_{\text{l}}^{\text{B}}},$$

n_{l}^{A} et n_{l}^{B} étant le nombre de moles de A et de B dans le liquide.

y^{A} et y^{B} : fractions molaires des composés A et B dans la phase vapeur, définies ainsi :

$$y^{\text{A}} = \frac{n_{\text{v}}^{\text{A}}}{n_{\text{v}}^{\text{A}} + n_{\text{v}}^{\text{B}}},$$

n_{v}^{A} et n_{v}^{B} étant le nombre de moles de A et de B dans la phase vapeur.

p_{imp} : pression imposée.

p_{o}^{A} et p_{o}^{B} : pressions de vapeur saturante, à la température T , des composés A et B pris isolément.

p^{A} et p^{B} : pressions partielles, à la température T , des vapeurs de A et de B dans la vapeur saturante du mélange A + B.

p : pression totale de la vapeur saturante, à la température T , du mélange A + B ; si elle est assimilée à un gaz parfait, sa valeur est : $p = p^{\text{A}} + p^{\text{B}}$.

D'après la loi de **RAOULT**, la pression partielle de vapeur, à la température T , de chacun des composés dans la vapeur saturante du mélange, est la suivante :

$$p^{\text{A}} = p_{\text{o}}^{\text{A}} \times x^{\text{A}} \quad \text{et} \quad p^{\text{B}} = p_{\text{o}}^{\text{B}} \times x^{\text{B}}$$

D'après les lois des gaz parfaits, appliquées à la phase vapeur, le rapport molaire des deux composés dans la vapeur est le suivant :

$$\frac{y^{\text{A}}}{y^{\text{B}}} = \frac{p^{\text{A}}}{p^{\text{B}}}$$

Par conséquent :

$$\frac{y^{\text{A}}}{y^{\text{B}}} = \frac{p_{\text{o}}^{\text{A}} \times x^{\text{A}}}{p_{\text{o}}^{\text{B}} \times x^{\text{B}}}$$

En posant :

$$\alpha_{\text{A/B}} = \frac{p_{\text{o}}^{\text{A}}}{p_{\text{o}}^{\text{B}}}$$

On obtient :

$$\frac{y^A}{y^B} = \alpha_{A/B} \times \frac{x^A}{x^B} \quad (13.2)$$

Le coefficient $\alpha_{A/B}$, considéré comme constant dans un faible intervalle de température tel que, par exemple, l'écart entre les points d'ébullition des composés A et B, est appelé *volatilité relative des deux composés* ou *facteur d'enrichissement de la distillation*.

Si on choisit pour hypothèse $p_o^A > p_o^B$ (on dit alors que A est plus volatil que B), c'est-à-dire que $\alpha_{A/B} > 1$, on obtient :

$$\frac{y^A}{y^B} > \frac{x^A}{x^B}$$

Ce résultat montre que *la composition de la vapeur est plus riche en composé le plus volatil que celle du liquide*.

Question 13.1

Un mélange de benzène et de toluène bout à 95°C sous une pression de 760 mm Hg. Les pressions de vapeur saturante des corps purs sont les suivantes :

	$T(^{\circ}\text{C})$	$p_o(\text{mm Hg})$
Benzène	80,1	760
	103,8	2×760
Toluène	89,5	400
	110,6	760

- Calculer les coefficients A et B de la relation 13.1 pour chacun des corps purs. En déduire leur pression de vapeur saturante à l'état pur à 95°C. Confirmer les résultats par une méthode graphique.
- Quel est le composé le plus volatil ? Calculer le coefficient de volatilité relative du mélange à 95°C.
- Déterminer la composition, en fractions molaires, du mélange liquide en ébullition à 95°C.
- Quelle est la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide à 95°C ? Comparer cette composition avec celle du liquide.

Supposons que soit réalisée une distillation *élémentaire* du mélange liquide des composés A et B en le chauffant dans le bouilleur de l'appareil théorique schématisé à la figure 13.9. Le liquide bout à la température, T , à laquelle la pression de vapeur saturante du mélange, p , est égale à la pression imposée, p_{imp} . Sa composition est alors x^B (ou x^A) et il émet une vapeur de composition y^B (ou y^A) qui, condensée dès sa formation, donne un distillat enrichi en composé A par rapport au mélange d'origine. De ce fait, le liquide du bouilleur s'enrichit en composé B.

Cette différence entre les compositions du distillat et du liquide en ébullition est le principe sur lequel est basée la séparation par distillation des constituants d'un mélange.

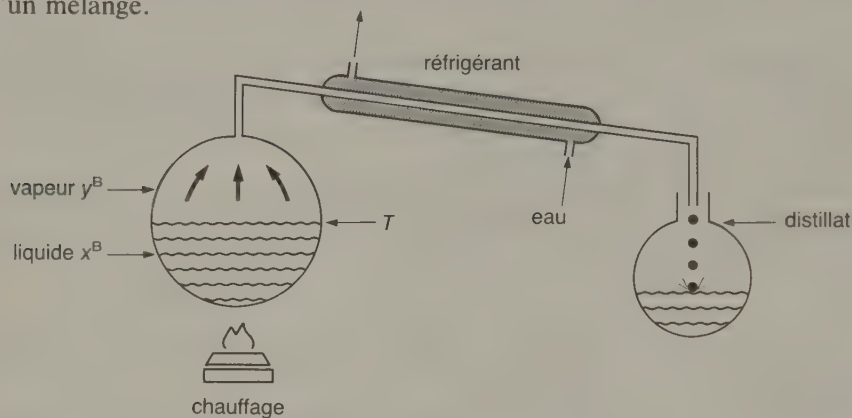


Figure 13.9 Appareil théorique pour distillation élémentaire

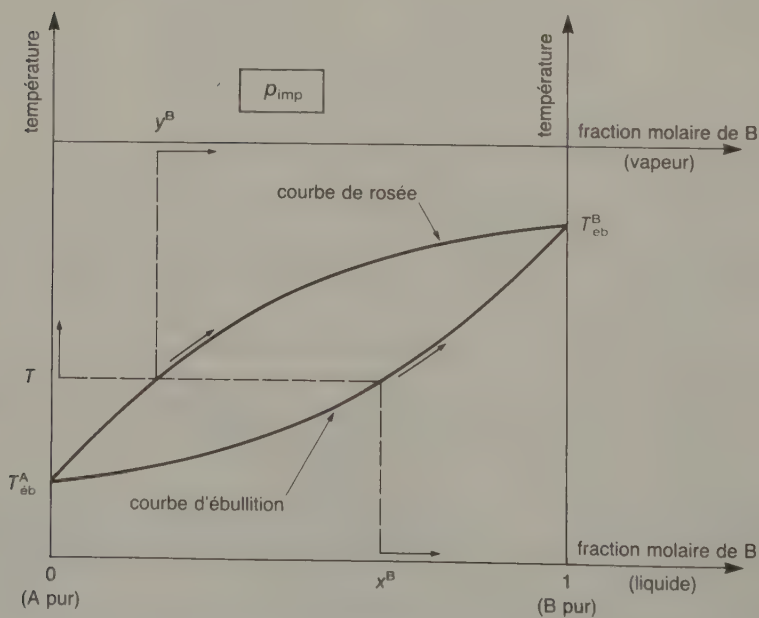


Figure 13.10 Diagramme d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange idéal des composés A et B, à la pression p_{imp} . Les flèches indiquent l'évolution de la température (T), de la composition du liquide du bouilleur (x^B) et de celle de la vapeur condensée (y^B) dans l'appareil pour distillation élémentaire, présenté à la figure 13.9.

Pour étudier la séparation d'un mélange binaire, on peut utiliser un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur (figure 13.10) obtenu en portant :

- en ordonnées, la température d'ébullition du mélange sous la pression imposée, p_{imp} ;
- en abscisses, les fractions molaires correspondantes du composé le moins volatil dans les phases liquide et vapeur.

Les courbes représentatives des compositions du liquide et de la vapeur en fonction de la température d'ébullition sont nommés respectivement *courbe d'ébullition* et *courbe de rosée*.

Le diagramme de la figure 13.10 montre que la température d'ébullition d'un mélange binaire idéal est d'autant plus élevée que ce dernier est plus riche en composé le moins volatil, B.

13.4 PRINCIPE DE LA DISTILLATION FRACTIONNÉE D'UN MÉLANGE BINAIRE IDÉAL

Une distillation est dite *fractionnée* lorsqu'elle consiste en une suite de distillations élémentaires réalisées dans un appareil unique.

Soit une solution idéale de deux liquides A et B, de composition $\bar{x}^B$, placée dans le bouilleur de l'appareil théorique schématisé à la figure 13.11. Lorsque le mélange est porté à l'ébullition, il émet une vapeur enrichie en A, qui se condense et se revaporise au deuxième niveau, puis au troisième, . . . , et enfin au n° niveau d'où elle s'échappe vers le réfrigérant supérieur pour être totalement condensée. Une fraction du liquide obtenu, appelée *reflux*, redescend dans l'appareil et se mélange à la vapeur montante. L'autre fraction, appelée *prélèvement*, constitue le distillat.

Supposons qu'un équilibre soit réalisé (figure 13.12), dont les caractéristiques seraient les suivantes⁵ :

- la quantité de liquide est constante à chaque niveau de l'appareil, sauf dans le bouilleur où elle diminue en cours de distillation ;
- la température, T_i , de la vapeur provenant du niveau i , est la même que celle du liquide situé à ce niveau ;
- la composition, x_i^B , du liquide situé au niveau i , est égale à celle, y_{i-1}^B , de la vapeur provenant du niveau inférieur, $i-1$.

En observant les diagrammes de la figure 13.13, on constate que, selon :

- le nombre n de niveaux existant dans l'appareil ;
- la forme du diagramme d'équilibre ;

5. Il est prouvé que les deux dernières caractéristiques ne peuvent exister que dans un appareil adiabatique et lorsque le fonctionnement a lieu au reflux total, c'est-à-dire lorsque le prélèvement est nul.

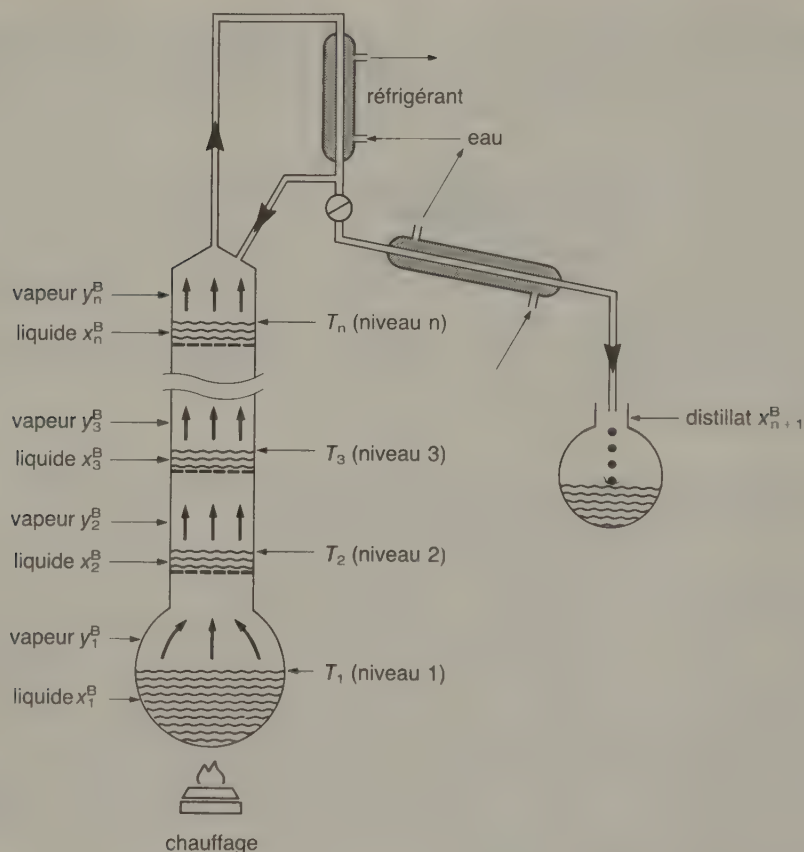


Figure 13.11 Appareil théorique pour distillation fractionnée

La composition moyenne, $\bar{x}^B$, du mélange réparti entre les différents niveaux de l'appareil, est comprise entre les compositions extrêmes x_1^B et x_{n+1}^B .

- la valeur de la composition moyenne, $\bar{x}^B$, du mélange réparti dans l'appareil, la composition, x_{n+1}^B , du distillat éventuel (identique à celle, y_n^B , de la vapeur émise par le n^e niveau) est :
- soit un mélange de A et B, enrichi en A par rapport à la composition moyenne $\bar{x}$;
- soit très proche de A pur ; dans ce dernier cas, si la pureté de A est jugée satisfaisante, la *séparation partielle du composé A est envisageable*.

D'une part, en pratique, s'il existe des niveaux réellement matérialisés dans les appareils à distiller industriels, au laboratoire il en est rarement ainsi. D'autre part, les appareils de laboratoire ne sont pas toujours équipés d'un système permettant le réglage du reflux. La vapeur monte dans un tube cylindrique, appelé *colonne à distiller*, garni ou non d'un corps de remplissage et

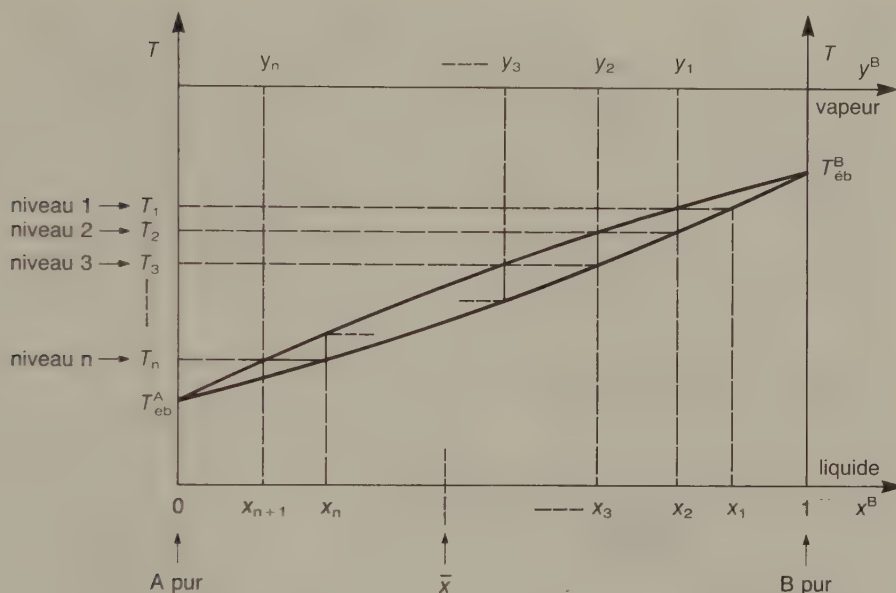
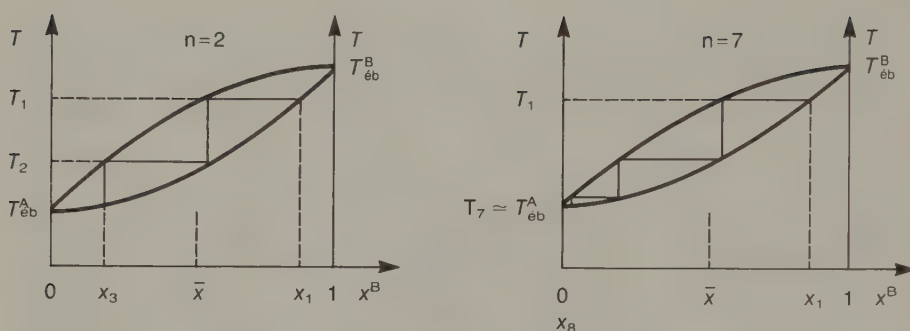


Figure 13.12 Diagramme liquide-vapeur de la distillation théorique présentée à la figure 13.11. À chaque niveau de l'appareil correspond une « marche de l'escalier » inscrit dans le fuseau formé par les courbes d'ébullition et de rosée.

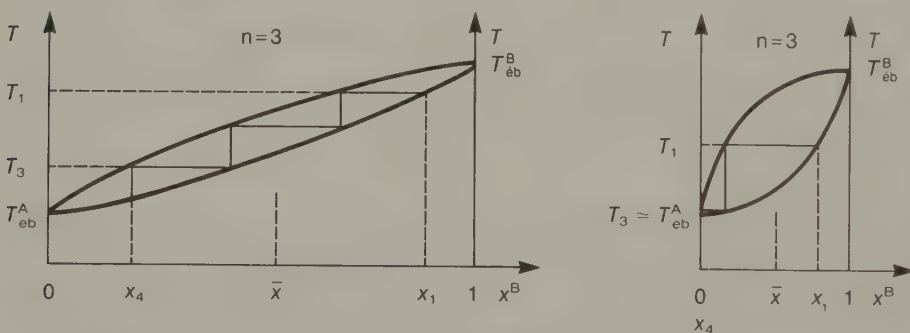
Le liquide x_1^B bout à la température T_1 et émet la vapeur y_1^B qui est condensée au niveau 2. Le liquide x_2^B ($x_2^B = y_1^B$) bout à la température T_2 et émet la vapeur y_2^B qui est condensée au niveau 3, etc. Le liquide x_n^B ($x_n^B = y_{n-1}^B$) bout à la température T_n et émet la vapeur y_n^B qui, après condensation dans le réfrigérant, donne le liquide x_{n+1}^B ($x_{n+1}^B = y_n^B$).

croise un ruissellement de liquide condensé. La vapeur montante et le liquide descendant sont en contact intime en tous points de la colonne et procèdent à un échange de chaleur et de composition. À la place des niveaux théoriques discontinus présentés à la figure 13.11, il existe une répartition continue des températures et des compositions de la vapeur et du liquide (figure 13.14).

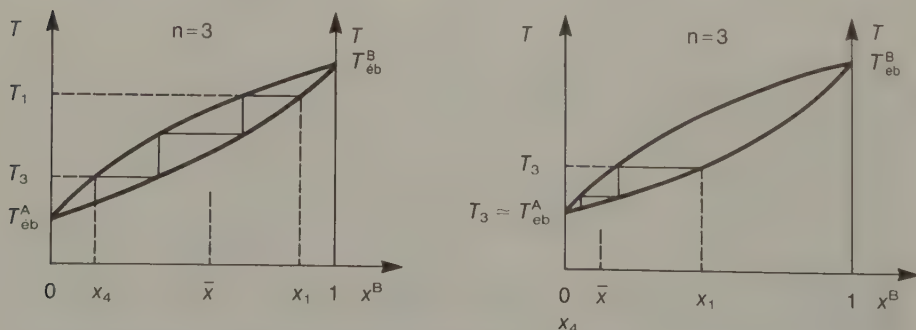
Le nombre infini de processus « vaporisation-condensation » ayant lieu entre les températures limites T_1 et T_n ne peut pas être représenté d'une manière satisfaisante sur le diagramme d'équilibre liquide-vapeur. Seules la première et la dernière « marche de l'escalier » de la figure 13.12 ont une signification réelle (figure 13.14) car elles caractérisent le pouvoir séparateur de l'appareil entre son niveau le plus bas (bouilleur à la température T_1) et son niveau le plus haut (vapeurs à la température T_n qui se dirigent vers le réfrigérant).



a) Plus n est élevé, plus le distillat est riche en A. Au-dessus d'une certaine valeur de n (4 sur la figure), sa composition est assimilable à A pur.



b) Plus le fuseau est mince (c'est-à-dire plus les P.E. T_{eb}^A et T_{eb}^B sont rapprochés), moins l'obtention de A pur est probable.



c) Plus $\bar{x}$ est proche de zéro (A pur), plus le distillat est riche en A. Au-dessous d'une certaine valeur de $\bar{x}$, sa composition est assimilable à A pur.

Figure 13.13 Composition du distillat en fonction :

a) du nombre n de niveaux ; b) de la forme du diagramme ; c) de la composition moyenne $\bar{x}$.

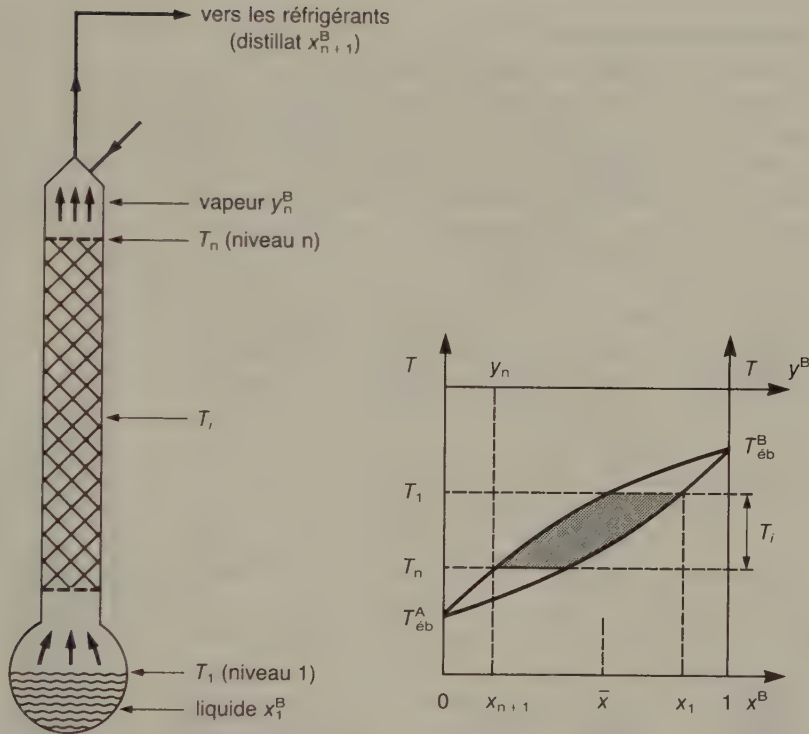


Figure 13.14 Distillation fractionnée dans un appareil de laboratoire

La surface ombrée du diagramme est représentative du domaine d'échanges continus entre le liquide et la vapeur. La température T_i dans la colonne est décroissante en direction du haut de l'appareil, donc du bas du diagramme ; elle est comprise entre T_1 et T_n .

13.5 CARACTÉRISTIQUES D'UN APPAREIL À DISTILLER

Les deux caractéristiques principales d'un appareil à distiller de laboratoire, sont le *pouvoir séparateur* et la *retenue*.

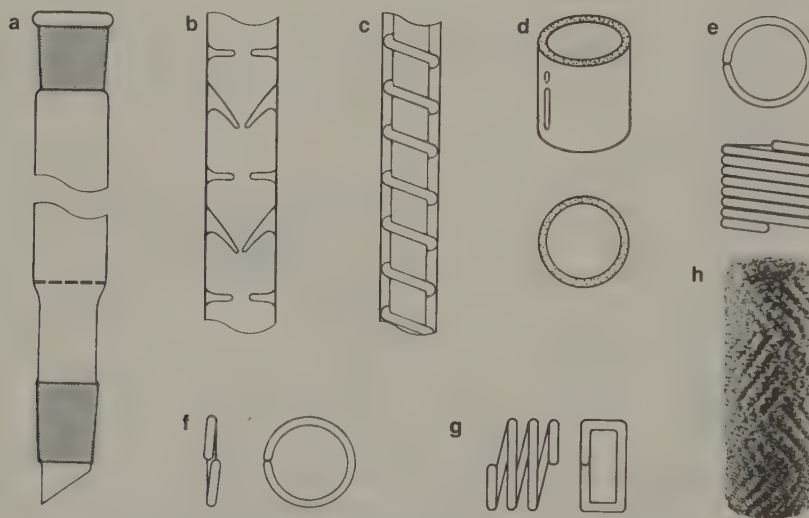
13.5.1 Pouvoir séparateur

Le pouvoir séparateur d'un appareil à distiller est d'autant plus élevé que, pour un mélange binaire idéal de nature et de composition données, l'écart entre les températures extrêmes T_1 et T_n , dans le bouilleur et en haut de la colonne, est plus grand (figure 13.14). Il dépend de plusieurs facteurs :

- ceux qui constituent les qualités intrinsèques de la colonne : sa géométrie, son remplissage et son isolation thermique ;
- ceux qui appartiennent aux conditions expérimentales : la température, la pression, le taux de reflux, le débit de prélèvement, l'engorgement éventuel et la régularité du régime de distillation.

A. Qualités de la colonne

La hauteur et la géométrie intérieure de la colonne, l'existence ou non d'un corps de remplissage et, s'il en existe un, sa nature jouent un rôle essentiel. À hauteur égale, le pouvoir séparateur des différents types de colonnes usuelles peut varier dans une proportion de un à dix. Quelques modèles de colonnes et de corps de remplissage, couramment utilisés au laboratoire, sont présentés à la figure 13.15 : leurs caractéristiques techniques le sont au tableau 13.1 ; elles seront définies ultérieurement.



Source : PROLABO

Figure 13.15 Colonnes et corps de remplissage
(Les caractéristiques techniques sont indiquées au tableau 13.1)

- a) Colonne à remplissage
- b) Colonne VIGREUX (fragment)
- c) Colonne DUFTON (fragment)
- d) Cylindres en verre ou porcelaine (anneaux RASCHIG)
- e) Hélices en verre
- f) Tores en verre (anneaux de FENSKE)
- g) Anneaux métalliques (anneaux HELI-PACK)
- h) Tresse métallique enroulée (garniture MULTIKNIT)

Remarque :

Les corps métalliques ne peuvent pas être employés en présence de tous les composés chimiques.

La qualité de l'isolation thermique a une influence sur le pouvoir séparateur. Pour une géométrie et un remplissage déterminés, la colonne la plus efficace est adiabatique ; dans une telle colonne, les échanges calorifiques n'ont lieu qu'entre la vapeur montante et le liquide descendant, sans condensations parasites contre les parois froides.

L'isolation d'une colonne peut être améliorée en l'entourant d'un matériau calorifuge, tel qu'une épaisseur de laine de verre, une gaine de polystyrène expansé ou un enroulement avec du cordon d'amiante. On peut aussi utiliser une colonne à double enveloppe, un réfrigérant droit de type LIEBIG pouvant convenir. Les meilleures colonnes, de conception analogue à celle d'un vase de DEWAR, ont une double enveloppe vidée de son air et la surface extérieure argentée.

Le pouvoir séparateur intrinsèque d'une colonne, souvent appelé improprement *efficacité* de la colonne⁶, est mesuré en *plateaux théoriques*⁷. Par définition, le nombre de plateaux théoriques est le nombre de séquences « vaporisation-condensation » telles que celles définies dans les conditions théoriques des figures 13.11 et 13.12, réalisables entre le niveau le plus bas de la colonne et son niveau le plus haut, au reflux total d'une solution idéale dans un appareil adiabatique. Il s'agit, par conséquent, du nombre de « marches d'escalier » pouvant être inscrites sur le diagramme liquide-vapeur entre la température la plus élevée, en bas de colonne, et la température la plus faible, en haut de colonne.

En supposant qu'une séquence théorique « vaporisation-condensation » soit réalisée dans l'espace compris entre la surface du liquide du bouilleur et le bas de la colonne, le pouvoir séparateur total de l'appareil est obtenu en augmentant d'un plateau théorique celui de la colonne (figure 13.16).

Le pouvoir séparateur intrinsèque d'une colonne dont le garnissage est homogène, est généralement exprimé en HEPT (hauteur équivalente à un plateau théorique), calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{HEPT} = \frac{h}{n} \quad (13.3)$$

dans laquelle :

h : hauteur de la colonne

n : nombre de plateaux théoriques de la colonne, établi au reflux total, dans des conditions expérimentales définies.

Cette relation nous montre que la HEPT est inversement proportionnelle au nombre de plateaux théoriques. Donc, plus elle est élevée, plus le pouvoir séparateur intrinsèque de la colonne est faible.

B. Influence de la température et de la pression

L'équilibre interne d'une colonne médiocrement isolée est d'autant plus mal réalisé que la température moyenne de distillation est plus éloignée de celle du

6. En génie chimique, l'efficacité est définie différemment.

7. La notion de plateau théorique est consécutive à la conception des colonnes industrielles qui, dans leur majorité, sont équipées de plateaux réels.

laboratoire. La perturbation de cet équilibre entraîne une diminution du pouvoir séparateur de l'appareillage qui peut être atténué :

- soit en abaissant la température moyenne de distillation par réduction de la pression imposée ;
- soit en augmentant la température de la paroi extérieure par enroulement d'un cordon ou d'un ruban chauffant.

De plus, une réduction de pression peut entraîner des variations du pouvoir séparateur :

- par perturbation éventuelle de l'équilibre si la pression réduite n'est pas stable, ce qui est souvent le cas avec une trompe à eau ;
- par modification de la volatilité relative des composés.

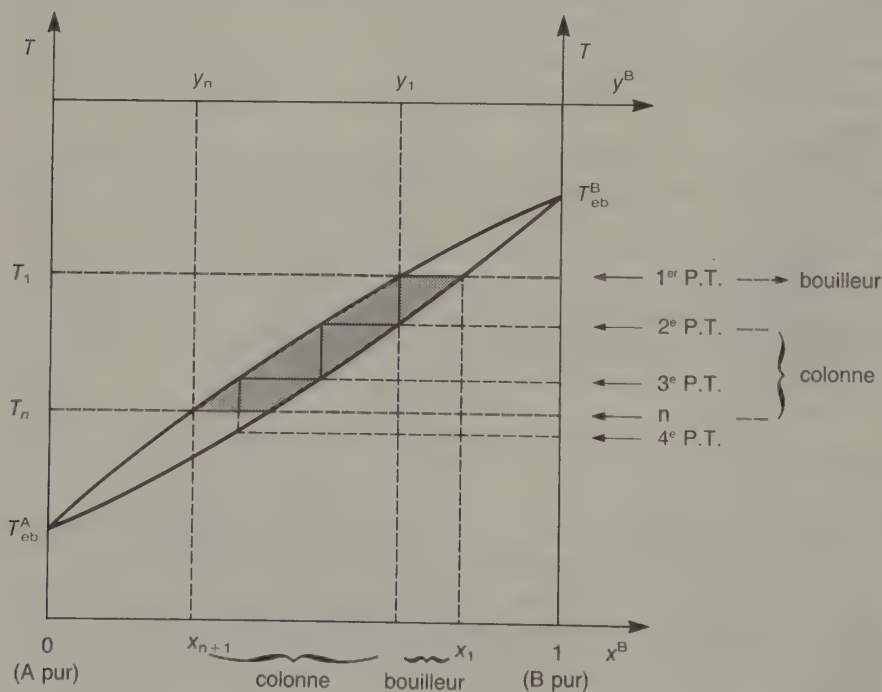


Figure 13.16 Plateaux théoriques

Le pouvoir séparateur de l'appareil au reflux total est légèrement inférieur à 4 P.T. dont 3 pour la colonne.

C. Taux de reflux et débit de prélèvement

Nous avons vu que la vapeur arrivant en tête de colonne se divise en deux fractions :

- une fraction totalement condensée, appelée *reflux*, qui retourne dans la colonne et croise la vapeur montante ;
- l'autre fraction totalement, partiellement ou pas du tout condensée, appelée *prélèvement*, qui est refroidie à la température ambiante pour donner le distillat.

La répartition de ces deux fractions dépend de la nature et du réglage de l'équipement en tête de colonne (figure 13.17). Leur importance relative constitue le *taux de reflux*, défini par la relation suivante :

$$R = \frac{L}{D} \quad (13.4)$$

avec, dans l'unité de temps :

R : taux de reflux

D : nombre de moles de distillat prélevé

L : nombre de moles de liquide refluant dans la colonne.

Le pouvoir séparateur d'une colonne augmente avec le taux de reflux ; il est maximum lorsque l'appareil fonctionne au *reflux total*. Inversement, il est médiocre lorsque l'appareil fonctionne en *prélèvement total*, c'est-à-dire lorsque le reflux est nul.

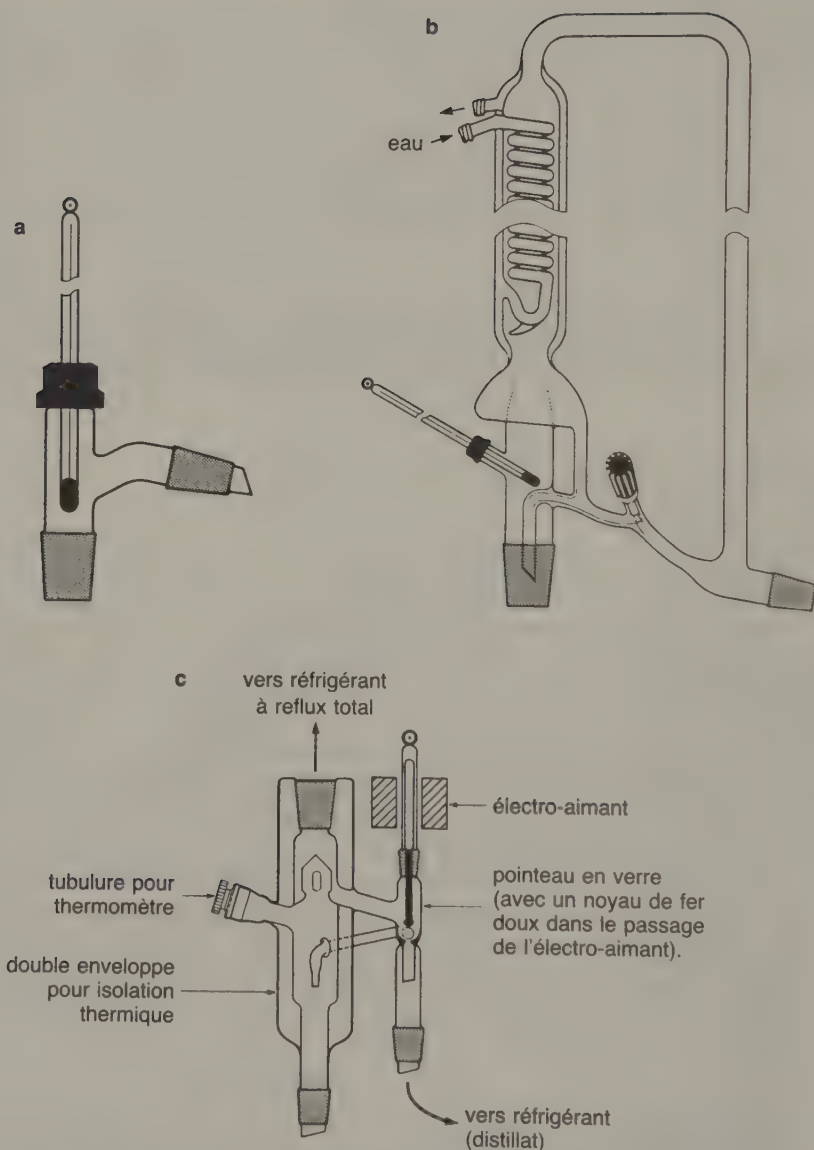
À taux de reflux constant et plus particulièrement s'il est faible ou nul, le débit de prélèvement influe sur le pouvoir séparateur ; la séparation est d'autant moins bonne que la distillation est conduite plus rapidement.

Ce qui précède montre que le pouvoir séparateur est dépendant de la nature de l'équipement en tête de colonne. Sauf pour quelques cas particuliers tels que, par exemple, un volume trop faible de liquide à distiller ou une séparation aisée des constituants, il est souhaitable, plutôt que d'utiliser une tête de colonne simple, d'équiper l'appareil avec un analyseur. Ce dernier permet, à chauffage constant, de régler facilement le taux de reflux et le débit de prélèvement du distillat.

D. Engorgement et régularité

Une colonne est dite *engorgée* lorsque le reflux étant trop élevé, le liquide ne peut plus s'écouler normalement en direction du bouilleur. La colonne présente alors une ou plusieurs barrières de liquide en ébullition, maintenues en place par la poussée de la vapeur montante (figure 13.18).

L'engorgement peut avoir pour origine un chauffage trop intense, un taux de reflux trop élevé, un étranglement dans la géométrie de l'appareil ou un défaut d'isolation thermique.



la fréquence et la durée d'ouverture du pointeau
sont réglées par une minuterie

Figure 13.17 Têtes de colonne

- a) Tête de colonne simple (Synonyme: Col de cygne)
b) et c) Têtes de colonne à analyseur (Synonymes: analyseur, déflegmateur, rétrogradateur, tête d'analyse, tête de reflux) commandées par robinet manuel (b) et par pointeau électromagnétique (c).

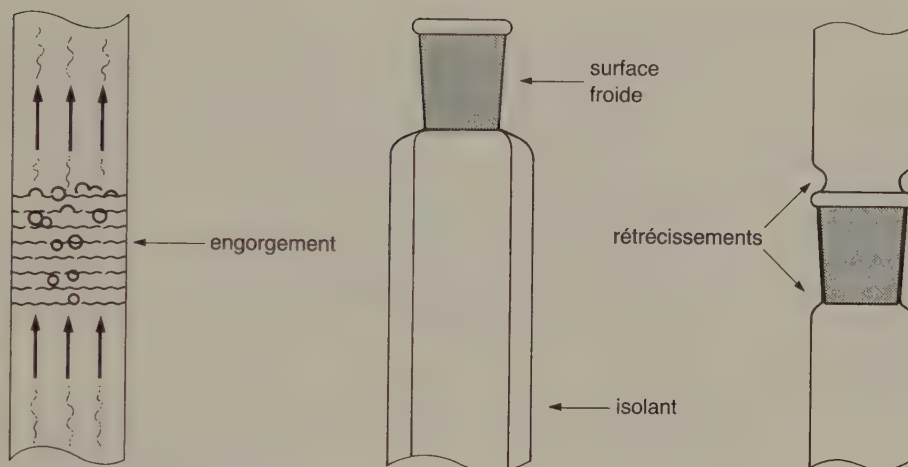


Figure 13.18 Engorgement

Les premiers points d'engorgement se situent le plus souvent au niveau :

- des surfaces froides proches d'une surface isolée ;
- des sections rétrécies de l'appareil, telles que, par exemple, les raccords rodés (jonction bouilleur-colonne ou colonne-tête de colonne).

L'engorgement entraîne une diminution du pouvoir séparateur de la colonne. Pour cette raison il doit être éliminé :

- soit en baissant l'intensité du chauffage ou éventuellement le taux du reflux ;
- soit en modifiant l'isolation thermique et, lorsque c'est possible, la géométrie de l'appareil.

Le pouvoir séparateur maximal d'une colonne équipée d'un analyseur est obtenu avec un prélèvement minimum et un reflux maximum, l'intensité du chauffage étant réglée pour être à la limite de l'engorgement.

Les conditions de travail ci-dessus, auxquelles s'ajoutent d'autres difficultés que nous décrirons dans la suite de ce chapitre, font qu'une distillation est une opération complexe, difficile à bien conduire et nécessitant une bonne expérience. La qualité de la séparation dépend, pour une bonne part, de la finesse de l'art du chimiste.

Ce dernier doit savoir maintenir un *régime régulier de distillation* car les à-coups de chauffage, de reflux ou de prélèvement entraînent une baisse importante de la stabilité des équilibres thermodynamiques et donc du pouvoir séparateur.

L'opérateur doit aussi savoir ralentir ou accélérer progressivement le prélèvement au gré des nécessités de qualité de la séparation ou de vitesse de la distillation.

13.5.2 Retenue

La *retenue d'une colonne* est la quantité de mélange, fixée par la colonne pendant toute la durée de la distillation, nécessaire pour maintenir l'équilibre des opérations de vaporisation-condensation. Elle varie avec la nature de la colonne et elle est proportionnelle à son volume intérieur. C'est une caractéristique importante qui doit être connue avant d'effectuer une distillation, en particulier sur une faible quantité de mélange.

Sauf pour les colonnes à *bande tournante* (figure 13.37) dont le pouvoir séparateur est élevé (supérieur à 100 P.T.) et la retenue presque nulle, la retenue des colonnes usuelles de laboratoire augmente avec leur pouvoir séparateur (tableau 13.1).

Tableau 13.1 Caractéristiques techniques de quelques colonnes et corps de remplissage

NATURE	HEPT (en cm)	Retenue (en cm ³) pour 1 P.T. (Colonne de 20 mm)
Colonne VIGREUX	20	1
Colonne DUFTON	20	2
Anneaux de RASCHIG 5 × 5 mm	10	5
Hélices en verre 4 × 4 mm	4,5	3
Anneaux de FENSKE 3,2 mm	4	3
Garniture MULTIKNIT	3,5	2
Anneaux HELI-PACK 0,89 × 1,77 × 1,77 mm	1,5	2,5

Note : les données de ce tableau sont approximatives car les caractéristiques d'un type de colonne peuvent varier du simple au triple selon les références bibliographiques, en raison :

- des dimensions de la colonne (longueur et diamètre) ;
- du tassement du garnissage ;
- de la nature du mélange distillé (différence de mouillage) ;
- des conditions opératoires.

13.5.3 Choix d'une colonne à distiller

Il est possible de calculer le nombre approximatif de plateaux théoriques d'un appareil à distiller fonctionnant avec un mélange idéal au reflux total si, à un instant donné, on connaît la composition, y_n^B , de la vapeur condensée en tête de colonne et celle, x_1^B , du liquide du bouilleur. Pour cela, on peut utiliser la relation suivante, dite équation de FENSKE, obtenue à partir de la relation 13.2 :

$$\frac{y_n^A}{y_n^B} = (\alpha_{A/B})^n \times \frac{x_1^A}{x_1^B} \quad (13.5)$$

n : nombre de plateaux théoriques de l'appareil au reflux total (celui de la colonne seule est $n-1$)

$\alpha_{A/B} = \frac{p_o^A}{p_o^B}$: volatilité relative des deux composés

$\frac{y_n^A}{y_n^B}$: rapport molaire de la vapeur condensée en tête de colonne

$\frac{x_1^A}{x_1^B}$: rapport molaire du liquide dans le bouilleur.

Lorsque les valeurs de p_o^A et de p_o^B ne sont pas disponibles, une valeur approchée de $\alpha_{A/B}$ peut être déterminée à partir des points d'ébullition $T_{éb}^A$ et $T_{éb}^B$ (en Kelvin) des composés purs A et B sous la pression à laquelle est effectuée la distillation.

Un calcul, utilisant la relation 13.1 et la règle expérimentale de TROUTON ($\Delta \bar{H}_{vap}/T_{éb} \approx 88 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ pour la plupart des composés), conduit à la relation suivante⁸:

$$\ln \alpha_{A/B} \approx 21,4 \times \frac{T_{éb}^B - T_{éb}^A}{T_{éb}^B + T_{éb}^A} \quad (13.6)$$

Étant donné que le but d'une distillation est de recueillir un distillat, elle ne peut être exécutée au reflux total. D'autre part, la colonne n'est jamais rigoureusement adiabatique et les conditions opératoires (température, pression, régularité de l'opération, etc.) ne sont jamais parfaites. Par conséquent, le pouvoir séparateur réel d'un appareil en fonctionnement est inférieur à son pouvoir séparateur intrinsèque. Le nombre nécessaire de plateaux théoriques permettant d'effectuer une séparation donnée est donc supérieur à celui obtenu à partir de la relation 13.5. Le coefficient qui relie ces deux nombres est difficilement estimable⁹; il est compris entre 1,5 et 2 lorsque $R=1$.

Question 13.2

Quel est le nombre minimum de P.T. permettant, à partir d'un mélange de benzène ($= 80^\circ\text{C}$) et de toluène ($T_{éb}^B = 110^\circ\text{C}$) à la pression atmosphérique, d'obtenir un distillat de composition $x_{n+1}^A = 0,999$ en benzène, avec une composition $x_1^A = 0,1$ dans le bouilleur ?

8. La relation 13.6 est approchée; il existe des relations plus précises entre $\alpha_{A/B}$, $T_{éb}^A$ et $T_{éb}^B$ pour certaines catégories de mélanges binaires idéaux.
9. Il existe des méthodes de calcul, dépassant le cadre de cet ouvrage, qui permettent de calculer le nombre de plateaux théoriques d'une colonne lorsque le taux de reflux est connu. Des formules de correction permettent de tenir compte des autres paramètres.

Le tableau 13.2, déduit des relations 13.5 et 13.6, donne une correspondance approximative entre le nombre minimum de plateaux théoriques nécessaire pour séparer deux composés d'une manière satisfaisante et l'écart entre leur point d'ébullition (dans les conditions expérimentales suivantes : moyenne des points d'ébullition de 100°C ; composition en A de 50 % dans le bouilleur et de 99 % dans le distillat).

Tableau 13.2 Correspondance entre le nombre minimum de plateaux théoriques et l'écart entre les points d'ébullition

Différence entre les points d'ébullition	Nombre de plateaux théoriques (au reflux total)
2	80
5	32
10	16
20	8
32	5
53	3
80	2
160	1

Connaissant le nombre minimum de plateaux théoriques nécessaires pour réaliser une séparation donnée et les caractéristiques des différentes colonnes existant dans le laboratoire (tableau 13.1), il est possible de réaliser une distillation satisfaisante en choisissant judicieusement la nature de la colonne et sa hauteur.

Question 13.3

On dispose au laboratoire des colonnes suivantes :

- 3 colonnes VIGREUX ($\emptyset=20$ mm ; $h=20$ cm, 50 cm et 80 cm) ;
- 3 colonnes garnies de tampons MULTIKNIT ($\emptyset=20$ mm ; $h=20$ cm, 40 cm et 60 cm) ;
- 3 colonnes vides ($\emptyset=20$ mm ; $h=20$ cm, 40 cm et 60 cm) pouvant être garnies d'anneaux RASCHIG 5×5 mm ou d'anneaux HELI-PACK $0,89 \times 1,77 \times 1,77$ mm.

On veut purifier par distillation 300 cm³ de toluène ($T_{\text{éb}}=110^\circ\text{C}$) contenant environ 10 % d'octane ($T_{\text{éb}}=126^\circ\text{C}$). On souhaite arrêter la distillation lorsque le contenu du bouilleur est de 60 cm³ (sa composition molaire en toluène est alors estimée à 30 %), tout en ayant une composition molaire ne dépassant pas 2 % d'octane dans le distillat. On estime que le nombre de P.T. calculé au reflux total doit être majoré de 50 % pour tenir compte des conditions opératoires réelles (reflux, vitesse de prélèvement, température, etc.).

a) Quel est le nombre de P.T. permettant de réaliser cette distillation ?

- b) Quelles sont les colonnes dont le pouvoir séparateur est suffisant ? Dans le cas des colonnes utilisant un garnissage amovible (RASCHIG ou HELI-PACK), calculer la hauteur du remplissage.
- c) Compte tenu de la retenue, quelle colonne faut-il choisir ? Quel est le volume de toluène purifié attendu ?
-

13.6 ÉTUDE DES COURBES DE DISTILLATION

On appelle *courbes de distillation* les courbes représentatives de la température de la vapeur en tête de colonne, T_n , (ou éventuellement à d'autres niveaux de l'appareil) en fonction du temps ou de la quantité de distillat recueilli, D . L'étude de ces courbes aide à comprendre la théorie de la distillation des différents types de mélanges et permet de porter un jugement sur la qualité de la séparation.

13.6.1 Solution binaire idéale

Considérons un mélange idéal de deux liquides A et B, A étant le plus volatil. Supposons que les trois conditions requises (figure 13.13) pour obtenir A pur dans les premières gouttes de distillat, soient réunies.

Le distillat, x_{n+1}^B , étant plus riche en A que le mélange $\bar{x}^B$ restant dans l'appareil, ce dernier mélange s'enrichit progressivement en B au cours de la distillation et peut éventuellement devenir B pur. Si la retenue de la colonne n'est pas trop élevée par rapport à la quantité de composé restant dans l'appareil, il est alors possible de prélever B pur dans le distillat. Dans ce cas, la distillation du mélange conduit à trois fractions principales, illustrées sur les figures 13.19 et 13.20.

- Fraction I : A pur, à la température $T_n = T_{éb}^A$ en tête de colonne.
- Fraction II : Mélange A + B, à la température T_n comprise entre $T_{éb}^A$ et $T_{éb}^B$. Cette fraction est appelée *fraction intermédiaire* entre les composés A et B.
- Fraction III : B pur, à la température $T_n = T_{éb}^B$.

Remarquons que la température T_l dans le bouilleur est en avance sur T_n , tant que $T_n < T_{éb}^B$; son observation en cours de distillation est utile pour prévoir l'arrivée de B pur en tête de colonne.

Étant donné l'évolution continue de la composition du distillat, il existe donc théoriquement toujours une fraction intermédiaire. Selon le pouvoir séparateur de la colonne ou la forme du diagramme d'équilibre (figure 13.13), son importance, montrée à la figure 13.21, est comprise entre une quantité apparemment nulle (séparation parfaite) et la totalité du distillat (séparation nulle).

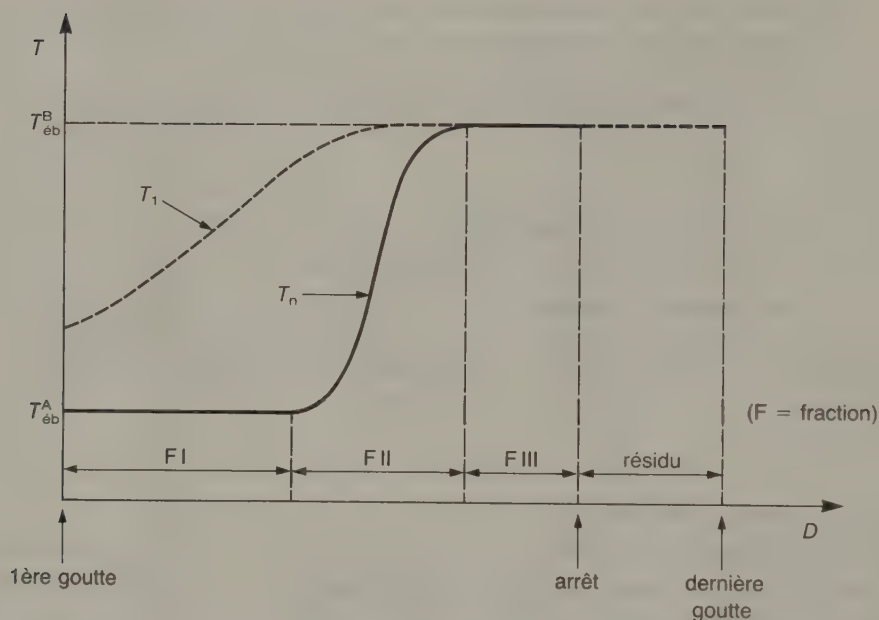


Figure 13.19 Courbes de distillation (température en fonction du nombre de moles distillées) d'une solution idéale
Le résidu, non distillé pour raisons de sécurité, contient B pur.

En conclusion, nous constatons que la qualité de la séparation d'une solution idéale dépend de trois facteurs essentiels :

- le pouvoir séparateur de la colonne ;
- l'écart entre les points d'ébullition ;
- la composition initiale du mélange.

13.6.2 Solutions binaires non idéales – Mélanges azéotropes

Les solutions binaires non idéales peuvent être classées en deux catégories :

- celles, proches de l'idéalité, dont la forme du diagramme liquide-vapeur est similaire à celle du diagramme des solutions idéales (forme en fuseau) ; les raisonnements et les résultats du paragraphe 13.6.1 leur sont applicables ;
- celles, dites *azéotropes*, dont les diagrammes sont représentés à la figure 13.22. Le nombre et la nature des fractions obtenues dépendent de la composition initiale du mélange (figure 13.23). Quels que soient cette composition et le pouvoir séparateur de l'appareil, les deux corps purs ne peuvent être isolés par distillation ; au mieux, un seul peut être obtenu.

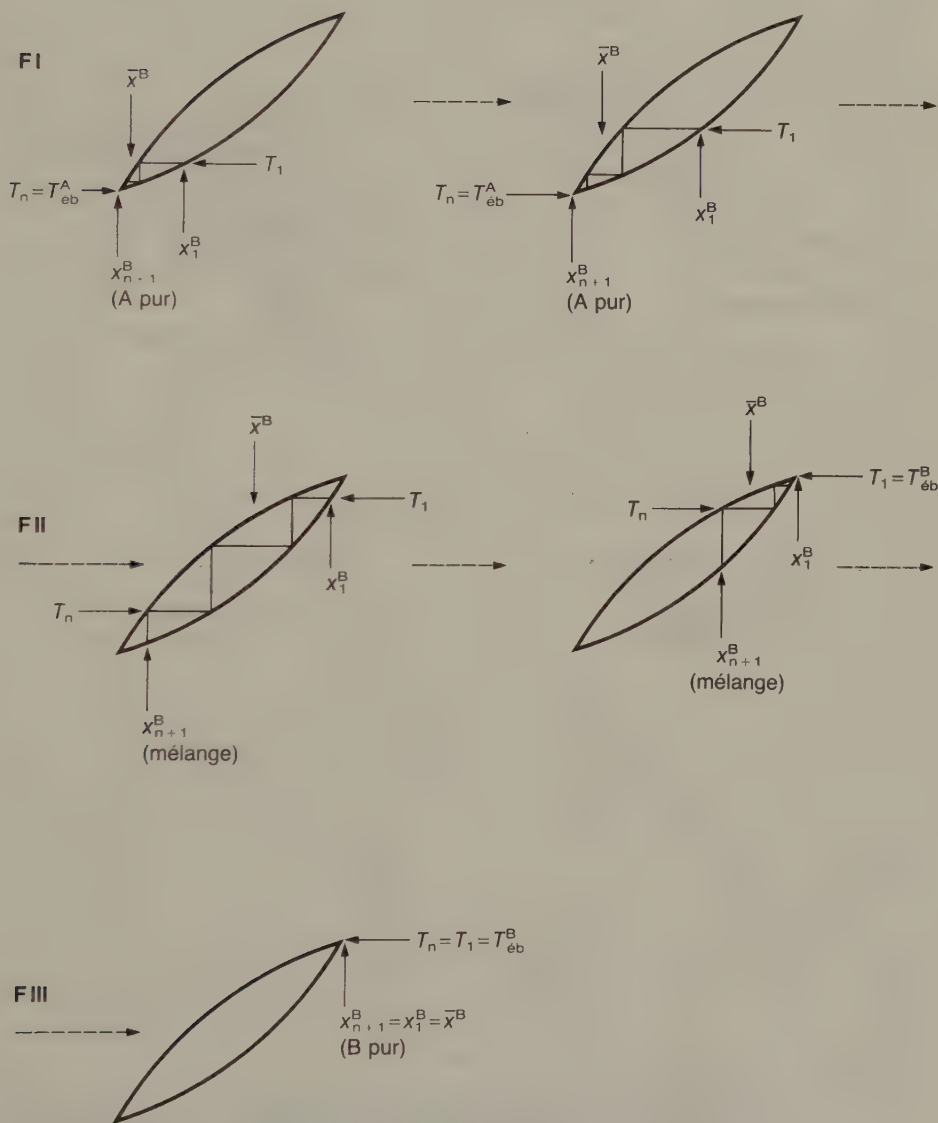
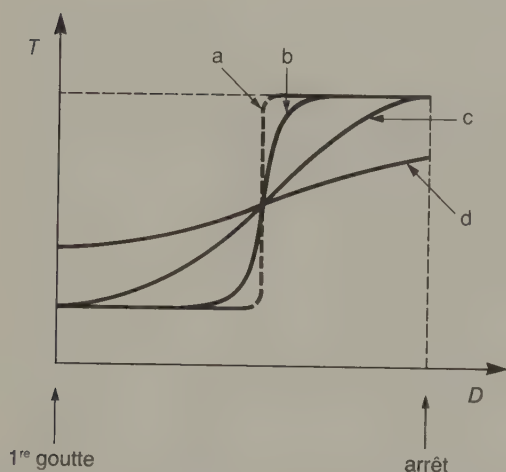


Figure 13.20 Évolution des compositions et des températures d'une solution idéale, en cours de distillation avec 3 niveaux théoriques.

La composition azéotrope massique de nombreux mélanges et leur température d'ébullition peuvent être trouvées dans la littérature scientifique.



Courbes $T_n=f(D)$

- a) Séparation parfaite : pas de fraction intermédiaire apparente (courbe de distillation discontinue).
- b) Bonne séparation : fraction intermédiaire réduite.
- c) Mauvaise séparation : presque tout le distillat est composé de fraction intermédiaire.
- d) Séparation nulle : A pur et B pur ne sont pas obtenus.

Figure 13.21 Qualité de la séparation d'une solution idéale

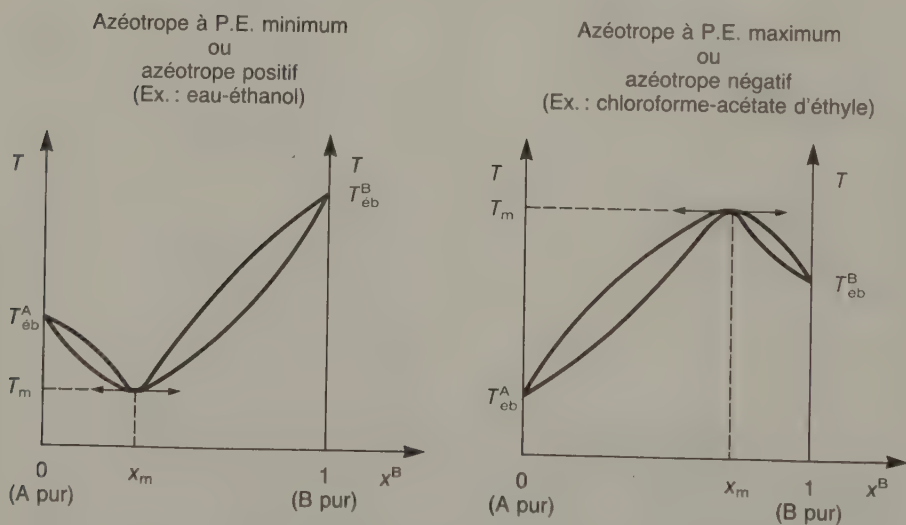


Figure 13.22 Mélanges azéotropes

Les courbes d'ébullition et de rosée passent par un minimum ou un maximum de température T_m où elles se confondent. La composition x_m^B , appelée composition azéotropique, a un comportement, en distillation, analogue à celui d'un corps pur (figure 13.23).

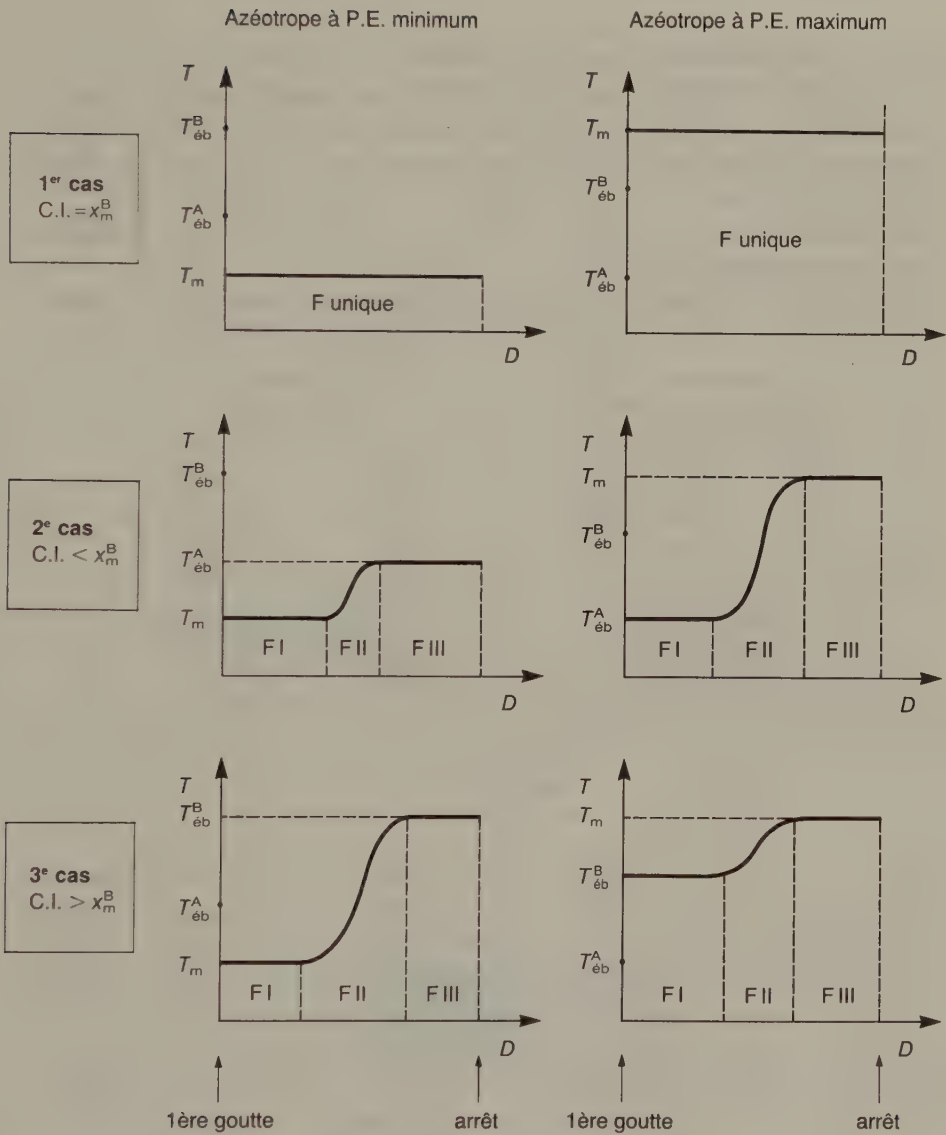


Figure 13.23 Courbes de distillation, $T_n=f(D)$, des mélanges azéotropes

Pour chaque mélange azéotrope, il existe 3 courbes de distillation qui dépendent de la valeur de la composition initiale (C.I.).

13.6.3 Mélange de deux liquides partiellement miscibles

Les diagrammes d'équilibre des mélanges partiellement miscibles présentent le double caractère des solutions azéotropes ou non et des liquides non miscibles. Il en existe différents modèles (les plus fréquents sont représentés à la figure 13.24) qui dépendent :

- de la position de la courbe de démixtion (courbe limitant la surface de miscibilité totale) ;
- de la forme des courbes d'équilibre liquide-vapeur dans la surface de miscibilité totale.

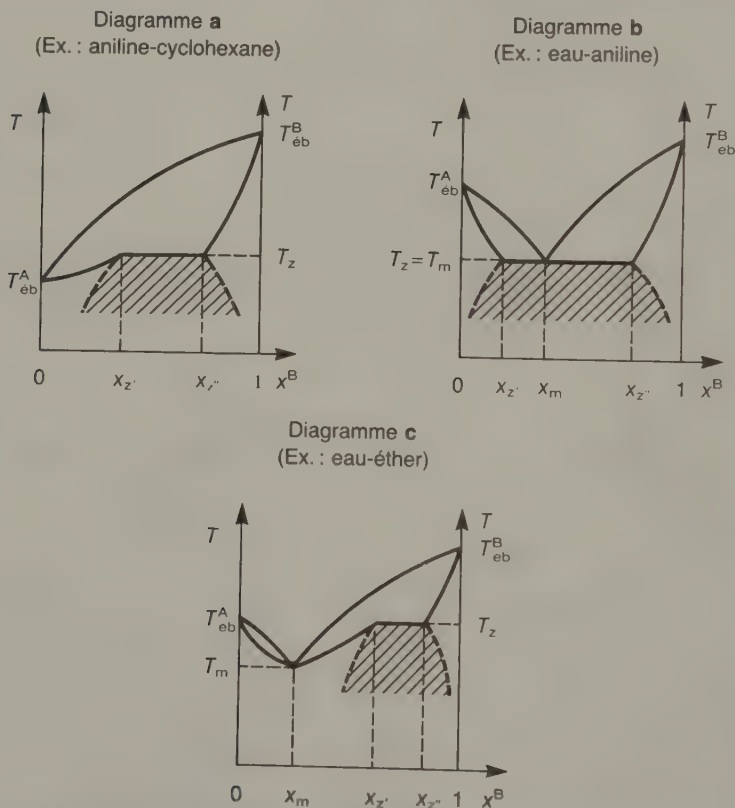


Figure 13.24 Quelques exemples de diagrammes d'équilibre de liquides partiellement miscibles.

Le diagramme b est celui le plus fréquemment rencontré ; la composition x_m^B , appelée hétéroazéotropique, a un comportement en distillation, analogue à celui d'un corps pur. Sur les trois diagrammes :

- La surface hachurée, représentative de l'état de miscibilité partielle, est limitée par la courbe de démixtion (en pointillé) ;
- T_z est la température, sur la courbe d'ébullition, du comportement « non miscible » auquel correspondent les compositions limites x_z^B et $x_{z'}^B$.

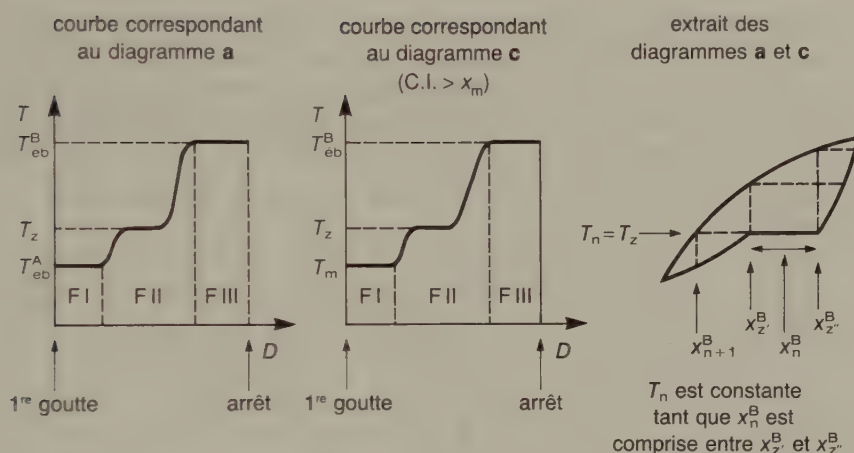


Figure 13.25 Courbes de distillation, $T_n = f(D)$, de liquides partiellement miscibles.

Les courbes de distillation et les conclusions relatives au diagramme (b) de la figure 13.24 sont analogues à celles obtenues avec un mélange azéotrope à point d'ébullition minimum (figure 13.23 à gauche).

En distillation, le comportement des mélanges représentés sur les diagrammes (a) et (c) de la figure 13.24 est voisin de celui observé dans le cas d'un mélange idéal ou azéotrope. L'unique différence est l'obtention d'un palier de température ($T_n = T_z$) en tête de colonne pendant le prélèvement de la fraction intermédiaire (figure 13.25).

13.6.4 Mélange de deux liquides non miscibles

Considérons un mélange de deux liquides A et B de miscibilité nulle, en équilibre avec sa vapeur à la température T_1 , sous la pression atmosphérique. Contrairement aux résultats observés avec une solution, la pression partielle de vapeur de chacun des composés est :

- indépendante de la composition du liquide ;
- égale à la pression de vapeur saturante de chacun d'eux pris séparément à la température T_1 :

$$p^A = p_o^A \quad \text{et} \quad p^B = p_o^B$$

De ce fait, lorsqu'on distille un tel mélange (figure 13.26), on constate que :

- sous une pression imposée, p_{imp} , le mélange bout à une température constante T_m , indépendante de sa composition, telle que la somme des pressions de vapeur saturante de chaque composé pris isolément, soit égale à la pression imposée :

$$p_o^A + p_o^B = p_{\text{imp}}$$

- la composition x_m^B (ou x_m^A) de la vapeur émise par le liquide du bouilleur reste constante pendant l'ébullition jusqu'à épuisement d'un des deux composés (les courbes de distillation sont analogues à celles obtenues avec un mélange azéotrope à P.E. minimum, la différence étant la suppression théorique de la fraction intermédiaire) ;
- un seul plateau théorique devrait suffire pour séparer les deux fractions éventuelles.

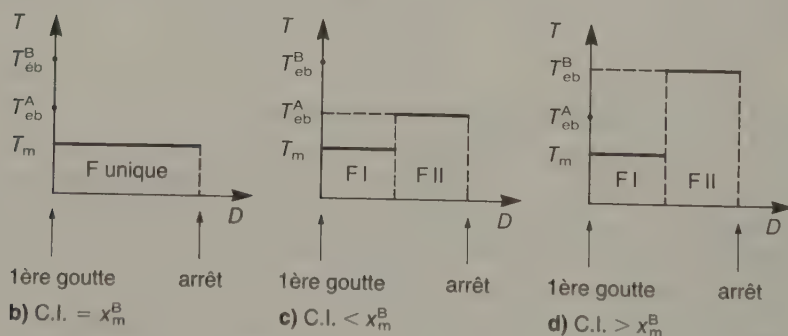
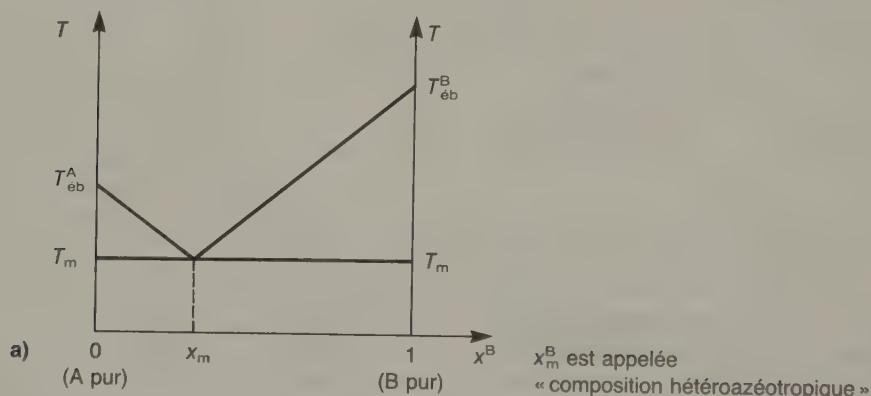


Figure 13.26 Distillation d'un mélange binaire non miscible

a) Diagramme d'équilibre liquide-vapeurs ;

b), c) et d) Courbes de distillation, $T_n = f(D)$; leur nature dépend de la valeur de la composition initiale (C.I.).

Lorsque la littérature scientifique ne donne aucun renseignement concernant le mélange, il est possible de calculer le rapport massique de la composition hétéroazéotrope. Étant donné que

$$\frac{m^A}{m^B} = \frac{x_m^A \times M^A}{x_m^B \times M^B}$$

et que

$$\frac{x_m^A}{x_m^B} = \frac{p^A}{p^B} = \frac{p_o^A}{p_o^B},$$

on obtient :

$$\frac{m^A}{m^B} = \frac{p_o^A}{p_o^B} \times \frac{M^A}{M^B} \quad (13.7)$$

m^A et m^B : masse des composés A et B distillés pendant l'unité de temps.

x_m^A et x_m^B : fraction molaire hétéroazéotrope de A et B.

p^A et p^B : pression partielle des vapeurs de A et B à la température de l'ébullition ($T_l = T_m$).

p_o^A et p_o^B : pression de vapeur saturante de A et B, pris isolément, à la température de l'ébullition (T_m).

M^A et M^B : masse molaire de A et B.

13.6.5 Purification d'un composé

Un liquide impur contient généralement des impuretés plus volatiles et moins volatiles que le composé principal A. La séparation des impuretés par distillation conduit à trois fractions de distillat (figure 13.27) :

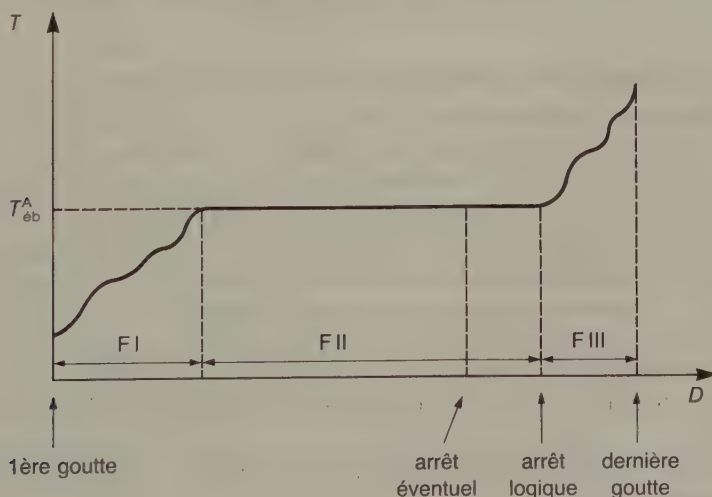


Figure 13.27 Courbe de distillation, $T_n = f(D)$, d'un composé A impur

- Fraction I : les *têtes de distillation* qui contiennent les impuretés les plus volatiles, dites *impuretés légères*.
- Fraction II : A pur.

- Fraction III : les *queues de distillation* qui contiennent les impuretés les moins volatiles, dites *impuretés lourdes*.

Sauf pour des raisons exceptionnelles, les queues ne sont pas distillées ; elles constituent le résidu qui, parfois, par manque de liquide dans le bouilleur (queues peu abondantes vis-à-vis de la retenue de la colonne), contient aussi du composé A pur.

13.7 REPÉRAGE DE LA NATURE DU DISTILLAT – CHANGEMENT DE FRACTION

Un des problèmes pratiques est de savoir quand il faut changer le récipient récepteur du distillat, afin d'isoler le maximum d'un composé de pureté satisfaisante. Pour cela, on doit généralement opérer avec les moyens plus ou moins efficaces à sa disposition dans le laboratoire.

13.7.1 Méthode analytique

La méthode consiste à prélever régulièrement une petite quantité de distillat neuf et à suivre l'évolution de sa composition. Parmi les méthodes utilisables (chromatographie, spectroscopie I.R. ou U.V., réfractométrie, etc.), la chromatographie gaz-liquide, illustrée à la figure 13.28, est la plus satisfaisante car elle est rapide, précise et nécessite peu de distillat (1 à 3 gouttes).

13.7.2 Observation de la température en tête de colonne

Cette méthode est moins rigoureuse que la précédente. Cependant, elle peut donner des résultats acceptables si la mesure de température est exacte et précise ($\Delta T \leq 0,1^\circ\text{C}$), si la pression est connue avec précision et s'il existe une documentation suffisante concernant le composé attendu.

Le cas le plus défavorable est celui où l'on ne connaît rien sur l'ébullition du composé. La distillation est alors conduite à l'estime. Dans ce cas extrême, il faut distiller lentement et changer le récepteur du distillat chaque fois que la température arrive en palier ou quitte un palier. S'il y a doute, on multiplie le nombre de changements puis on réunit les fractions identiques, soit après analyse de chacune d'elles, soit après étude de la courbe de distillation si on a pu la tracer.

Quelques autres observations peuvent éventuellement apporter des informations supplémentaires :

- la température dans le bouilleur ;
- à chauffage constant, une baisse du flux de vapeur dans la colonne (modification de la chaleur spécifique ou de la tension de vapeur) ;

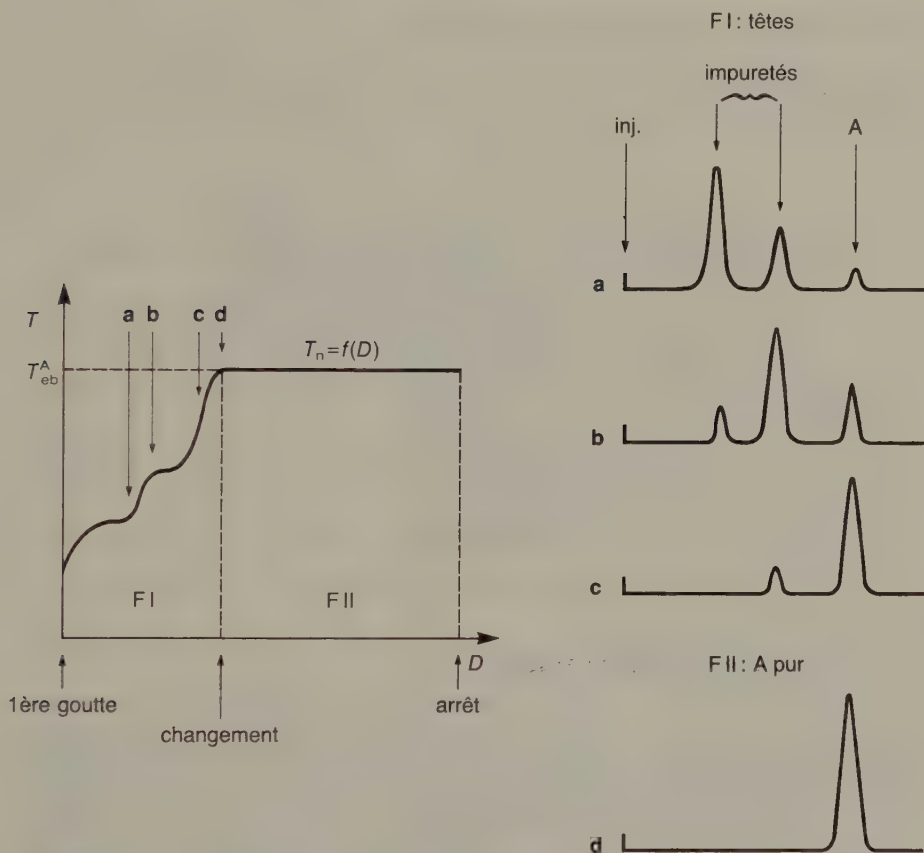


Figure 13.28 Purification d'un composé A, contrôlée par chromatographie gaz-liquide.

La fréquence des prélèvements doit être élevée pendant la distillation des fractions intermédiaires ou de tête. Des contrôles plus espacés sont suffisants lorsqu'un corps pur distille en palier de température. À la moindre variation de la température en tête de colonne, un contrôle doit être effectué.

– l'aspect du distillat :

- l'arrivée d'un nouveau composé forme des stries (variation de l'indice de réfraction) dans le ballon récepteur ;
- dans le cas d'un mélange initial non miscible, apparition de distillat homogène.

Dans le cas où il existe une documentation concernant le composé, il est possible de déterminer son point d'ébullition à la pression atmosphérique ou sous pression réduite.

A. Distillation à la pression atmosphérique

Les tables de constantes donnent généralement le point d'ébullition à la pression normale (760 mm Hg). Pour calculer sa valeur à la pression atmosphérique réelle, on peut utiliser la relation approchée suivante :

$$T_p = T_{760} - T_{760} \times k \times (760 - p) \quad (13.8)$$

avec : T_p : température d'ébullition (Kelvin) sous la pression p .

T_{760} : température d'ébullition (Kelvin) sous la pression normale.

p : pression réelle (mm Hg)

k : 0,00012 pour un liquide normal et 0,00010 pour un liquide associé par liaisons hydrogène (eau, alcools, acides, etc.).

Question 13.4

On purifie du toluène par distillation à la pression atmosphérique. Le toluène pur bout à 110,6°C sous la pression normale. La pression atmosphérique dans le laboratoire est de 742 mm Hg.

À quelle température est attendue la vapeur de toluène pur en tête de la colonne à distiller ?

B. Distillation sous pression réduite

Lorsque c'est possible, on construit la droite approchée de tension de vapeur du composé attendu, A, représentative de la relation $\ln p_o^A = f(1/T)$, en utilisant une des méthodes énumérées précédemment. La précision de la valeur graphique du point d'ébullition T_{eb}^A est fonction de la qualité de la construction de la droite et de l'exactitude et de la précision de mesure de la pression réduite (figure 13.29). Si elle est insuffisante, la distillation est conduite à l'estime dans l'intervalle de température $[(T_{eb}^A)', (T_{eb}^A)'']$ où est attendue la vapeur de A pur.

Lorsque les tables de constantes ne donnent pas les renseignements suffisants pour construire la droite précédente, on peut utiliser des abaques, dont un modèle est montré à la figure 13.30. La température d'ébullition indiquée par l'abaque n'étant qu'approximative, la distillation doit être réalisée à l'estime à partir d'une température inférieure à celle attendue (10 à 30°C).

13.8 TECHNIQUES PRATIQUES DE DISTILLATION**13.8.1 Distillation simple**

Une distillation est dite *simple* lorsque l'appareil est monté sans colonne à distiller et sans analyseur (figure 13.31). Le distillat étant le produit d'une seule séquence ébullition/condensation (distillation élémentaire), le pouvoir séparateur est voisin d'un plateau théorique et la retenue est presque nulle. Le

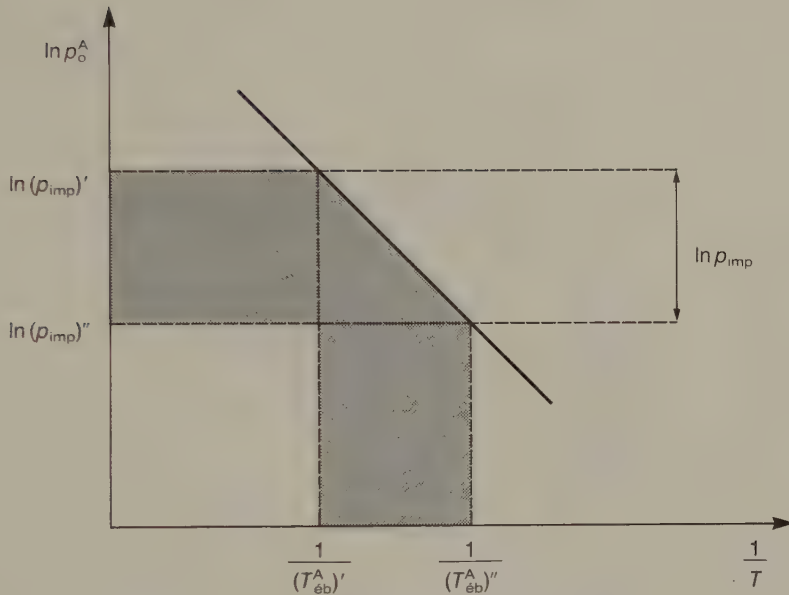


Figure 13.29 Estimation du point d'ébullition, $T_{éb}^A$, sous pression réduite.

Les valeurs extrêmes, $(p_{imp})'$ et $(p_{imp})''$, sont choisies de façon à être certain qu'elles encadrent la valeur réelle, p_{imp} .

pouvoir séparateur de cet appareil est suffisant pour séparer correctement des composés dont l'écart entre les points d'ébullition est supérieur à 100°C.

Citons quelques applications usuelles de la distillation simple :

- déminéralisation de l'eau ;
- concentration : cette opération consiste à éliminer une partie ou la totalité d'un solvant dans lequel est dissous un solide ou un liquide peu volatil ;
- blanchiment d'un composé : c'est une purification sommaire qui consiste à retenir dans le résidu de la distillation, les impuretés colorées peu volatiles ;
- distillation d'un mélange non miscible.

Voici quelques conseils utiles concernant le matériel et le déroulement de l'opération :

- sauf raison particulière, le montage est réalisé de manière à ce que la distillation se fasse de gauche à droite (les éléments dissymétriques de l'appareil sont conçus pour fonctionner dans ce sens) ;
- selon la quantité de mélange à distiller, choisir un bouilleur de forme sphérique, mieux adapté à tous les moyens de chauffage, ou conique, préférable pour de petites quantités (figure 13.32) ;

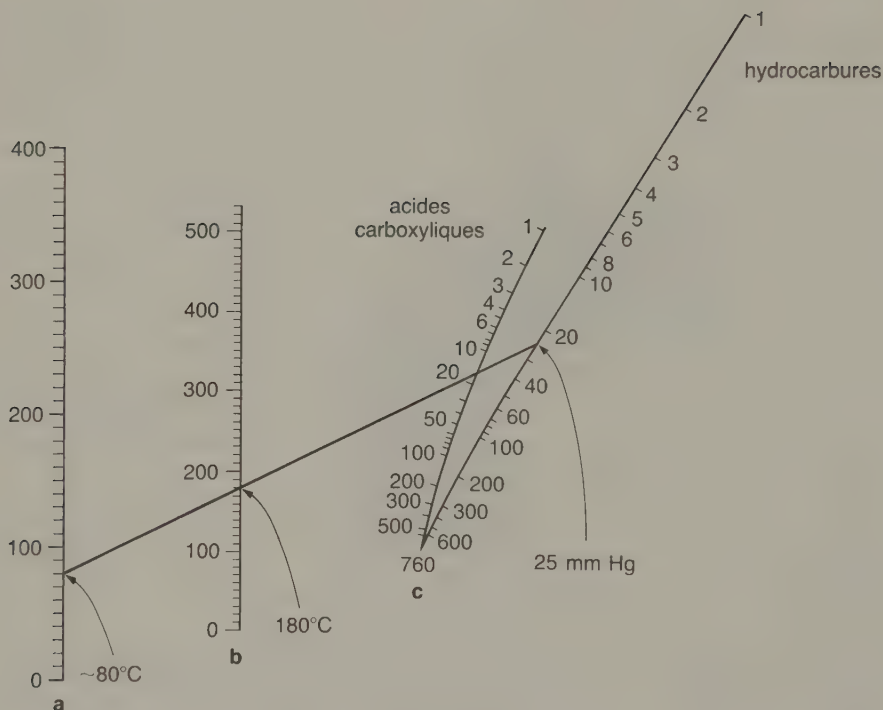


Figure 13.30 Abaque « Température-pression »

La détermination graphique d'un point d'ébullition sous pression réduite (colonne a) est effectuée par alignement du point d'ébullition normal (colonne b) avec la pression mesurée (colonne c).

Exemple : Soit un hydrocarbure dont le point d'ébullition normal est de 180°C ; son point d'ébullition sous une pression de 25 mm Hg est d'environ 80°C.

- placer dans le bouilleur un agent régulateur de l'ébullition (quelques grains de pierre ponce par exemple) générateur de micro-bulles d'air ;
- pour distiller un mélange ayant tendance à mousser ou pour limiter un éventuel primage, c'est-à-dire un entraînement de gouttelettes de liquide par la vapeur montante, il peut être utile d'intercaler une colonne vide de 20 ou 30 cm, entre le bouilleur et le col de cygne (figure 13.33). Cet ajout a pour conséquence une légère augmentation du pouvoir séparateur de l'appareil ;
- l'équipement de l'appareil avec deux thermomètres, bien que n'étant pas toujours indispensable, est cependant utile. La règle générale est la suivante :
 - pour une concentration ne posant aucun problème de séparation des constituants ($\Delta T > 100^\circ$), on surveille essentiellement la température

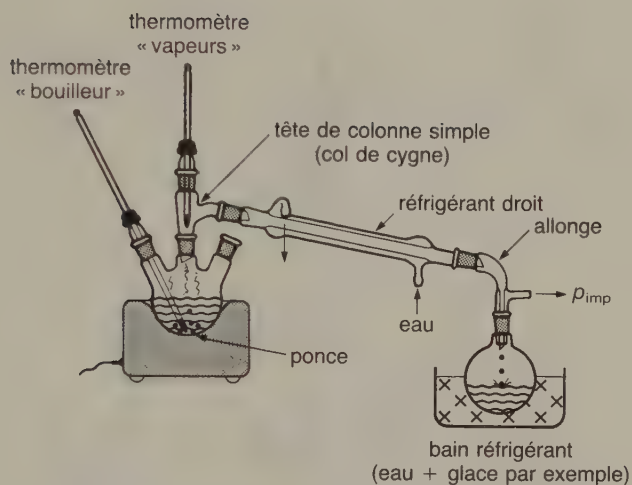


Figure 13.31 Exemple de montage pour distillation simple

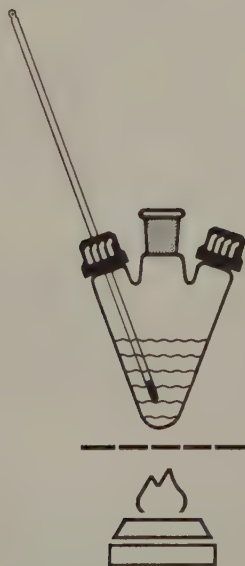


Figure 13.32 Bouilleur conique ou piriforme

Lorsque la sécurité le permet, le chauffage au gaz convient bien pour ce modèle.

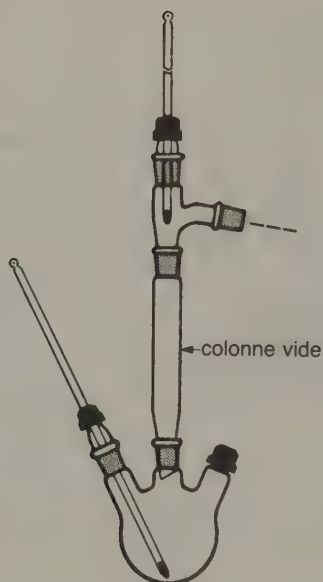


Figure 13.33 Bouilleur équipé d'une colonne vide

dans le bouilleur afin de ne pas trop chauffer et ne pas dégrader le résidu qui, dans la plupart des cas, contient le composé principal ;

- pour toute autre distillation simple, on surveille essentiellement la température de la vapeur afin de ne pas distiller d'impuretés moins volatiles que le composé principal ;
- pour que l'écoulement du distillat se fasse régulièrement et sans retenues, un réfrigérant droit de type LIEBIG est le mieux adapté (figure 7.13) ;
- il est préférable que le ballon récepteur soit maintenu dans un bain réfrigérant, pour éviter que les vapeurs volatiles inflammables ou toxiques ne s'échappent dans le laboratoire.

13.8.2 Rectification

Une distillation est appelée *rectification* lorsque l'appareil est monté avec une colonne à distiller surmontée ou non d'un analyseur. Le pouvoir séparateur du montage est donc supérieur à un plateau théorique (distillation fractionnée) et peut dépasser 100 P.T. avec une colonne à bande tournante (figure 13.37). Le choix de la colonne et de la tête de colonne dépend surtout de la difficulté de la séparation et de la quantité initiale de mélange, mais aussi de la température de travail et de la nature chimique des composés distillés. Sauf pour les colonnes à bande tournante, la quantité initiale de mélange, compte tenu de la retenue de l'appareil et de la quantité minimale de résidu à conserver, est un facteur limitatif du pouvoir séparateur.

Plusieurs modèles d'assemblages, utilisables pour des quantités moyennes de liquide (50 cm^3 à quelques dm^3) sont présentés sur les figures 13.34 et 13.35, alors que, pour de petites quantités on utilise de petits appareils compacts dont le bouilleur, la colonne et le réfrigérant sont parfois soudés (figure 13.36).

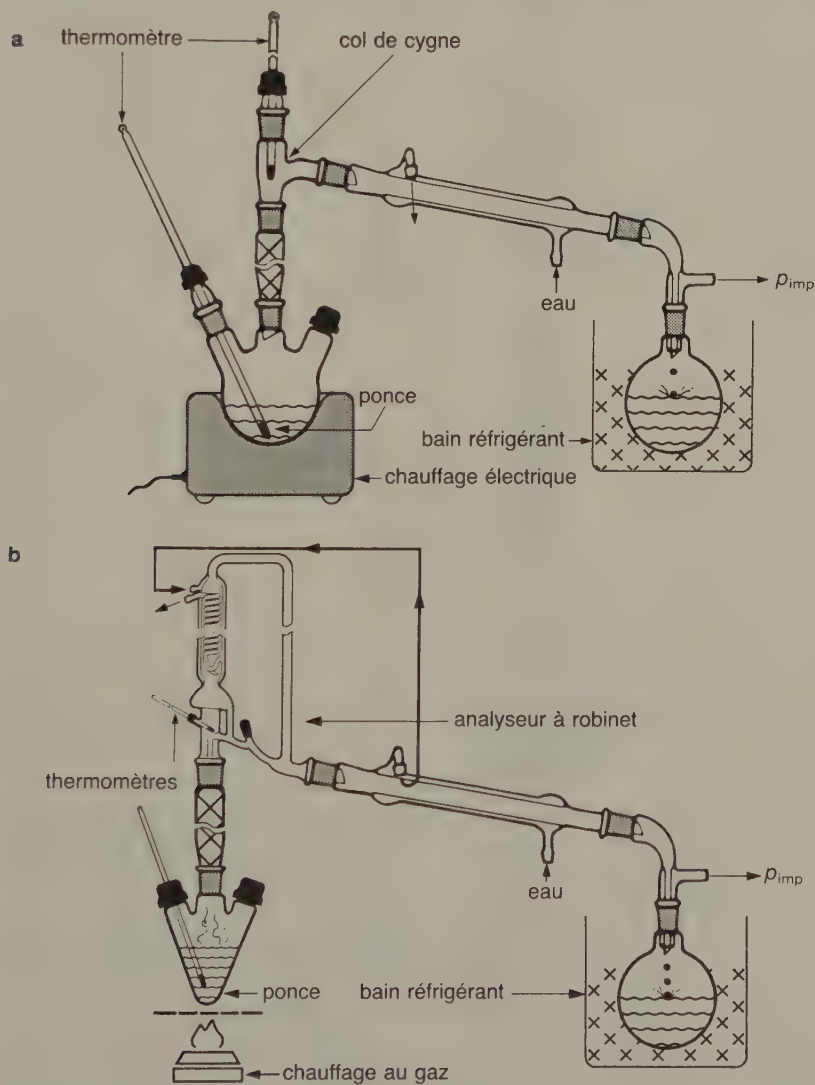


Figure 13.34 Appareils classiques
a) Sans analyseur ; b) Avec analyseur manuel.

Les éléments constituant ces deux appareils sont présentés à titre d'exemple. D'autres combinaisons peuvent être envisagées en intervertissant certains éléments ou en s'inspirant du montage de la figure 13.35.

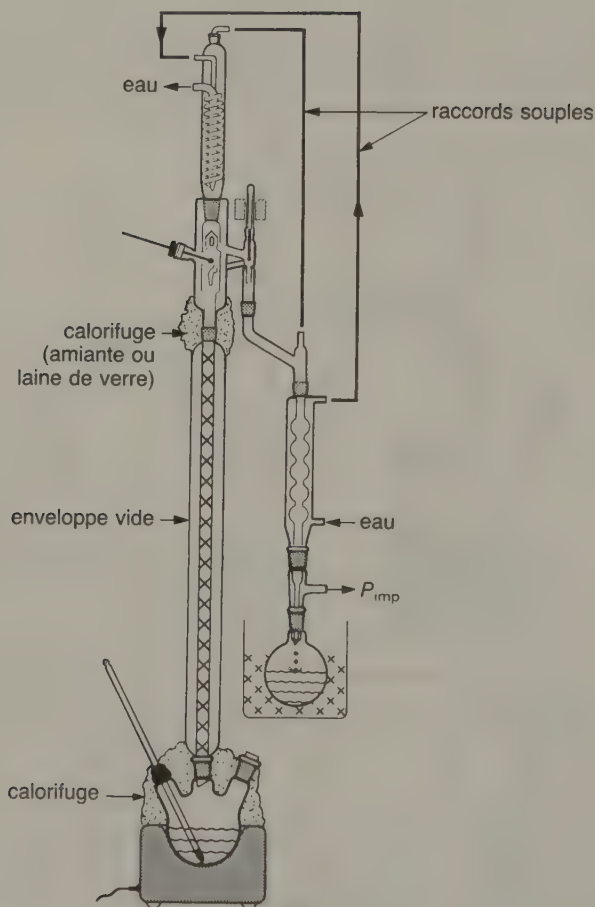


Figure 13.35 Appareil avec réfrigérant vertical et analyseur électromagnétique

Ce montage est plus délicat et plus long que celui des appareils présentés à la figure 13.34 ; il convient bien pour équiper un poste fixe pouvant être utilisé, par exemple, pour des opérations répétitives.

La position verticale du réfrigérant entraîne un gain de place appréciable dans le cas d'un appareil de grande capacité ou d'un laboratoire encombré.

Citons quelques applications usuelles de la rectification :

- la purification d'un composé ;
- l'isolement des constituants d'un mélange ;
- le déplacement de l'équilibre d'une réaction chimique par élimination d'un produit réactionnel.

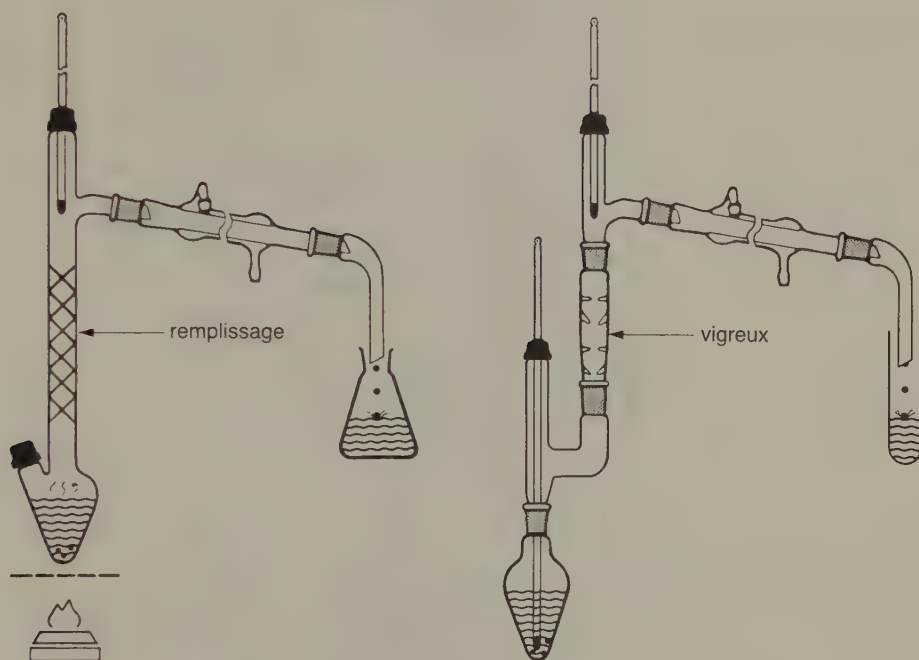


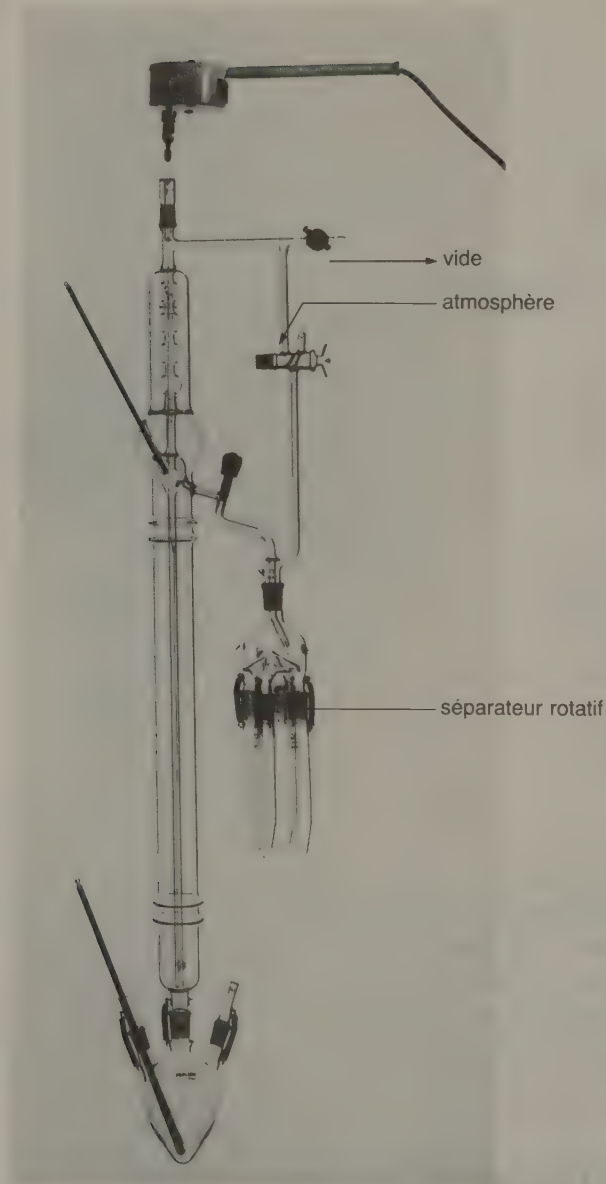
Figure 13.36 Appareils pour microdistillation
Leur efficacité est faible : 2 à 3 P.T. maximum.

Les quelques conseils énumérés à propos de la distillation simple, restent valables pour la rectification : montage de gauche à droite, forme du bouilleur, présence d'un agent régulateur de l'ébullition, refroidissement du récepteur. Un thermomètre est obligatoire en tête de colonne alors que celui du bouilleur, bien que n'étant pas indispensable, est utile pour prévoir l'évolution de la température en tête de colonne ou pour éviter une température excessive du résidu.

13.8.3 Distillations sous pression réduite

A. Principe et conséquences

Un liquide bout lorsque sa pression de vapeur saturante est égale à la pression qui lui est imposée. Étant donnée l'orientation des courbes de tension de vapeur (figure 13.2), la température d'ébullition peut être abaissée par réduction de la pression imposée. C'est ainsi que sous une pression de 25 mm de Hg, l'abaissement du point d'ébullition de la plupart des liquides est de l'ordre de 100 à 125°C.



Source : PROLABO

Figure 13.37 Colonne à bande tournante

Un excellent contact entre le liquide et la vapeur est assuré par rotation à grande vitesse (600 à 3 000 tours/mn) d'une bande hélicoïdale, constituée d'un ruban en acier ou d'une vis en teflon, entraînée magnétiquement ou directement par un moteur.

Ce type d'appareil, existant pour des quantités allant de quelques cm³ à quelques dizaines de litres, possède (malgré son coût élevé) le maximum de qualités souhaitées en distillation : grande efficacité (supérieure à 100 P.T.), faible retenue, utilisation sous pression réduite ou atmosphérique.

Bien que la technique soit plus compliquée que celle appliquée sous la pression atmosphérique, une distillation sous pression réduite présente plusieurs avantages :

- possibilité de distiller des composés dont le point d'ébullition à la pression normale est élevé, pour lesquels l'apport calorifique, à l'aide des moyens habituels, serait insuffisant sous la pression atmosphérique ;
- distillation de composés qui seraient instables à la pression atmosphérique, soit parce qu'ils se dégradent thermiquement, soit parce qu'ils s'oxydent à l'air ;
- dans la plupart des cas, amélioration de la séparation.

En pratique, les composés dont le point d'ébullition normal est supérieur à une température de l'ordre de 150°C, sont généralement distillés sous pression réduite.

B. Appareils classiques

Les appareils (figures 13.38 et 13.39) sont ceux utilisés pour les distillations sous pression ordinaire (distillation simple, rectification avec ou sans analyseur) auxquels on apporte les modifications et les équipements supplémentaires présentés ci-après.

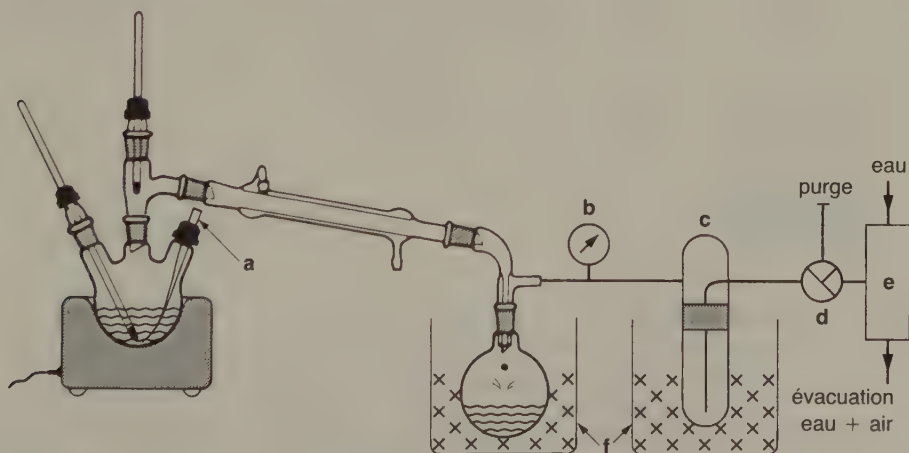


Figure 13.38 Concentration par distillation simple sous pression réduite

Exemple de montage avec utilisation d'une trompe à eau, sans régulateur de pression et sans séparateur de fractions.

- a) Capillaire
- b) Contrôle de la pression
- c) fiole de garde (protection de l'appareil à distiller, contre les retours d'eau)
- d) Robinet à 3 voies
- e) Trompe à eau
- f) Bain glacé (eau + glace)

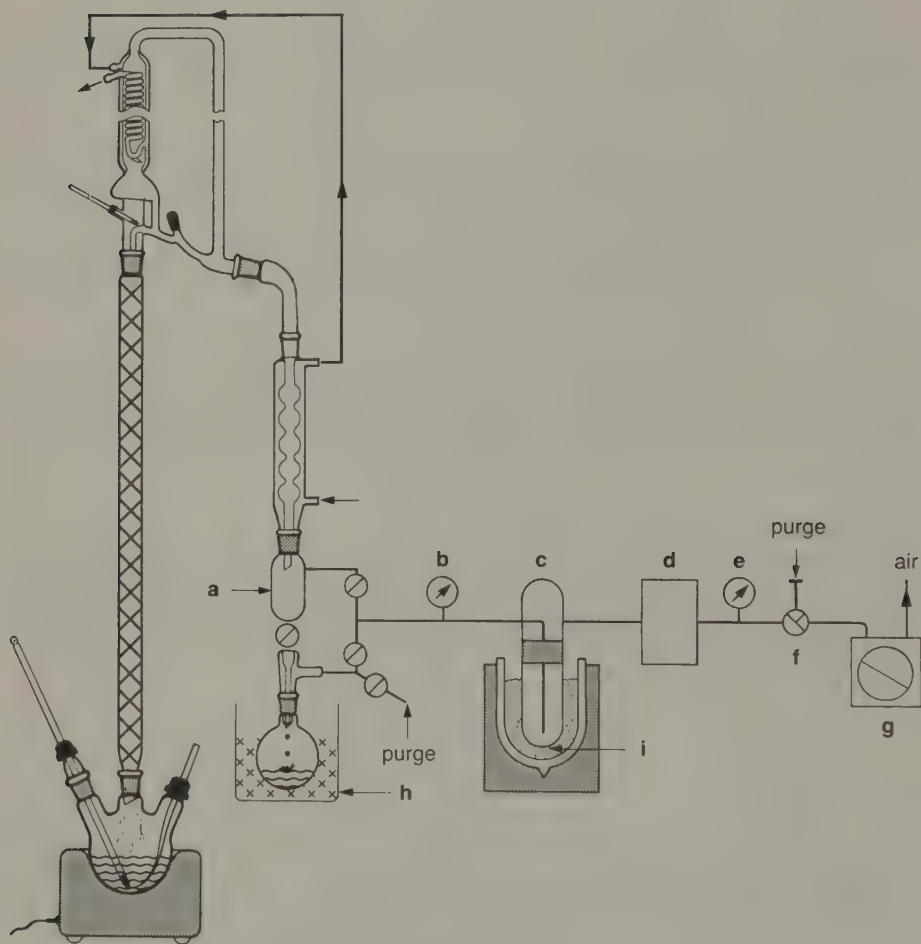


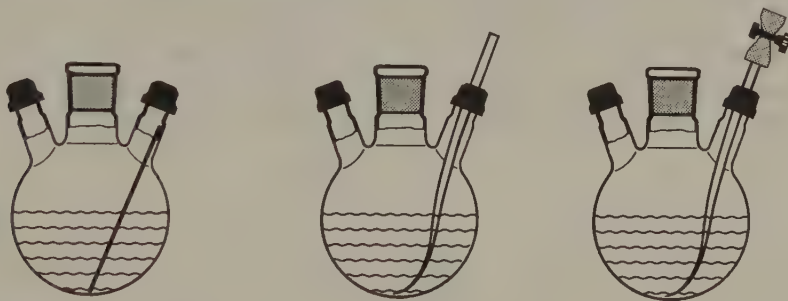
Figure 13.39 Rectification sous pression réduite

Exemple de montage avec utilisation d'une pompe à palettes, d'un régulateur de pression et d'un séparateur à robinets.

- a) Séparateur de fractions
- b) Contrôle de la pression « distillation »
- c) Piège (protection du régulateur et de la pompe contre les vapeurs issues de la distillation)
- d) Régulateur de pression
- e) Contrôle de la pression « pompe »
- f) Robinet à 3 voies
- g) Pompe à palettes
- h) Bain glacé (eau + glace)
- i) Mélange réfrigérant pour condensation totale des vapeurs (CO_2 solide + solvant ou air liquide).

Agent régulateur de l'ébullition

La pierre ponce, vite épuisée sous pression réduite, doit être remplacée par un autre moyen de régularisation de l'ébullition. La technique la plus classique¹⁰ consiste à utiliser un tube capillaire dépassant à l'extérieur et dont l'extrémité la plus fine est située au fond du bouilleur (figure 13.40). Un bon capillaire doit émettre un débit de bulles suffisant pour assurer une ébullition régulière mais sans trop débiter afin de ne pas « casser le vide » ni projeter de liquide hors du bouilleur. En outre, l'utilisation d'un capillaire permet de distiller en présence d'un gaz inerte (azote par exemple) afin d'éviter l'oxydation des composés.



UTILISATION D'UNE PAILLE

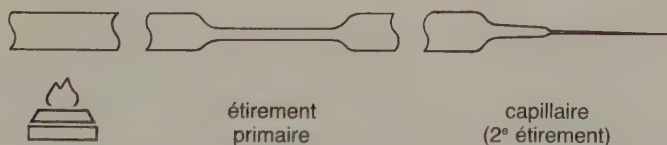
Un morceau de paille découpé entre deux nœuds d'un brin de balai en paille de riz peut convenir. Le renouveler à chaque distillation.

UTILISATION D'UN CAPILLAIRE

Le débit d'un capillaire trop gros peut être réduit à l'aide d'une pince à vis.

PRÉPARATION D'UN CAPILLAIRE

À partir d'un tube de section intérieure normale.



À partir d'un tube de section intérieure fine (appelé verre à capillaire).

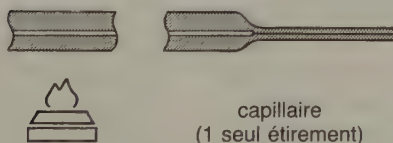


Figure 13.40 Régularisation de l'ébullition sous pression réduite

10. Un brin de paille enfermé dans un bouilleur, une de ses extrémités au fond du récipient et l'autre au-dessus du niveau du liquide (figure 13.40), peut convenir pour une distillation de courte durée. Une vigoureuse agitation magnétique peut également convenir dans certains cas.

Dans ce cas, l'appareil est mis sous dépression – très légère si on désire distiller au voisinage de la pression atmosphérique – et la partie extérieure du capillaire est reliée à la source de gaz inerte.

Séparateurs de fractions

Un montage du ballon récepteur analogue à celui utilisé sous la pression atmosphérique (réfrigérant relié au récepteur par une allonge coudée) convient parfaitement si une seule fraction de distillat est attendue. Par contre, en cas de changement de récepteur, un tel montage nécessite l'arrêt complet de la distillation. Cette dernière manœuvre, faisant perdre du temps et perturbant le régime de la distillation, peut être évitée en utilisant un *séparateur de fractions*.

Les *séparateurs rotatifs* (figure 13.41), de manipulation très simple, ne modifient aucunement le régime de la distillation. Cependant, le nombre et la capacité limités des récepteurs peuvent être un inconvénient.

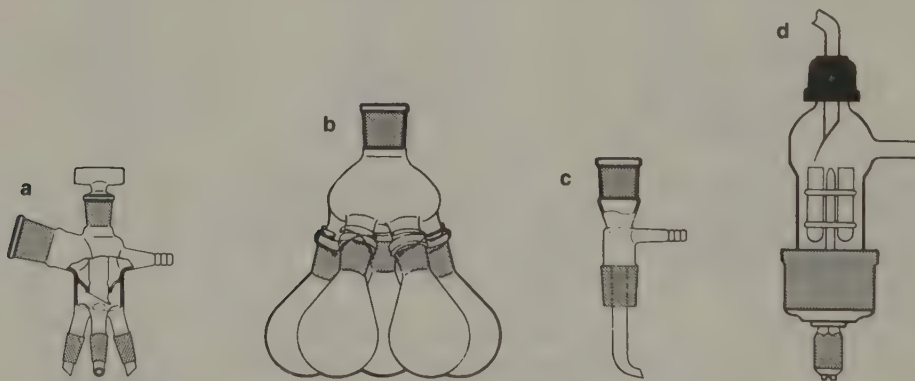


Figure 13.41 Séparateurs rotatifs

a) et b) Modèles pour quantités moyennes (appelés parfois *pis de vache*).

Le modèle a est monté en bout de réfrigérant.

Le modèle b doit être installé au bout d'une allonge à vide à tubulure coudée (c).

d) Modèle pour microdistillations.

Il est monté sur le type d'appareils présentés à la figure 13.36.

Les *séparateurs à robinets* (appelés aussi, selon les modèles, séparateurs de PERKIN ou de BERTRAND) ont pour principe l'utilisation d'un sas dans lequel est inclus le récepteur (figure 13.42). Leur avantage réside dans la souplesse de leur utilisation : nombre illimité de changements de récepteurs, adaptation de récepteurs de formes et de capacités variées, possibilité de prélèvements d'échantillons de distillat (pour des contrôles analytiques par exemple). Outre une manipulation plus technique que celle d'un séparateur rotatif (en particulier si l'installation est équipée d'un régulateur à mercure), un changement de récepteur entraîne une très légère perturbation du régime de distillation, non perceptible si les étapes 6 et 7 décrites à la figure 13.42 sont effectuées rapidement.

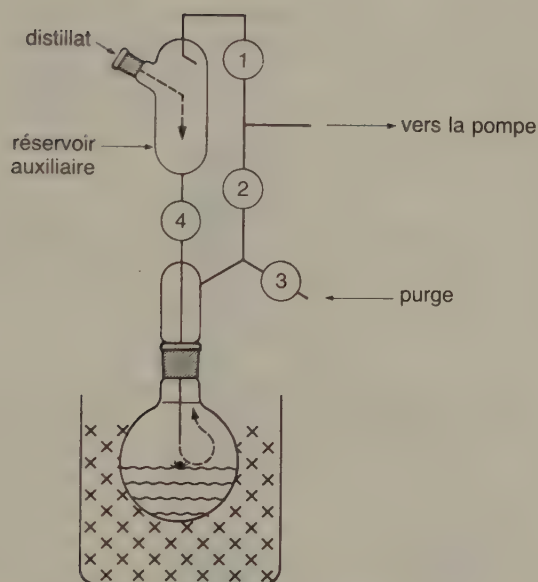


Figure 13.42 Schéma de principe d'un séparateur à robinets

Utilisation : Pendant la distillation d'une fraction, la meilleure condensation des vapeurs est obtenue avec la position suivante des robinets : 1 et 3 fermés ; 2 et 4 ouverts. La totalité des vapeurs aspirées passe ainsi à l'intérieur du récepteur froid.

Le changement de récepteur est effectué ainsi :

- 1) Ouverture du robinet 1
- 2) Fermeture des robinets 2 et 4 : le distillat s'accumule dans le réservoir auxiliaire
- 3) Ouverture progressive du robinet 3 : le récepteur est mis à la pression atmosphérique
- 4) Changement de récepteur
- 5) Fermeture du robinet 3
- 6) Fermeture du robinet 1 : l'appareil à distiller est isolé de la source de pression réduite
- 7) Ouverture du robinet 2 : le récepteur est mis sous pression réduite
Ces deux dernières étapes doivent être conduites rapidement pour éviter une surpression dans l'appareil à distiller.
- 8) Ouverture du robinet 4.

Production de la pression réduite

Le principe et l'étude détaillée des appareils générateurs de pression réduite sont l'objet des cours de technologie chimique. Dans le tableau 13.3, nous nous sommes limités à l'énumération de quelques appareils utilisés pour les travaux courants de laboratoire, avec leurs principales caractéristiques.

Tableau 13.3 Caractéristiques principales des appareils générateurs de pression réduite

APPAREIL	p minimum	DÉBIT	OBSERVATIONS	PROTECTION
Trompe à eau	Pression de vapeur saturante de l'eau	Faible : quelques dm^3/mn (pression atmosphérique)	Utilisation individuelle	Protéger l'appareil à distiller contre les retours d'eau
Pompe à anneau liquide	10 à 30 mm Hg	Très élevé : possibilité d'alimenter plusieurs laboratoires avec une seule pompe	Utilisation collective	
Pompe à membrane en PTFE	10 à 100 mm Hg	10 à 50 dm^3/mn (pression atmosphérique)	Utilisation individuelle ou collective restreinte	Aucune
Pompe à huile à palettes	Inférieure à 1 mm Hg	30 à 250 dm^3/mn (pression atmosphérique)	(rampe sur une table de travail)	Protéger la pompe contre les vapeurs issues de l'appareil
Pompe à diffusion d'huile (rarement utilisée en distillation)	Inférieure à 10^{-5} mm Hg	3 à 20 m^3/mn ($p = 10^{-4}$ mm Hg)	Utilisation individuelle, en série après une pompe primaire à palettes (vide primaire < 1 mm Hg)	Protection parfaite de la pompe

Régulation de la pression réduite

Lorsque la pression produite par la pompe est inférieure à celle désirée, il est nécessaire d'intercaler entre la pompe et l'appareil à distiller, un système qui permettra d'obtenir une pression supérieure stable (figure 13.39).

La méthode la plus simple consiste à aménager une *fuite* à l'aide d'un robinet ou d'une valve à réglage fin. Cette méthode ne peut cependant être utilisée avec toutes les pompes, par suite des projections d'huile dues à l'admission d'air dans la pompe.

Les *régulateurs à mercure* (figure 13.43) ne présentent pas l'inconvénient précité. Parmi les différents principes existants, le plus utilisé est celui qui consiste à isoler, à l'intérieur d'une cloche mobile, un volume d'air à pression égale à celle désirée. Selon la pression régnant dans l'appareil, le mouvement de la cloche obstrue ou libère la canalisation en provenance de la pompe à vide.

Le système est efficace lorsqu'il est bien réglé mais son utilisation est délicate à cause du risque de projection de mercure.

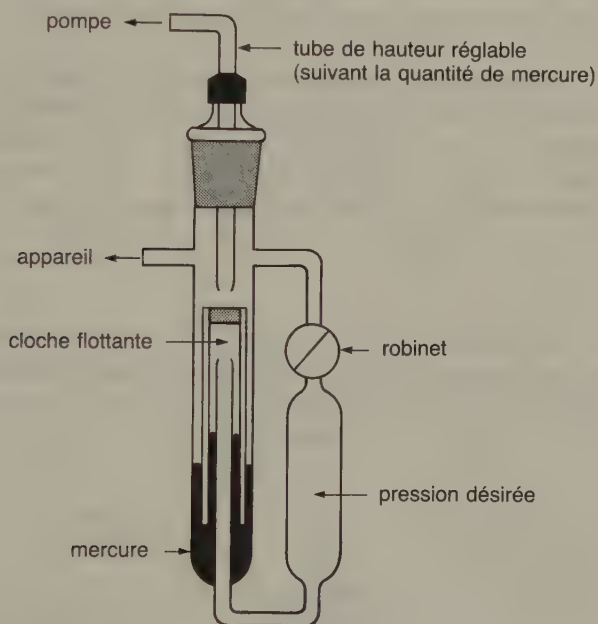


Figure 13.43 Régulateur à mercure (modèle à cloche)

Utilisation :

- 1) Le robinet étant ouvert, vider l'appareil jusqu'à la pression désirée
- 2) Fermer le robinet lorsque la pression désirée est atteinte
- 3) En fin d'opération, ouvrir le robinet avant de purger l'appareil, pour éviter les projections de mercure
- 4) En cas d'utilisation d'un séparateur à robinets, il est conseillé de recommencer les opérations 1) et 2) lors du vidage du nouveau récepteur.

Les *régulateurs électroniques* présentent le maximum d'avantages techniques. La régulation est aisée et précise, sans entrée d'air, mais leur coût est élevé. Ils sont constitués d'un robinet du type « tout ou rien » qui est asservi à la pression de l'appareil au moyen d'une commande électronique.

Contrôle de la pression

La connaissance de la pression est indispensable dans le cas où la nature des vapeurs condensées est déterminée par observation de la température. Elle est utile pour toutes les autres méthodes de distillation car elle permet de contrôler le bon état de fonctionnement de l'installation : qualité de la pompe, bouchage du piège, erreurs de branchement, fuites diverses.

Le manomètre doit être placé juste à la sortie de l'appareil à distiller afin que la pression mesurée soit le plus proche possible de celle régnant dans la colonne

(figures 13.38 et 13.39). En cas de distillation sous pression réduite avec un régulateur, il est utile d'intercaler un second manomètre entre le régulateur et la pompe pour connaître la pression de fonctionnement de cette dernière (figure 13.39).

La nature du manomètre est fonction de la précision de la mesure. Pour une simple concentration, une indication approximative est suffisante (un manomètre métallique couvrant la totalité de l'intervalle compris entre 0 et 760 mm Hg, peut convenir), alors que pour une rectification il est préférable d'utiliser un instrument plus précis (manomètre en « U », jauge de McLeod, manomètre électronique, etc.).

Systèmes de protection

Lorsqu'une installation fonctionne sous pression réduite, il est nécessaire de l'équiper avec un ou plusieurs systèmes de protection. Selon la nature des composés distillés et le type de pompe utilisée, on protège l'appareil à distiller, la pompe ou l'atmosphère du laboratoire.

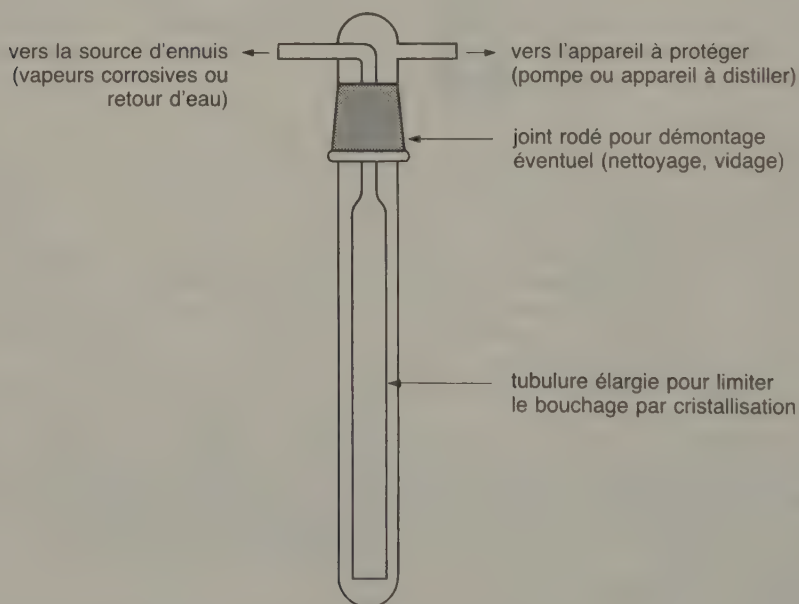


Figure 13.44 Appareil pour protection sous pression réduite

Cet appareil est utilisable quelle que soit la nature de la protection désirée.

Il suffit de l'orienter selon la règle suivante :

La section la plus importante est reliée au côté à protéger.

Il joue donc le rôle :

- de fiole de garde lorsqu'il est utilisé contre les retours d'eau ;
- de piège lorsqu'il protège une pompe à vide ou l'atmosphère du laboratoire.

L'appareil à distiller doit être protégé contre les retours d'eau chaque fois que l'on utilise une trompe à eau ou une pompe à anneau liquide. La protection consiste à placer un *clapet anti-retour*, simple mais peu fiable, ou une *fiolle de garde* appelée aussi flacon de garde (figures 13.38 et 13.44).

Les pompes à huile doivent être protégées contre les vapeurs des composés issues de la distillation. Les vapeurs sont totalement condensées avec un *piège* placé dans un vase de DEWAR (figures 13.39 et 13.44). Le mélange réfrigérant utilisé est soit de l'air ou de l'azote liquides (environ -190°C), soit de l'anhydride carbonique solide mélangé à de l'acétone ou à de l'alcool (environ -80°C). Notons que certaines pompes modernes ne nécessitent aucune protection, les vapeurs n'étant pas en contact avec l'huile et les organes mécaniques.

L'atmosphère du laboratoire est polluée par les composés toxiques évacués par la pompe : vapeurs issues de la distillation et brouillard émis par l'huile de la pompe. En plus du piège éventuel, il faut donc prévoir une bonne ventilation à proximité de l'orifice d'évacuation de la pompe ou de l'écoulement d'eau de la trompe.

C. Évaporateur rotatif

Pour réaliser rapidement une concentration, il est plus commode de remplacer l'appareil de distillation simple sous pression ordinaire ou réduite, par un évaporateur rotatif (figure 13.45).

Ce dernier est utilisé sous pression réduite modérée (10 à 100 mm Hg), généralement produite par un appareil peu sensible aux vapeurs de solvants (trompe à eau, pompe à membrane en P.T.F.E. ou pompe à anneau liquide). L'équipement annexe est composé d'un manomètre de faible précision et des protections habituelles. Après avoir mis l'appareil sous pression réduite, le ballon d'évaporation est mis en rotation continue, puis chauffé à la température appropriée en l'immergeant plus ou moins dans un bain maintenu à température constante. Le film de liquide qui se forme sur la paroi interne du ballon est évaporé puis renouvelé au cours de la rotation.

Le pouvoir séparateur est d'environ un plateau théorique. Comparé à un appareil classique pour distillation simple, un évaporateur rotatif présente les avantages suivants :

- commodité de mise en service ;
- distillation rapide ;
- possibilité de distiller de grandes quantités (plusieurs dm^3) dans un ballon d'évaporation de capacité réduite, au moyen d'un système d'introduction en cours d'évaporation ;
- pas de surchauffe du résidu ;

- pas de soubresauts dans le cas d'un résidu solide ou pâteux (l'appareil fonctionne sans capillaire) ;
- possibilité d'évaporer « à sec ».



Source : BÜCHI

Figure 13.45 Évaporateur rotatif

Pour éviter un blocage du mécanisme par les résidus pouvant être entraînés lors d'une évaporation rapide, il est conseillé, une fois la concentration terminée, de rincer l'appareil en évaporant un peu de solvant pur.

13.8.4 Hydrodistillation – Entraînement à la vapeur

A. Définitions et principes

Une *hydrodistillation* est la distillation d'un mélange hétérogène d'eau et d'un liquide organique. Son principe est celui de la distillation des mélanges binaires non miscibles, ou éventuellement partiellement miscibles. Par conséquent, quelle que soit la nature du liquide organique, le mélange bout à une température inférieure à 100°C. Une telle distillation peut avoir l'un des deux objectifs suivants : la récupération d'un composé organique ou l'élimination de l'eau présente dans un liquide organique.

Récupération d'un composé organique

Dans ce cas, il est utile de connaître la quantité minimale d'eau à mettre en œuvre. S'il n'est pas possible d'obtenir cette information à partir des tables de constantes azéotropiques, on peut utiliser la relation suivante déduite de la relation 13.7 établie au paragraphe 13.6.4 :

$$\frac{m^{\text{eau}}}{m^{\text{org}}} = \frac{p_{\text{imp}} - p_{\text{o}}^{\text{org}}}{p_{\text{o}}^{\text{org}}} \times \frac{18}{M^{\text{org}}} \quad (13.9)$$

Question 13.5

Un mélange réactionnel contient du benzaldéhyde, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, que l'on élimine par hydrodistillation à la pression normale. Le mélange bout à 98°C. La pression de vapeur saturante du benzaldéhyde à 98°C est de 56 mm Hg.

Quelle est la masse minimale d'eau distillée avec 100 g de benzaldéhyde ?

Élimination de l'eau présente dans un liquide organique

Cette opération, appelée *séchage azéotropique*, est décrite au chapitre 16.

L'*entraînement à la vapeur* consiste à injecter de la vapeur d'eau dans un liquide organique. Ce dernier est chauffé par la vapeur puis distillé avec elle ; on dit qu'il est entraîné à la vapeur.

Si la vapeur injectée, appelée dans ce cas « vapeur vive » ou « vapeur surchauffée », provient d'une alimentation sous pression supérieure à la pression atmosphérique, sa température et, par conséquent, la température d'entraînement sont supérieures à 100°C. La pression partielle, $p_{\text{o}}^{\text{org}}$, du composé organique est donc supérieure à celle qu'il aurait en hydrodistillation, alors que celle de la vapeur d'eau provenant du bouilleur, limitée par la pression imposée p_{imp} , est inférieure. Dans ce cas, la relation 13.9 montre que la proportion en composé organique dans le distillat est supérieure à celle obtenue par hydrodistillation ou par entraînement à la vapeur non surchauffée.

Question 13.6

Un mélange réactionnel contient du benzaldéhyde, C_6H_5CHO , que l'on élimine par entraînement à la vapeur surchauffée. Le mélange est à $115^\circ C$. La pression de vapeur saturante du benzaldéhyde est de 107 mm Hg.

Quelle est la masse minimale d'eau distillée avec 100 g de benzaldéhyde ?

Comparer ce résultat avec celui obtenu à la question 13.5.

B. Applications usuelles et appareils

L'hydrodistillation ou l'entraînement à la vapeur peuvent, dans certains cas, remplacer avantageusement des extractions (lorsqu'il y a formation d'émulsion, manque de sélectivité des solvants, risque de contamination par le solvant, etc.) ou des distillations classiques (abaissement de la température d'ébullition du composé organique).

Les principales applications sont les suivantes :

- isolement des huiles essentielles de plantes, pour une utilisation en parfumerie, pharmacie ou dans l'industrie alimentaire ;
- isolement ou élimination d'un composé organique situé dans un milieu très hétérogène, difficile à distiller directement ou à extraire avec un solvant ;
- distillation d'un composé cristallisé assez volatil.

Le choix entre les deux techniques, hydrodistillation ou entraînement à la vapeur, dépend de l'équipement du laboratoire, de la quantité et de la nature du mélange à distiller.

L'hydrodistillation est simple à mettre en œuvre. Elle convient très bien lorsque l'entraînement du composé organique nécessite une faible quantité d'eau. L'appareil à hydrodistiller est un appareil pour distillation simple auquel il peut être utile d'ajouter (figure 13.46) :

- une ampoule de coulée pour une recharge éventuelle en eau en cours de distillation ;
- un agitateur magnétique ou mécanique, qui dispense de l'utilisation de grains de ponce, pour avoir une meilleure répartition entre les deux phases et une ébullition plus régulière ; l'agitation est fortement conseillée si le mélange contient des phases solides : sels minéraux, substances naturelles, etc.

Lorsque le laboratoire est équipé d'une canalisation de vapeur surchauffée, il est préférable de réaliser un entraînement à la vapeur. Les avantages sont les suivants :

- le barbotage de la vapeur conduit à une bonne agitation du mélange ; la pierre ponce ou l'agitation sont alors inutiles ;
- si la quantité d'eau à distiller est importante, l'opération est plus rapide, la recharge en eau en cours de distillation est inutile et le volume de distillat est moins important.

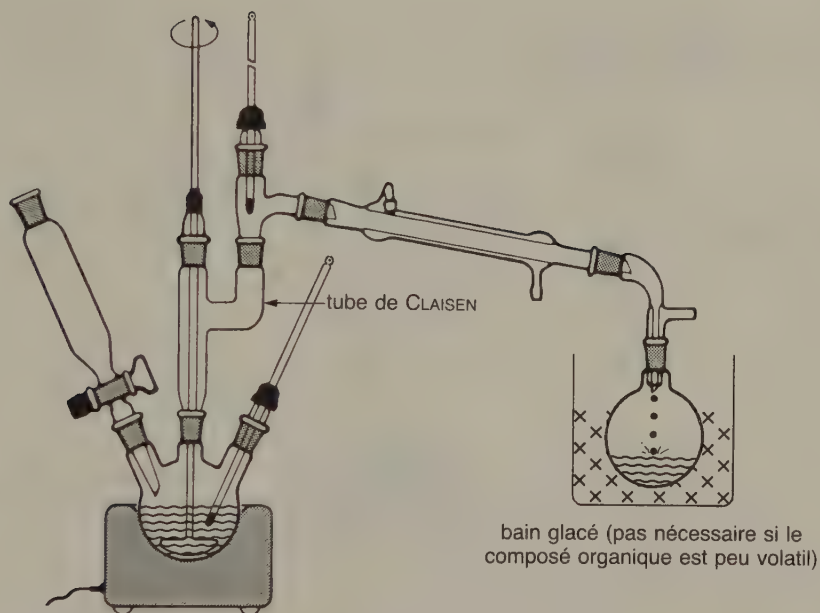


Figure 13.46 Exemple d'appareil pour hydrodistillation

Remarque : Le thermomètre dans le bouilleur n'étant généralement pas nécessaire, le tube de CLAISEN peut être supprimé et le col de cygne installé directement sur la tubulure latérale.

Lorsque le laboratoire n'est pas équipé de canalisation de vapeur surchauffée, il est toujours possible, en distillant de l'eau, de produire de la vapeur à la pression atmosphérique. Le choix entre cette dernière technique ou une hydrodistillation est fait après en avoir pesé les avantages et les inconvénients.

L'appareil pour entraînement à la vapeur est un appareil pour distillation simple auquel on ajoute quelques équipements (figures 13.47 et 13.48) :

- un tube adducteur plongeant au fond du bouilleur ;
- un peu d'eau placée dans le bouilleur avec le mélange organique ;
- un chauffage du bouilleur, au cas où la condensation de la vapeur dans ce dernier serait trop importante ;
- suivant que l'on utilise de la vapeur surchauffée ou non :
 - un piège situé entre la source de vapeur surchauffée et le tube adducteur, permettant d'éliminer l'eau de condensation formée lors de la détente de la vapeur ;
 - une chaudière génératrice de vapeur à la pression ordinaire, équipée d'un tube de garde.

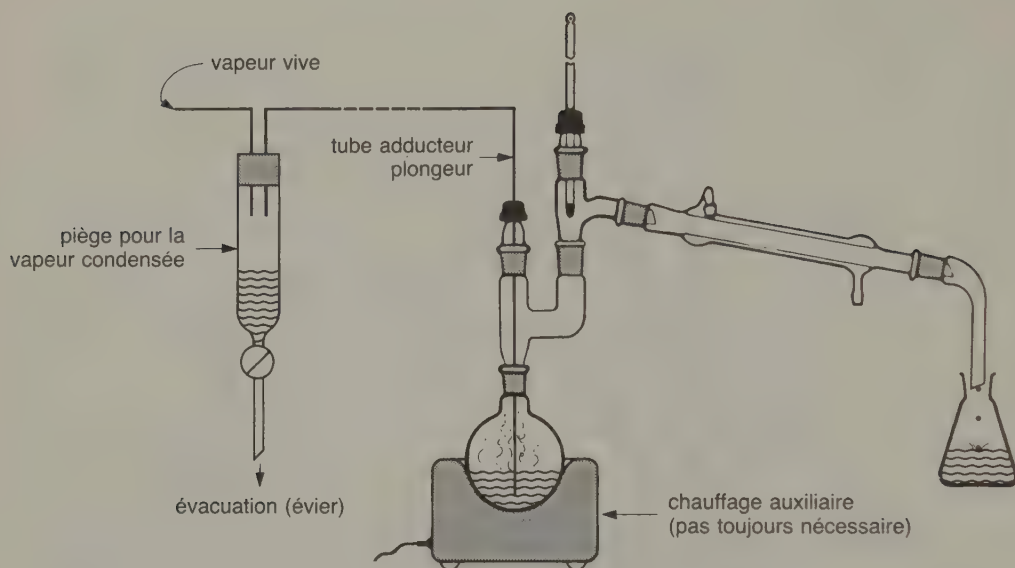


Figure 13.47 Exemple d'appareil pour entraînement à la vapeur surchauffée
 Avant le début de la distillation, un peu d'eau est placée dans le bouilleur avec le mélange organique.
 Chaque fois que la condensation de vapeur dans le bouilleur est trop importante, un chauffage auxiliaire est nécessaire.

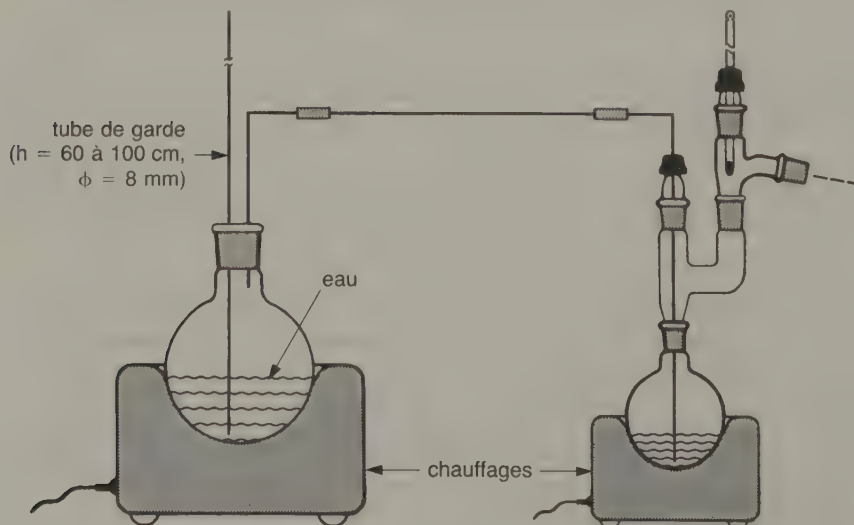


Figure 13.48 Exemple d'appareil pour entraînement à la vapeur non surchauffée
 Le tube de garde permet :
 – Un rééquilibrage des pressions en cas de bouchage du tube adducteur ;
 – Une recharge éventuelle en eau par une ampoule placée à son sommet.

13.9 DESCRIPTION D'UNE OPÉRATION DE DISTILLATION DANS L'ORDRE CHRONOLOGIQUE DES TRAVAUX

- 1) Préparer une feuille de marche.
- 2) Peser le bouilleur et les ballons récepteurs.
- 3) Monter l'appareil dans l'ordre ci-dessous :
 - le bouilleur, indépendant du moyen de chauffage, à une hauteur suffisante pour qu'il puisse être dégagé facilement ;
 - la colonne éventuelle, rigoureusement verticale ;
 - la tête de colonne ;
 - le réfrigérant ;
 - l'allonge coudée ou le séparateur de fractions ;
 - le ballon récepteur ;
 - les thermomètres, en veillant à ce que leur réservoir de mercure soit dans la trajectoire de la vapeur condensée (température en tête de colonne) et au fond du bouilleur (température dans le bouilleur) ;
 - les équipements annexes pour distillation éventuelle sous pression réduite, pour hydrodistillation ou pour entraînement à la vapeur.
- 4) Brancher le réfrigérant en série avec l'analyseur éventuel, avec un faible débit d'eau (une surpression peut entraîner une inondation par débranchement spontané du tuyau d'alimentation).
- 5) Peser et charger le mélange à distiller, sans dépasser les trois quarts de la capacité totale du bouilleur.
- 6) Placer un agent régulateur de l'ébullition (grains de pierre ponce, brin de paille, capillaire, etc.).
- 7) Installer le bain réfrigérant.
- 8) Installer le moyen de chauffage.
- 9) En cas de distillation sous pression réduite :
 - vérifier le bon fonctionnement des équipements annexes ;
 - vider l'appareil et l'amener à la pression de travail désirée ;
 - constater l'absence de fuites et le bon fonctionnement du capillaire.
- 10) Chauffer assez rapidement jusqu'au voisinage de l'ébullition, puis ralentir pour bien maîtriser l'apport calorifique. Selon que l'appareil est équipé ou non d'un analyseur, deux conduites sont à envisager :

1^{er} cas : sans analyseur

Trouver le réglage optimum du chauffage, permettant le prélèvement du distillat au débit régulier et bien maîtrisé que l'on s'est fixé.

2^e cas : avec analyseur

Le robinet ou le pointeau de l'analyseur étant fermé, amener le mélange au reflux total, à la limite de l'engorgement. Le chauffage étant alors maintenu

constant, attendre que la température en tête de colonne soit stabilisée ; elle diminue tant que la colonne n'a pas atteint son efficacité maximale (figure 13.49). Prélever ensuite le distillat lentement avec un taux de reflux élevé.

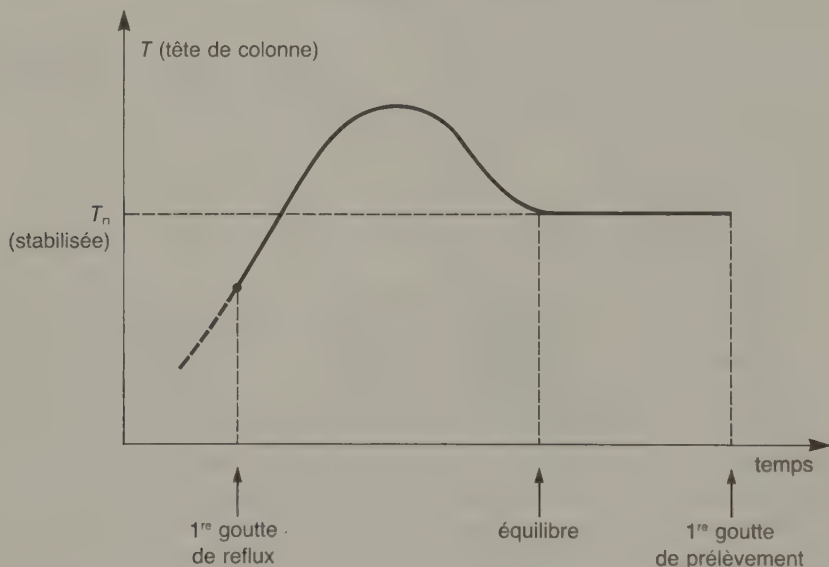


Figure 13.49 Mise en régime de la colonne, au reflux total, en début de distillation

11) Choisir le débit de prélèvement en fonction :¹¹

- de la quantité et de la nature du mélange à séparer ;
- des dimensions et du pouvoir séparateur de la colonne ;
- des difficultés apparentes de la distillation : soubresauts, mousses, primage, engorgements.

12) Changer le ballon récepteur pour chaque nouvelle fraction.

13) Arrêter le chauffage, soit quand la température limite en tête de colonne ou dans le bouilleur est atteinte, soit lorsque la quantité de résidu devient insuffisante pour garantir la sécurité dans le laboratoire (figure 13.19). Cette quantité limite dépend :

- De la géométrie du bouilleur
Elle peut être évaluée au cinquième de la capacité totale pour un modèle sphérique ; elle est inférieure pour un modèle conique.

11. Une concentration est généralement effectuée assez rapidement alors qu'une rectification nécessite une conduite plus fine, afin d'obtenir une bonne efficacité (prélèvement lent) tout en limitant la durée de distillation. Un compromis satisfaisant consiste à prélever lentement les fractions de tête ou intermédiaires et plus rapidement les fractions importantes de corps pur.

- De la composition du résidu
De nombreux composés organiques se dégradent, certains même explosent (peroxydes, dérivés nitrés, etc.) lorsqu'ils sont concentrés et chauds.
 - De la température dans le bouilleur
Les risques de dégradation, donc d'explosion, diminuent avec la température ; une température voisine de celle du laboratoire autorise une distillation prolongée.
- 14) Enlever le moyen de chauffage.
 - 15) Laisser refroidir jusqu'à température ambiante (inférieure à 40°C).
 - 16) Dans le cas d'une distillation sous pression réduite, mettre l'appareil à la pression atmosphérique et arrêter la pompe. L'ordre de ces deux opérations dépend de la nature de la pompe :
 - pour une trompe à eau ou une pompe à anneau liquide sans clapet anti-retour : d'abord mettre à la pression atmosphérique, ensuite arrêter la pompe ;
 - pour la plupart des autres pompes, la manœuvre est effectuée dans l'ordre inverse pour éviter des projections d'huile ou un échauffement de la pompe.
 - 17) Démonter l'appareil dans l'ordre inverse du montage.
 - 18) Peser le résidu, les fractions de distillat et éventuellement le contenu des pièges. Faire un bilan massique.
 - 19) Résumer dans un tableau (figure 13.50), les mesures et les observations détaillées de la feuille de marche.

Numéro de fraction	Nature	Pression (mm Hg)	Températ. chaudière (°C)	Températ. vapeurs (°C)	Quantité (g)	Aspect
1	têtes	12	83-89	72-88	18	incolore trouble
2	composé A	"	89-113	88	126	incolore limpide
3	inter A/B	"	113-127	88-125	14	id
4	composé B	"	127-131	125	107	id
5	<u>résidu</u>				52	brun
	TOTAL				317	
	chargé				339	
	perte (rétention de l'appareillage)				22	

Figure 13.50 Modèle de tableau de distillation

13.10 APPLICATIONS PRATIQUES

13.10.1 Étude de la distillation à pression ambiante du mélange binaire idéal méthanol-butanol-1

Les buts de ce travail pratique sont les suivants :

- conduire une distillation en maîtrisant le débit de prélèvement et, lorsque l'appareil est équipé d'un analyseur, en maîtrisant le taux de reflux ;
- étudier la qualité de la séparation obtenue en fonction des conditions expérimentales : nature de l'appareil, débit de prélèvement, taux de reflux.

Durée approximative : 2 heures pour la distillation la plus lente.

Sécurité

- Méthanol : très inflammable ; toxique par inhalation et ingestion.
- Butanol-1 : inflammable ; nocif par inhalation.

Matières premières

- Méthanol : 80 cm³
- Butanol-1 : 100 cm³

Conditions opératoires

Les différents montages proposés sont les suivants :

- distillation simple ;
- distillation simple avec une colonne vide ;
- rectification avec des colonnes différentes, sans analyseur ;
- rectification avec les mêmes colonnes, avec un analyseur.

Les différents régimes de distillation proposés sont les suivants :

- débits de prélèvement : 2 gouttes par seconde, 1 goutte par seconde et 1 goutte pour 2 secondes ;
- taux de reflux : $R=5$ et $R=2$.

Mode opératoire

- Monter l'appareil à distiller. Utiliser un bouilleur de 250 cm³ et, comme récepteur, une éprouvette graduée de 150 cm³. Installer un thermomètre dans le bouilleur et en tête de colonne.
- Charger dans le bouilleur 80 cm³ de méthanol ($T_{\text{éb}}^{760}=65^{\circ}\text{C}$), 100 cm³ de butanol-1 ($T_{\text{éb}}^{760}=117^{\circ}\text{C}$) et quelques grains de pierre ponce.

- Mettre la distillation en régime, puis prélever le distillat au débit constant que l'on s'est fixé. Les appareils équipés d'un analyseur sont maintenus à un taux de reflux constant prédéterminé.
- Tous les 5 cm³, noter :
 - le volume distillé (V) ;
 - la durée de la distillation (t) ;
 - la température en tête de colonne (T_n) ;
 - la température dans le bouilleur (T_1).
- Arrêter la distillation lorsque le volume du résidu est d'environ 30 cm³ (cette quantité peut varier en fonction de la forme du bouilleur).
- Tracer les deux diagrammes expérimentaux suivants :
 - premier diagramme : courbe de variation de V en fonction de t ;
 - deuxième diagramme : courbes de variation de T_n et de T_1 en fonction de V .

Question 13.7

Quelles sont les indications fournies par la courbe de variation de V en fonction de t ?

Quelle est sa nature lorsque le mode opératoire est parfaitement respecté ?

Résultats

Comparer les diagrammes obtenus et les appareillages et régimes de distillation correspondants. Classer les résultats dans l'ordre décroissant des qualités de séparation.

Justifier ce classement à l'aide des indications techniques mentionnées au paragraphe 13.5

13.10.2 Purification de cyclohexane par rectification à la pression ordinaire

L'objectif est de purifier du cyclohexane contenant un peu de méthanol. Le méthanol ($T_{\text{éb}}^{760} = 65^\circ\text{C}$) et le cyclohexane ($T_{\text{éb}}^{760} = 80^\circ\text{C}$) forment un mélange azéotrope à point d'ébullition minimum dont la composition azéotropique massique ($T_{\text{éb}}^{760} = 58^\circ\text{C}$) est de 35 % en méthanol.

Question 13.8

À l'aide du tableau 13.2, prévoir le nombre approximatif minimum de plateaux théoriques permettant une purification satisfaisante du cyclohexane.

Durée approximative : 2 heures

Sécurité

- Méthanol : très inflammable ; toxique par inhalation et ingestion.
- Cyclohexane : très inflammable.

Matières premières

- Méthanol : 5 g
- Cyclohexane : 60 g

Mode opératoire

- Réaliser la rectification à pression ordinaire en suivant le mode opératoire détaillé présenté au paragraphe 13.9.
- À intervalles réguliers, noter sur la feuille de marche : l'heure, la durée, la température en tête de colonne (T_n), la température dans le bouilleur (T_1) et les principales observations. Bien mettre en évidence les changements de fractions.
- Utiliser un bouilleur (si possible piriforme) de 100 cm³. Prévoir deux ballons récepteurs de 50 cm³.
- Charger dans le bouilleur 60 g de cyclohexane, 5 g de méthanol¹² et quelques grains de pierre ponce.
- Prélever le distillat à un débit d'environ une goutte pour deux secondes.
- Séparer le distillat en deux fractions :
 - fraction I : les têtes qui contiennent du méthanol et du cyclohexane ;
 - fraction II : cyclohexane pur.

Effectuer le changement de fraction en contrôlant la nature du distillat par une des méthodes présentées au paragraphe 7 (la chromatographie gaz-liquide est la plus sûre).

Question 13.9

Expliquer l'évolution de la composition du distillat en cours de distillation.

- Peser les trois fractions obtenues : fraction I, fraction II et résidu.

Question 13.10

Quelle est la composition du résidu ?

12. Il peut sembler absurde de souiller du cyclohexane pour le purifier ensuite. Cette méthode, consistant à réaliser un *mélange synthétique*, est utilisée dans les laboratoires de recherche industrielle pour étudier et simuler la rectification d'un *mélange réel* provenant d'une réaction chimique.

- Faire un bilan massique de la distillation et réaliser un tableau qui résume les résultats essentiels (figure 13.50). Étudier les résultats et conclure.

Analyses

La fraction II peut être analysée par :

- chromatographie gaz-liquide (une colonne de CARBOWAX 20 M peut convenir) ;
- détermination de l'indice de réfraction ;
- spectroscopie IR après réalisation de spectres de référence (méthanol pur, cyclohexane pur et cyclohexane contenant une faible quantité de méthanol).

Résultats convenables

La fraction II de distillat doit être exempte de méthanol. Pour un régime de distillation donné, sa masse dépend du matériel utilisé.

Question 13.11

Rappeler quelle est l'influence du matériel sur la masse de la fraction II.

13.10.3 Séparation par distillations sous pression réduite d'un mélange de benzaldéhyde et d'alcool benzylique en solution dans le trichlorométhane (chloroforme)

L'opération est réalisée en deux étapes :

- 1) Concentration du mélange de benzaldéhyde ($T_{\text{éb}}^{760} = 178^\circ\text{C}$) et d'alcool benzylique ($T_{\text{éb}}^{760} = 205^\circ\text{C}$) par distillation du chloroforme ($T_{\text{éb}}^{760} = 61^\circ\text{C}$) sous pression faiblement réduite (entre 50 et 100 mm Hg) ; cette concentration peut être effectuée soit dans un évaporateur rotatif, soit dans un appareil pour distillation simple.

Question 13.12

Le chloroforme ayant un point d'ébullition peu élevé, il pourrait être aisément distillé à la pression ordinaire.

- a) Pour quelle raison d'ordre chimique, préfère-t-on concentrer sous pression réduite ?
 - b) Quels sont, dans ce cas précis, les avantages d'une distillation sous pression réduite ?
 - c) Quel en est le principal inconvénient ?
 - d) Par quel moyen peut-on éviter complètement la réaction parasite ?
-

- 2) Rectification du mélange binaire benzaldéhyde – alcool benzylique sous une pression réduite d'environ 5 mm Hg ; la dépression est réalisée avec une pompe à palettes.¹³

Durée approximative :

- 5 heures si la concentration est effectuée avec un évaporateur rotatif ;
- 7 heures si la concentration est réalisée par distillation simple.

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - chloroforme : nocif par inhalation, potentiellement cancérigène ;
 - benzaldéhyde : nocif en cas d'ingestion ;
 - alcool benzylique : nocif par inhalation et ingestion ;
 - azote liquide : graves brûlures par contact avec les yeux ou la peau.
- Risques associés à la manipulation :
 - risque d'implosion de l'appareillage sous pression réduite : vérifier que l'appareillage ne présente pas de points faibles (fêlures, réparations de mauvaise qualité, thermomètre insuffisamment serrés, etc.) ; porter des lunettes de sécurité.
 - risque d'implosion du vase de DEWAR en cas de choc.

Matières premières

- Chloroforme : 150 g
- Benzaldéhyde : 20 g
- Alcool benzylique : 40 g
- Azote liquide ou autre mélange réfrigérant utilisable pour la protection d'une pompe à palettes.

Travail préliminaire

- Rechercher dans un ouvrage de constantes physiques les constantes de vaporisation du chloroforme, du benzaldéhyde et de l'alcool benzylique.
- Pour chacun d'eux, construire la droite représentative de $\ln p_o = f(1/T)$ dans l'intervalle compris entre 1 mm Hg et 100 mm Hg. Pour avoir plus de précision, réaliser deux diagrammes séparés, l'un pour le chloroforme, l'autre pour le benzaldéhyde et l'alcool benzylique.

13. Si le laboratoire n'est pas équipé avec des pompes à palettes, la distillation peut être effectuée sous une pression de 15 à 20 mm Hg, produite par une trompe à eau.

Question 13.13

À l'aide des droites construites précédemment, déterminer le point d'ébullition des trois composés sous 5 mm Hg et 50 mm Hg ; cet exercice permet de vérifier si les droites sont correctement construites et correctement utilisées.

Émettre un avis concernant les possibilités de séparation des trois composés.

- Vérifier dans un ouvrage de constantes physiques que les trois composés ne forment pas entre eux de mélange azéotrope binaire ou ternaire connu.

Mode opératoire

- Préparer un mélange homogène de 20 g de benzaldéhyde, 40 g d'alcool benzylique et 150 g de chloroforme.
- Distiller le chloroforme sous une pression réduite comprise entre 50 et 100 mm Hg, soit en utilisant un évaporateur rotatif (figure 13.45), soit en montant un appareil pour distillation simple (figure 13.38). Prévoir un chauffage avec un bain-marie.
- Procéder en suivant le mode opératoire détaillé présenté au paragraphe 13.9.

Question 13.14

Sous une pression voisine de 50 mm Hg, le point d'ébullition du chloroforme est inférieur à la température ambiante. Pourquoi est-il alors nécessaire de chauffer ?

- Prélever une seule fraction de distillat sans dépasser 50°C dans le bouilleur. Peser le distillat et le résidu.
- Rectifier le résidu de la distillation précédente sous une pression réduite d'environ 5 mm Hg.

Question 13.15

À l'aide du tableau 13.2, déterminer le nombre approximatif minimum de plateaux théoriques permettant une séparation satisfaisante du benzaldéhyde.

- Utiliser un bouilleur (si possible piriforme) de 100 cm³. Prévoir trois ballons récepteurs de 50 cm³.
- La pression réduite est réalisée avec une pompe à palettes ; veiller à ce que cette dernière soit correctement protégée.
- Après mesure de la pression de distillation, prévoir le point d'ébullition du benzaldéhyde et de l'alcool benzylique.
- Prélever le distillat à un débit d'environ 1 goutte pour deux secondes.
- Réaliser trois fractions de distillat :
 - fraction I : benzaldéhyde ;
 - fraction II : intermédiaire benzaldéhyde-alcool benzylique ;
 - fraction III : alcool benzylique.

Question 13.16

Au cas où la concentration n'est pas totale, pourquoi ne prévoit-on pas une première fraction de distillat contenant du chloroforme ?

- Effectuer les changements de fractions en contrôlant régulièrement le distillat par chromatographie gaz-liquide.¹⁴ Lors du passage d'un corps pur, comparer la température mesurée en tête de colonne au point d'ébullition déterminé à partir de la pression mesurée.

Question 13.17

Expliquer la différence éventuelle entre ces deux températures.

- Peser les quatre fractions obtenues : fraction I, fraction II, fraction III et résidu.

Question 13.18

Quelle est la composition du résidu ?

- Faire un bilan massique pour chaque distillation et réaliser un tableau qui résume les résultats essentiels (figure 13.50). Étudier les résultats et conclure.

Analyses

Les fractions I et III de la rectification peuvent être analysées par :

- chromatographie gaz-liquide (une colonne de CARBOWAX 20 M peut convenir) ;
- détermination de l'indice de réfraction ;¹⁴
- spectroscopie IR (comparer avec les spectres 15.1 et 37.1).

Résultats convenables

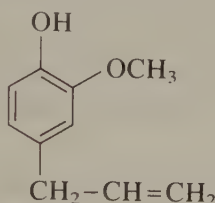
Les fractions I et III de la rectification doivent être pures en chromatographie.

La masse de chloroforme récupérée est variable selon les installations ; une bonne partie est vaporisée dans le récepteur. Pour un régime de distillation donné, la masse des fractions I et III de la rectification dépend du matériel utilisé (question 13.11).

14. Au cas où l'on ne dispose pas d'un appareil pour CGL, le contrôle peut être effectué par mesure de l'indice de réfraction ; étant donné les valeurs proches des deux indices (1,5463 et 1,5396 à 20°C), cette méthode est peu précise. Un contrôle par spectroscopie IR serait plus précis.

13.10.4 Isolement de l'huile de clou de girofle par entraînement à la vapeur ou par hydrodistillation

Les huiles essentielles, dont l'huile de clou de girofle, sont un mélange de composés organiques peu solubles dans l'eau, qui confèrent aux plantes leur odeur. Pour cette raison, elles sont employées comme ingrédients en parfumerie ou comme agents de saveur dans l'alimentation. Le composant majeur de l'huile de clou de girofle est l'eugénol, un phénol dont une des chaînes latérales comporte une double liaison carbone-carbone :



L'huile est isolée par entraînement à la vapeur ou par hydrodistillation, suivies d'une extraction (chapitre 12), d'un séchage (chapitre 16), puis de l'évaporation du solvant d'extraction. L'eugénol peut être isolé par voie chimique (question 15.2).

Durée approximative : quatre heures.

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - dichlorométhane : inflammable, liquide et vapeurs toxiques, absorption cutanée élevée.
- Risques associés à la préparation :
 - si les précautions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Clou de girofle : 30,0 g
- Dichlorométhane : 60 cm³
- Sulfate de magnésium anhydre : environ 2 g

Mode opératoire

- Introduire 30,0 g de clou de girofle moulu et 150 cm³ d'eau dans un réacteur de 500 cm³.
- Selon les possibilités offertes par le laboratoire, équiper le réacteur avec l'appareillage approprié à l'une des techniques suivantes :
 - entraînement à la vapeur surchauffée (figure 13.47) ;

- entraînement à la vapeur à la pression atmosphérique (figure 13.49) ;
- hydrodistillation (figure 13.46).
- Distiller en procédant comme il est indiqué au paragraphe 13.8.4.B et en suivant le mode opératoire détaillé présenté au paragraphe 13.9.

Question 13.19

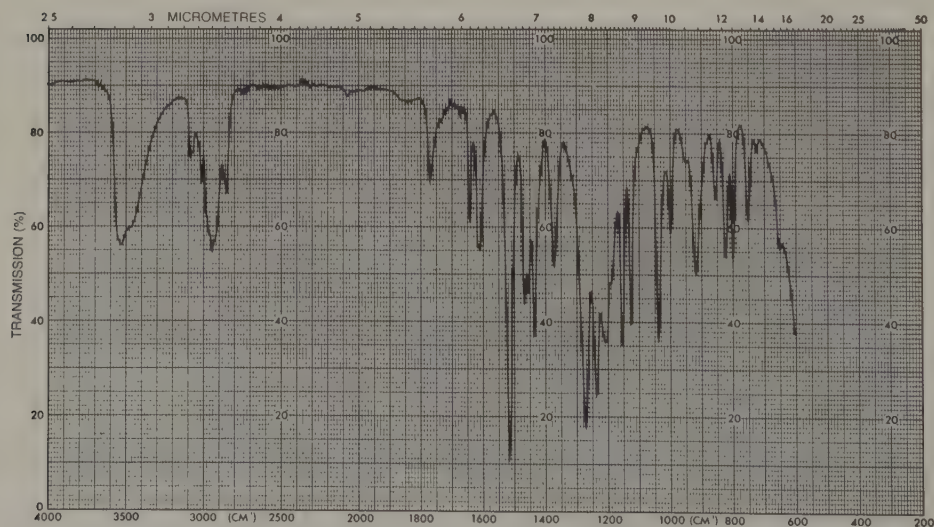
- a) Expliquer la turbidité du distillat.
 - b) Comment s'aperçoit-on de la fin de l'entraînement ?
-

- Transvaser dans une ampoule à décanter. Réaliser trois extractions avec chaque fois 20 cm³ de dichlorométhane. Réunir les phases organiques.
- Sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Filtrer sur filtre plissé.
- Éliminer le dichlorométhane par distillation dans un évaporateur rotatif ou un appareil pour distillation simple à pression atmosphérique (chauffer avec un bain-marie).
- Peser le résidu.

Analyses et spectre de référence

Les analyses suivantes réalisées sur le résidu huileux permettent de mettre en évidence la présence d'eugénol :

- spectroscopie IR ;



Spectre 13.1 Spectre IR de l'huile de clou de girofle (liquide en film)

- chromatographie en couche mince sur gel de silice avec un mélange de trois parties (en volume) de dichlorométhane et de quatre parties d'éther de pétrole comme éluant et l'iode comme révélateur.

Résultat convenable

L'obtention de 4,0 g d'huile de clou de girofle est satisfaisant.

RECRISTALLISATION

14.1 PRINCIPE DE LA RECRISTALLISATION

Les composés solides obtenus par synthèse organique ou extraits de substances naturelles sont souvent contaminés par de faibles quantités d'impuretés. La technique habituelle de leur purification est la *recristallisation*, basée sur leur différence de solubilité à chaud et à froid dans les solvants.

La solubilité d'un solide augmente généralement avec la température ; aussi, lorsqu'il est solubilisé dans un solvant chaud, sa cristallisation peut être provoquée par le refroidissement de la solution jusqu'à sursaturation. La recristallisation consiste donc à dissoudre d'abord le solide à purifier dans un solvant ou dans un mélange de plusieurs solvants chauds, généralement à l'ébullition, puis à refroidir la solution pour provoquer la cristallisation du solide que l'on isole par filtration. Quant aux impuretés, trois cas peuvent se présenter :

- elles sont insolubles dans le solvant chaud : une simple filtration de la solution chaude permet de les éliminer ;
- elles sont solubles dans le solvant chaud et le demeurent partiellement dans le solvant froid ; la plus grande partie reste habituellement dissoute au moment de la cristallisation du produit principal et est éliminée avec le filtrat ;
- elles sont très solubles dans le solvant chaud et peu solubles dans le solvant froid ; la filtration isole un produit contaminé et, dans ce cas, la recristallisation est peu efficace.

La purification est d'autant plus aisée que le taux initial d'impuretés est plus faible.

Question 14.1

Le point de fusion des cristaux purifiés est-il plus ou moins élevé que celui du solide de départ ? Expliquer.

Les impuretés abaissent le Pt de fusion

Question 14.2

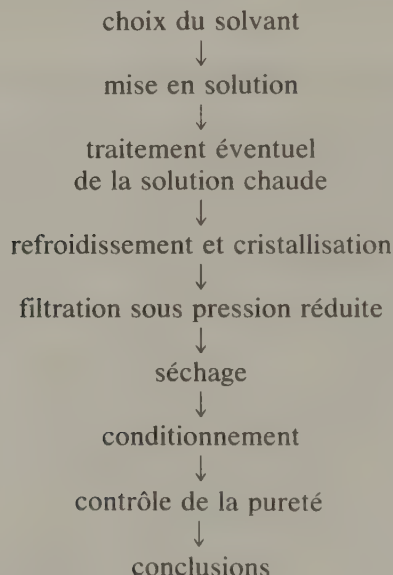
À 25°C et 100°C, les solubilités, en gramme par 100 cm³ d'eau, de l'acide benzoïque et de l'acide benzenedicarboxylique-1,2 (o-phtalique) sont les suivantes :

- acide benzoïque : 0,3 (25°C) ; 5,4 (100°C) ;
- acide o-phtalique : 0,7 (25°C) ; 13,5 (100°C).

Déterminer l'efficacité d'une recristallisation dans l'eau, de 10 g d'un mélange formé de 90 % d'acide benzoïque et 10 % d'acide o-phtalique. Négliger l'influence de la solubilité d'un composé sur celle de l'autre dans la solution.

14.2 ÉTAPES DE LA RECRISTALLISATION

Les étapes de la recrystallisation peuvent être schématisées de la façon suivante :



14.2.1 Choix du solvant

Les similitudes physico-chimiques du solvant et du produit à purifier constituent le critère le plus général de sélection du solvant de recrystallisation. Entre autres, leur polarité doit souvent être voisine. Le choix s'effectue par des tests de solubilité ou à l'aide des tables de constantes en tenant compte des exigences suivantes :

- le solvant ne doit pas réagir chimiquement avec le solide à purifier ;
- la solubilité du produit doit être élevée dans le solvant chaud et faible dans le solvant froid ; une solubilité cinq fois plus grande dans le solvant chaud est généralement acceptable ;
- les impuretés organiques doivent être solubles dans le solvant froid ; elles restent alors en solution au moment de la cristallisation¹ ;
- la température d'ébullition du solvant devrait être inférieure au point de fusion du solide ; autrement, une phase huileuse risque de se former ;
- le solvant devrait être peu toxique et peu inflammable, mais la majorité des liquides organiques possède rarement ces deux caractéristiques à la fois.

1. Les impuretés inorganiques sont le plus souvent insolubles ; dans ce cas, on les sépare de la solution chaude par filtration.

Le tableau 14.1 donne la liste des solvants usuels, leur point d'ébullition et une évaluation de leur inflammabilité et de leur toxicité. Ils sont classés, de l'eau à l'hexane, selon l'ordre approximatif décroissant de polarité.

Tableau 14.1 Solvants usuels de recristallisation

Nom du solvant	$t_{\text{éb},760}$, en °C	Caractéristiques
Eau	100	
Acide éthanoïque (acide acétique)	118	Peu inflammable, vapeur piquante
Méthanol	65	Inflammable
Éthanol	78	Inflammable
Propanol-2	83	Inflammable
Propanone (acétone)	56	Inflammable
Éthanoate d'éthyle (acétate d'éthyle)	77	Inflammable
Dichlorométhane	40	Vapeur toxique
Trichlorométhane (chloroforme)	61	Vapeur toxique
Benzène	80	Très inflammable et très toxique
Tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone)	77	Vapeur toxique
Toluène	111	Inflammable
Cyclohexane	81	Inflammable
Éther de pétrole	35-60	Très inflammable
Hexane	68	Inflammable

Note :

Éther diéthylique : peu recommandé à cause de sa très grande inflammabilité et à cause du faible écart entre la température ambiante et son point d'ébullition.

Benzène : à éviter du fait de sa toxicité dont son caractère cancérogène ; il doit être remplacé par le toluène ou le cyclohexane, lorsque c'est possible.

Solvants chlorés : à manipuler sous la hotte.

Lorsque les valeurs des solubilités ne sont pas connues, le choix du solvant se fait à l'aide du test suivant :

- mettre environ 1,0 g d'échantillon dans un tube à essai ou dans un petit erlenmeyer et ajouter 3 cm³ de solvant ; si le solide se dissout facilement à la température ambiante ou par un léger chauffage, le solvant n'est pas approprié ;
- chauffer le mélange près du point d'ébullition en agitant et poursuivre l'addition de solvant par fractions d'environ 1 cm³ ; observer l'évolution de la dissolution ;

- après l'addition d'environ 10 cm³,
 - si peu de solide est dissous, le solvant ne convient pas ;
 - si le solide est totalement dissous, refroidir à la température ambiante pour amorcer la cristallisation. L'apparition de cristaux en quantité appréciable indique que le solvant est approprié. La proportion de solvant par gramme de produit à purifier doit être généralement comprise entre 5 et 20 cm³.

Un solvant pur ne répond pas toujours aux critères de sélection, le solide à purifier étant trop soluble dans un solvant donné ou pas assez dans un autre. C'est pourquoi un mélange de deux solvants miscibles, l'un d'eux bon solvant du solide et l'autre mauvais, donne souvent de meilleurs résultats. On détermine leur proportion en procédant selon les étapes suivantes :

- dissolution à chaud dans le meilleur solvant ;
- addition graduelle de l'autre solvant chaud jusqu'à l'apparition de turbidité ;
- élimination de la turbidité par une nouvelle addition de quelques gouttes du premier solvant. Les paires de solvants les plus courantes sont données au tableau 14.2.

Tableau 14.2 Paires de solvant de recrystallisation

Méthanol-eau
Éthanol-eau
Acide acétique-eau
Acétone-eau
Éthanol-acétone
Acétate d'éthyle-cyclohexane
Benzène-éther de pétrole
Solvants chlorés-éther de pétrole

14.2.2 Mise en solution

La nature du solvant étant déterminée, on procède à la mise en solution. Selon les quantités de produit à purifier et de solvant nécessaire, on emploie un ballon équipé d'un réfrigérant à reflux total et éventuellement d'un agitateur. Lorsque le solvant est de l'eau, on peut, dans certains cas, utiliser un erlenmeyer surmonté d'un entonnoir à tige courte.

Selon la précision des renseignements dont on dispose sur la solubilité du produit à purifier dans le solvant ou dans le mélange de solvants, on peut procéder de deux façons différentes :

- si la solubilité est connue exactement, on introduit la quantité nécessaire calculée, augmentée d'un excès de 10 %. Cet excès est indispensable,

particulièrement dans le cas où il faudra effectuer une filtration à chaud. On chauffe le mélange et on le maintient en ébullition jusqu'à dissolution du solide ;

- si la solubilité n'est connue que de façon approximative, on introduit la moitié seulement de la quantité de solvant estimée nécessaire. On chauffe le mélange jusqu'à proximité du point d'ébullition et on ajoute graduellement du solvant jusqu'à dissolution complète du solide, en ramenant à proximité du point d'ébullition après chaque addition. Cette façon de procéder est délicate. On doit s'assurer que la dissolution est complète, sans dépasser la quantité minimale de solvant nécessaire, ce qui entraînerait une perte importante de produit lors de la cristallisation. La dissolution obtenue, on ajoute un excès de 10 % de solvant et on porte à l'ébullition.

Note : ne pas oublier, si l'on procède sans agitation, d'ajouter quelques pierres ponce pour régulariser l'ébullition.

14.2.3 Traitement éventuel de la solution chaude

Traitement au noir de carbone

Normalement facultatif, le traitement au noir de carbone s'impose lorsque le mélange à purifier contient des impuretés colorées ou lorsque la solution est troublée par une fine suspension de produits insolubles. Le noir de carbone adsorbe les impuretés colorées dissoutes et fixe les matières en suspension.

On refroidit légèrement la solution avant d'y ajouter environ 0,2 g de noir de carbone par 100 cm³. Cette addition ne doit pas se faire lorsque le liquide est proche du point d'ébullition, car la grande quantité d'air adsorbé par le noir de carbone serait libérée brusquement, ce qui provoquerait la formation de mousses abondantes et pourrait entraîner un débordement. Avant d'effectuer la filtration à chaud, on porte à nouveau le mélange à ébullition pendant cinq à dix minutes.

Filtration de la solution chaude

Cette opération est délicate mais néanmoins nécessaire lorsque la solution n'est pas parfaitement limpide. Elle est obligatoire après un traitement au noir de carbone. La technique en est décrite au chapitre 11.

14.2.4 Refroidissement et cristallisation

La qualité des cristaux obtenus dépend pour une grande part de la vitesse de refroidissement de la solution :

- si le refroidissement est trop rapide, les cristaux sont petits et risquent d'être impurs ;
- si le refroidissement est trop lent, les cristaux sont gros et emprisonnent des impuretés et du solvant dans le réseau cristallin.

La façon suivante de procéder donne souvent de bons résultats : refroidissement lent au contact de l'air ambiant, puis immersion du récipient dans un bain réfrigérant, le plus souvent de la glace. Évidemment, la température de ce bain ne doit pas être inférieure au point de congélation du solvant. On a avantage dans certains cas, et surtout pour de grandes quantités de produit, à se servir d'un agitateur.

La cristallisation s'amorce généralement dès que la température de la solution commence à baisser et elle dure normalement de 15 à 30 minutes. Il peut arriver que, même si la température est basse, il ne se forme pas de cristaux. La solution est alors dans un état d'équilibre instable, la sursaturation. Il s'agit de rompre cet équilibre. Pour cela, plusieurs méthodes peuvent être employées, dont le succès est aléatoire.

La première consiste à frotter vigoureusement les parois du récipient sous la surface du liquide avec une tige de verre. Dans la seconde, la cristallisation est amorcée en ensemencant la solution froide, tout en l'agitant fortement, avec un cristal de produit à purifier ou mieux, avec un cristal de produit pur. Dans certains cas, il peut être nécessaire de refroidir localement la solution en lui ajoutant de petits morceaux de glace carbonique, d'abaisser davantage la température ou encore de prolonger la durée de refroidissement, qui peut atteindre deux ou trois jours.

Il peut se former une phase huileuse au cours du refroidissement. Elle est difficile à faire solidifier et entraîne la formation d'un solide retenant largement les impuretés. Dès son apparition, il faut chauffer de nouveau jusqu'à dissolution complète, puis refroidir lentement en maintenant une agitation constante jusqu'à l'apparition de cristaux ; celle-ci peut être facilitée par l'addition d'un cristal du produit, lorsque la solution commence à se troubler.

14.2.5 Filtration sous pression réduite

Voir le chapitre 11.

14.2.6 Séchage

Voir le chapitre 16.

14.2.7 Conditionnement

Voir le chapitre 17.

14.2.8 Contrôle de la pureté

On doit toujours contrôler la pureté d'un produit après la recristallisation. Toutes les méthodes physiques, physico-chimiques ou chimiques de contrôle

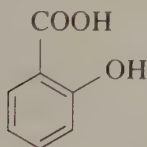
sont évidemment applicables. La plus utilisée, parce qu'elle est la plus simple et la plus rapide, reste la détermination du point de fusion.

14.2.9 Conclusions

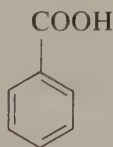
Les conclusions qui s'imposent à la suite d'une recrystallisation sont de deux types : l'une a trait à la pureté du produit et l'autre au rendement. Si le produit obtenu n'est pas suffisamment purifié, il faut procéder à une seconde recrystallisation et parfois rechercher un meilleur solvant. Si le rendement est insuffisant, on réunit les liqueurs-mères et le solvant de lavage, on concentre partiellement et on refroidit pour cristalliser à nouveau. Cette nouvelle cristallisation fournit un produit de qualité inférieure.

14.3 APPLICATIONS PRATIQUES

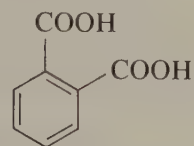
Trois expériences de purification par recrystallisation sont proposées. La première consiste à purifier de l'acide hydroxy-2 benzoïque (acide salicylique), mélangé avec environ 5 % d'acide benzoïque ; le solvant de recrystallisation est l'eau. La seconde utilise le même mélange, mais contaminé, en plus, avec des traces de colorant et un peu de sable. Enfin la dernière expérience consiste à purifier de l'acide benzoïque contaminé avec environ 5 % d'acide benzènedicarboxylique-1,2 (acide o-phthalique) ; le solvant de recrystallisation est une solution aqueuse d'éthanol.



acide hydroxy-2 benzoïque



acide benzoïque



acide benzènedicarboxylique-1,2

14.3.1 Recrystallisation de l'acide hydroxy-2 benzoïque (acide salicylique)

Durée approximative : une heure et demie

Sécurité

Les produits manipulés et l'expérience ne présentent aucun risque particulier.

Matières premières

- Acide salicylique impur : 10 g
- Eau : environ 150 cm³

Mode opératoire

- Introduire 10,0 g du solide à purifier finement pulvérisé dans un erlenmeyer de 250 cm³.

Question 14.3

Pourquoi faut-il briser les gros morceaux de solide au moment de la mise en solution ?

- Ajouter environ 75 cm³ d'eau, puis, en agitant fréquemment l'erlenmeyer, porter le mélange à une température voisine du point d'ébullition.

Question 14.4

Pourquoi l'agitation est-elle utile ?

- Ajouter de l'eau, par fractions d'environ 5 cm³, jusqu'à dissolution complète du solide, en gardant le mélange près du point d'ébullition et en l'agitant.
- Refroidir à la température ambiante, sans agiter, puis dans l'eau glacée.
- Filtrer sur un entonnoir büchner, rincer l'erlenmeyer avec le filtrat (eaux-mères), et laver les cristaux avec un peu d'eau froide.

Question 14.5

Pourquoi emploie-t-on du solvant froid pour le lavage des cristaux ?

- Essorer. Sécher.
- Peser et déterminer le point de fusion du produit sec.

Résultats convenables

Un rendement de 85 % en produit de point de fusion conforme à une référence est un minimum souhaitable.

14.3.2 Recristallisation de l'acide hydroxy-2 benzoïque (acide salicylique) avec traitement par le noir de carbone

Durée approximative : deux heures

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - aucun risque particulier.
- Risques associés aux manipulations :
 - addition de noir de carbone à une solution chaude : risque d'une brusque ébullition et danger de projection de liquide bouillant.

Matières premières

- Acide salicylique impur : 10 g
- Eau : environ 160 cm³

Mode opératoire

- Introduire dans un ballon de 250 cm³, équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant, 10,0 g du solide à purifier finement pulvérisé.
- Ajouter environ 75 cm³ d'eau, puis, en agitant, porter le mélange à une température voisine du point d'ébullition.
- Ajouter de l'eau par fractions d'environ 5 cm³, jusqu'à dissolution complète du solide, en gardant le mélange près du point d'ébullition et en l'agitant.
- Noter le volume approximatif de solvant employé et ajouter un excès de 10 %.
- Laisser refroidir quelques instants, introduire environ 0,4 g de noir de carbone et chauffer de nouveau près du point d'ébullition environ cinq minutes.
- Filtrer rapidement la solution chaude sur filtre plissé dans un entonnoir préchauffé à tige courte.

Question 14.6

Pourquoi ne doit-on pas se servir d'un entonnoir à tige longue pour cette filtration ?

- Faire évaporer du solvant, si nécessaire, pour ramener le volume à celui de la mise en solution.
- Filtrer sur un entonnoir büchner et laver avec un peu d'eau froide.
- Essorer. Sécher.
- Peser et déterminer le point de fusion du produit sec.

Résultats convenables

Un rendement de 75 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.

14.3.3 Recristallisation de l'acide benzoïque

Durée approximative : deux heures

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - éthanol : inflammable.

- Risques associés à l'expérience :
 - si les précautions normales sont respectées, cette expérience ne présente aucun risque particulier.

Matières premières

- Acide benzoïque impur : 10 g
- Solvant de recristallisation (eau-éthanol) : à déterminer par l'étudiant.

Mode opératoire

L'étudiant recristallise 10,0 g d'acide benzoïque impur à partir d'une solution aqueuse d'éthanol dont il détermine la concentration par des essais préalables. Il se sert d'un ballon équipé d'un réfrigérant.

Résultats convenables

Un rendement de 70 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.

EXTRACTION ET PURIFICATION PAR VOIE CHIMIQUE

L'extraction et la purification par voie chimique consistent à faciliter la séparation des constituants d'un mélange par l'utilisation d'un réactif, le plus souvent minéral.

Ces méthodes sont appliquées :

- soit comme complément aux méthodes d'extraction par solvant au cours du traitement d'un mélange réactionnel ;
- soit comme méthode de purification d'un produit déjà isolé, lorsque les techniques habituelles, distillation ou recristallisation, sont inopérantes ou difficilement applicables.

Le réactif est choisi *sélectif* de l'un des constituants du mélange, ou d'un groupe de constituants de même fonction chimique. La réaction ne doit pas être trop vive, ce qui nécessite dans la plupart des cas l'emploi de solutions diluées.

Souvent le traitement a pour but de permettre ou de faciliter le passage en phase aqueuse de composés solubilisés dans une phase organique. Dans ce cas, cette dernière est lavée dans une ampoule à décanter à l'aide d'une solution du réactif.

Quelquefois, le produit à extraire ou à purifier forme avec le réactif un composé qui précipite et peut être isolé par filtration. Dans ce cas, le traitement est effectué selon les techniques réactionnelles habituelles.

Le réactif utilisé peut :

- soit réagir avec le produit principal pour former un composé facilement isolable ; il importe alors que ce dernier permette la régénération aisée du produit purifié ;
- soit réagir avec les impuretés et faciliter leur élimination.

Il est à noter que souvent, pour un même type de composés se présentant comme impuretés ou comme produits principaux, le réactif utilisé sera le même. Seules changeront parfois, sa concentration et la quantité mise en œuvre.

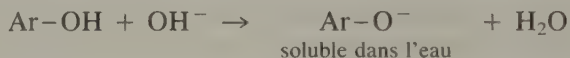
On trouvera ci-dessous quelques exemples portant sur les groupements fonctionnels les plus fréquemment rencontrés et les réactifs correspondants les plus usités.

Les *acides*, organiques ou minéraux, forment des sels de sodium solubles. Ils sont extraits des milieux organiques par des lavages à l'aide de solutions d'hydroxyde, de carbonate ou d'hydrogénocarbonate de sodium dont la concentration varie de 5 à 10 %.

Question 15.1

- a) Écrire la réaction générale entre un acide organique et le carbonate de sodium.
 b) En déduire les précautions à prendre lorsque l'on extrait avec une solution de carbonate ou d'hydrogénocarbonate.

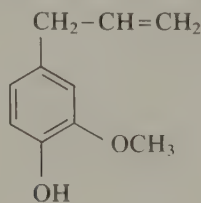
Les *phénols* peuvent être extraits sous forme de *phénates* (phénolates) solubles avec une solution diluée (environ 10 %) d'hydroxyde de sodium :



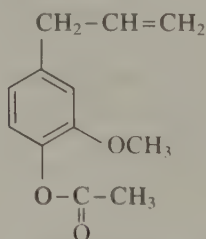
Acides organiques et phénols sont aisément régénérés des solutions basiques par l'action d'une solution d'acide fort : acide chlorhydrique (10 à 20 %) ou sulfurique (5 à 10 %).

Question 15.2

L'essence de clou de girofle, obtenue par entraînement par la vapeur d'eau, est constituée essentiellement d'eugénol et d'acétylèugénol :



eugénol



acétylèugénol

Ces deux composés sont utilisés en parfumerie. Proposer un mode opératoire par voie chimique pour les séparer.

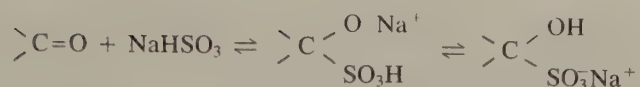
Les composés à caractère basique, *bases minérales* ou *amines*, peuvent être extraits et solubilisés dans l'eau sous forme de sels par l'action de solutions acides. On emploie le plus souvent l'acide chlorhydrique à 10 %, plus rarement les acides sulfurique et acétique.

Question 15.3

Écrire la réaction entre une amine primaire et un acide fort.

Les amines sont régénérées par traitement des solutions de leurs sels par une solution diluée d'hydroxyde de sodium.

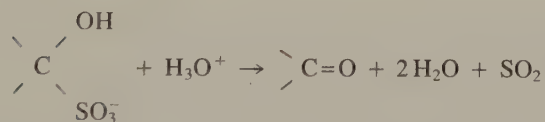
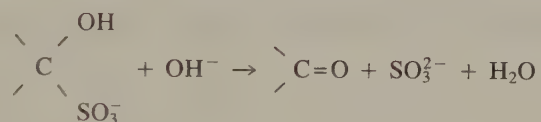
Les *aldéhydes*, les *méthylcétones* et les *cétones cycliques* présentant peu d'encombrement stérique, peuvent être transformés en « combinaisons bisulfittiques » par réaction avec l'hydrogénosulfite de sodium :



Cette propriété peut être utilisée suivant deux techniques différentes selon le but recherché.

Si le composé carbonylé est une impureté en petite quantité, on opère par lavage avec une solution aqueuse d'hydrogénosulfite. La combinaison formée est alors soluble.

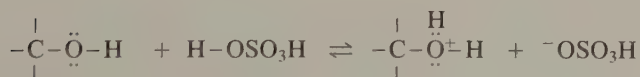
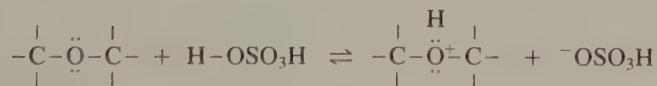
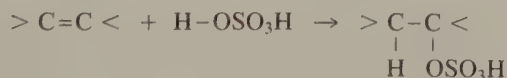
Si on veut purifier un composé carbonylé, on utilise une solution concentrée hydro-éthanolique ou hydro-méthanolique d'hydrogénosulfite de sodium. La « combinaison bisulfite » est alors insoluble et peut être isolée par filtration. Le composé carbonylé est régénéré par traitement acide ou basique :



Question 15.4

Pourquoi, pratiquement, préfère-t-on souvent appliquer le traitement en milieu basique ?

Les *alcènes*, *éthers* et *alcools* présents en faibles quantités dans les milieux organiques, peuvent être extraits par des lavages à froid avec l'acide sulfurique concentré. Ils réagissent avec lui pour former des composés solubles :



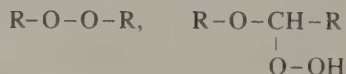
Mais l'acide sulfurique est peu sélectif, car il réagit avec de nombreux autres composés, et ce procédé n'est employé que dans des cas particuliers : extraction des alcènes en solution dans des alcanes ou extraction des éthers et des alcools au cours de la préparation des halogénoalcanes par réaction entre un alcool et un hydracide halogéné (chapitre 25).

Quelques applications de ces méthodes sont proposées ci-après ; elles font appel à l'une ou l'autre des techniques :

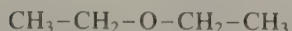
- utilisation d'un réactif sélectif des impuretés à éliminer ;
- utilisation d'un réactif sélectif du produit à purifier, suivie de la régénération de ce dernier.

15.1 PURIFICATION DES ÉTHERS

Les éthers réagissent avec l'oxygène pour donner des peroxydes et des hydroperoxydes :



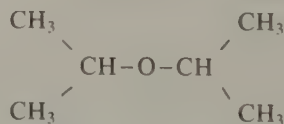
La formation de ces composés est due à des réactions de type radicalaire activées par la lumière. Ils sont instables et peuvent être la cause d'explosions violentes, particulièrement sous l'influence d'une élévation de température. Les éthers suivants sont les plus couramment utilisés comme solvants au laboratoire :



Éther diéthylique



Tétrahydrofurane



Éther diisopropylique



Dioxane-1,4

Ils peuvent, au cours d'un stockage prolongé, devenir dangereux à la suite de la formation de peroxydes.

Il est indispensable, avant toute opération nécessitant le chauffage d'un éther, et plus particulièrement avant sa purification par distillation, de vérifier

l'absence de peroxydes et, le cas échéant, de les éliminer. De plus, la distillation doit être arrêtée en laissant un résidu important. En effet, de faibles quantités de peroxydes, non décelables lors du test préalable, peuvent ensuite atteindre une concentration dangereuse.

Détection des peroxydes

Les peroxydes peuvent être mis en évidence :

- à l'aide du réactif de JORISSEN : oxyde de vanadium, V_2O_5 , en solution sulfurique (chapitre 4) ;
- par l'oxydation de l'iodure de potassium en iode, selon le mode opératoire ci-après.
 - Dans un tube à essai, introduire $0,5\text{ cm}^3$ d'éther, 1 cm^3 de solution à 10 % d'iodure de potassium et $0,5\text{ cm}^3$ d'acide acétique ou de solution à 10 % d'acide chlorhydrique.
 - Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon.
 - Bien agiter.
 - L'apparition d'une coloration bleue traduit la présence de peroxydes.
 - Il est recommandé d'effectuer parallèlement un « essai à blanc » en introduisant tous les réactifs sauf l'éther.

Destruction des peroxydes

La méthode la plus habituelle consiste à traiter l'éther, dans une ampoule à décanter, avec une solution de sulfate de fer II en milieu sulfurique. Pour 1 dm^3 d'éther, il faut une solution de 5 g de sulfate de fer II dans 20 cm^3 d'eau, additionnée de 1 cm^3 d'acide sulfurique concentré. Après agitation, décantation et séparation, on procède à un nouveau test de détection des peroxydes. L'éther n'est séché et distillé que lorsque le résultat est négatif.

D'autres réducteurs peuvent être utilisés comme :

- une solution chlorhydrique de chlorure de fer II ;
- une solution de sulfite ou d'hydrogénosulfite de sodium.

Les peroxydes peuvent également être éliminés par filtration à travers une colonne d'oxyde d'aluminium basique ou neutre. Ce procédé est intéressant lorsqu'on désire obtenir un solvant le plus anhydre possible. L'efficacité de l'oxyde d'aluminium dépend de la teneur en peroxydes et en humidité du solvant traité. À titre indicatif, une colonne de 2 cm de diamètre, contenant 30 g d'oxyde d'aluminium actif, permet la purification de 250 cm^3 d'éther diéthylique, 100 cm^3 d'éther diisopropylique ou encore de 25 cm^3 de dioxane, si leurs teneurs en peroxydes et en humidité ne sont pas trop élevées.

Il faut dans tous les cas effectuer un test de détection sur l'éther sortant de la colonne.

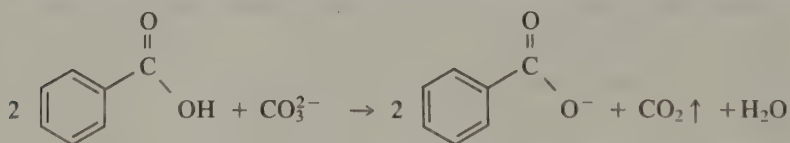
15.2 PURIFICATION D'UN ALDÉHYDE : LE BENZALDÉHYDE

Le benzaldéhyde est l'un des aldéhydes le plus facilement oxydable ; aussi, les produits commerciaux contiennent-ils souvent de l'acide benzoïque comme impureté. Il est gênant dans la plupart des synthèses effectuées à partir du benzaldéhyde, mais peut être facilement éliminé par un lavage avec une solution de carbonate de sodium.

Un aldéhyde de grande pureté peut être obtenu par la formation et l'isolement de sa « combinaison bisulfite », suivi de la régénération de l'aldéhyde.

Traitement par le carbonate de sodium

L'acide benzoïque est éliminé sous forme de sel de sodium soluble dans l'eau.



Durée approximative : quatre heures

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - benzaldéhyde : dangereux par absorption ou inhalation des vapeurs, éviter le contact avec la peau.
- Risques associés à la réaction :
 - si les précautions normales de sécurité sont observées, cette expérience ne présente aucun risque particulier.

Matières premières

- Benzaldéhyde impur : 50 g
- Solution à 10 % de carbonate de sodium : 20 cm³ (ou plus selon la teneur de l'aldéhyde en acide benzoïque).

Question 15.5

Quelle est la quantité maximale d'acide que l'on peut éliminer avec 20 cm³ de solution à 10 % (~100 g · dm⁻³) de carbonate de sodium ?

- chlorure de sodium : environ 30 g
- sulfate de magnésium anhydre : environ 5 g
- hydroquinone ou pyrocatechol (dihydroxy-1,4 ou 1,2 benzène) : environ 1 g.

Mode opératoire

- Dans une ampoule à décanter de 250 cm³, introduire 50 g de benzaldéhyde impur.
- Ajouter lentement 20 cm³ de solution à 10 % de carbonate de sodium. Attendre que cesse un éventuel dégagement de dioxyde de carbone.
- Bien agiter en prenant soin de faire dégazer souvent.
- Laisser reposer, séparer la couche aqueuse, en vérifiant son pH qui doit être nettement alcalin.
- Si ce n'est pas le cas, renouveler l'opération.
- Laver avec des fractions de 20 cm³ d'eau jusqu'à neutralité. Il peut être nécessaire de saturer la couche aqueuse avec du chlorure de sodium pour obtenir une séparation plus facile.
- Sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Ajouter 0,5 g environ d'hydroquinone ou de pyrocatechol comme inhibiteur d'oxydation.
- Filtrer, distiller sous pression réduite ($t_{\text{éb},60}$ 90°C ; $t_{\text{éb},15}$ 69°C), en reliant le tube capillaire à une source d'azote.
- En fin de distillation, bien laisser refroidir l'appareil et rétablir la pression normale par de l'azote.
- Stocker en flacon brun, avec 0,5 g d'hydroquinone ou de pyrocatechol, de préférence sous atmosphère d'azote.

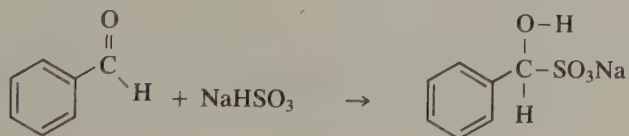
Analyses et spectres de référence

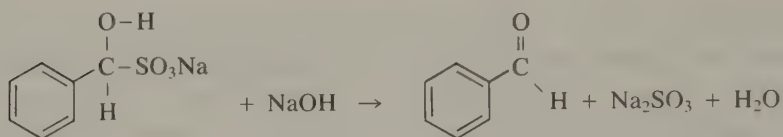
Se reporter au paragraphe suivant.

Question 15.6

Comment peut-on vérifier facilement l'efficacité du traitement ?

Le rendement obtenu dépend évidemment du taux de pureté de l'aldéhyde de départ.

Traitement par l'hydrogénosulfite de sodium



Durée approximative : cinq heures

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - benzaldéhyde : voir ci-dessus ;
 - hydrogénosulfite de sodium : se décompose en milieu acide en formant du dioxyde de soufre toxique et corrosif ;
 - combinaison bisulfitique : toxicité inconnue, en milieu acide se décompose en formant du dioxyde de soufre ;
 - éthanol : facilement inflammable ;
 - méthanol : très inflammable, toxique par inhalation et ingestion ;
 - hydroxyde de sodium : solution corrosive pour la peau et les yeux ;
 - éther diéthylique : extrêmement inflammable, explosif.
- Risques associés à la réaction :
 - aucun risque particulier si les précautions normales de sécurité sont observées.

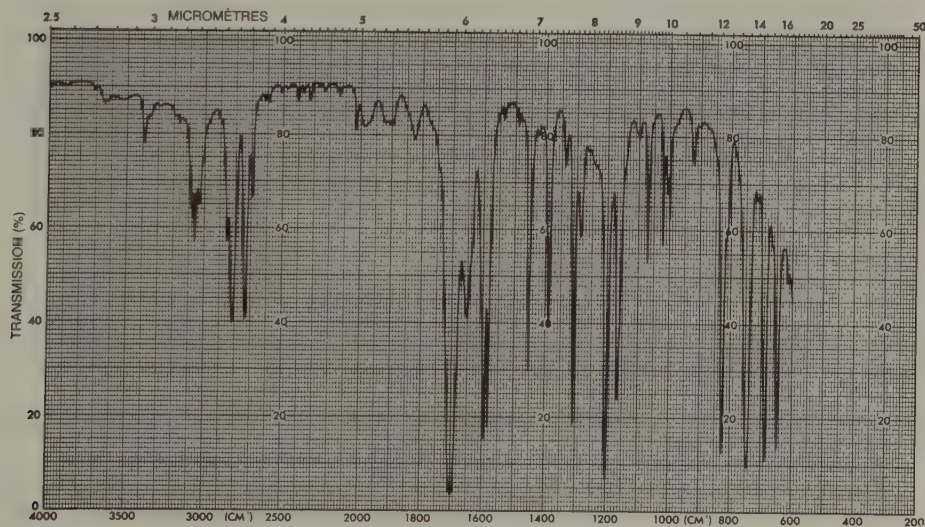
Matières premières

- Benzaldéhyde impur : 25 g
- Hydrogénosulfite de sodium : 46 g
- Éthanol ou méthanol : environ 60 cm³
- Solution à 10 % d'hydroxyde de sodium : 110 cm³
- Chlorure de sodium : environ 30 g
- Éther diéthylique : 40 cm³
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 5 g
- Hydroquinone ou pyrocatechol (dihydroxy-1,4 ou 1,2 benzène) : environ 0,4 g

Mode opératoire

- Dans un erlenmeyer de 500 cm³, préparer une solution saturée de 46 g d'hydrogénosulfite de sodium dans environ 80 cm³ d'eau.
- Mesurer le volume obtenu et ajouter 70 % de ce volume en éthanol ou méthanol.
- Dissoudre le précipité formé en ajoutant le minimum d'eau (environ 50 cm³).

- Introduire, en agitant, 25 g de benzaldéhyde impur.
- Laisser reposer en agitant par intermittence, pendant 30 minutes.
- Filtrer sur büchner, laver avec un peu d'éthanol ou de méthanol. Bien essorer.
- Dans un décanteur de 250 cm³, introduire 110 cm³ de solution à 10 % d'hydroxyde de sodium.
- Ajouter petit à petit, en agitant, la « combinaison bisulfitique ».
- Bien agiter jusqu'à décomposition totale.
- Décant, séparer le benzaldéhyde. Lui additionner 0,2 g d'hydroquinone ou de pyrocatechol.
- Saturer la couche aqueuse avec du chlorure de sodium et extraire par deux fractions de 20 cm³ d'éther diéthylique.
- Rassembler les couches organiques.
- Sécher avec environ 5 g de sulfate de magnésium ou de sodium anhydre.
- Filtrer, distiller l'éther à pression ambiante, sous atmosphère d'azote.
- Distiller le benzaldéhyde sous pression réduite, en reliant le capillaire à une source d'azote.
- Stocker en flacon brun avec 0,5 g d'hydroquinone ou de pyrocatechol, de préférence sous atmosphère d'azote.

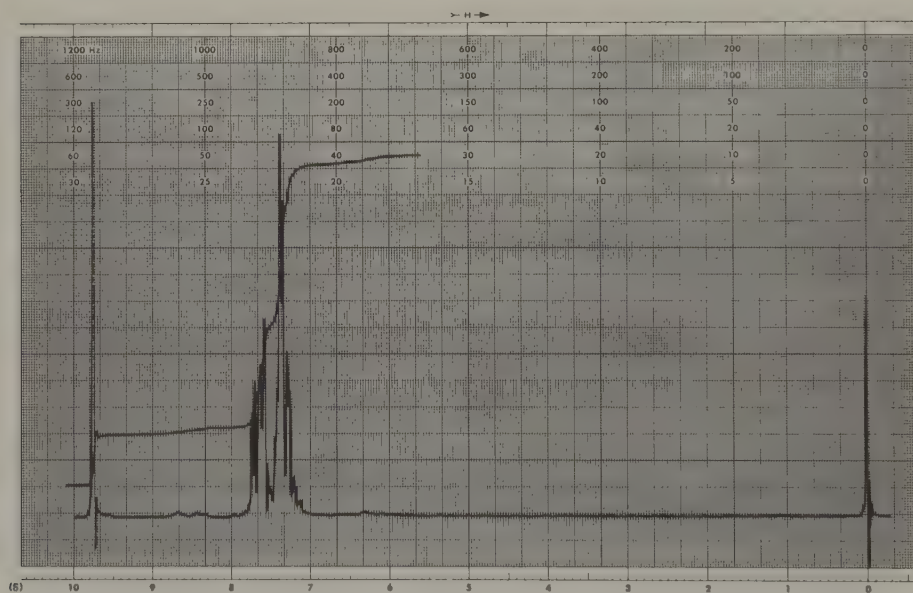


Spectre 15.1 Spectre IR du benzaldéhyde (liquide pur en film)

Analyse et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase carbowax 20 M peut convenir).
- Spectrophotométrie UV (cyclohexane): $\lambda_{\max}$ 241 nm, $\lg \epsilon$ 4,15; $\lambda_{\max}$ 247 nm, $\lg \epsilon$ 4,06; $\lambda_{\max}$ 278, $\lg \epsilon$ 3,08; $\lambda_{\max}$ 287 nm, $\lg \epsilon$ 3,0; cyclohexane.

L'acide benzoïque présente un maximum d'absorption à 227 nm, $\lg \epsilon$ 4,06 dans l'éthanol.



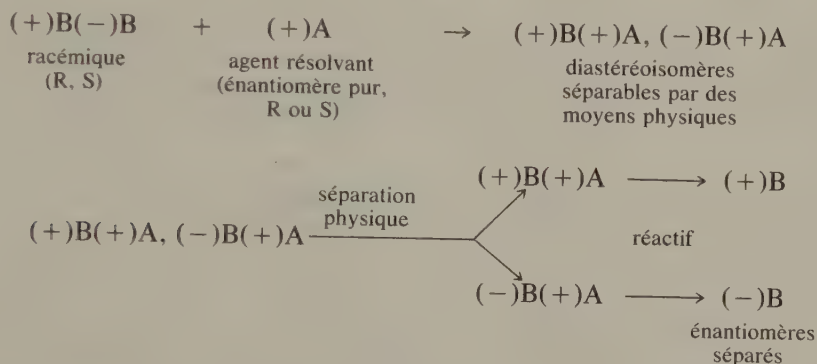
Spectre 15.2 Spectre de RMN du benzaldéhyde (en solution dans CCl_4)

15.3 SÉPARATION DES ÉNANTIOMÈRES DE L'AMINO-1 PHÉNYL-1 ÉTHANE (phényl-1 éthylamine, α -phényléthylamine, α -aminoéthylbenzène ou encore (amino-1 éthyl) benzène)

La séparation des *énantiomères*, qui constituent en quantités équimoléculaires un mélange *racémique*, est appelée *résolution*.

Elle n'est que très rarement possible directement par les moyens physiques habituels. La méthode la plus générale consiste à faire réagir le mélange avec un *agent résolvant*, réactif *chiral* pur, provenant souvent de produits naturels. Cette réaction fournit un mélange de deux *diastéréoisomères* séparables par des techniques physiques telles que la cristallisation, la chromatographie, etc.

Après séparation, les diastéréoisomères sont traités par un réactif chimique approprié permettant la régénération des énantiomères. On peut résumer ce processus par les réactions suivantes :



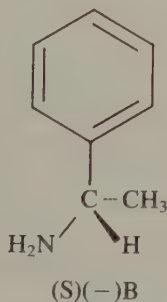
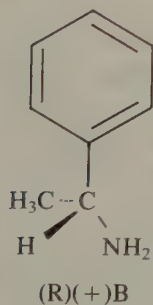
Question 15.7

Quel serait l'antipode optique de $(+)B(+)A$?

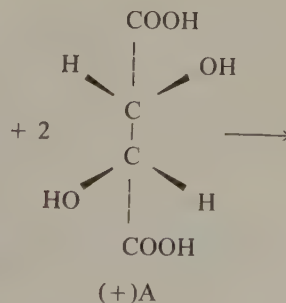
Question 15.8

Écrire les équations résumant la résolution du racémique B en notant les configurations absolues, A étant pris sous la configuration R.

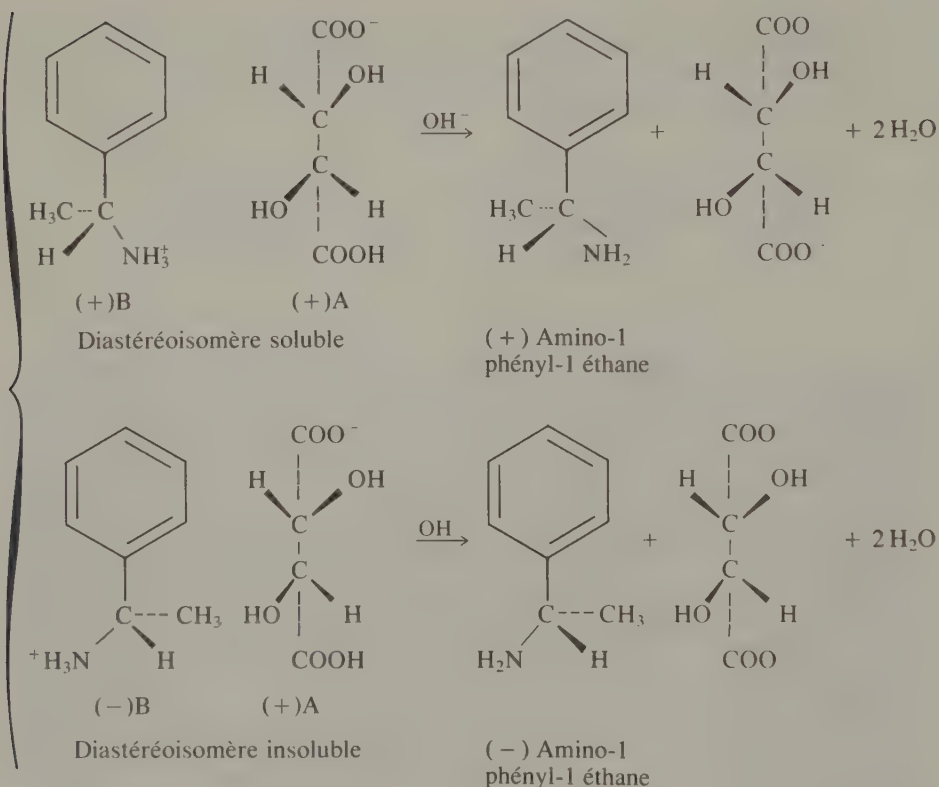
C'est selon ce principe que le mélange racémique de l' amino-1 phényl-1 éthane, traité par l'acide $(+)$ dihydroxybutanedioïque (R,R) (acide $(+)$ tartrique), conduit au mélange de tartrates diastéréoisomères séparables par cristallisation fractionnée dans le méthanol. Un traitement ultérieur par une solution d'hydroxyde de sodium permet de régénérer les énantiomères.



$(\pm)$ Phényl-1 éthylamine



Acide (R,R) $(+)$ tartrique



Durée approximative

Cinq heures (sans compter la cristallisation qui demande au moins 24 heures)

Sécurité

● Risques inhérents aux produits :

- amino-1 phényl-1 éthane : toxique et irritant, potentiellement cancérigène ;
- acide tartrique : aucun risque particulier ;
- méthanol : très inflammable, toxique par inhalation et ingestion ;
- hydroxyde de sodium : solution corrosive pour la peau et les yeux ;
- éther diéthylique : extrêmement inflammable, explosif.

● Risques associés à la réaction :

si les précautions normales de sécurité sont respectées, cette manipulation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- (±) amino-1 phényl-1 éthane : 25 g

- acide (+) tartrique (R,R) : 31,3 g
- méthanol : 450 cm³
- solution d'hydroxyde de sodium à 50 % : 20 cm³
- éther diéthylique : 120 cm³

Note : L'amino-1 phényl-1 éthane absorbant le dioxyde de carbone atmosphérique, il est recommandé de le manipuler dans des récipients clos, préalablement purgés à l'azote.

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 1000 cm³, équipé d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur et d'une ampoule de coulée, dissoudre en chauffant au bain-marie, sans atteindre l'ébullition, 31,3 g d'acide (+) tartrique dans 450 cm³ de méthanol.
- Ajouter, par petites fractions, en agitant, 25 g de (±) amino-1 phényl-1 éthane. L'addition ne doit pas provoquer l'ébullition de la solution.
- Maintenir la solution légèrement en dessous de son point d'ébullition, en agitant, pendant cinq minutes, après la fin de l'addition.
- Laisser reposer pendant au moins 24 heures à une température comprise entre 18 et 22°C. Une température trop élevée entraîne une diminution du rendement, une température trop basse amène à l'obtention d'un mélange des deux diastéréoisomères.

Il peut être nécessaire d'amorcer la cristallisation, soit en frottant les parois avec une baguette de verre, soit, si l'on en dispose, en ajoutant un cristal du diastéréoisomère attendu.

- Filtrer sur büchner, laver avec un peu de méthanol froid. Conserver éventuellement le filtrat.

Obtention du (–) amino-1 phényl-1 éthane

- Dissoudre les cristaux à l'aide d'environ 100 cm³ d'eau chaude, dans un ballon ou un erlenmeyer de 250 cm³.
- Ajouter lentement, en agitant, 20 cm³ de solution à 50 % d'hydroxyde de sodium. Agiter pendant environ cinq minutes.
- Refroidir à la température ambiante et transvaser dans une ampoule à décanter.
- Séparer la couche organique.
- Procéder à trois extractions sur la phase aqueuse avec chaque fois 40 cm³ d'éther diéthylique.
- Réunir les phases organiques. Sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.

- Filtrer, distiller l'éther à pression ambiante, si possible dans un appareil purgé à l'azote.
- Distiller le (-) amino-1 phényl-1 éthane sous pression réduite ($t_{\text{éb},760} : 187^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{éb},16} : 77^{\circ}\text{C}$).
- On a intérêt, en fin de distillation, à rétablir la pression normale par de l'azote et à stocker le produit sous atmosphère inerte dans un flacon brun.
Le (+) amino-1 phényl-1 éthane peut être obtenu par évaporation du filtrat méthanolique et traitement du résidu selon le même procédé. Il est à noter que l'énantiomère ainsi obtenu est très impur.

Analyse

La pureté de l'énantiomère isolé peut être vérifiée par la détermination de sa rotation spécifique ($[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -38^{\circ}$ méthanol) et le calcul de sa pureté optique (chapitre 21).

Résultats satisfaisants

Un rendement de 50 % en (-) amino-1 phényl-1 éthane de pureté optique égale à 80 % est satisfaisant.

Le séchage d'un composé organique consiste à éliminer l'eau avec laquelle il est mélangé ; dans le cas d'un composé cristallisé, le séchage peut être aussi l'élimination d'un solvant organique.

Cette opération peut intervenir :

- soit avant une synthèse, afin de chasser les traces d'humidité présentes dans un réactif ;
- soit en cours ou en fin de synthèse, le plus souvent après une décantation ou une filtration.

L'éventail des techniques de séchage n'est pas le même selon que le produit à sécher est liquide ou solide. Le choix d'une méthode dépend de la nature du produit, de la nature et de la quantité de liquide à éliminer et de l'efficacité souhaitée du séchage.

16.1 SÉCHAGE DES LIQUIDES

Un liquide organique humide est le plus souvent un mélange, obtenu en cours ou en fin de synthèse, d'un ou de plusieurs composés dissous dans un solvant organique. La présence d'eau peut être due à sa solubilité dans le solvant (1,5 % dans l'éther diéthylique) ou à la difficulté de réaliser une bonne décantation. Dans ce dernier cas, elle se présente sous la forme d'une émulsion ou de gouttelettes visibles. Le liquide organique humide est plus rarement un composé défini, souillé par un peu d'eau.

Les méthodes de séchage peuvent être classées en deux catégories :

- les méthodes de séchage ordinaire, conduisant à un liquide dans lequel la présence d'eau est à peine perceptible en spectroscopie infrarouge ; ce séchage, de qualité suffisante pour la majorité des travaux de chimie organique, est insuffisant pour, par exemple, préparer un réactif organomagnésien (chapitre 38) ;
- les méthodes de séchage total, conduisant à un liquide dont l'eau résiduelle n'est pas détectable avec les moyens d'analyse instrumentale habituellement employés en chimie organique ; un tel séchage permet la préparation d'un réactif organomagnésien.

16.1.1 Séchage ordinaire

A. Desséchants chimiques

Les desséchants chimiques sont des solides inorganiques qui fixent l'eau

lorsqu'ils sont ajoutés au liquide humide. Ils sont choisis parmi des sels anhydres susceptibles de s'hydrater, certains oxydes et certains hydroxydes.

Ils doivent agir avec rapidité et leur capacité d'absorption de l'eau doit être excellente. Mais ils doivent aussi satisfaire aux exigences suivantes :

- ne pas se dissoudre dans le liquide à sécher ;
- ne pas provoquer, directement ou indirectement, de réactions chimiques avec le liquide à sécher ;
- ne pas donner lieu à un équilibre chimique avec l'eau, dans lequel la proportion d'eau résiduelle est trop élevée.

Les principaux agents desséchants, avec leurs qualités, leurs compatibilités et leurs incompatibilités, sont présentés dans le tableau 16.1.

Pour effectuer le séchage, on ajoute au liquide une petite quantité de desséchant et on agite ; si les cristaux ont tendance à s'agglomérer et à coller aux parois, il faut en ajouter de nouveau. Le séchage est effectif lorsque la fraction de desséchant nouvellement introduite, après un séjour de quelques minutes, se déplace encore librement dans le liquide. L'excès ne doit pas être trop grand, afin de limiter les pertes de liquide organique par absorption.

Lorsque la quantité d'eau est importante, il est parfois nécessaire, après filtration du mélange, de répéter une ou plusieurs fois l'opération précédente. On peut, dans ce cas, faire varier la nature du desséchant en commençant avec un composé ayant une grande capacité d'absorption et en terminant avec un composé ne laissant pas d'eau résiduelle. Il est possible qu'au début, il y ait apparition d'une couche aqueuse, due à la dissolution du desséchant et au relargage de la couche organique ; il faut alors séparer les deux couches et sécher de nouveau.

Après séchage, le desséchant est le plus souvent éliminé par filtration, soit sur un filtre plissé, soit sur un büchner sous faible dépression, la fiole à vide étant refroidie avec un bain glacé. Même lorsque le liquide est ensuite distillé, la filtration est généralement nécessaire, car la plupart des desséchants libèrent l'eau absorbée lorsqu'ils sont chauffés. Quelques rares desséchants, dont CaO, échappent à cette règle et autorisent la distillation du mélange sans filtration préalable.

Question 16.1

- a) Pourquoi faut-il maintenir la fiole à vide dans un bain glacé lorsque le desséchant est éliminé par filtration sur büchner ?
 - b) Pourquoi la dépression doit-elle être faible ?
-

L'emploi de desséchants chimiques a l'avantage d'être applicable au laboratoire dans presque tous les cas. Cette méthode a cependant l'inconvénient d'entraîner une perte de produit organique par retenue dans le filtre et dans la masse cristalline du desséchant.

Tableau 16.1 Desséchants chimiques usuels

Desséchant	Composés avec lesquels il est utilisable	Composés avec lesquels il ne faut pas l'utiliser	Capacité	Vitesse	Séchage final (eau résiduelle)	Observations
Mg SO ₄ * anhydre	la plupart		élevée	rapide	presque complet	le plus efficace des desséchants d'usage universel
Na ₂ SO ₄ * anhydre	la plupart		élevée	lente	incomplet	- utilisable pour un premier séchage lorsqu'il y a beaucoup d'eau - l'utiliser à une température inférieure à 32°C
CaCl ₂ anhydre	hydrocarbures, dérivés halogénés	acides, alcools, phénols, amines, aminoacides, amides, cétones, certains aldéhydes, certains esters, solutions acides	élevée	lente	complet	
CaSO ₄ * anhydre (driérite)	la plupart		faible	lente	complet	utilisable jusqu'à 100°C
K ₂ CO ₃ anhydre	nitriles, cétones, esters, quelques alcools, amines, solutions basiques	acides, phénols, solutions acides	peu élevée	lente	incomplet	remplaçable par MgSO₄ dans la plupart des cas
NaOH	amines	la plupart	élevée	rapide	complet	agiter d'abord avec une solution concentrée de NaOH
KOH	amines	la plupart	élevée	rapide	complet	- cf. NaOH - plus efficace que NaOH
CaO	amines, alcools à basse masse moléculaire	acides, solutions acides, esters	peu élevée	rapide	incomplet	peut être utilisé pendant une distillation

* Ces trois desséchants peuvent être obtenus par calcination des sels cristallisés : MgSO₄·7 H₂O ; Na₂SO₄·7 H₂O ou Na₂SO₄·10 H₂O ; CaSO₄·2 H₂O ou CaSO₄·½ H₂O.

Étant donné les pertes de produit organique, la consommation de desséchant, la difficulté d'appréciation de la fin du séchage et la complexité des manipulations, cette méthode est rarement utilisée dans les ateliers de fabrication. Pour cette raison, elle ne peut être employée au laboratoire dans le cadre de l'étude d'un procédé industriel.

B. Filtration sur cotons ou papiers spéciaux

Certains cotons ou papiers filtres ont été spécialement conçus pour absorber l'eau contenue dans un liquide organique. Le séchage est effectué par passage du liquide à travers le matériau desséchant.

Cette méthode n'est valable que pour de faibles quantités d'eau. Une forte proportion d'eau, nécessitant l'emploi d'un volume important de coton ou de papier, entraînerait une retenue excessive de composé organique.

C. Séchage azéotropique

Cette méthode, dont le principe est décrit au chapitre 13, est utilisable lorsque les conditions suivantes sont réunies :

- l'eau et le liquide organique forment un azéotrope binaire ou ternaire à point d'ébullition minimum ; c'est le cas lorsqu'ils ne sont pas miscibles ou peu miscibles ;
- la fraction d'eau de la composition azéotropique n'est pas trop faible.

Il s'agit d'une technique simple, efficace et reproductible qui, lorsqu'elle est au point, est applicable sans problème dans un atelier de production.

On l'emploie plus particulièrement dans les circonstances suivantes :

- le séchage du solvant réactionnel et de l'appareillage avant une réaction : on charge un excès de solvant dans le réacteur et on distille l'excès ;
- la concentration d'une phase organique : si la nature du solvant est compatible avec la méthode¹, l'eau est éliminée en début de concentration ;
- le séchage d'un composé liquide ou solide peu volatil, par adjonction d'un solvant convenable : on distille d'abord une fraction d'azéotrope eau-solvant, suivie de l'excès de solvant.

Dans la plupart des cas, il est utile de connaître les constantes azéotropiques ; elles permettent le calcul de la quantité approximative de solvant à utiliser. Un large excès doit être prévu pour tenir compte des fractions intermédiaires de distillation et du rinçage des appareils.

1. Dans le cas d'une synthèse réalisée en vue d'une application industrielle ultérieure, on choisit le solvant réactionnel ou d'extraction en tenant compte d'un éventuel séchage azéotropique.

16.1.2 Séchage total

A. Anhydride phosphorique

L'anhydride phosphorique, P_2O_5 , dont l'action est rapide et efficace, permet d'éliminer les traces d'humidité. Si la présence d'eau est excessive, il se transforme en un liquide sirupeux, difficile à séparer ; il est nécessaire, dans ce cas, de procéder à un séchage préalable avec un desséchant chimique usuel.

Il convient bien pour sécher des hydrocarbures, des éthers, des dérivés halogénés ou des nitriles, mais ne peut être employé avec de nombreux composés (alcools, acides, amines, cétones, etc.) avec lesquels il réagit. Il doit être utilisé avec précautions car il réagit assez violemment avec l'eau et provoque des lésions sérieuses par contact avec les yeux ou la peau.

Question 16.2

Quelle est la réaction d'un alcool en présence de P_2O_5 ?

B. Sodium métallique

Le sodium réagissant violemment avec l'eau, il ne peut être utilisé qu'après un séchage préliminaire avec un desséchant chimique ou par distillation azeotropique.

Question 16.3

Écrire l'équation de la réaction chimique du sodium avec l'eau.

L'hydrogène dégagé pendant le séchage, l'hydroxyde de sodium formé ou le sodium métallique lui-même réagissent avec de nombreux composés tels que les alcools, les acides carboxyliques, les esters, les dérivés halogénés, les aldéhydes, les cétones, etc. Son usage comme desséchant est, par conséquent, limité aux hydrocarbures saturés ou aromatiques et aux éthers.

Si l'humidité du milieu est faible, l'action du sodium est très efficace et conduit à une élimination totale de l'eau. Si l'humidité est plus importante, son action peut être ralentie, puis stoppée par le dépôt d'hydroxyde de sodium à sa surface. Pour retarder cette passivation, il est souhaitable d'employer un métal dont la surface active est importante. Le mieux est de l'utiliser sous forme de fils, directement plongés dans le liquide à la sortie d'une filière à métaux alcalins. En l'absence de filière, on le coupe en lamelles très fines.

Le sodium est stocké à l'abri de l'humidité de l'air, recouvert de pétrole ou de xylène. On le manipule avec prudence, loin de tout contact éventuel avec de l'eau (risque d'explosion et d'incendie), en utilisant des pinces et en portant des lunettes et des gants. Le découpage est effectué sur une feuille de papier filtre ou mieux, dans un cristalliseur sous une couche de pétrole ou de xylène, avec un couteau bien affûté. On ôte d'abord la pellicule externe riche en hydroxyde

de sodium et on la dépose dans un récipient spécialement affecté aux déchets de sodium, contenant du pétrole ou du xylène. On découpe ensuite des lamelles brillantes qui sont partagées, puis immédiatement utilisées avant qu'elles ne se passivent à l'humidité de l'air.

Les déchets de sodium peuvent être détruits en les ajoutant lentement, sous agitation, à de l'éthanol. Lorsque la réaction est terminée, le mélange est hydrolysé en le versant lentement dans une grande quantité d'eau.

Question 16.4

Écrire la réaction chimique du sodium avec l'alcool et celle de l'hydrolyse.

C. Tamis moléculaires

Les tamis moléculaires sont des zéolithes cristallines de synthèse, dans lesquelles l'eau est retenue par adsorption dans de nombreuses cavités reliées par des pores calibrés. Ils sont présentés sous forme de billes ou de granulés d'environ 2 mm de diamètre extérieur. Le calibre des pores de ceux utilisés pour le séchage des liquides organiques est de 0,3 ou 0,4 nm. La capacité d'adsorption des tamis moléculaires est élevée et, s'ils sont utilisés correctement, l'eau est totalement éliminée.

Deux techniques courantes sont proposées pour leur emploi :

- placer des tamis dans le liquide, agiter quelques instants, puis filtrer ;
- faire couler lentement le liquide à travers un lit de tamis disposé dans une colonne ou une ampoule de coulée.

La deuxième technique est la plus efficace, mais elle nécessite davantage de tamis ; elle est donc plus onéreuse et conduit à une perte plus importante de liquide par retenue. La quantité de tamis à employer dépend de l'humidité contenue dans le liquide à traiter. Leur prix étant élevé, il est souvent préférable de sécher préalablement le liquide avec un desséchant chimique usuel.

Les tamis peuvent être régénérés après usage, en les chauffant quelques heures à 300°C, ou environ 15 heures à 180°C, dans une étuve sous pression réduite. La régénération élimine totalement l'eau mais, surtout si elle est effectuée à trop basse température, n'élimine pas les traces de goudrons organiques colorés, également retenues lors du séchage. Lorsqu'on utilise des tamis régénérés, il faut donc s'attendre à une coloration éventuelle du liquide organique, due à la dissolution partielle des goudrons.

2. Une troisième technique plus complexe consiste à distiller le liquide dans une colonne garnie de tamis moléculaires. Cette méthode a l'avantage de permettre une purification complète du produit en une seule opération. Par contre, la colonne à distiller est le siège d'une perte de charge élevée et d'une retenue importante.

16.2 SÉCHAGE DES SOLIDES

16.2.1 Séchage à l'air libre

Le séchage à l'air libre est une méthode simple qui écarte les problèmes liés au chauffage des cristaux (sublimation, fusion, décomposition). Par contre, elle est lente (le séchage pouvant durer de quelques heures à quelques jours) et ne peut être employée lorsque les cristaux sont hygroscopiques ou s'oxydent à l'air. L'air ambiant contenant de la vapeur d'eau, cette méthode ne permet pas l'élimination complète de l'humidité.

Le composé cristallisé, généralement obtenu après filtration et essorage, est recueilli dans un bac ou un cristalliseur, puis recouvert de papier filtre. Il est ensuite placé dans un endroit ventilé du laboratoire, par exemple sous une hotte, jusqu'à évaporation complète du solvant.

Question 16.5

Comment peut-on contrôler la fin du séchage ?

La durée du séchage d'une petite quantité de substance peut être diminuée en pressant les cristaux entre deux couches de papier filtre ou, pour quelques milligrammes, en les plaçant sur une plaque poreuse (un carreau de grès ou de porcelaine inversé, préalablement lavé et séché, peut convenir).

16.2.2 Dessiccateur

Un dessiccateur, dont un modèle est présenté à la figure 16.1, peut être utilisé, soit pour conserver un composé à l'abri de l'humidité de l'air, soit pour sécher une substance cristallisée.

Une substance desséchante, qui capte les vapeurs émises par le liquide, est placée dans le fond du dessiccateur. Sa nature est adaptée à celle du liquide à éliminer. Les principaux desséchants sont répertoriés dans le tableau 16.2.

Afin de diminuer la durée du séchage, d'augmenter la longévité du desséchant et de limiter l'oxydation du composé organique, le dessiccateur est très souvent utilisé sous pression réduite. Dans ce cas, les dispositions suivantes doivent être prises :

- enfermer le dessiccateur dans une cage grillagée, afin de limiter le danger dû à une implosion éventuelle ;
- intercaler un système de protection (piège ou fiole de garde, selon la nature de la pompe à vide) entre le dessiccateur et la pompe à vide (chapitre 13) ;
- effectuer très lentement la remise à la pression atmosphérique, afin de ne pas éparpiller le contenu du dessiccateur dans le courant d'air.

Tableau 16.2 Principaux desséchants pour dessiccateurs

Desséchant	Nature des vapeurs captées	Observations
H ₂ SO ₄ concentré	• Eau • Vapeurs basiques • Grand nombre de vapeurs organiques	• Danger • Ne pas transporter le dessiccateur (mobilité du liquide).
Pastilles de NaOH ou KOH	• Eau • Vapeurs acides	• Danger
CaCl ₂ anhydre	• Eau	
P ₂ O ₅	• Eau • Vapeurs basiques	• Danger • Très efficace
Silicagel	• Eau • Nombreux solvants organiques	• Régénéré dans une étuve à 110°C • Le silicagel est généralement additionné d'un indicateur coloré au cobalt : il est bleu quand il est sec, rose quand il est saturé.
Paraffine	• Nombreux solvants organiques, dont : • hydrocarbures • oxyde d'éthyle • solvants chlorés	• Découper de minces copeaux, afin d'avoir une surface active importante

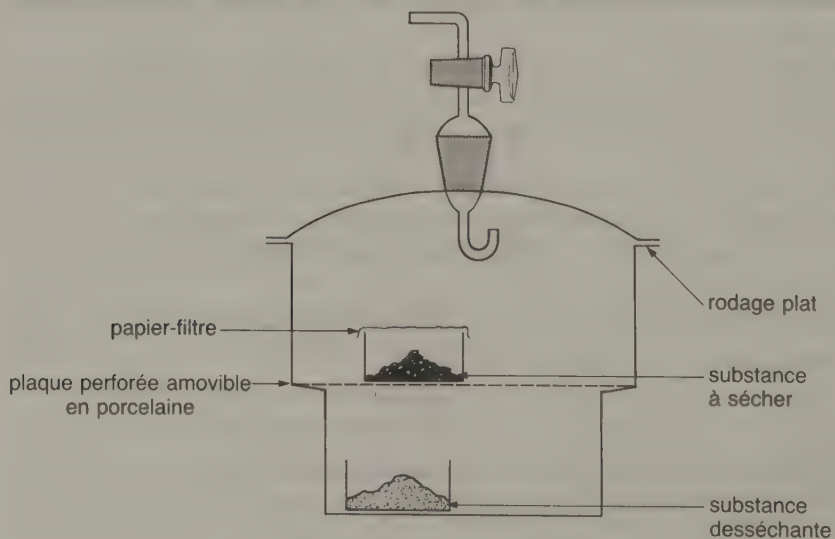


Figure 16.1 Dessiccateur en verre

16.2.3 Étuves

Les étuves de laboratoire (chapitre 8) permettent d'augmenter la vitesse du séchage en élevant la tension de vapeur du solvant. La température est choisie de manière à ce que le séchage soit le plus rapide possible, tout en préservant la qualité du composé cristallisé.

Avant de mettre à l'étuve une grande quantité de produit dont le comportement est inconnu, il est souhaitable d'effectuer un essai préliminaire sur quelques milligrammes. Les principaux risques encourus par le composé cristallisé sont sa fusion, son oxydation, sa décomposition thermique, son incompatibilité avec les vapeurs d'autres composés situés dans l'étuve et, si sa tension de vapeur est trop élevée, sa sublimation.

Il existe aussi des risques liés aux solvants organiques évaporés. Leur vapeur pollue le laboratoire et, dans le cas d'étuves dont l'isolation est insuffisante, peut s'enflammer ou exploser. Il ne faut donc pas éliminer un solvant organique dans une étuve à pression ordinaire, sans s'assurer de la qualité de l'isolation électrique et de la ventilation intérieure et extérieure. Dans certains cas, une solution satisfaisante consiste à éliminer le solvant organique sur un bain-marie sous aspiration, puis à chasser l'humidité par un court séjour à l'étuve.

Les étuves sous pression réduite ne posent pas de problèmes de sécurité car elles sont conçues pour éliminer des solvants organiques. Elles permettent, en outre, un séchage plus rapide et une diminution du risque d'oxydation du produit. Elles présentent cependant l'inconvénient de manquer de souplesse d'utilisation (il n'est pas commode d'ouvrir la porte tant que le séchage en cours n'est pas terminé) et de nécessiter un équipement de sécurité (chapitre 13). En particulier, lorsqu'il faut protéger une pompe à vide contre les vapeurs chaudes issues de l'étuve, il est nécessaire de vidanger fréquemment le piège et de renouveler souvent le bain d'air liquide ou de CO_2 solide ; on peut alors prévoir deux pièges en série, le premier étant refroidi par un bain glacé.

16.2.4 Microdessiccateurs

Le séchage rapide d'une petite quantité de substance peut être effectué dans l'un des appareils présentés à la figure 16.2, mieux adaptés qu'une grande étuve sous pression réduite.

Le modèle artisanal (figure 16.2a) fonctionne suivant le même principe qu'un dessiccateur classique, avec l'avantage supplémentaire de pouvoir être chauffé avec un bain. Les cristaux à sécher sont placés dans un petit tube recouvert de papier-filtre ou dans une pochette en papier-filtre. Un desséchant peut être mis au fond de l'appareil.

Le pistolet sécheur de BRAHM et WETZEL (figure 16.2b) est chauffé par un liquide au reflux, dont la nature est choisie en fonction de la température désirée. Les cristaux sont placés dans une petite nacelle et le desséchant dans

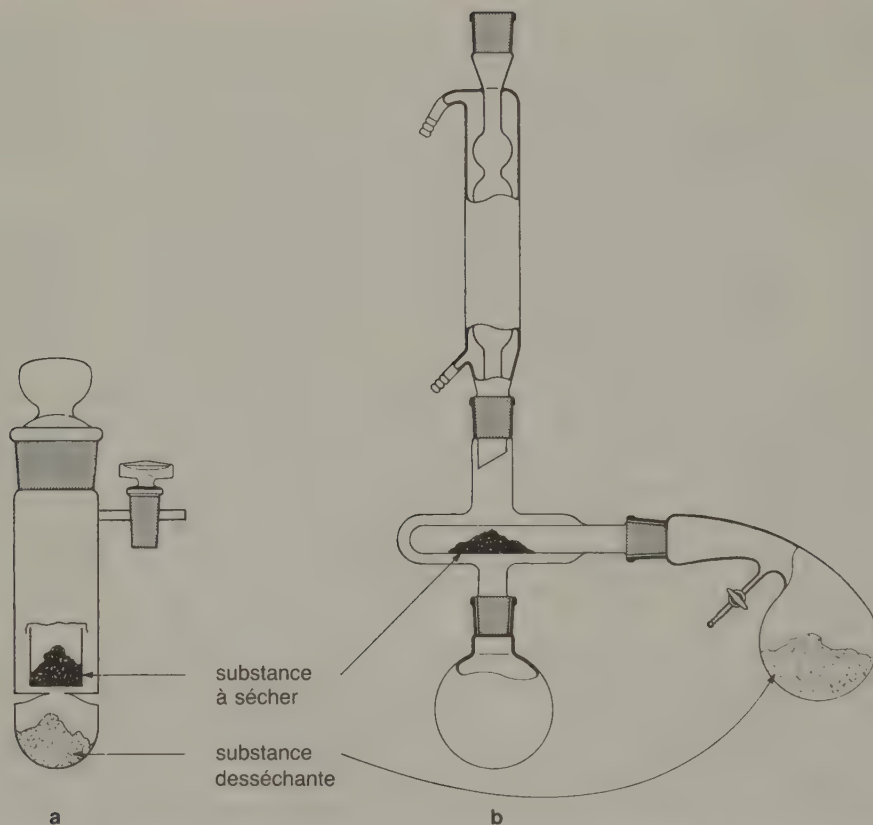


Figure 16.2 Appareils pour sécher à chaud de petites quantités de solide. a) Microdessiccateur artisanal b) Pistolet sécheur de BRAHM et WETZEL.

le ballon latéral. Il existe des pistolets sécheurs à chauffage électrique, parfois appelés *étuves tubulaires*. Ils sont moins encombrants, moins fragiles et de réglage plus souple que le modèle de BRAHM et WETZEL.

16.3 CONSERVATION DES COMPOSÉS TRÈS SECS À L'ABRI DE L'HUMIDITÉ DE L'AIR

L'idéal est de les maintenir dans un récipient hermétique, préalablement séché à l'étuve. Si le récipient est ouvert de temps en temps pour y faire des prélèvements, il est possible de maintenir le composé organique au sec :

- lorsque c'est un liquide, en lui ajoutant un peu de sodium ou de tamis moléculaires et en refermant soigneusement le flacon après chaque usage ;
- lorsque c'est un solide, en le laissant dans un récipient ouvert, recouvert d'une feuille de papier-filtre et placé dans un dessiccateur ou une étuve.

Pour maintenir au sec, pendant leur utilisation, les produits situés, par exemple, dans un réacteur ou une ampoule de coulée, on place une garde desséchante aux ouvertures de l'appareil. Il s'agit d'un tube ou d'une colonne à distiller à remplissage, contenant un desséchant dont la granulométrie et la texture permettent le libre passage de l'air (figure 16.3). Les desséchants habituellement utilisés sont le chlorure de calcium anhydre, le silicagel ou du coton spécial très hydrophile.

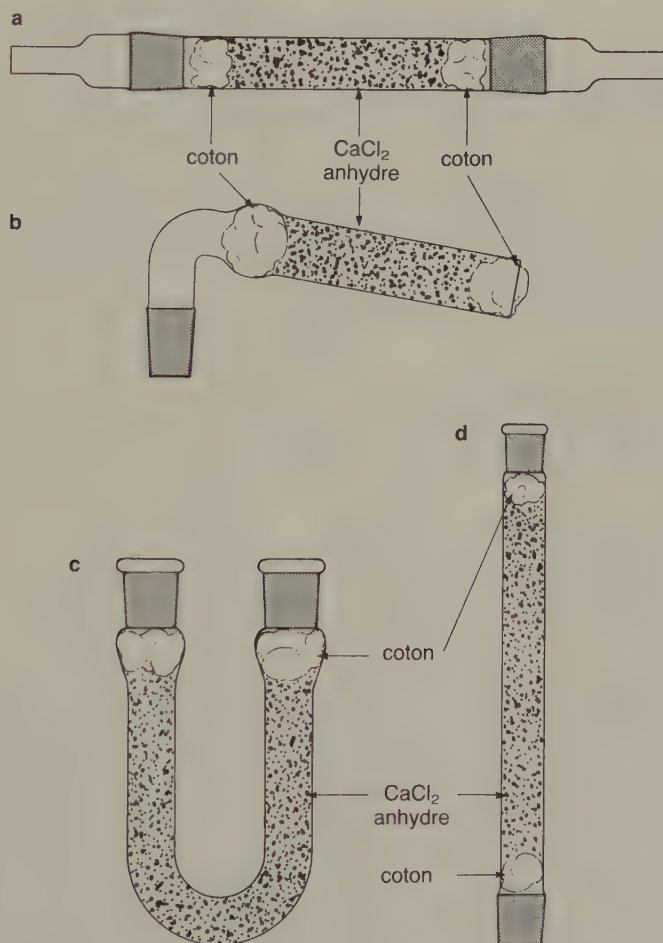


Figure 16.3 Garde à chlorure de calcium

- a) Tube en plastique ou tube rodé avec deux raccords
- b) Modèle directement adaptable au sommet d'un réfrigérant ou d'une ampoule de coulée
- c) Tube en U généralement utilisé pour dessécher un courant gazeux
- d) Colonne à distiller à remplissage

CONDITIONNEMENT ET OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

17.1 CONDITIONNEMENT

Lorsqu'une synthèse est terminée, le produit obtenu est homogénéisé, puis placé dans un récipient de stockage. Une parfaite homogénéité est nécessaire afin que la composition d'un échantillon, prélevé pour analyse ou pour toute autre raison, soit identique à celle de la totalité du produit.

L'homogénéisation d'un liquide consiste à l'agiter, afin d'avoir une bonne répartition de ses constituants en une seule phase limpide. S'il est trouble ou comporte deux phases liquides séparées, il contient généralement de l'eau qui peut être éliminée par décantation et séchage. Une éventuelle suspension solide, même très légère (due, par exemple, à des traces de papier-filtre ou de desséchant), est éliminée par filtration.

Pour homogénéiser un solide cristallisé, on écrase ses cristaux en poudre fine, tout en les mélangeant longuement avec une spatule. L'écrasement peut être réalisé avec un pilon dans un mortier ou, s'ils ont été séchés dans un bac ou un cristallisateur à fond plat, directement avec un « tapon » ou tout autre instrument dont l'extrémité est plate.

Les solides à aspect huileux, non cristallisés ou partiellement cristallisés, sont difficiles à homogénéiser. Généralement, un léger chauffage les ramollit. Dans ce cas, on peut les chauffer, les homogénéiser à l'état liquide, puis les laisser refroidir en les agitant lentement. Cette opération peut éventuellement être mise à profit pour effectuer un transvasement.

Le stockage est effectué dans un récipient propre, sec, préalablement pesé, équipé d'un bouchon étanche résistant aux produits chimiques enfermés ; en outre, la forme et la capacité du récipient doivent être adaptés au contenu. Le remplissage ne doit pas être excessif. Dans le cas d'un liquide, il faut prévoir un espace vide pour que la dilatation puisse s'exercer librement.

Les liquides sont placés dans des flacons à col étroit et les composés cristallisés dans des flacons à col large appelés, suivant leur forme, poudriers ou « piluliers ». On conserve les très faibles quantités de substance dans un petit pilulier ou un petit tube à essai bouché. Les produits qui se décomposent à la lumière sont stockés dans un flacon teinté ou entouré d'une enveloppe opaque. Ceux qui s'oxydent ou se transforment spontanément sont conservés en présence d'un gaz inerte ou d'un agent stabilisant. Les liquides devant être maintenus à l'abri de l'humidité sont additionnés d'un peu d'agent desséchant.

Le flacon est enfin muni d'une étiquette contenant les renseignements suivants :

- la date du stockage ;
- la masse du récipient vide, appelée communément la *tare*, en mentionnant s'il est pesé avec ou sans son bouchon :
 - TAB = ... g (tare avec bouchon) ;
 - TSB = ... g (tare sans bouchon) ;
- le nom du composé ou du mélange ;
- le numéro de référence de l'essai (ou de la séance de travaux pratiques) ;
- le nom du technicien ou de l'étudiant.

17.2 OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Après avoir été stocké et avant d'être soumis à des analyses plus élaborées, le produit d'une synthèse est l'objet d'un examen rapide et superficiel dont les résultats sont notés en quelques mots dans le cahier de comptes rendus.

17.2.1 Aspect

On évalue l'aspect d'un liquide en observant sa limpidité et sa couleur. On peut aussi estimer sa viscosité en la comparant à celle de liquides bien connus (eau, glycérine, etc.).

Dans le cas d'un solide, on observe sa texture, sa couleur et, lorsque les cristaux ne sont pas broyés, leur forme. Ces observations peuvent être complétées par un examen microscopique qui, entre autres informations, confirme l'homogénéité.

17.2.2 Masse volumique

La connaissance *approximative* de la masse volumique d'un liquide ou de celle apparente d'une poudre est parfois utile lors d'un emploi ultérieur du composé (pour situer les couches dans une décantation, pour connaître le volume occupé par une masse donnée, etc.). La masse volumique peut être évaluée par pesée d'un volume connu de substance, soit directement dans le flacon de stockage s'il est gradué, soit dans une éprouvette graduée. Dans le cas d'un liquide, une mesure rapide et plus précise consiste à employer un densimètre ou à peser le contenu d'une pipette jaugée.

17.2.3 Odeur

Il est difficile de traduire en quelques mots la sensation due à la perception de l'odeur d'un produit. Lorsqu'on possède un composé de bonne pureté et de même nature que celui analysé, on essaie de comparer les odeurs. Si elles ne

sont pas identiques, il est parfois possible de reconnaître la nature d'une impureté dont l'odeur est caractéristique ; ce peut être un excès de réactif initial ou un solvant d'extraction mal éliminés.

Il est généralement dangereux de respirer les vapeurs émises par un produit. Il faut donc :

- vérifier au préalable, en se référant à un ouvrage de sécurité ou à une personne compétente, qu'il n'est pas très toxique et qu'il n'a pas de propriétés cancérigènes (chapitre 4) ;
- procéder rapidement et avec prudence.

La tension de vapeur des solides étant habituellement faible, on n'a que rarement une perception suffisante de leur odeur. On procède en respirant avec circonspection au-dessus du col du poudrier ou à environ dix centimètres au-dessus du cristalliseur de séchage.

Par contre, la tension de vapeur des liquides étant plus élevée, il est déconseillé de respirer leur vapeur, même avec précaution, au-dessus de l'ouverture d'un flacon. On utilise une bande de papier-filtre d'environ 15 cm de longueur et 7 mm de largeur, communément appelée *mouillette*. On verse quelques gouttes de liquide sur une de ses extrémités, de façon à en imbiber 4 à 5 cm. L'odeur est appréciée en déplaçant la bande de papier sous le nez.

18.1 INTRODUCTION

18.1.1 Définitions

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leur adsorption¹ et de leur désorption successives sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase.

On peut classer les méthodes chromatographiques d'après la nature des phases utilisées ou celle des phénomènes mis en œuvre dans la séparation.

A. Nature des phases

Phase fixe : la phase fixe peut être solide ou liquide. Les solides, silice ou alumine traitées, permettent la séparation des composants des mélanges grâce à leurs propriétés adsorbantes. Ils peuvent être employés soit comme remplissage d'une colonne (chromatographie par gravité et chromatographie à haute pression), soit étalés en mince couche sur une plaque de verre ou d'aluminium, ou sur une feuille de matière plastique (chromatographie sur couche mince).

La phase fixe peut aussi être constituée par un liquide imprégnant un support solide ou encore par une chaîne carbonée fixée chimiquement au support (phase greffée). Ainsi, en chromatographie sur papier, la phase fixe est formée par l'eau que les molécules de cellulose du papier adsorbent, alors qu'en chromatographie en phase gazeuse, elle est constituée d'un liquide peu volatil et thermiquement stable imprégnant un granulé poreux.

Phase mobile : la phase mobile est soit un gaz, comme en chromatographie en phase gazeuse, soit un liquide, comme en chromatographie sur papier, sur couche mince ou sur colonne. Lorsque la phase mobile est gazeuse, elle est nommée *gaz vecteur* ou *gaz porteur* ; lorsqu'elle est liquide, elle est nommée *éluant* ou, plus rarement, *solvant*.

Les diverses appellations reliées à la nature des phases, fixe et mobile, sont résumées dans le tableau 18.1.

1. L'*adsorption* est un phénomène de surface, qui consiste en la formation de liaisons entre les molécules (ou atomes) d'un composé et celles de la substance adsorbante. L'*absorption* est un phénomène de pénétration d'un composé à l'intérieur d'un autre.

Tableau 18.1 Appellations reliées à la nature des phases

Phase mobile	Phase fixe	Appellation
Liquide	Solide	Chromatographie liquide-solide
Gaz	Solide	Chromatographie gaz-solide ² (CGS)
Liquide	Liquide	Chromatographie liquide-liquide
Gaz	Liquide	Chromatographie gaz-liquide ² (CGL)

B. Nature des phénomènes

Chromatographie d'adsorption : la phase stationnaire est un adsorbant et la séparation est basée sur l'adsorption sélective des composants du mélange à la surface du solide.

Chromatographie de partage : la phase stationnaire est un liquide adsorbé à la surface d'un support solide inerte ; la séparation repose sur les différences de solubilité des composants dans la phase liquide.

Chromatographie d'échange d'ions : la phase stationnaire est un solide, ionisé ou ionisable, dont les ions sont échangeables avec ceux de la phase mobile. La séparation est fondée sur le fait que plus la charge ionique des composants est élevée, plus la rétention à la surface du solide est importante. La phase mobile est habituellement une solution tampon dont le *pH* permet de contrôler la mobilité des composants du mélange analysé.

Chromatographie d'exclusion (ou de filtration sur gel ou de perméation) : la phase stationnaire est constituée d'un solide présentant une multitude de pores dont la dimension est de l'ordre de la taille des molécules les plus petites du mélange à analyser. La séparation résulte du fait que les grosses molécules ne peuvent pénétrer dans les pores alors que les petites sont retenues plus ou moins longtemps. La méthode s'applique également à la séparation de molécules de polymères, en fonction de leurs masses moléculaires.

Il est rare de pouvoir associer une méthode chromatographique à un seul phénomène, comme l'adsorption ou le partage. Ainsi, la chromatographie sur colonne ou sur couche mince fait intervenir principalement des phénomènes d'adsorption, sans exclure totalement le partage ou même l'échange d'ions dans certains cas. Il en est de même pour la chromatographie gaz-liquide et celle sur papier, qui sont principalement de la chromatographie de partage mais qui mettent en jeu, dans une moindre mesure, des phénomènes d'adsorption.

Avant de présenter séparément chaque technique chromatographique, nous exposerons les principes des chromatographies d'adsorption et de partage. Une bonne connaissance de ces phénomènes est en effet utile pour savoir déterminer les meilleures conditions de séparation des constituants d'un mélange. Cependant, les notions de ce chapitre étant assez générales, il est conseillé de se référer à des ouvrages spécialisés si l'on désire résoudre certains

2. Les chromatographies gaz-solide et gaz-liquide sont communément appelées *chromatographie en phase gazeuse* (CPG) ou *chromatographie en phase vapeur* (CPV).

problèmes particuliers comme, par exemple, le choix précis d'une phase stationnaire en chromatographie gaz-liquide.

18.1.2 Chromatographie d'adsorption

A. Polarité des phases

Les séparations sont basées sur le principe de *polarité*, c'est-à-dire l'existence de dipôles dans une structure moléculaire ou cristallisée.

Polarité de la phase mobile (ou éluant)³

Le pouvoir éluant d'un liquide, c'est-à-dire sa capacité à entraîner des composés polaires dans un système chromatographique, dépend de sa propre polarité. Pour cette raison, les liquides sont classés dans l'ordre croissant de leur polarité. Une telle classification est appelée *série éluotrope*. Dans la série éluotrope présentée au tableau 18.2, les hydrocarbures aliphatiques sont les composés les moins polaires et l'acide éthanóique est le plus polaire. On peut accroître indéfiniment le nombre de composants d'une série en employant des mélanges de solvants en proportions variées, ce qui permet d'obtenir une polarité de l'éluant bien définie.

Polarité des adsorbants

On emploie plutôt le terme *activité* que polarité pour caractériser les adsorbants, dont une liste partielle figure au tableau 18.3 ; ils sont classés selon l'ordre croissant de leurs forces d'interactions avec des composés polaires. Le gel de silice et l'alumine sont de loin les adsorbants le plus souvent employés.

Tableau 18.2 Série éluotrope des solvants

Éther de pétrole	
Cyclohexane	
Tétrachlorométhane	
Trichloroéthène	
Toluène	
Benzène	
Dichlorométhane	
Éther diéthylique	
Trichlorométhane	
Éthanoate d'éthyle	
Pyridine	
Propanone	
Propanol-1	
Éthanol	
Méthanol	
Eau	
Acide éthanóique	

« pouvoir éluant » croissant

↓

3. L'étude ne portera que sur les phases mobiles liquides.

En général, plus un adsorbant est actif, plus il retient fortement les composés polaires. Ainsi, la silice adsorbe plus fortement un acide carboxylique qu'un éther, plus fortement un éther qu'un hydrocarbure aliphatique. Cette classification est relative et approximative, car il est possible de traiter un adsorbant pour modifier sa capacité d'adsorption et ses propriétés. De façon générale, plus la teneur en eau d'un adsorbant est faible (ce qui a pour conséquence la présence d'un plus grand nombre de sites d'adsorption pour le soluté), plus il est polaire ou actif. L'importance de cette activation a fait l'objet de nombreuses études et une échelle, graduée de I à V (échelle BROCKMANN), a été établie : l'activité I correspond à l'adsorbant le plus actif et l'activité V, au moins actif.

Tableau 18.3 Adsorbants employés en chromatographie

Papier, cellulose	
Kieselguhr, terre de diatomées	
Amidon	
Sucres	
Talc	
Carbonate de sodium	
Oxyde de magnésium	
Gel de silice	
Alumine	
Charbon activé	

Forces d'interactions croissantes
avec les composés polaires

B. Interactions entre le composé à analyser et les deux phases

Les interactions du composé à analyser (le soluté) avec l'éluant et l'adsorbant constituent le facteur principal qui détermine l'efficacité de la séparation en chromatographie d'adsorption. La vitesse avec laquelle les solutés se déplacent dépend de deux forces : les forces d'attraction de l'adsorbant sur les solutés et les forces d'entraînement de l'éluant (solvant) qui tendent à les extraire.

Attraction du soluté par l'adsorbant

Lorsque les solutés sont neutres, l'ordre d'adsorption sur un adsorbant polaire comme le gel de silice ou l'alumine est le même que celui présenté au tableau 18.2, à propos des solvants : les solutés peu polaires, comme les hydrocarbures aliphatiques, sont peu adsorbés alors que les solutés polaires, comme le méthanol, sont fortement adsorbés. Le tableau 18.4 fournit une liste plus complète des substances et groupements fonctionnels classés selon un ordre de polarité croissante.

Tableau 18.4 Polarité des principaux groupements fonctionnels

R-H	R-X	R-NO ₂	ROR	RCONHR	RNH ₂	ROH	H ₂ O	ArOH	RCOOH
			RCOOR		R ₂ NH				
			RCOR		R ₃ N				
			RCHO						
polarité croissante									

Lorsque le soluté est acide ou alcalin, on ne peut employer indifféremment un adsorbant de caractère acide, comme la silice, ou alcalin, comme l'alumine. En effet, les solutés acides sont fortement adsorbés par l'alumine alors que les solutés basiques le sont par la silice. C'est pourquoi, on utilise de préférence de l'alumine pour séparer des solutés basiques comme les amines ; avec les phénols et les acides, on utilise plutôt le gel de silice.

Entraînement du soluté par l'éluant

Deux types de force sont mis en jeu lorsque l'éluant entraîne les solutés par chromatographie d'adsorption. La première force est due à la dissolution, c'est-à-dire que les solutés ont tendance à se dissoudre dans le solvant et à migrer avec lui. Dans ce cas, le solvant devra dissoudre les solutés et être suffisamment efficace pour annuler le pouvoir d'adsorption de l'adsorbant. C'est probablement ce phénomène qui prévaut lorsque des solvants non protoniques (hydrocarbures, éthers, composés carbonylés) sont employés comme éluants.

La seconde force qui entraîne les solutés, est due à un phénomène de déplacement : les molécules d'éluant recherchent les mêmes sites d'adsorption que les molécules de solutés et déplacent ainsi ces dernières. On considère généralement que l'addition de solvants protoniques (alcools, acides carboxyliques) dans un système chromatographique favorise le phénomène de déplacement.

De façon plus simple, on peut schématiser les deux phénomènes en disant que les forces d'élution tirent les molécules de solutés alors que celles de déplacement les poussent.

18.1.3 Chromatographie de partage

Dans son principe de base, la chromatographie de partage est plus simple que celle d'adsorption ; cependant, excepté la chromatographie sur papier, elle est souvent beaucoup plus difficile à réaliser dans ses applications. Elle est fondée sur la différence de solubilité des substances à séparer dans deux fluides partiellement miscibles. L'un, liquide retenu sur un support inerte, constitue la phase stationnaire ; l'autre, liquide ou gaz en déplacement, constitue la phase

mobile. L'un ou l'autre des fluides peut être une substance pure ou un mélange plus ou moins complexe.

Le facteur principal déterminant la retenue du soluté par la phase stationnaire ou son déplacement avec la phase mobile, est la solubilité ; elle dépend de son coefficient de partage entre chaque phase. Généralement, on peut séparer les solutés dont les coefficients de partage entre les deux phases sont différents. Les plus solubles dans la phase mobile se déplacent plus rapidement que ceux qui le sont moins ; inversement, les plus solubles dans la phase stationnaire y sont davantage retenus que les solutés moins solubles.

Un autre facteur déterminant la progression du soluté est la polarité de la phase. Selon la méthode employée, on peut opérer avec une phase stationnaire fortement polaire, comme l'eau ou une solution aqueuse d'alcool, d'acide ou de base. Dans ce cas, on choisit une phase mobile moins polaire, telle que le butanol-1, l'éthanoate d'éthyle ou le trichlorométhane (chloroforme), tous partiellement miscibles dans l'eau ; on peut employer aussi un mélange de solvants. Les progrès de la chromatographie liquide à haute pression ont conduit au développement de phases stationnaires peu ou non polaires. Dans ce cas, on utilise une phase mobile polaire (par exemple, eau ou eau-méthanol), moins onéreuse qu'un solvant organique pur. En chromatographie gaz-liquide, la phase mobile étant toujours un gaz inerte non polaire, azote ou hélium, le choix de la phase stationnaire devient plus facile.

En pratique, puisque le choix des systèmes en chromatographie de partage est souvent délicat, il est préférable, pour trouver les meilleures conditions de séparation, de consulter la littérature scientifique plutôt que de procéder expérimentalement, comme on le fait souvent en chromatographie d'adsorption.

18.1.4 Domaines d'application

Les méthodes chromatographiques s'appliquent à un domaine vaste et varié. Elles servent aussi bien pour séparer de très petites molécules, comme H_2 et D_2 , que des molécules géantes, comme les protéines ; la chromatographie en phase gazeuse est la méthode choisie dans le premier cas alors que l'analyse des protéines se fait habituellement par chromatographie liquide à haute pression. En outre, la séparation peut être effectuée avec des quantités de l'ordre de plusieurs grammes par chromatographie sur colonne, ou de quelques picogrammes avec un chromatographe à gaz.

La chromatographie est avant tout une méthode d'analyse, autant qualitative que quantitative, très efficace pour séparer et reconnaître les constituants d'un mélange. Toutefois, elle est parfois utilisée pour l'isolement et la purification de composés obtenus après réaction chimique ; la chromatographie sur colonne est la méthode la plus appropriée à cet usage (employée dans l'industrie pharmaceutique et en chimie biologique).

Normalement, la chromatographie gaz-liquide sert surtout pour l'analyse de

liquides thermiquement stables et assez volatils (point d'ébullition inférieur à environ 250°C). Les autres liquides et solides, moins volatils ou moins stables thermiquement, peuvent être analysés par chromatographie sur couche mince, par chromatographie liquide à haute pression ou par chromatographie sur colonne par gravité.

Lors de la préparation de composés, la chromatographie peut servir à vérifier la pureté des produits de départ et celle des produits finals ; elle constitue ainsi un outil supplémentaire de contrôle, s'ajoutant à la mesure des constantes physiques ou aux données de la spectroscopie. Employée seule, l'analyse chromatographique n'est cependant pas toujours suffisante pour identifier un composé.

Les méthodes chromatographiques permettent parfois de suivre la progression d'une réaction chimique dont on étudie l'avancement ; pour ce faire, à intervalles réguliers, un échantillon est prélevé du milieu réactionnel et analysé directement ou après un traitement sommaire.

18.1.5 Liste des techniques chromatographiques étudiées dans cet ouvrage

Le but de ce chapitre n'est pas de présenter toutes les méthodes chromatographiques, mais seulement celles qui nous semblent les plus utiles pour le travail courant de laboratoire. C'est pourquoi, nous nous sommes limités aux méthodes suivantes :

- chromatographie sur couche mince (CCM) ;
- chromatographie sur papier ;
- chromatographie classique sur colonne (par gravité) ;
- chromatographie gaz-liquide (CGL) ;
- chromatographie liquide à haute pression (CLHP).

18.2 CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM)

18.2.1 Définition et appareillage

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption ; la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant. La figure 18.1 représente les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince :

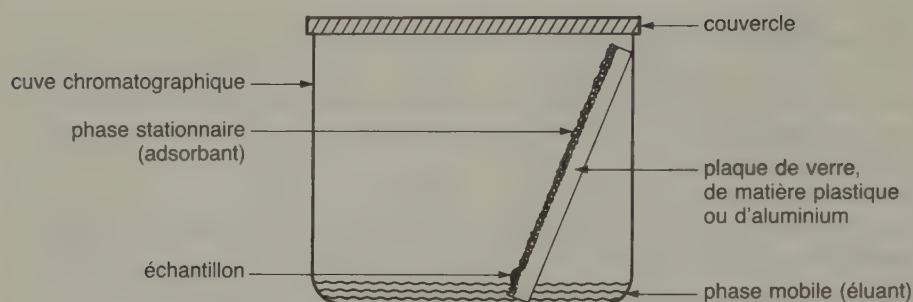


Figure 18.1 Appareillage servant à la chromatographie sur couche mince

- la cuve chromatographique : un récipient, habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche ;
- la phase stationnaire : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant est fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille de matière plastique ou d'aluminium, à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris), l'amidon ou un polymère organique ;
- l'échantillon : environ un microlitre⁴ de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant ;
- l'éluant : un solvant pur ou un mélange ; il migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon.

18.2.2 Principe de la technique

Lorsque la plaque sur laquelle on a déposé l'échantillon est placée dans la cuve, l'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité. En outre, chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. Cette vitesse dépend d'une part, des forces électrostatiques retenant le composant sur la phase stationnaire et, d'autre part, de sa solubilité dans la phase mobile. Les composés se déplacent donc alternativement de la phase stationnaire à la phase mobile, l'action de rétention de la phase stationnaire étant principalement contrôlée par des phénomènes d'adsorption. Généralement, en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composants polaires.

18.2.3 Applications de la chromatographie sur couche mince

Avec la chromatographie gaz-liquide, la chromatographie sur couche mince ne requiert que quelques microgrammes d'échantillon. Lorsque les conditions opératoires sont connues, elle permet un contrôle aisé et rapide de la pureté

4. Le millimètre cube (SI) n'est pas d'usage courant dans ce domaine.

d'un composé organique. Si l'analyse, réalisée avec divers éluants et différents adsorbants, révèle la présence d'une seule substance, on peut alors considérer que cet échantillon est probablement pur. De plus, étant donné que la chromatographie sur couche mince indique le nombre de composants d'un mélange, on peut l'employer pour suivre la progression d'une réaction, ou contrôler une séparation effectuée par chromatographie sur colonne.

La chromatographie sur couche mince est également la technique habituelle employée pour rechercher le meilleur solvant, avant d'entreprendre une séparation par chromatographie sur colonne. Enfin, cette méthode peut servir à des analyses quantitatives, mais le développement de la chromatographie en phase gazeuse et de la chromatographie liquide à haute pression, techniques quantitatives beaucoup plus précises, a rendu son emploi moins fréquent dans ce domaine. Dans ce chapitre, nous nous limiterons donc à la description de la technique analytique qualitative.

18.2.4 Adsorbants et plaques chromatographiques

Par ordre d'importance décroissante, les adsorbants employés en chromatographie sur couche mince sont : le gel de silice, l'alumine, le kieselguhr et la cellulose. Ils sont de même utilisés, dans une granulométrie plus grande, en chromatographie sur colonne.

Gel de silice

L'adsorbant le plus employé est le gel de silice ; environ 85 % de tous les travaux réalisés en chromatographie sur couche mince l'ont été sur gel de silice. Dans l'analyse d'un échantillon inconnu, c'est certes le premier adsorbant à essayer, d'autant plus que l'on peut se procurer du gel de silice d'activité déterminée.

Alumine

Elle est fréquemment employée pour séparer des substances ayant un caractère basique.

Cellulose et kieselguhr

Ce sont plutôt des supports pour des phases liquides en chromatographie de partage ; on peut s'en servir pour l'analyse de substances très polaires comme les acides aminés et les sucres.

L'adsorbant est fixé sur un support solide, appelé plaque chromatographique. Une méthode simple de fixation consiste à tremper la plaque dans une bouillie formée de l'adsorbant et d'un solvant comme le trichlorométhane (chloroforme) (figure 18.2), mais ces plaques sont habituellement de qualité médiocre.



Figure 18.2 Méthode rudimentaire de préparation des plaques chromatographiques de dimension réduite (2×10 cm)

1. Bien agiter la bouillie juste avant de plonger les plaques.
2. Tenir deux plaques accolées par l'extrémité supérieure.
3. Plonger 2 secondes sur une hauteur d'environ 7 cm.
4. Laisser sécher.

Il existe aussi divers appareils commerciaux, appelés étaleurs, permettant de préparer des plaques de plus grandes dimensions. Le temps de préparation de ces plaques est long et leur qualité n'est pas constante. La plupart des ouvrages spécialisés en chromatographie présentent ces dispositifs, plus ou moins perfectionnés. Il est souvent plus simple, surtout pour des analyses de routine qui ne requièrent que des plaques de dimension réduite (2×10 cm), de se procurer des plaques préparées par des fabricants spécialisés, même si leur coût est plus élevé. En outre, on peut se procurer ces plaques recouvertes d'un adsorbant incorporant une substance fluorescente pour faciliter la révélation en ultraviolet.

18.2.5 Choix de l'éluant

L'éluant, formé d'un solvant unique ou d'un mélange, est choisi parmi les solvants du tableau 18.2 ou proposés dans des ouvrages spécialisés. Les critères généraux suivants peuvent servir de guide :

- un éluant qui entraîne tous les composants de l'échantillon est trop polaire ; celui qui empêche leur migration ne l'est pas suffisamment ;

- le trichlorométhane (chloroforme) et le benzène sont des solvants de polarité intermédiaire et sont fréquemment employés pour l'analyse d'une grande variété de groupements fonctionnels ;
- pour l'analyse d'hydrocarbures, l'hexane, l'éther de pétrole ou le benzène constituent un bon choix d'éluants ;
- l'hexane ou l'éther de pétrole, mélangés en proportions variables avec du benzène ou de l'éther diéthylique, forment un éluant de polarité moyenne utilisé pour l'analyse des groupements fonctionnels courants ;
- avec des composés polaires, on utilise un éluant comme l'éthanoate d'éthyle, la propanone (acétone) ou le méthanol.

Une méthode simple pour trouver l'éluant approprié consiste à préparer des solutions de l'échantillon dans divers solvants, en concentration d'environ 2 à 5 %. À l'aide d'une micropipette, on dépose une goutte de chaque solution sur une plaque, chacune séparée d'environ 1 cm. Le meilleur éluant est celui qui, lorsqu'il a terminé sa migration, a entraîné le soluté à une distance d'environ la moitié de celle qu'il a parcourue (figure 18.3).

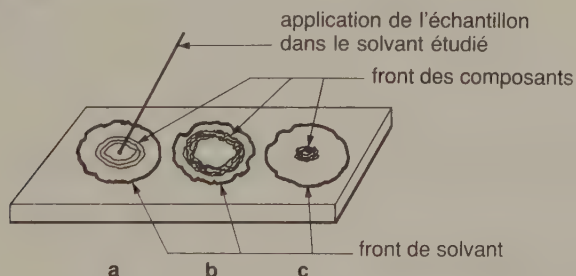


Figure 18.3 Choix de l'éluant en chromatographie sur couche mince
a) solvant satisfaisant b) élution trop importante c) élution insuffisante

Une autre méthode consiste à déposer une solution des substances à analyser en plusieurs points, séparés d'environ 2 cm, puis de sécher immédiatement. Ensuite à l'aide d'une micropipette, on dépose, au centre de chaque point, un éluant dont la nature est différente d'un point à l'autre. Après diffusion, l'éluant qui convient sépare les solutés (figure 18.4).

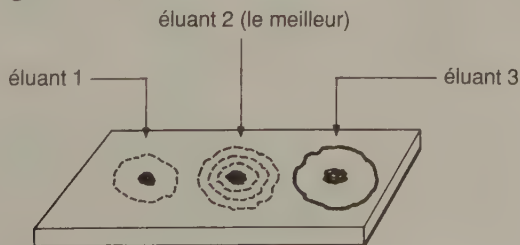


Figure 18.4 Choix de l'éluant en chromatographie sur couche mince

À titre indicatif, le tableau 18.5 présente quelques systèmes de solvants employés en chromatographie sur couche mince.

Tableau 18.5 Solvants employés en chromatographie sur couche mince pour analyser divers groupements.

Substance analysée	Solvant
Cétones aliphatiques (plus de 8 carbones)	Toluène-éther diéthylique
Aldéhydes et cétones aromatiques	Hexane-éthanoate d'éthyle (4/1)
Acides carboxyliques	Benzène-méthanol-acide éthanoïque (45/8/8)
Alcools aliphatiques (plus de 8 carbones)	Éther de pétrole-éther diéthylique-acide éthanoïque (90/10/1)
Amines	Éthanol (95 %)-NH ₃ (25 %) (4/1)
Sucres	Propanol-1-NH ₃ conc.-eau (6/2/1)
Sulfonamides	Trichlorométhane-éthanol-heptane (1/1/1)
Phénols	Benzène-dioxane-acide éthanoïque (90/25/4)
Acides aminés	Propanol-1-NH ₃ conc.(2/1)

Note : l'adsorbant est le gel de silice ; les chiffres entre parenthèses indiquent la proportion en volume des divers solvants.

18.2.6 Dépôt de l'échantillon

L'échantillon est mis en solution (2 à 5 %) dans un solvant volatil, qui n'est pas forcément le même que l'éluant ; on emploie fréquemment le trichlorométhane, la propanone ou le dichlorométhane. La solution est déposée en un point de la plaque situé à environ 1 cm de la partie inférieure (figure 18.5).

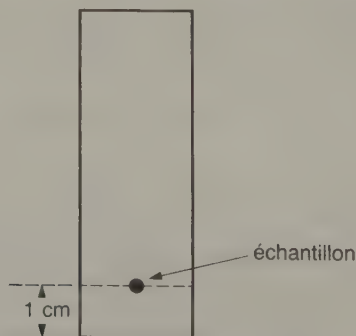


Figure 18.5 Dépôt de l'échantillon sur la plaque

Il est très important que le diamètre de la tache produite au moment du dépôt soit faible : idéalement, il ne devrait pas dépasser 3 mm. Ce sont généralement les dépôts les moins étalés qui permettent les meilleures séparations. Pour augmenter la quantité déposée, il est toujours préférable d'effectuer plusieurs dépôts au même point, en séchant rapidement entre chaque application, plutôt que de déposer en une seule fois un plus grand volume d'échantillon qui produirait une tache plus large.

L'échantillon est déposé à l'aide d'une micropipette calibrée disponible commercialement, ou fabriquée à partir d'un tube capillaire (1,6 mm de diamètre) selon le procédé suivant (figure 18.6) :

- chauffer la partie centrale d'un tube capillaire dans la flamme d'un micro-brûleur en tournant le tube jusqu'à ce que le verre soit mou ;
- retirer de la flamme et étirer le tube ;
- laisser refroidir et couper au milieu.

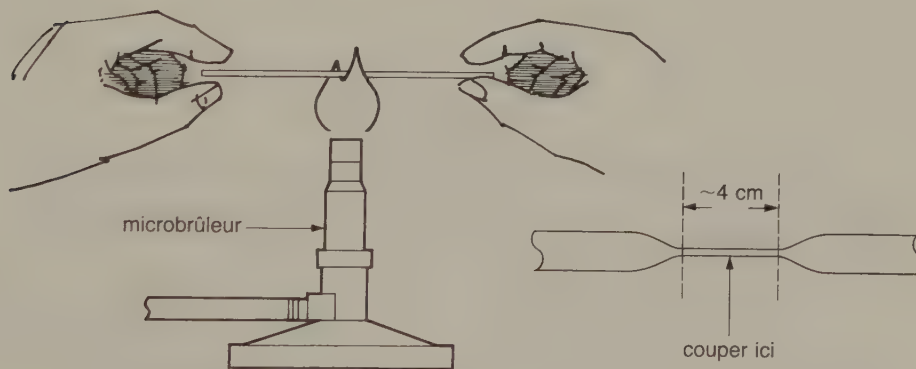


Figure 18.6 Fabrication d'une micropipette

La pipette est remplie par capillarité en la plongeant dans la solution analysée. L'échantillon est ensuite déposé en appuyant légèrement et brièvement l'extrémité de la pipette sur la couche d'adsorbant en prenant soin de ne pas le détériorer. Lorsque les taches sont très petites, 2 à 3 mm de diamètre (environ 0,5 μL de solution), on peut placer jusqu'à trois échantillons sur une plaque de dimension d'une lame pour microscope. La distance entre chaque tache doit être d'au moins 0,5 cm et une tache ne peut être située à moins de 0,5 cm du bord de la plaque. Si les taches sont trop grosses, il y aura interférence entre les composants durant le développement et la séparation sera mauvaise. Pour éviter la migration prématurée des substances, il est préférable, après chaque application, d'activer le séchage du dépôt à l'aide d'un séchoir.

On vérifie l'identité des composants présumés d'un échantillon, en procédant à un dépôt séparé d'une solution de chacun d'eux puis à celui de leur mélange. Ces solutions témoins permettent de comparer la migration de chaque composé avec celle de l'échantillon à analyser.

18.2.7 Développement des plaques

Le développement consiste à faire migrer le solvant sur la plaque. Dans les analyses usuelles de laboratoire, le principal type de développement est la chromatographie ascendante : la plaque est placée en position presque verticale dans une cuve (figure 18.7) et le solvant qui en recouvre le fond monte par capillarité.



Figure 18.7 Modèle de cuve chromatographique pour plaque de petite dimension

Quelques types de cuves pouvant recevoir des plaques de dimensions variables sont représentés à la fig. 18.8.⁵

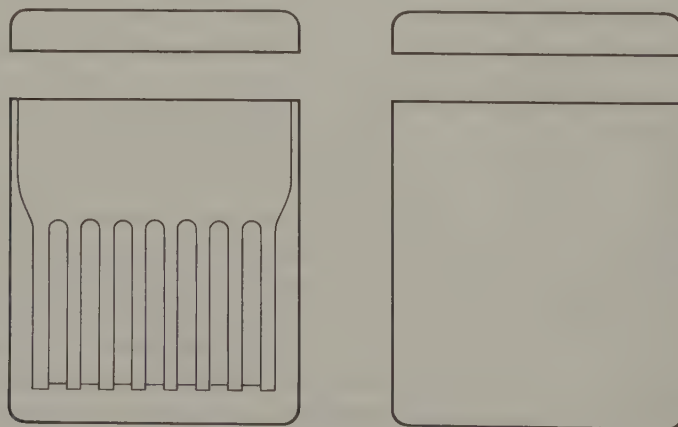


Figure 18.8 Autres modèles de cuves chromatographiques

5. Des cuves spéciales permettent aussi d'effectuer une chromatographie soit descendante, soit horizontale.

La cuve doit être préalablement saturée⁶ de la vapeur du solvant ; cela est réalisé en garnissant l'intérieur de la cuve d'un papier filtre imprégné de solvant et plaqué contre les parois : une ouverture est ménagée dans le filtre pour observer le développement du chromatogramme (figure 18.9). Cette saturation prévient l'évaporation à la surface de la plaque.

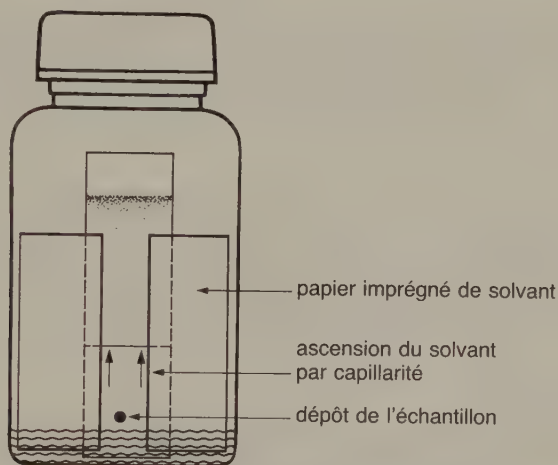


Figure 18.9 Appareillage simple pour développement chromatographique sur couche mince

Le niveau de liquide est ensuite ajusté à environ 0,5 cm du fond de la cuve. La plaque est enfin disposée, en prenant soin que l'adsorbant ne touche pas le papier filtre et que le dépôt soit au-dessus du niveau de solvant. Pendant le développement du chromatogramme, la cuve doit demeurer fermée et ne pas être déplacée.

Lorsque la position du front de solvant arrive à environ 1 cm de l'extrémité supérieure, la plaque est retirée de la cuve, le niveau atteint par le solvant est marqué par un trait fin⁷, puis la plaque est séchée à l'air libre ou à l'aide d'un séchoir.

18.2.8 Révélation

Lorsque les composants de l'échantillon analysé sont colorés, leur séparation est facilement observable sur la plaque ; dans le cas contraire, on doit rendre les taches visibles par un procédé de révélation. Les taches sont ensuite cerclées au crayon. Les méthodes usuelles de révélation sont les suivantes :

6. Il n'est habituellement pas nécessaire de saturer les cuves de dimensions réduites comme celles conçues pour recevoir des plaques de 2×10 cm.
7. Le trait peut être réalisé à l'avance et servir de repère pour arrêter l'élution.

Radiation UV

En exposant la plaque à une source de radiation UV, certains composés apparaissent sous forme de taches brillantes.

Fluorescence

Si un indicateur fluorescent est incorporé à l'adsorbant, la plaque entière devient fluorescente lorsqu'elle est soumise à une radiation UV : les composés y sont révélés sous forme de taches sombres. La substance fluorescente est souvent un mélange de sulfures de zinc et de cadmium.

Iode

L'iode réagit avec un grand nombre de composés organiques en formant des complexes jaunes ou bruns. La révélation est réalisée en mettant la plaque, préalablement séchée, en présence de quelques cristaux d'iode dans un récipient, fermé ensuite pour le saturer de vapeur.

Atomisation

D'autres méthodes, consistant à pulvériser un réactif sur la plaque, entraînent une destruction ou une altération permanentes des composés. Il est important d'atomiser uniformément la totalité de la plaque, en employant la quantité juste nécessaire de réactifs, pour éviter une migration secondaire des taches. Un exemple de parcours suivi par un jet atomiseur est représenté à la figure 18.10.

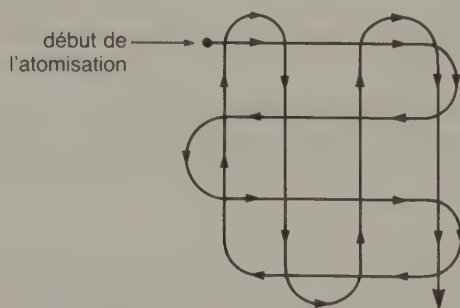


Figure 18.10 Exemple de parcours suivi par un jet atomiseur

La pulvérisation doit toujours être effectuée sous la hotte, en appuyant la plaque sur les parois d'une large cuve de verre ou sur les côtés d'une boîte-écran, selon la nature du réactif. Les réactifs utilisés peuvent être :

- une solution de nitrate d'argent, AgNO_3 . Les halogénoalcane sont révélés de cette manière ; la substitution donne des halogénures d'argent qui, en se décomposant sous l'action de la lumière, produisent des taches sombres.

- une solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine. Les aldéhydes et les cétones se colorent en jaune ou en orange en se transformant en dinitro-2,4 phénylhydrazones.
- une solution de ninhydrine. Les acides aminés se colorent en violet en réagissant avec ce réactif.

De façon générale, il existe toujours un réactif suffisamment spécifique pour révéler la ou les substances recherchées. La plupart des ouvrages de chromatographie sur couche mince en fournissent une liste complète.

18.2.9 Calcul du R_f ⁸

Le R_f d'un composé est défini par le rapport suivant (figure 18.11) :

$$R_f = \frac{d_{\text{sub}}}{d_{\text{sol}}}$$

d_{sub} : distance parcourue par le composé (mesure au centre de la tache)

d_{sol} : distance parcourue par le front de solvant.

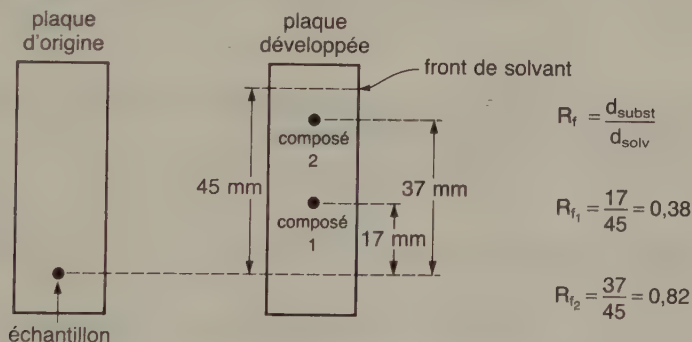


Figure 18.11 Exemple de calcul du R_f

Pour calculer le R_f , on mesure d'abord la distance, d_{sol} . On détermine ensuite les distances, d_{sub} , parcourues par chaque substance durant le développement. Si la tache est petite, on effectue la mesure à partir de son centre géométrique ; si elle est trop grosse, il vaut mieux refaire le chromatogramme en utilisant moins de produit.

Dans des conditions déterminées, telles que :

- le système de solvant,
- la nature de l'adsorbant,
- l'épaisseur de la couche d'adsorbant,
- la quantité d'échantillon déposé,

8. Le terme R_f provient de l'abréviation de l'expression anglaise *retarding factor* ; une traduction adaptée pourrait être « rapport frontal ».

le R_f d'une substance est une constante et constitue une de ses caractéristiques physiques. On peut donc se servir de cette valeur pour identifier une substance inconnue, tout en sachant bien, cependant, qu'on ne peut utiliser cette seule donnée ; en effet, de la même façon qu'ils peuvent présenter le même point de fusion, deux composés différents peuvent avoir, dans les mêmes conditions chromatographiques, des R_f semblables. Outre cette limitation de leur utilisation, les valeurs des R_f sont peu reproductibles en raison principalement des facteurs suivants :

- activité de l'adsorbant : on doit s'assurer que les plaques ont été traitées de la même façon et que la durée séparant leur activation de leur utilisation est la même ;
- saturation de la cuve et prééquilibration de la plaque : il est important que les cuves soient saturées de solvant et on recommande de laisser la plaque sur laquelle l'échantillon a été déposé, en contact avec les vapeurs du solvant pendant environ une heure avant le développement.

Pour obtenir des valeurs de R_f reproductibles, il est également nécessaire de développer les chromatogrammes dans des conditions rigoureusement identiques.

18.2.10 Description d'une analyse par chromatographie sur couche mince selon l'ordre chronologique

1. Préparation de la cuve chromatographique

- Introduire l'éluant.
- Éventuellement, garnir les parois de la cuve d'un papier filtre imprégné de solvant.
- Ajuster le niveau de solvant à environ 0,5 cm du fond de la cuve.
- Fermer le récipient.

2. Dépôt de l'échantillon sur la plaque

- Procéder au lavage de la plaque, si nécessaire.⁹
- Dissoudre l'échantillon dans un solvant approprié, par exemple, éther diéthylique, propanone, dichlorométhane ou méthanol, en solution de 2 à 5 %.
- Déposer environ 0,5 μL de la solution en un point situé à 1 cm de l'extrémité inférieure de la plaque ; le diamètre de la tache doit être d'environ 2 mm (voir figure 18.12, pour la disposition de plusieurs produits).
- Sécher à l'air ou, mieux, à l'aide d'un séchoir ; éventuellement, faire de nouvelles applications.

9. Le lavage, ayant pour but d'éliminer les impuretés organiques de la plaque, est effectué par élution complète avec le solvant.

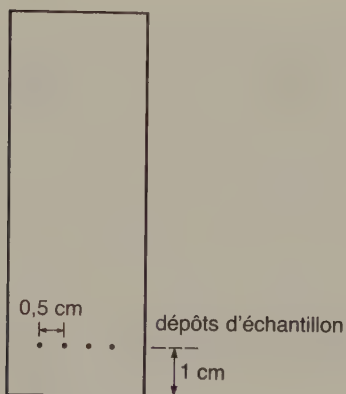


Figure 18.12 La distance minimale entre les dépôts, formant une ligne parallèle par rapport au bord inférieur, est de 0,5 cm ; il vaut mieux les espacer davantage si le diamètre des taches est supérieur à 2 mm. Il en est de même des dépôts situés près des bords : la distance minimale est de 0,5 cm, mais il est souvent préférable de laisser plutôt 1 cm.

3. Développement du chromatogramme

- Placer la plaque dans la cuve en position verticale, face au papier filtre.
- Refermer le récipient.
- Lorsque le front de solvant se trouve à environ 1 cm de l'extrémité supérieure de la plaque, la retirer et marquer cette position.

4. Révélation et calcul du R_f

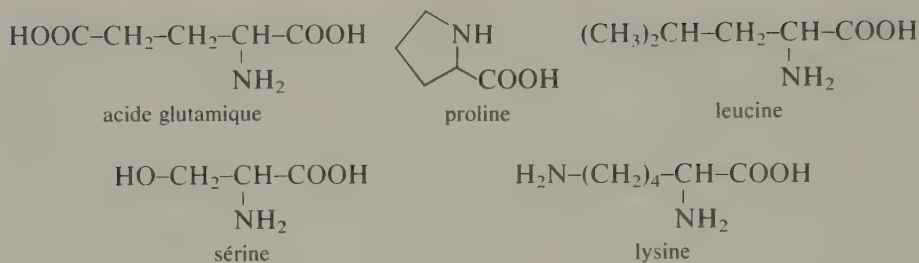
- Sécher la plaque à l'aide d'un séchoir.
- Révéler les taches, si nécessaire, à l'aide du réactif approprié ou sous une lampe UV.
- Cercler les taches, pointer leur centre.
- Calculer les R_f .

18.2.11 Exemples d'application

A. Analyse d'acides aminés provenant de l'hydrolyse de la caséine

Hydrolyse de la caséine

- Chauffer deux heures à reflux 0,5 g de caséine et 20 cm³ d'acide chlorhydrique ($\sim 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) ; traiter au noir de carbone, filtrer sur filtre plissé.
- Analyser la solution de caséine hydrolysée, les acides aminés ci-après (servant de témoins) en solution dans l'eau distillée ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) et un mélange de ces acides :
 - acides aminés : acide glutamique, proline, leucine, sérine, lysine



- adsorbant : gel de silice
- éluant : propanol-1 et solution concentrée de NH_3 (7/3 en vol.)
- révélation : pulvérisation d'une solution de ninhydrine dans l'acétone (0,2 %)

B. Analyse de l'huile de clou de girofle (paragraphe 13.10.4)

- Analyser une solution à 5 % d'huile de clou de girofle dans le dichlorométhane :
 - adsorbant : gel de silice
 - éluant : éther de pétrole (60-90°C) – dichlorométhane (4/3 en vol.)
 - révélation : UV ou cristaux d'iode

C. Analyse des encres commerciales

- Séparer les pigments d'encres commerciales ; employer les encres suivantes directement, sans dilution : brunes, rouges, bleues, vertes :
 - adsorbant : gel de silice
 - éluant : butanol-1, éthanol, ammoniac en solution ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 6/2/2 en volume).

18.3 CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

18.3.1 Principes de la technique et applications

La chromatographie sur papier est une méthode de séparation dont la technique est semblable à celle de la chromatographie sur couche mince, mais dont le principe repose surtout sur des phénomènes de partage. La phase mobile est le plus souvent un solvant organique et l'eau ; la phase stationnaire est constituée par l'eau elle-même, adsorbée sur la cellulose du papier ou liée chimiquement à elle. Comme en chromatographie sur couche mince, l'échantillon, mis en solution, est déposé en un point repère du papier et le solvant, qui se déplace par capillarité, fait migrer les composants de l'échantillon à des vitesses variables selon leur solubilité. Généralement, les composés les plus solubles dans

l'eau ou ceux qui forment facilement des associations par liaisons hydrogène sont fortement retenus par la phase stationnaire et migrent donc lentement.

Lorsque l'eau est un des solvants de la phase mobile, le ou les solvants organiques doivent y être assez solubles. C'est pourquoi, des produits comme l'acide éthanoïque, le propanol, le phénol ou la pyridine sont les solvants les plus fréquemment mélangés avec l'eau pour développer un chromatogramme. Lorsque l'eau et le solvant organique sont partiellement miscibles, la phase mobile peut être préparée dans une ampoule à décanter en saturant le solvant organique avec de l'eau. Le tableau 18.6 présente quelques exemples de compositions d'éluants utilisés en chromatographie sur papier, ces mélanges étant directement miscibles. Bien que les mélanges proposés dans ce tableau conviennent pour la plupart des analyses, il est conseillé, pour choisir un éluant, de consulter des ouvrages spécialisés¹⁰.

La chromatographie sur papier est employée principalement pour l'analyse de composés très polaires, tels que les acides aminés, les sucres et les composés polyfonctionnels. Ses plus grands inconvénients par rapport à la chromatographie sur couche mince sont :

- une durée de développement beaucoup plus longue ;
- une séparation généralement moins bonne.

Tableau 18.6 Mélanges de solvants employés en chromatographie sur papier

Éluants	Composition
Butanol-1-éthanol-ammoniac (2 mol dm ⁻³)	6 / 2 / 2 (en volume)
Butanol-acide éthanoïque-eau	12 / 3 / 5 (en volume)
Éthanoate d'éthyle-propanol-1-eau	12 / 2 / 4 (en volume)
Phénol-eau	500 g / 125 cm ³

18.3.2 Papier

On peut employer du papier filtre ordinaire, mais il est préférable de se procurer du papier conçu pour cet usage, ayant un faible taux d'impuretés et dont les caractéristiques physiques sont uniformes. Les marques principales sont WHATMAN, SCHLEICHER et SCHÜLL, DURIEUX, ARCHES. Il existe huit catégories de papier WHATMAN, classés selon leur épaisseur, la texture de leur surface et la vitesse avec laquelle l'eau y diffuse. Par exemple, le papier WHATMAN no. 1 est le plus utilisé, mais si on désire une grande vitesse d'écoulement, on emploiera le no. 4 ; le papier no. 20 est très lent, mais il permet une meilleure séparation, donnant des taches très denses et uniformes.

On trouve également des papiers spéciaux, chimiquement modifiés, imprégnés d'huile de silicone, de paraffine, etc., chargés de poudres adsorbantes ou de résines synthétiques échangeuses d'ions ; ces papiers servent à analyser

10. Par exemple, CRC HANDBOOK OF CHROMATOGRAPHY, G. Zweig, CRC Press, 1972.

des substances spécifiques et, le plus souvent, mettent en œuvre la technique dite de polarité de phases inversée dont le but est de rendre la phase fixe hydrofuge.

18.3.3 Dépôt de l'échantillon, développement et révélation

L'échantillon est dissous dans un solvant, fréquemment un solvant organique volatil (propanone, trichlorométhane, éthanol), pour donner une solution à environ 1 %. Deux ou trois dépôts sont requis et on doit laisser évaporer le solvant entre chacun d'eux ou sécher à l'aide d'un séchoir. Les taches ont tendance à s'étendre beaucoup plus qu'en chromatographie sur couche mince, de sorte que leur diamètre est rarement inférieur à 3 mm. À cause de ce phénomène, il est recommandé de laisser au moins 1 cm entre chaque application lors de l'analyse de plusieurs échantillons ; le plus souvent, on les sépare de 1,5 cm.

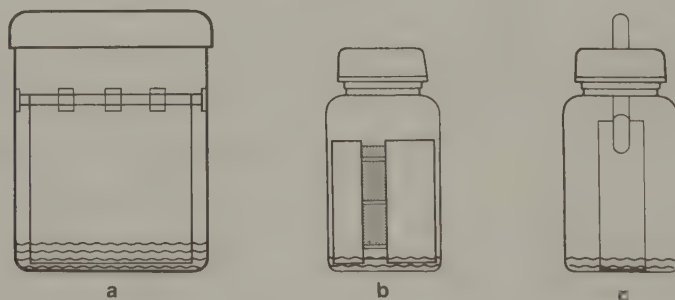


Figure 18.13 Quelques modèles de cuves employées en chromatographie sur papier.

Pour préparer et utiliser les micropipettes, aligner les points repères et déposer l'échantillon, on utilise la même technique que celle employée pour la chromatographie sur couche mince (paragraphe 18.2.6).

Quelques types de cuves, conçues pour la chromatographie ascendante, sont représentés à la figure 18.13. Elles sont rectangulaires ou cylindriques. La flexibilité du papier permet de lui donner une forme cylindrique qu'il conservera pendant le développement, en attachant les bords opposés avec des agrafes (figure 18.13.b) : noter cependant que les bords ne doivent pas se toucher. Comme en chromatographie sur couche mince, le solvant se place directement au fond de la cuve¹¹. La technique générale de développement et de révélation est la même que celle mise en œuvre en chromatographie sur couche mince

11. Sauf en chromatographie descendante qui permet une meilleure séparation de certaines substances ; dans ce cas, le solvant remplit un réservoir situé en haut de la cuve.

(paragraphe 18.2.7 et 18.2.8) ; cependant, on ne doit pas effectuer la révélation avec des agents corrosifs attaquant le papier. Le calcul du R_f s'effectue de manière identique à celle employée en CCM (paragraphe 18.2.9).

18.3.4 Description d'une analyse sur papier selon l'ordre chronologique

1. Préparation de la cuve chromatographique
 - Introduire le solvant ou le mélange de solvants dans la cuve.
 - Ajuster le niveau de solvant à environ 0,5 cm du fond de la cuve.
 - Fermer le récipient.
2. Dépôt de l'échantillon sur le papier
 - Dissoudre l'échantillon dans un solvant organique ou aqueux (solution de 1 à 2 % en volume).
 - Déposer environ 0,5 μL de la solution en un point situé à 1 cm de l'extrémité inférieure du papier ; le diamètre de la tache ne doit pas dépasser 4 mm (figure 18.11, mais en laissant 1,5 cm entre les dépôts et 1 cm entre le premier dépôt et le bord du papier).
 - Sécher, faire une seconde application.
 - Laisser de nouveau sécher, faire éventuellement un nouveau dépôt.
3. Développement du chromatogramme
 - Placer le papier dans la cuve en position verticale, soit en le suspendant, soit en le déposant après l'avoir roulé en cylindre, selon le genre de cuve.
 - Refermer le récipient.
 - Lorsque le front de solvant se trouve à environ 1,0 cm de l'extrémité supérieure du papier, retirer le papier et marquer cette position.
4. Révélation et calcul du R_f
 - Sécher le papier à l'aide d'un séchoir ;
 - Révéler les taches, si nécessaire, à l'aide du réactif approprié ou sous une lampe UV ;
 - Cercler les taches et pointer leur centre ;
 - Calculer les R_f .

18.3.5 Exemples d'application

A. Analyse d'acides aminés provenant de l'hydrolyse de la caséine

Hydrolyser la caséine comme dans l'exemple 18.2.11.A et analyser la solution de caséine hydrolysée, les mêmes acides aminés et leur mélange servant de

témoins. Employer le même éluant et le même révélateur. Comparer éventuellement les séparations obtenues selon cette technique avec celle de la chromatographie sur couche mince. Le papier employé est du WHATMAN no. 1 (12 × 16 cm). Faire deux dépôts de chaque échantillon, distants de 1,5 cm ; les deux repères extrêmes doivent se situer à au moins 1 cm du bord du papier. Le développement dure environ quatre heures.

B. Analyser les solutions aqueuses suivantes à 1 % de D-xylose, D-arabinose, D-glucose, D-galactose, D-fructose

- papier : WHATMAN no. 1 (8 × 25 cm)
- nombre de dépôts : 2
- éluant : butanol-1 / acétone / eau (4 / 5 / 1)
- durée du développement : 10 à 12 heures
- révélateur : pulvérisation avec une solution à 0,2 % de naphtorésorcinol dans l'éthanol contenant 10 % en volume d'acide phosphorique.

18.4 CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE

Alors que les autres méthodes chromatographiques sont habituellement employées pour l'analyse et la séparation de très faibles quantités de produits, la chromatographie sur colonne peut être une méthode préparative ; elle permet en effet la séparation des constituants d'un mélange et leur isolement, à partir d'échantillons dont la masse peut atteindre plusieurs grammes. Elle présente cependant plusieurs inconvénients :

- de grandes quantités de solvant sont nécessaires à l'élution ;
- la durée de l'élution est généralement très grande (de plusieurs heures à quelques jours) ;
- la détection des composés exige une attention constante.

La chromatographie sur colonne est particulièrement appropriée pour la purification de faibles quantités de produit, lorsque les conditions opératoires sont au point. Cependant, la méthode étant très empirique, sa mise au point requiert souvent de nombreux essais.

18.4.1 Description succincte

Dans sa forme classique, la chromatographie sur colonne est une technique fondée principalement sur des phénomènes d'adsorption ; elle s'apparente étroitement à la chromatographie sur couche mince au niveau des phases impliquées et du mécanisme mis en œuvre pour séparer les composants. La phase solide, le plus souvent l'alumine ou la silice, remplit une colonne de longueur et de section variables ; l'échantillon, en solution concentrée, est

déposé au sommet de la colonne et la séparation des composants résulte de l'écoulement continu d'un éluant, traversant la colonne par gravité ou sous l'effet d'une faible pression (figure 18.14). Dans la technique classique, l'éluant est un solvant unique qui sépare les constituants, lors de leur migration vers le bas de la colonne.

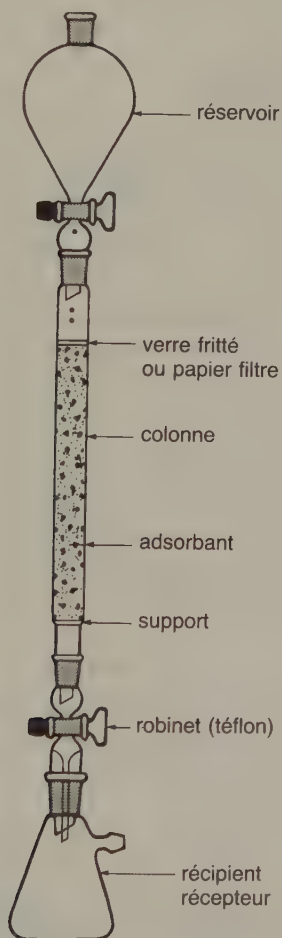


Figure 18.14 Appareillage pour chromatographie sur colonne

Un raffinement de cette technique consiste à accroître progressivement la polarité de l'éluant de façon à accélérer le déplacement des composés.

Outre la technique décrite dans ce volume, il existe d'autres types de chromatographie sur colonne employés en chimie organique :

- la chromatographie d'adsorption sur colonne sèche, développée par LOEV et GODMAN ;
- la chromatographie de partage sur colonne (difficile à réaliser) ;
- la chromatographie liquide à haute pression (CLHP) (section 18.6).

18.4.2 Principes de la technique

Les principes sur lesquels repose la séparation des composants sont les mêmes que ceux de la chromatographie sur couche mince : d'une part, les substances les plus polaires sont fortement retenues par l'adsorbant dans la colonne, d'autre part les solvants polaires entraînent facilement les composés polaires. Pour toute substance adsorbée, il s'établit donc un équilibre de distribution entre l'adsorbant et l'éluant, la proportion des molécules adsorbées dépendant de leur nature et du pouvoir de dissolution de l'éluant.

Lorsque l'échantillon est déposé au sommet de la colonne, il est aussitôt adsorbé en une zone cylindrique de faible épaisseur. L'écoulement continu d'éluant dans la colonne provoque alternativement la désorption et l'adsorption des molécules de l'échantillon. Les molécules sont entraînées vers le bas à des vitesses variables selon leur affinité pour l'adsorbant et leur solubilité dans l'éluant. Le chromatogramme se développe en formant une succession de zones cylindriques qui se séparent en migrant vers le bas. À mesure que chaque zone s'écoule de la colonne, on la recueille. L'ensemble du processus de séparation est illustrée à la figure 18.15.

18.4.3 Facteurs dont dépend la séparation

Obtenir une bonne séparation est souvent plus difficile en chromatographie sur colonne qu'en couche mince. En effet, outre le choix de l'adsorbant et celui de l'éluant, la séparation dépend de deux autres facteurs : la dimension de la colonne et la vitesse d'élution.

Adsorbant

L'adsorbant usuel est l'oxyde d'aluminium (alumine) que l'on peut se procurer sous une forme acide, basique ou neutre et selon le type d'activité désiré ; il ne doit être employé qu'avec des composés organiques stables. Le choix approprié de l'activité de l'adsorbant est important pour éviter l'amorce de réactions qui peuvent se produire dans la colonne pendant le développement du chromatogramme. Par exemple, l'alumine acide entraîne la déshydratation des alcools tertiaires et sa forme basique provoque l'hydrolyse des esters ou la condensation aldolique des aldéhydes.

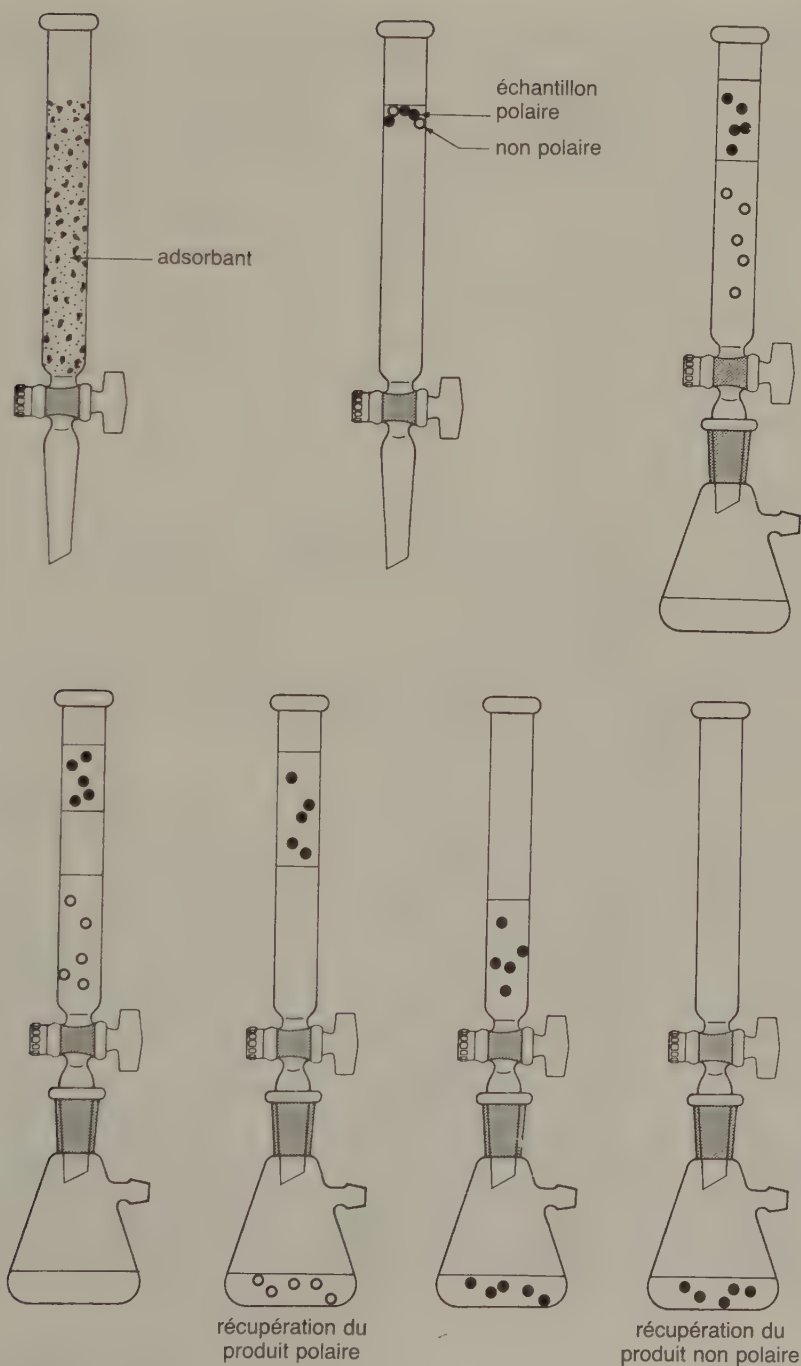


Figure 18.15 Représentation d'une séparation par chromatographie sur colonne

Le gel de silice est également un adsorbant usuel en chromatographie d'adsorption sur colonne, particulièrement pour la séparation de composés organiques qui n'ont pas une stabilité suffisante pour être traités sur l'alumine.

La granulométrie de l'adsorbant doit être supérieure à celle des adsorbants employés en chromatographie sur couche mince ; habituellement, leur taille est comprise entre 50 et 200 μm , ce qui permet une vitesse d'élution satisfaisante, un remplissage uniforme de la colonne et une vitesse d'échange assez rapide de la substance adsorbée entre l'éluant et l'adsorbant.

La quantité d'adsorbant dépend de la difficulté de la séparation et de la masse d'échantillon. Il faut moins d'adsorbant si la polarité des composants à séparer est très différente. Comme mesure approximative, on peut considérer que pour chaque gramme d'échantillon, il faut 30 à 50 g d'adsorbant, cette quantité pouvant atteindre 200 g, si la séparation des composants est difficile.

Éluant

Dans la plupart des séparations chromatographiques, l'éluant est un mélange de deux solvants. Au début de l'élution, on commence par le solvant le moins polaire, qui entraîne les substances les moins retenues par l'adsorbant (les moins polaires). En cours d'élution, on fait varier la composition du mélange des deux solvants par addition graduelle du solvant le plus polaire, ce qui permet de réaliser une augmentation bien régulière de la polarité de l'éluant. De cette façon, les composés les plus polaires, retenus sur l'adsorbant, ne migreront que graduellement vers le bas de la colonne.

C'est la première portion d'éluant qui possède le pouvoir d'élution le plus fort. C'est pourquoi, la proportion du solvant le plus polaire est augmentée de façon plus ou moins exponentielle en cours d'élution. Le tableau 18.7 montre de quelle manière on peut modifier la composition d'un mélange.

Celle-ci est changée lorsque le volume d'éluant qui a percolé à travers l'adsorbant est environ le triple de celui de l'adsorbant lui-même. Par exemple, si l'adsorbant occupe un volume de 15 cm^3 dans la colonne, on change la composition du mélange après l'écoulement de 45 cm^3 d'éluant.

L'emploi de certains solvants doit être évité avec l'alumine et la silice, spécialement les formes très activées acides ou basiques. Par exemple, la propanone se dimérise par céto-lisation et il y a transestérification, lorsque l'éthanoate d'éthyle ou des alcools sont éluants. Enfin des solvants très polaires comme le méthanol, l'eau ou l'acide éthanoïque, vont dissoudre et éluer l'adsorbant lui-même en faible quantité. Il est généralement recommandé de ne pas employer un solvant de la série éluotropique (tableau 18.2) plus polaire que l'éther diéthylique ou le trichlorométhane, lorsque l'adsorbant est la silice ou l'alumine.

Tableau 18.7 Variation de la composition en volume éther de pétrole-dichlorométhane en cours d'élution

Éther de pétrole	Dichlorométhane
100	0
96	4
90	10
80	20
50	50
20	80
0	100

Dimension de la colonne

Les colonnes spécialement conçues pour cet usage sont munies à leur base de plaques d'arrêt, fixes ou mobiles, permettant l'écoulement libre du solvant tout en empêchant le passage de l'adsorbant ; elles consistent soit en un disque de verre fritté, soit en une rondelle de porcelaine ou de métal percée de nombreux orifices. On peut aussi se servir d'une burette, à la base de laquelle on introduit un tampon compact de laine de verre surmonté d'un support en verre fritté. La quantité d'adsorbant doit être telle qu'il occupe une hauteur égale à environ 10 fois le diamètre de la colonne. De plus, il faut prévoir un espace libre d'environ 10 cm au-dessus de l'adsorbant pour disposer le support supérieur et le solvant.

Vitesse d'élution

La vitesse d'élution doit être la plus constante possible. En outre, elle doit être suffisamment lente pour que le soluté soit au plus près de l'équilibre entre les phases liquide et adsorbée. Cependant, si elle est trop lente, les substances diffusent dans le solvant : il en résulte des bandes de plus en plus larges et une séparation médiocre. D'autre part, une vitesse élevée d'élution n'est autorisée que dans le cas où les substances à séparer ont des polarités très différentes.

18.4.4 Recherche des conditions opératoires par CCM

Avant de commencer une séparation par chromatographie sur colonne, il est fortement recommandé de faire des essais préalables en couche mince. Ces tests permettront d'abord de connaître la complexité du mélange analysé et ensuite de trouver les solvants qui serviront au développement du chromatogramme. Si on utilise un adsorbant de même activité et des solvants identiques

à ceux employés en couche mince, on peut présumer que les données recueillies pourront être transposées en chromatographie sur colonne. On doit cependant respecter les conditions suivantes :

- rechercher le plus possible un mélange de deux solvants de polarité assez différente (par exemple, éther de pétrole et dichlorométhane) : sur colonne, on commence l'élution avec le solvant le moins polaire et on accroît graduellement la proportion du solvant plus polaire ;
- le R_f de la plupart des composants doit être inférieur à 0,40. Il existe en effet une étroite relation entre le R_f d'un échantillon et le volume de solvant requis pour le faire migrer sur une colonne : plus la valeur du R_f est faible, plus le volume de solvant est élevé. Ainsi, deux substances ayant respectivement des R_f de 0,80 et 0,90 ne pourront que très difficilement être séparées sur colonne, car elles seront entraînées par un faible volume de solvant, sans que les zones n'aient le temps de se séparer.

18.4.5 Remplissage de la colonne

L'opération la plus délicate en chromatographie sur colonne est son remplissage qui doit être le plus homogène possible et totalement exempt de toute bulle d'air ; les surfaces inférieure et supérieure de l'adsorbant doivent être parfaitement horizontales. Ces conditions sont absolument nécessaires pour éviter que les zones ne se déforment pendant le développement du chromatogramme (figure 18.16).

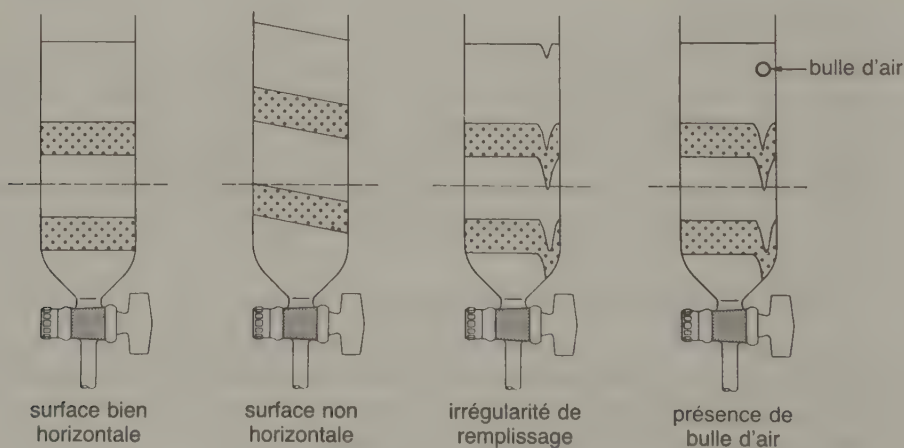


Figure 18.16 Les effets d'un mauvais remplissage

Après s'être assuré que la colonne est en position absolument verticale, son remplissage avec l'adsorbant peut alors s'effectuer selon deux méthodes.

Remplissage par voie humide

On prépare d'abord (dans un bécher, par exemple), un mélange homogénéisé de l'adsorbant et du moins polaire des deux solvants employé pour le développement. Ce mélange doit former une bouillie suffisamment fluide pour couler facilement. La préparation du mélange doit se faire en ajoutant, par petites quantités à la fois, l'adsorbant dans le solvant. Il ne faut pas faire l'inverse, c'est-à-dire verser le solvant sur l'adsorbant, car la chaleur libérée risque de faire bouillir le solvant et de provoquer la formation de grumeaux dans le mélange.

À l'aide d'un entonnoir, on verse suffisamment de bouillie dans la colonne pour que l'adsorbant qui se dépose progressivement forme une couche d'environ 2 cm. Pendant que les particules de l'adsorbant en suspension se déposent lentement, on frappe les parois de la colonne pour favoriser le tassement maximum. On ouvre alors le robinet pour que le solvant coule lentement et on poursuit l'addition de la bouillie homogénéisée, par portions successives, tout en frappant les parois de la colonne. Lorsque tout l'adsorbant est introduit, on laisse décanter jusqu'à ce que le liquide qui surnage soit limpide. Pendant l'opération, on doit veiller à ce que le niveau de solvant soit toujours supérieur à celui de l'adsorbant.

Remplissage par voie sèche

Dans cette méthode, la colonne est remplie au deux tiers du moins polaire des deux solvants et l'adsorbant en poudre est ajouté en portions successives dans la colonne, à l'aide d'un entonnoir ; pendant l'addition, on frappe continuellement sur les parois pour obtenir un tassement maximal. Lorsque la première portion forme une couche d'environ 2 cm, on ouvre le robinet pour faire écouler lentement le solvant. On termine la préparation de la colonne comme dans la méthode précédente.

18.4.6 Dépôt des produits à analyser

Le dépôt des produits constitue également une manipulation délicate, car ils doivent former une zone cylindrique étroite dans le haut de la colonne. S'il s'agit d'un liquide, il est déposé tel quel. Dans le cas d'un solide, on le dissout dans le minimum du moins polaire des deux solvants ; si sa solubilité est trop faible, on doit alors employer un solvant plus polaire, mais il importe que la solution soit le plus concentrée possible.¹²

12. Une autre technique consiste à dissoudre l'échantillon dans le volume minimum d'un solvant organique volatil (éther diéthylique, dichlorométhane), d'ajouter en adsorbant cinq fois la masse de l'échantillon, de bien mélanger et finalement d'évaporer le solvant avec précautions. La poudre récupérée (adsorbant et échantillon) est distribuée uniformément à la surface de la colonne.

On ajuste d'abord le niveau de solvant pour qu'il soit très légèrement au-dessus de celui de l'adsorbant. Ensuite, à l'aide d'une pipette capillaire, on coule l'échantillon au sommet de la colonne, en prenant soin de distribuer le liquide le plus également possible sur toute la section et de ne pas brasser la couche superficielle de l'adsorbant. Si nécessaire, on ajuste de nouveau le niveau de liquide de la colonne pour qu'il soit un peu au-dessus de celui de l'adsorbant ; cette opération permet à l'échantillon d'être adsorbé uniformément au sommet de la colonne. Finalement, un disque de verre fritté ou une rondelle de papier filtre est inséré au-dessus de l'adsorbant, pour prévenir toute remise en suspension de ce dernier à la surface.

18.4.7 Alimentation en solvant et développement du chromatogramme

L'alimentation de la colonne en solvant s'effectue à l'aide d'une ampoule de coulée disposée au-dessus de la colonne. Si la tête de la colonne est munie d'un joint rodé, l'ampoule y est insérée en laissant une légère aération. L'addition continue de solvant est assurée en ouvrant partiellement le robinet. Si on se sert d'une burette comme colonne, on fixe une ampoule de coulée contenant le solvant, au-dessus de la burette et à une hauteur telle que la pointe de l'ampoule soit immergée dans le solvant à environ 10 cm de la surface de l'adsorbant (figure 18.17). Le robinet est ouvert, puis l'ampoule bouchée. Dès que le niveau de solvant dans la colonne devient plus bas que le niveau dans la pointe de l'ampoule, une bulle d'air remonte dans l'ampoule et un peu de solvant s'écoule. Ce dispositif permet de maintenir constant le niveau de solvant dans la colonne. On doit s'assurer, durant l'élution, que la surface de l'adsorbant soit toujours recouverte de solvant et ne jamais être au contact de l'air.

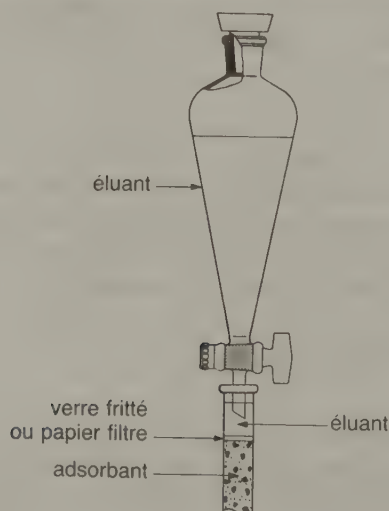


Figure 18.17 Chromatographie réalisée avec une burette

Lorsque débute l'alimentation en solvant, on règle le débit d'écoulement à l'aide du robinet de la colonne. Si l'on doit modifier la composition du solvant en cours d'éluion, on effectue le changement au moment où son niveau dans la colonne atteint la surface supérieure ou le papier filtre.

Pour la plupart des opérations, une vitesse de 5 à 50 gouttes à la minute convient, la limite inférieure de ce débit étant réservée aux séparations difficiles. Pour une ouverture définie du robinet, on modifie la vitesse de percolation en augmentant ou en réduisant le niveau de solvant au-dessus de la colonne.

Le volume de chaque fraction recueillie dépend de la hauteur de la colonne et du développement du chromatogramme ; il varie de 1 à 50 cm³ selon les cas ; le plus souvent, on recueille des fractions de volume constant. Il existe dans le commerce des collecteurs de fractions qui permettent de recueillir des volumes fixes d'effluent à la sortie de la colonne ; ces dispositifs simplifient grandement les manipulations quoiqu'ils ne soient pas indispensables.

Lorsque les composés qui se séparent forment des zones colorées dans la colonne ou sont fortement fluorescents en UV, il est facile de les repérer soit directement sur la colonne, soit dans les fractions recueillies. La récupération s'effectue alors simplement en réunissant les fractions appropriées et en évaporant le solvant.

Si les produits sont incolores, l'analyse des fractions recueillies s'effectue le plus souvent selon l'une des deux méthodes suivantes :

- si l'éluant est un liquide organique assez volatil, le solvant est évaporé avec précautions et le résidu pesé. La courbe de la masse en fonction du numéro d'ordre de chaque fraction permet d'obtenir le profil de la séparation chromatographique (figure 18.18). De plus, en comparant la masse d'échantillon déposé avec celle des résidus recueillis après évaporation du solvant, on peut déterminer la fin du développement sur la colonne. De nombreux appareils automatiques enregistrent l'absorption UV fraction par fraction, ce qui permet le fonctionnement en dehors des périodes normales de travail ; pour les longues séparations s'étalant sur plusieurs journées, il n'est plus nécessaire d'arrêter la nuit, par exemple ;

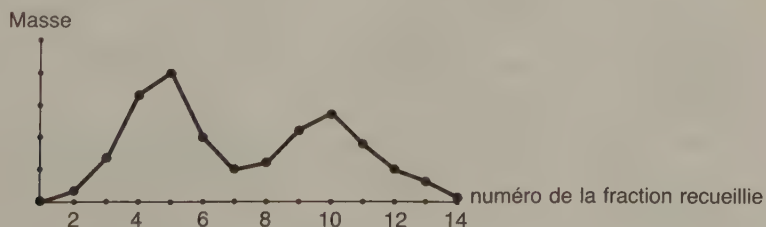


Figure 18.18 Exemple d'une courbe d'éluion

- chaque fraction peut être analysée qualitativement ou quantitativement, selon la nature des solutés, par chromatographie en phase gazeuse, par CLHP, par spectroscopie IR, UV ou de RMN, par chromatographie sur couche mince ; avec cette dernière méthode cependant, il est souvent difficile de faire une évaluation quantitative assez précise. Comme dans la méthode précédente, l'analyse des résultats permet de suivre de près le développement du chromatogramme.

Lorsque l'analyse des fractions est terminée, on réunit celles qui correspondent à des produits identiques, en prenant soin d'éliminer celles correspondant à des recouvrements de zones. Les substances obtenues de cette façon sont généralement d'une très grande pureté.

18.4.8 Description d'une séparation par chromatographie sur colonne selon l'ordre chronologique

1— Choix de l'adsorbant et de l'éluant

- Faire éventuellement des essais préalables en chromatographie sur couche mince pour déterminer l'adsorbant et l'éluant à employer.

2— Préparation de la colonne

- Fixer la colonne en position parfaitement verticale.
- Insérer la plaque d'arrêt au bas de la colonne ou, selon le cas, en placer une dans une burette.

3— Remplissage de la colonne

- Faire une bouillie de l'adsorbant (environ 50 g d'adsorbant par gramme d'échantillon) et du moins polaire des deux solvants, l'ajouter par petites portions et bien tasser en frappant les parois de la colonne.

ou

- Remplir la colonne au deux tiers, avec le moins polaire des deux solvants, ajouter l'adsorbant en poudre par petites portions, bien tasser en frappant les parois de la colonne.
- S'assurer qu'il n'y a ni fissure, ni bulle d'air et que la couche superficielle est parfaitement horizontale.
- Régler le niveau de liquide juste au-dessus de la surface de l'adsorbant.

4— Dépôt de l'échantillon

- Déposer délicatement l'échantillon, liquide pur ou en solution, à l'aide d'une pipette capillaire, à la surface de l'adsorbant, de façon à former une couche uniforme.
- Éviter d'agiter la couche superficielle.
- Ajouter du solvant sur une hauteur d'environ 10 cm.
- Introduire une rondelle de papier filtre ou un disque de verre fritté.

5- Développement du chromatogramme

- Selon la nature des produits à séparer, ajuster le débit en bas de colonne à un rythme de 5 à 50 gouttes par minute.
- Augmenter progressivement la polarité du solvant (tableau 18.8) chaque fois que le volume élué est environ trois fois celui de l'adsorbant.
- Si les zones sont colorées, réunir les fractions d'éluant correspondant à une même zone.
- Si les zones ne sont pas colorées, recueillir des fractions de volume constant.

6- Récupération des produits séparés

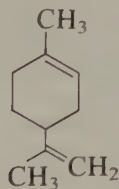
- Si les produits sont colorés, réunir les fractions correspondant à une même zone et évaporer le solvant.
- Si les produits ne sont pas colorés, après une analyse appropriée (pesée après évaporation, chromatographie en phase gazeuse, sur couche mince, CLHP, IR, UV, RMN), réunir les fractions correspondant au produit désiré et évaporer le solvant.

18.4.9 Exemple d'application

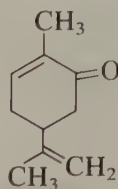
Isolement de la carvone-(S) à partir d'huile de carvi

L'huile de carvi peut être extraite de graines de carvi par entraînement à la vapeur, selon la même méthode que celle décrite pour extraire l'huile de clou de girofle (paragraphe 13.10.4).

L'huile de carvi contient principalement le limonène et la carvone-(S) dont la rotation spécifique est $+69,2^\circ$.



limonène

P.E. 177°C 

carvone

P.E. 230°C

- adsorbant : gel de silice (100 g)
- échantillon : huile de carvi (2 g)
- éluant (selon l'ordre suivant):
 - 1- Éther de pétrole ($60-90^\circ\text{C}$) : 25 cm^3
 - 2- Éther de pétrole - CH_2Cl_2 (90-10) : 50 cm^3

3- Éther de pétrole – CH_2Cl_2 (80-20) : 25 cm^3

4- Éther de pétrole – CH_2Cl_2 (50-50) : 125 cm^3 (ou plus selon le volume initial d'éther de pétrole dans la colonne).

Recueillir quatre fractions égales de 56 cm^3 d'éluant. Évaporer le solvant de chaque fraction. Normalement, la deuxième fraction contient le limonène et quelques impuretés de structure proche ; la quatrième contient la carvone-(S). On peut suivre le développement du chromatogramme par chromatographie en phase gazeuse en employant une colonne SE-30, le limonène ayant un temps de rétention plus court.

18.5 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse se distingue des autres méthodes étudiées jusqu'ici en ce qu'elle est davantage une méthode instrumentale. Avec la chromatographie en couche mince, elle constitue une technique usuelle, employée aussi bien dans les laboratoires de recherche, industriels ou universitaires, que dans ceux, plus modestes, du domaine scolaire.

C'est une méthode analytique très pratique, les séparations exigeant des quantités de l'ordre du milligramme seulement, parfois même, du microgramme. En outre, la technique permet la séparation de mélanges très complexes et l'analyse quantitative des résultats est aisée. C'est une technique dont les développements sont remarquables ; la mise au point progressive de détecteurs variés (détecteur à capture d'électrons, à photométrie de flamme, etc.), de colonnes plus performantes (colonnes capillaires, par exemple), de dispositifs permettant la programmation de température et d'intégrateurs, ont permis d'élargir considérablement les domaines d'application.

Bien que la méthode soit applicable à l'analyse d'un grand nombre de substances organiques, aussi bien gazeuses que liquides (ou parfois solides), les composés thermolabiles, peu volatils (masse moléculaire supérieure à 300) ou ionisés ne peuvent être généralement analysés directement par chromatographie en phase gazeuse.

18.5.1 Principes de la technique et appareillage

En chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est un gaz, appelé gaz vecteur ou gaz porteur, généralement de l'azote ou de l'hélium et parfois, de l'hydrogène. Ce fluide traverse une colonne renfermant des granules poreux, imprégnés d'un liquide très peu volatil qui constitue la phase stationnaire ; il s'agit, dans ce cas, d'une chromatographie gaz-liquide¹³. Lorsque l'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, il est vaporisé, puis ses constituants sont

13. Il existe également la chromatographie gaz-solide, non traitée ici, dans laquelle le matériau de remplissage est un adsorbant constitué uniquement d'un granulé poreux.

entraînés à des vitesses inégales par le gaz porteur. À la sortie de la colonne, se trouve un détecteur relié à un enregistreur ; lorsqu'un constituant du mélange le traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur.

L'appareil employé pour effectuer la séparation est un chromatographe à gaz dont la figure 18.19 présente schématiquement les principaux éléments.

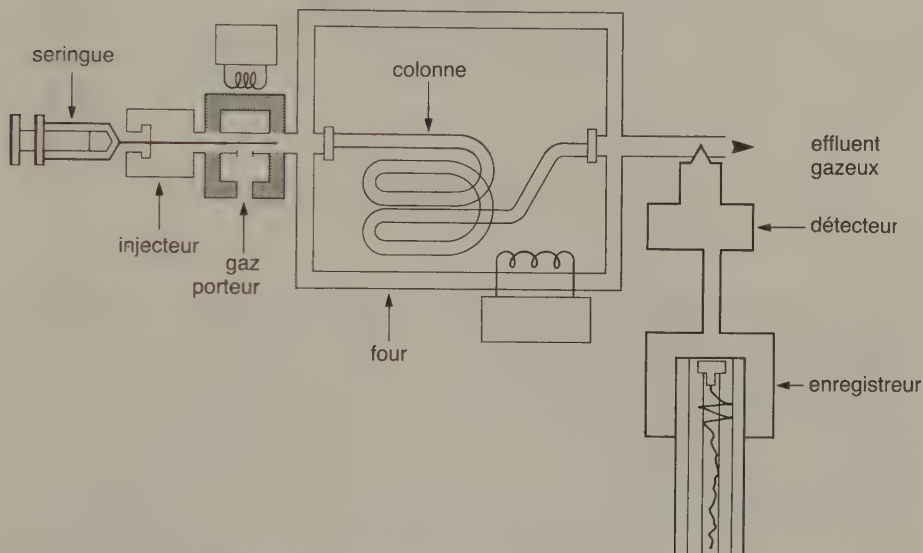


Figure 18.19 Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz

Injecteur

Le système d'injection permet l'introduction de l'échantillon dans le chromatographe, par l'intermédiaire d'une microsiringue dont la capacité varie habituellement de 1 à 10 μL . C'est dans l'injecteur, bloc métallique chauffé, que l'échantillon est vaporisé instantanément et transféré dans la colonne chromatographique. Il est essentiel que la température de l'injecteur soit de 20 à 30°C supérieure au point d'ébullition du constituant le moins volatil du mélange analysé, pour provoquer une vaporisation instantanée. Le système le plus courant est l'injecteur à septum : il s'agit d'une membrane élastique retenue par un écrou et fixée à l'extrémité d'un tube ; au moment de l'injection, l'aiguille de la seringue perce cette membrane et le gaz vecteur entraîne l'échantillon à l'autre extrémité, raccordée à la colonne chromatographique. Un schéma simplifié d'injecteur est représenté à la figure 18.20.

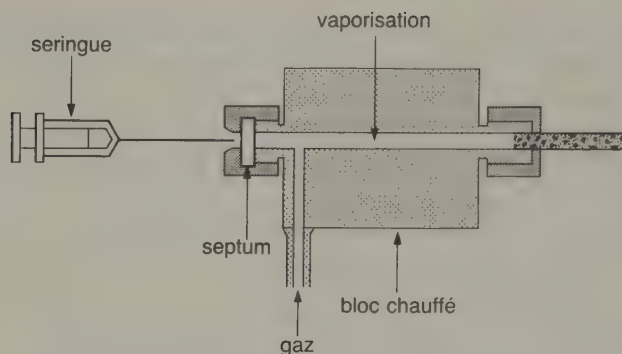


Figure 18.20 Schéma simplifié de l'injecteur

Colonne

Une colonne classique est le plus souvent en acier inoxydable, son diamètre intérieur de 2 à 3 mm et sa longueur usuelle de 2 m. Elle est enroulée sous une forme hélicoïdale, reliée à l'injecteur à l'une de ses extrémités et au détecteur à l'autre bout. Elle est disposée dans un four muni d'un système de régulation de température. Le support remplissant la colonne est constitué de grains dont les dimensions varient de 60 à 70 μm ; ils sont à base soit de matériaux réfractaire (type Chromosorb), soit de silice (Sphérosil). La phase stationnaire est un liquide peu volatil, formant environ 10 % de la masse du support non imprégné. La réussite d'une bonne séparation chromatographique dépend dans une très large mesure du choix de la phase stationnaire ; cet aspect est abordé au paragraphe 5.4.

Détecteur

Les chromatographes furent longtemps équipés presque uniquement de détecteurs à conductibilité thermique appelés *catharomètres*. Ils sont constitués d'un élément sensible à la température (figure 18.21.a), fil de platine, de tungstène ou d'un alliage de tungstène et de rhénium (thermistance), placé dans le courant gazeux et parcouru par un courant d'intensité constante (de quelques mA à 200 ou 300 mA). Lorsqu'il y a équilibre entre l'apport calorifique par effet JOULE et l'élimination de chaleur par convection, la température du filament reste constante. S'il se produit une variation de la conductibilité thermique du milieu gazeux par arrivée d'un soluté élué de la colonne chromatographique, l'équilibre est modifié, la température de l'élément varie, sa résistance électrique aussi. Cet élément est inséré dans un pont Wheastone constituant la cellule de mesure. Les quatre branches du pont (figure 18.21.b) sont généralement formées par deux éléments de détection et deux éléments de référence, ces derniers étant insérés dans un circuit ne recevant que le gaz porteur pur. L'ensemble est placé (figure 18.21.c) dans un bloc métallique isolé et bien calorifugé. Lorsqu'il y a déséquilibre entre le circuit de détection et celui

de référence, c'est-à-dire lorsqu'un mélange de gaz porteur et de produit élué passe dans le circuit de détection, il en résulte une tension qui est mesurée par un enregistreur.

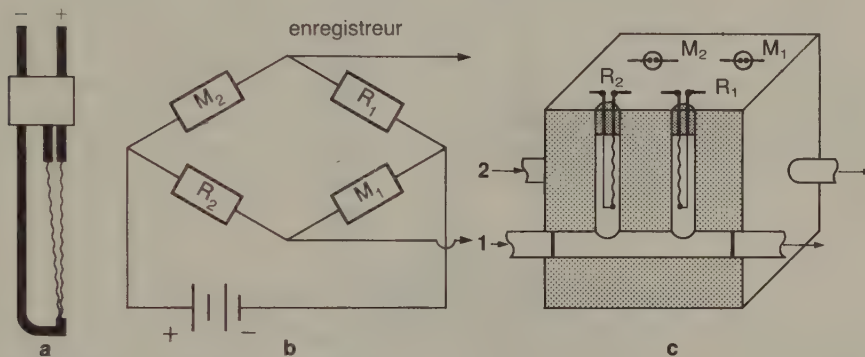


Figure 18.21 Détecteur à conductibilité thermique (catharomètre)
 a) élément sensible b) schéma de montage électrique c) cellule de mesure
 R_1 et R_2 : éléments de référence
 M_1 et M_2 : éléments de mesure
 1 : gaz porteur
 2 : gaz porteur et soluté élué

Un catharomètre présente l'avantage de ne pas détruire les substances analysées, d'où l'utilisation de chromatographes de ce type pour réaliser des séparations préparatives. Cependant, son principal inconvénient vient de sa faible sensibilité par rapport aux autres types de détecteur.

De nos jours, en chimie organique, le catharomètre est largement supplanté par le détecteur à ionisation de flamme, beaucoup plus sensible et qui permet de détecter la plupart des composés. Le principe de fonctionnement de ce détecteur est le suivant : une flamme est alimentée par un courant constant d'hydrogène et d'air ; lorsque les composés organiques sortant de la colonne pénètrent dans la flamme, ils forment des ions qui sont collectés par deux électrodes disposées de part et d'autre de la flamme ; il en résulte un faible courant, transformé et enregistré sous forme d'un signal (pic). Un schéma simplifié de détecteur à ionisation de flamme est représenté à la figure 18.22.

Il existe d'autres types de détecteurs, comme celui à capture d'électrons, particulièrement sensible aux halogènes.

On fixe habituellement la température du bloc détecteur sensiblement à la même valeur que celle de l'injecteur.

18.5.2 Temps de rétention

Le temps de rétention, t_R , est le temps écoulé entre l'instant où l'échantillon est injecté et celui où le pic correspondant à un composé atteint sa valeur maximale. C'est l'une des grandeurs fondamentales de la chromatographie en phase gazeuse.

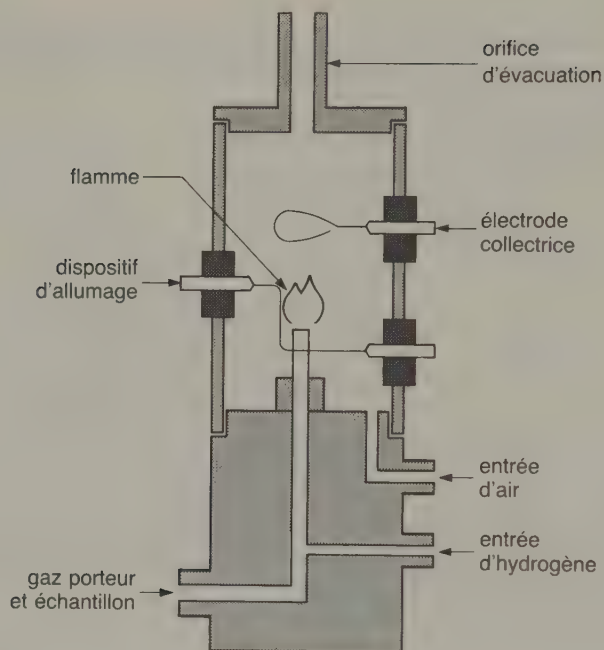


Figure 18.22 Schéma simplifié d'un détecteur à ionisation de flamme

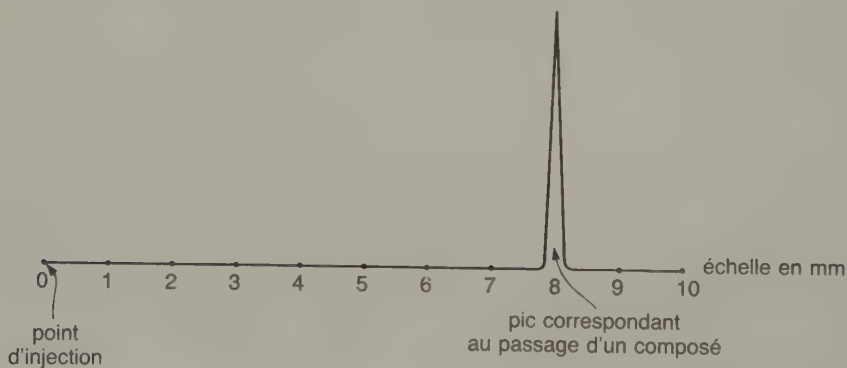


Figure 18.23 Exemple de chromatogramme d'un échantillon donnant un seul pic : la distance de rétention est 80 mm.

Pour les analyses courantes de laboratoire, cette mesure est suffisante. Dans certains cas, il peut être nécessaire de corriger cette grandeur en lui soustrayant le temps mort, t_m , c'est-à-dire le temps que l'échantillon passe dans l'injecteur,

le détecteur, etc. Le temps de rétention ainsi corrigé s'appelle temps de rétention réduit, t'_R .

Le temps de rétention est indépendant de la quantité d'échantillon injectée, à la condition que la masse soit suffisamment petite. Il dépend de la longueur de la colonne, de la nature de la phase stationnaire et de sa proportion fixée sur le support, de la température de la colonne et du débit de gaz. En pratique, à moins que l'appareil ne dispose d'un intégrateur fournissant automatiquement le temps de rétention, beaucoup d'utilisateurs mesurent plutôt la distance de rétention, d_R , longueur qui sépare sur le papier enregistreur, le pic du composé du point d'injection (ou du pic de l'air, avec un chromatographe à conductibilité thermique) (figure 18.23).

18.5.3 Principes de la séparation et facteurs l'affectant

Dès que le gaz vecteur commence à entraîner les composants de l'échantillon, ceux-ci se partagent entre la phase mobile, dans laquelle ils sont gazeux et la phase stationnaire, dans laquelle ils sont liquides. À la température ambiante, la concentration de la plupart des composés organiques dans le gaz vecteur est faible. En chauffant, on augmente leur pression de vapeur et, par conséquent leur concentration dans la phase mobile. Les produits se séparent alors selon des principes analogues à ceux expliqués à propos de la chromatographie de partage (section 18.1). Plusieurs facteurs sont reliés à une bonne séparation.

Température

Généralement, les composés les plus volatils sont les plus rapidement entraînés, du fait de leur tension de vapeur plus élevée. Cependant, si la température est trop élevée, l'équilibre des composants ne peut s'établir entre chaque phase et ceux-ci apparaissent presque tous en même temps. D'autre part, si la température est trop basse, la vitesse d'échange étant lente et la diffusion importante, le temps de rétention de certains composés devient trop long et les pics correspondants sont dissymétriques ou déformés. C'est pourquoi, il faut fréquemment effectuer plusieurs essais avant de trouver la température qui donne la meilleure séparation des pics. Lorsque l'écart entre les points d'ébullition des constituants du mélange analysé est très grand, il est préférable d'augmenter régulièrement la température du four (certains appareils sont équipés d'un programmeur de température), ce qui permet d'obtenir une bonne séparation de tous les pics.

Débit du gaz vecteur

Il doit laisser le temps aux molécules de l'échantillon de s'équilibrer entre les deux phases. Si le débit est trop rapide, la séparation des pics est médiocre et s'il est trop lent, les pics perdent leur finesse par suite d'une diffusion excessive des molécules organiques dans le gaz vecteur. On constate que, lorsque le débit

est bien réglé, on a souvent intérêt à augmenter la température pour améliorer la finesse des pics.

Longueur de la colonne

Le pouvoir séparateur d'une colonne étant fonction de sa longueur, l'analyse de composés de structures voisines (isomères de position ou isomères géométriques) exige habituellement une colonne plus longue que celle utilisée pour des composés de structures différentes. La longueur des colonnes usuelles est de 2 m ; elle dépasse rarement 6 m à cause de la trop forte pression d'entrée du gaz porteur qui serait alors requise.

Nature de la phase stationnaire

C'est un élément important dont dépend la séparation. Au moment de choisir la colonne, on doit tenir compte des masses moléculaires des composés, de la nature des groupes fonctionnels et de la polarité des composants du mélange. Les facteurs qui doivent guider le choix de la phase stationnaire sont discutés dans la section suivante.

18.5.4 La phase stationnaire

Support

Le support sur lequel la phase stationnaire est imprégnée est constitué par les grains d'un solide. Le taux d'imprégnation est habituellement compris entre 5 et 20 %. Les supports poreux les plus courants sont faits à partir de diatomite (Kieselguhr), broyée, pressée, puis calcinée à 900°C : le Chromosorb P et le Chromosorb W, par exemple. Les billes de verre et la poudre de téflon (Chromosorb T) forment les supports non ou peu poreux les plus usuels.

La préparation d'une colonne (imprégnation du support, remplissage, etc.) est une opération assez longue et complexe, hors du cadre de cet ouvrage, décrite dans les manuels spécialisés. On a souvent intérêt à se procurer une colonne en état de fonctionnement auprès d'un fabricant dont la spécialisation peut être un meilleur gage de qualité.

Conditions générales d'utilisation

La première qualité d'une phase stationnaire est son inertie chimique vis-à-vis des composants de l'échantillon. En outre, on ne doit l'utiliser qu'à l'intérieur des limites de température pour lesquelles elle a été prévue. Généralement, plus la température d'utilisation s'approche de la température minimale d'emploi, plus la phase stationnaire devient visqueuse : la vitesse d'échange des composants entre la phase mobile et la phase stationnaire diminue considérablement et la colonne perd partiellement son efficacité. C'est pourquoi, pour séparer des composés très volatils, on doit employer une phase dont un

abaissement de température n'augmente pas trop la viscosité. Au-delà de la température maximale d'utilisation, la perte de phase par vaporisation peut devenir importante, surtout si cette température est maintenue pendant une longue période et que la proportion de phase stationnaire sur le support est élevée.

Polarité de la phase stationnaire

Le principe général qui doit servir de guide au choix de la phase stationnaire est le suivant : les structures de polarités voisines ont des affinités entre elles. Ainsi, pour faire l'analyse chromatographique de substances polaires, on utilise habituellement une phase polaire car ces substances y sont très solubles, donc fortement retenues ; dans ce cas, l'ordre de sortie des composés d'une série homologue est l'ordre croissant de leur point d'ébullition. Si des substances peu polaires se trouvent dans le mélange analysé, elles sont peu retenues par la phase stationnaire polaire, car elles y sont peu solubles : elles apparaissent donc avant les substances polaires ayant le même point d'ébullition. Sur une phase non polaire, l'inverse se produit : les composants non polaires sont solubles, donc bien retenus, et sont élués selon l'ordre de leur point d'ébullition croissant, dans une série homologue ; de même, la sortie d'un composant polaire précède celle du non polaire de même point d'ébullition. Les tableaux 18.8 et 18.9 donnent un exemple du rapport entre l'ordre d'élution de substances et la nature des phases employées pour les séparer.

Tableau 18.8 Ordre d'élution des composants d'un mélange sur une phase polaire.

Substance	Propanol-1	Butanol-1	Pentanol-1	Heptane
P.É. en °C	97	117	137	98
Ordre de sortie	2	3	4	1

Tableau 18.9 Ordre d'élution des composants d'un mélange sur une phase non polaire.

Substance	Heptane	Octane	Nonane	Propanol-1
P.É. en °C	98	126	151	97
Ordre de sortie	2	3	4	1

La polarité d'une phase peut être classée selon une échelle établie par McREYNOLDS d'après le degré de rétention observée pour dix substances témoins. Plus le nombre est élevé, plus la phase est polaire. Quelques valeurs de cette échelle, de même que les limites de température d'utilisation de certaines phases stationnaires sont données au tableau 18.10.

Tableau 18.10 Limites de température et constante de McREYNOLDS de quelques phases stationnaires

Phases stationnaires	Limites de température en °C	Constante de McREYNOLDS
Squalane	0-120	0
Apiezon L	50-220	143
SE-30	30-350	217
OV-1	100-350	227
OV-101	0-350	229
OV-17	0-300	884
OV-210	0-275	1 520
Carbowax 20 M	70-220	2 308
Carbowax 1540	50-175	2 770
DEGS	100-200	3 543
OV-275	50-225	4 938

Il n'existe malheureusement pas de phase stationnaire appropriée à toutes les analyses. Pour satisfaire à l'analyse de la majorité des composés organiques, HAWKES et al.¹⁴ ont cependant suggéré l'ensemble des phases stationnaires présenté à titre indicatif au tableau 18.11.

Tableau 18.11 Ensemble de phases stationnaires pouvant servir à la majorité des analyses organiques

Phase	Nature chimique
OV-1 ou SE-30	Gomme 100 % méthyl silicone
OV-17	50 % méthyl, 50 % phényl silicone
OV-210	50 % méthyl, 50 % trifluoropropyl silicone
Carbowax 20 M	Polyéthylèneglycol (masse moléculaire 15 000 à 20 000)
DEGS	Poly (diéthylèneglycol succinate)
OV-275 ou Silar 10 C	Homopolymère 50 % γ -cyanopropyl-50 % phényl silicone

Le tableau 18.12 fournit une liste plus sélective de phases stationnaires pouvant être employées avec certaines classes de composés organiques.

Tableau 18.12 Phases stationnaires employées avec les classes de composés organiques correspondants

Types de composé	Phase stationnaire
Acides carboxyliques	FFAP
Alcools	Carbowax 20 M
Aldéhydes	Carbowax 1540, Carbowax 20 M
Amines	3 % Carbowax 20 M sur Chromosorb 103, 10 % Apiezon L + 10 % KOH

14. S HAWKES, et al., *J. Chromatogr. Science*, 13, 115 (1975).

Cétones	FFAP, DC-550, Carbowax 20 M
Esters	FFAP, OV-101, Carbowax 20 M, SE-30
Esters-méthyliques d'acides gras	DEGS (stabilisé), Apiezon L, OV-275
Halogénures d'alkyle	Carbowax 20 M, SE-30, OV-210, Squalane
Hydrocarbures	Squalane, Apiezon L, SE-30

18.5.5 Analyse qualitative

Outre le contrôle de la pureté des composés préparés, une application importante de la chromatographie gaz-liquide est la mise en évidence des divers constituants d'un mélange, la détermination de leur proportion et, si possible, leur identification. On peut ainsi contrôler rapidement le bon déroulement d'une réaction et l'efficacité du procédé de purification employé. La méthode usuelle d'identification, dans ce cas, consiste simplement, après chromatographie de l'échantillon, à lui ajouter un peu d'un composé témoin et de le chromatographier de nouveau. Le pic dont la hauteur s'accroît correspond généralement à celui du composé témoin. Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus selon cette méthode doivent être examinés avec une attention d'autant plus grande que le mélange est complexe. Des erreurs d'interprétation peuvent avoir lieu pour les raisons suivantes :

- décomposition d'un ou de plusieurs composants dans la colonne ;
- volatilisation ou décomposition d'une partie de la phase stationnaire ;
- pics provenant d'une injection précédente pour laquelle l'attente n'a pas été suffisante ;
- composés dont le temps de rétention est identique à celui du témoin.

La méthode la plus sûre, mais certes la plus coûteuse, pour identifier les composants consiste à coupler l'appareil avec un spectromètre de masse, complété avec un équipement informatique. Évidemment, tous les laboratoires n'ont pas les moyens financiers permettant un tel investissement.

18.5.6 Analyse quantitative

La surface du pic correspondant à chaque composant d'un mélange est proportionnelle à la quantité de ce composant. On peut donc déterminer la proportion d'une substance dans un mélange, par le rapport de la surface du pic correspondant à cette substance à la surface de tous les pics, dans la mesure où les coefficients de proportionnalité sont les mêmes pour chaque substance. Les appareils ont été considérablement améliorés, particulièrement au niveau du traitement du signal, de sorte que l'analyse quantitative est désormais précise et fiable.

Si l'on dispose d'un intégrateur à la sortie du chromatographe, la surface de chaque pic est évaluée et chiffrée automatiquement par le calculateur électronique. Sinon, on emploie une méthode géométrique, permettant d'obtenir une détermination approximative de l'aire réelle ; cette approche est généralement suffisante puisque toutes les mesures sont effectuées de la même manière. Cependant les pics doivent être symétriques et avoir une bonne résolution. L'aire approximative se calcule par le produit de la hauteur, h , par la largeur, AB , à la demi-hauteur (figure 18.24) ou à l'aide d'un planimètre.

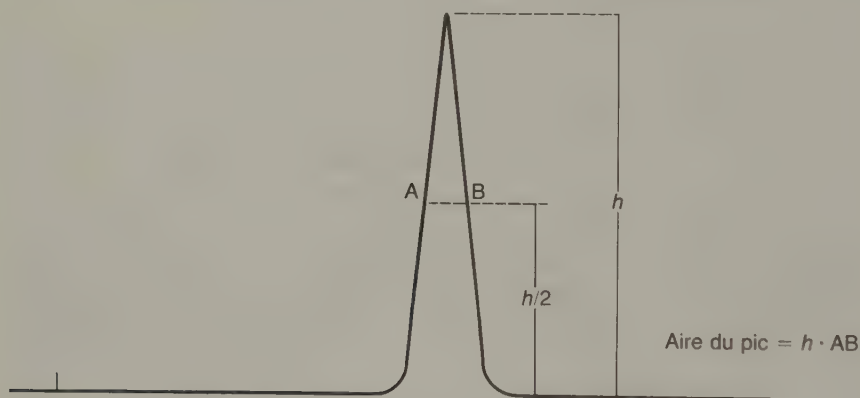


Figure 18.24 Méthode d'évaluation de la surface d'un pic

Pour être reproductible et juste, toute analyse quantitative doit être complétée par un étalonnage à partir de substances témoins. On doit se référer à des ouvrages spécialisés traitant de ce sujet pour choisir la méthode d'étalonnage la mieux appropriée.

18.5.7 Précautions générales

Puisqu'il existe un très large éventail d'appareils, il n'est pas possible de décrire un mode d'emploi général. Rappelons toutefois quelques précautions élémentaires.

- L'échantillon à analyser doit toujours avoir subi un traitement minimum de purification ; élimination des goudrons, de l'humidité et des particules en suspension.
- Contrôler la nature de la phase stationnaire qui se trouve dans le four.
- Ne jamais utiliser la colonne en dehors des limites de température suggérée par le fabricant.
- La seringue doit être rincée plusieurs fois avec l'échantillon pour éviter toute contamination.

- L'introduction de la seringue à travers le septum est une opération délicate ; il faut prendre soin de ne pas courber l'aiguille au moment de l'introduire.
- Le septum doit être changé régulièrement (toutes les 50 injections environ ou dès qu'il fuit).
- Il faut injecter l'échantillon dès que l'aiguille se trouve enfoncée.
- Selon le cas, mettre l'enregistreur ou l'intégrateur en marche au moment de l'injection et éventuellement marquer d'un trait, au même moment, le papier enregistreur.

18.5.8 Exemples d'application

A. Analyse de l'huile de clou de girofle (paragraphe 13.10.4)

Échantillon : solution à 10 % d'huile de clou de girofle dans l'éther diéthylique

Appareillage :

colonne :

longueur : 2 m

remplissage : SE-30 (10 %) sur Chromosorb G

détecteur : à ionisation de flamme

Conditions opératoires :

températures :

injecteurs : 275°C

four : programmation de 100 à 200°C

gaz porteur : azote

B. Analyse des isomères du méthyl-3 cyclohexanol (paragraphe 33.2)

Échantillon : liquide pur

Appareillage :

colonne :

longueur : 2 m

remplissage : Carbowax 1540 (10 %) sur Chromosorb W

détecteur : à ionisation de flamme

Conditions opératoires

températures

injecteur : 200°C

four : 110°C

gaz porteur : azote.

18.6 CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PRESSION (CLHP)¹⁵

18.6.1 Principes de la technique

La chromatographie liquide à haute pression (CLHP) est une technique instrumentale basée sur les mêmes principes que ceux de la chromatographie classique sur colonne (section 18.4). Elle peut donc mettre en œuvre, selon la nature de la phase stationnaire, aussi bien des phénomènes de partage, qui sont les plus courants, que des phénomènes d'adsorption, d'échange d'ions ou d'exclusion (perméation sur gel). Son développement très rapide à partir des années 1970 réside dans le fait qu'elle n'a pas les désavantages de la chromatographie liquide classique : cette dernière a toujours été peu utilisée, en raison de la lenteur des séparations, de l'absence de détecteurs qui auraient permis de suivre facilement le développement du chromatogramme et de la quantité considérable d'échantillon nécessaire. Il est prévisible que son emploi comme technique analytique instrumentale deviendra aussi courant que celui de la chromatographie en phase gazeuse, puisqu'elle n'en a pas les désavantages : en effet elle permet l'analyse soit de substances thermiquement instables, puisque l'opération s'effectue à température ambiante, soit de substances peu volatiles de masse moléculaire pouvant atteindre 2 000 000, soit encore de substances ionisées. C'est pourquoi les molécules d'intérêt biologique comme les vitamines, les sucres et les acides aminés, peuvent être analysées directement, sans passer par la formation de dérivés, et la séparation de protéines et de polymères synthétiques peut être réalisée, même si leur masse moléculaire est élevée.

Ses inconvénients majeurs proviennent du manque de souplesse instantanée d'utilisation (difficulté de passer directement d'un composé à un autre sans une mise au point élaborée) et de la grande délicatesse de la technique.

La méthode de séparation fait sensiblement appel aux mêmes éléments de base que ceux employés pour la chromatographie classique sur colonne, soit un ou plusieurs solvants et une colonne remplie avec une phase stationnaire, mais la durée d'élution est de 100 à 1 000 fois plus courte (de 1 à 3 cm³ par minute). Une telle vitesse est obtenue par la mise en œuvre d'une pression élevée (de l'ordre de 200 bars ou 3 000 p.s.i.), grâce à une pompe qui maintient constant le débit du liquide. De telles vitesses d'élution n'auraient jamais été rendues possibles, si on n'avait pas réussi à améliorer l'efficacité des colonnes en uniformisant la granulométrie du support et en réduisant la grosseur des grains ; ces progrès ont entraîné la réduction de l'espace vide (volume mort) entre les grains, d'où une augmentation des interactions entre le soluté et la phase stationnaire. Les premières colonnes étaient remplies de particules poreuses

15. On rencontre aussi fréquemment l'appellation « chromatographie liquide à haute performance ».

imprégnées d'un liquide constituant la phase stationnaire ; le diamètre de ces particules variait de 20 à 100 μm . On a ensuite développé des phases stationnaires pelliculaires, formées d'un support non poreux sur la surface duquel était déposée une mince couche de liquide. Actuellement, les colonnes contiennent des granulés d'environ 5 μm sur lesquels la phase stationnaire est fixée chimiquement ; de telles phases sont appelées phases greffées.

La technique se distingue également de la chromatographie liquide classique par l'emploi de détecteurs dont le message est enregistré électroniquement, ce qui rend l'ensemble de l'appareillage analogue à la chromatographie en phase gazeuse.

Il est souvent difficile de trouver rapidement les conditions opératoires qui mèneront à une bonne séparation, en raison des interactions du soluté avec la phase stationnaire et la phase mobile. De plus, certains modules de l'appareillage sont non seulement de conception très différente, selon le fabricant, mais aussi appelés à connaître encore des améliorations. Il s'agit par conséquent d'une technique encore jeune et en pleine évolution. Nous nous limiterons à la présentation sommaire des composants de base de l'appareil, aux principes généraux devant guider l'utilisateur dans le choix de la phase stationnaire et du solvant et à quelques suggestions relatives à la pureté des solvants et à la préparation de l'échantillon.

18.6.2 Éléments d'un chromatographe liquide à haute pression

La figure 18.25 représente schématiquement les éléments d'un chromatographe liquide.

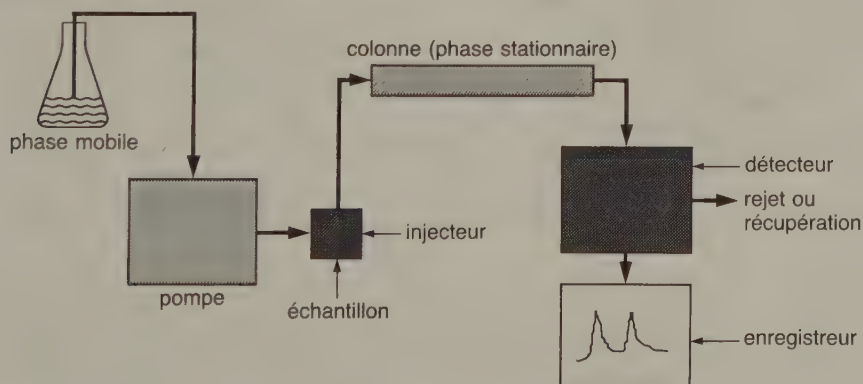


Figure 18.25 Les composants d'un chromatographe liquide à haute pression

Réservoir

Le plus souvent, un erlenmeyer tient lieu de réservoir pour l'éluant. On recommande cependant l'emploi d'un vase clos pour éviter l'évaporation,

surtout si l'un des solvants est très volatil et lorsqu'il est nécessaire d'être en présence d'un gaz inerte.

Pompes

Les pompes ont constitué, au moment de la mise au point de la technique, la principale cause de difficulté des utilisateurs. Le débit de liquide qu'elles refoulaient étant fréquemment irrégulier, il en résultait, sur l'enregistrement, une ligne de base instable. Les problèmes semblent être résolus, car certaines pompes fournissent désormais un débit constant jusqu'à des pressions de 240 bars (3 500 p.s.i.) ; elles demeurent tout de même la partie la plus délicate de l'appareillage.

Injecteurs

Le type d'injecteur le plus courant consiste en une vanne à boucle d'échantillonnage dont un schéma est donné à la figure 18.26. On introduit d'abord l'échantillon dans une boucle de volume connu ; après rotation de la vanne, la phase mobile entraîne l'échantillon en tête de colonne.

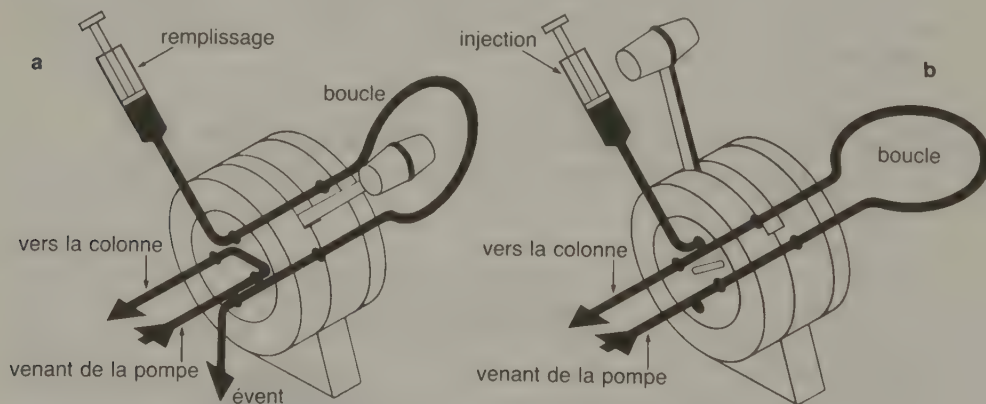


Figure 18.26 Vanne à boucle d'échantillonnage : (a) remplissage de la vanne ; (b) injection de l'échantillon

Colonnes

Les colonnes devant recevoir la phase stationnaire sont généralement en acier inoxydable. Celles d'usage général, servant à l'analyse qualitative, ont un diamètre intérieur de 4 mm et une longueur de 3 à 15 cm. Les tubes capillaires employés pour relier la colonne au détecteur doivent être le plus court possible afin de limiter les volumes morts et, par conséquent, ne pas altérer la qualité de la séparation. Un fabricant a mis au point un dispositif permettant de réduire encore ce volume mort en employant une colonne de matière plastique soumise à une pression radiale. Un schéma de ce dispositif est représenté à la figure 18.27. Ces colonnes ont une longueur de 10 cm et un diamètre de 5 à 8 mm.

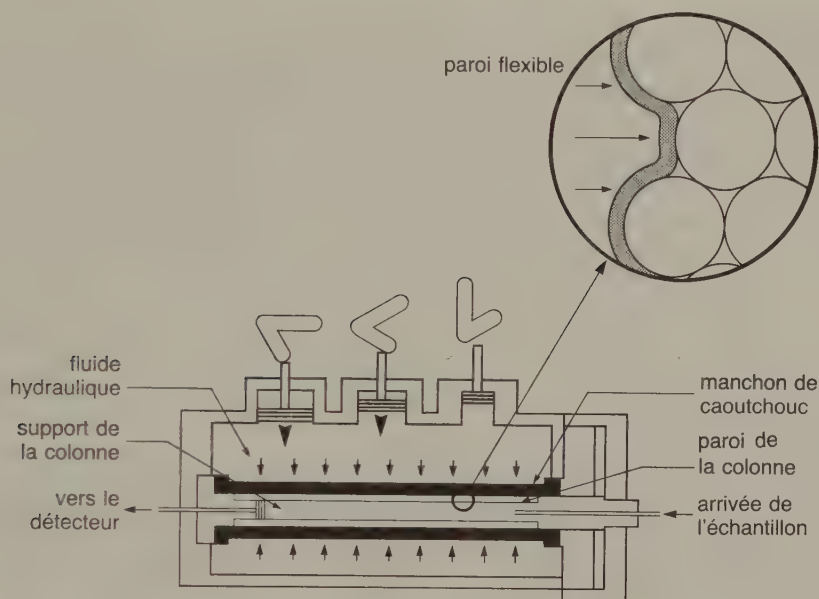


Figure 18.27 Appareillage de réduction du volume mort

Détecteurs

Le détecteur à absorption dans l'ultraviolet est le type de détecteur le plus utilisé actuellement. Il est très sensible et sa réponse varie linéairement avec la concentration de l'échantillon. La détection de molécules n'ayant pas de groupes chromophores s'avère cependant impossible avec ce détecteur, à moins de mettre en œuvre, en sortie de colonne, des réactions colorées. En fait, en choisissant bien la longueur d'onde, presque tous les composés sont détectés, car même si l'absorption est très faible, elle peut être amplifiée. D'autre part, ses facteurs de réponse varient selon la nature des substances analysées, en raison des valeurs différentes des coefficients d'absorbance ; on doit particulièrement en tenir compte en analyse quantitative.

Le détecteur à réfractomètre différentiel est basé sur la différence d'indice de réfraction entre la phase mobile et l'effluent à la sortie de la colonne. Son utilisation est moins répandue que celle du détecteur UV à cause de sa plus faible sensibilité. De plus, il est très sensible à des variations de température.

Récemment, d'autres types de détecteurs ont été mis sur le marché mais leur emploi est limité à la détection de substances spécifiques ; ce sont particulièrement les détecteurs à fluorescence et à conductivité électrique.

18.6.3 Solvants

Il est recommandé de toujours employer des solvants traités spécifiquement pour la CLHP ; on peut s'en procurer auprès de divers fabricants de produits chimiques, mais ils sont très onéreux. De plus, ils doivent être dégazés et filtrés avant usage. Le dégazage est effectué au moment de la filtration sous vide ou, de préférence, par ultra sons. Le dégazage assure une bonne reproductibilité et évite l'apparition d'une oscillation de la ligne de base. Malgré la haute qualité des solvants, la filtration sur filtre spécial (0,4 μm) est recommandée pour empêcher l'obstruction éventuelle des orifices par des particules. On ne doit pas utiliser de solvants dits « stabilisés », car les substances stabilisatrices donneront un signal indésirable dans le détecteur. S'il faut employer régulièrement un solvant peroxydable (le tétrahydrofurane, par exemple), il vaut mieux se le procurer dans des récipients de faible volume ; avant de refermer le contenant après usage, on sature d'azote.

Le choix du solvant constitue habituellement la partie la plus difficile de ce type de chromatographie. Il est toujours préférable de faire quelques essais en chromatographie sur couche mince avant de se lancer dans le développement d'une méthode de séparation en CLHP. Les mélanges de solvants que nous suggérons d'utiliser en priorité sont :

- méthanol-eau ;
- acétonitrile-eau ;
- tétrahydrofurane-eau ;

les deux premiers étant les plus usuels. On fait les essais d'abord avec une forte proportion en eau, par exemple 90 %, et on augmente progressivement la proportion en solvant organique jusqu'à l'obtention d'une bonne séparation.

Avec un mélange de solvants de composition constante, il n'est pas toujours possible d'obtenir une séparation dans un délai raisonnable. Pour obtenir à la fois une bonne résolution et une durée d'analyse acceptable, on peut opérer par élution graduée, c'est-à-dire par augmentation graduelle du pourcentage de solvant ayant la force d'élution la plus élevée. Il existe sur le marché des appareils programmables permettant la réalisation de gradients d'élution.

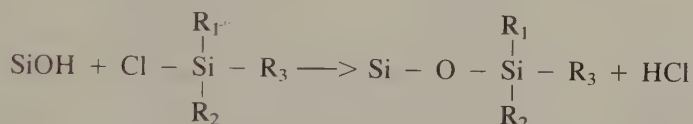
18.6.4 Phase stationnaire

Les phases stationnaires de la CLHP sont beaucoup plus variées que celles de la chromatographie en phase gazeuse. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les possibilités d'application de la CLHP sont aussi nombreuses ; on peut, par exemple, opérer par échange d'ions ou par perméation sur gel, ce qui n'est pas possible en chromatographie en phase gazeuse.

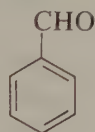
La silice est l'adsorbant choisi si on désire effectuer une chromatographie solide-liquide. Elle s'applique bien aux composés organiques de masse moléculaire inférieure à 2 000 et à la séparation de composants renfermant des groupements fonctionnels différents. Par contre, la séparation est difficile si les

composés à séparer sont peu polaires. D'autre part, elle requiert de grandes quantités de solvants organiques, ce qui est peu économique compte tenu du fait que ces solvants de qualité spécifique sont onéreux.

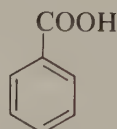
La chromatographie de partage est beaucoup plus usuelle, d'autant plus que le développement de phases stationnaires greffées peu polaires autorise l'emploi de phases mobiles aqueuses dans lesquelles le solvant organique peut être en faible proportion. Ces phases sont formées par silanisation des groupements hydroxyle de la silice :



Dans ce cas, la chromatographie est dite à polarité de phases inversée parce que plus le solvant est polaire (proportion élevée en eau), moins il entraîne les substances organiques peu polaires ; ces dernières sont davantage retenues par la phase stationnaire faiblement polaire. Par exemple, dans ce type de chromatographie, le benzaldéhyde a un temps de rétention plus élevé que l'acide benzoïque car il a plus d'affinité pour la phase stationnaire peu polaire. Pour réaliser la séparation des composants dans ce cas, on utilise un mélange de solvants dont la polarité se situe de moyenne à forte, un mélange méthanol-eau 30-70, par exemple.



benzaldéhyde



acide benzoïque

Les phases greffées le plus couramment employées sont :

- amine : $-(\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$ (polarité forte)
- nitrile : $-(\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ (polarité moyenne)
- alkyle : $-(\text{CH}_2)_{17} - \text{CH}_3$ (apolaire)
- phényl : $-(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5$ (apolaire)

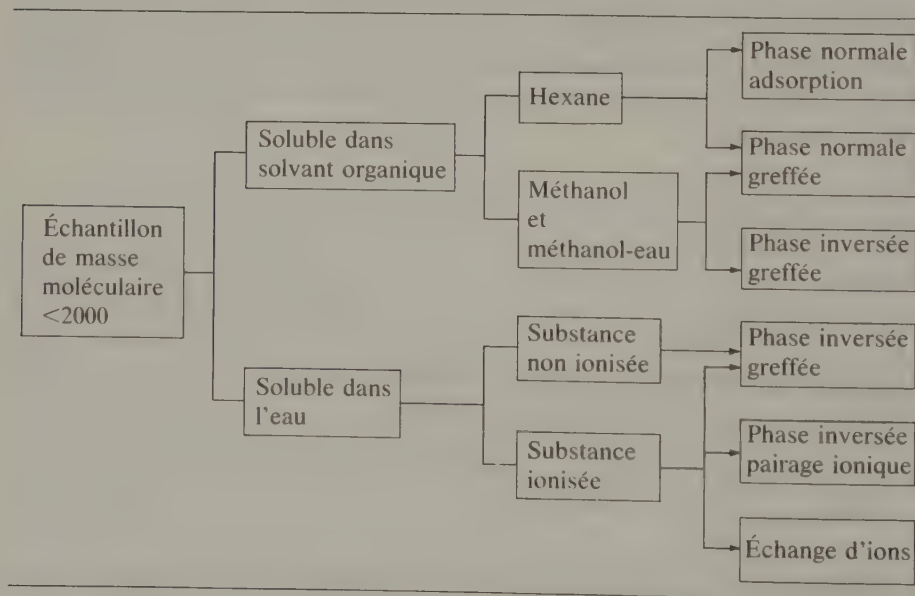
Le tableau 18.13 donne une liste partielle des principales phases commercialisées.

La chromatographie d'échange d'ions et d'exclusion est surtout employée en biochimie pour la séparation de substances ionisées ou ionisables (acides aminés), dans le premier cas, et de grosses molécules (protéines), dans le second. L'étude des phases stationnaires requises pour de telles séparations peut être effectuée à partir d'ouvrages spécialisés.

Tableau 18.13 Phases greffées commercialisées

Nom	Fabricant	Fonction greffée
Micropak CH	Varian	Octadécyle
μ Bondapak C ₁₈	Waters Ass.	Octadécyle
Lichrosorb RP 18	Merck	Octadécyle
μ Bondapak phényle	Waters Ass.	Phényle
Lichrosorb RP 8	Merck	Octyle
Micropak CN	Varian	Nitrile
μ Bondapak CN	Waters Ass.	Nitrile
Micropak NH ₂	Varian	Amino
μ Bondapak NH ₂	Waters Ass.	Amino
Lichrosorb NH ₂	Merck	Amino

À titre indicatif, le tableau 18.14 suggère le type de phases stationnaires pouvant être choisies d'après la nature des substances analysées.

Tableau 18.14 Choix des phases stationnaires d'après la nature des substances analysées

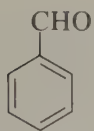
18.6.5 Précautions générales

- Un problème rencontré fréquemment en CLHP est l'obstruction de l'appareillage, ce qui entraîne une augmentation rapide de la pression et le déclenchement automatique de l'arrêt de l'appareil. C'est pourquoi, outre la filtration des solvants, il est recommandé :
 - d'aspirer l'éluant à travers une crépine filtrante ;
 - d'adapter un filtre à la seringue de chargement de la boucle ;
 - d'insérer entre l'injecteur et la colonne, une colonne de garde qui retient toutes les particules solides.
- Lorsqu'on recherche les meilleures conditions de séparation, il faut ne modifier qu'un facteur à la fois. Par exemple, on change la concentration des solvants, puis le débit de solvant, afin de connaître l'influence de la variation d'un facteur sur la séparation. Lorsqu'on change le débit, il est important d'attendre que la pression se soit stabilisée avant de faire une nouvelle injection de produit.
- La concentration de l'échantillon doit être de l'ordre de 0,01 %. Éviter de surcharger la colonne en injectant un échantillon trop concentré. En cas de surcharge de la colonne, éluer avec du méthanol pur jusqu'à ce que la pression soit normale et que la ligne de base soit stable.
- Lorsque des tampons sont utilisés comme phase mobile, il faut toujours veiller à leur écoulement constant, même s'il est faible (la nuit, par exemple). Si le débit d'éluant est nul, le risque est élevé qu'il se forme un précipité qui bloque tout l'appareillage et endommage la colonne de façon irréversible.
- Les colonnes remplies d'une phase stationnaire greffée sont fragiles ; on doit donc se conformer à la notice du fabricant relative à leur usage et n'analyser que les substances pour lesquelles ces phases sont conçues.
- Il ne faut jamais laisser les colonnes s'assécher ; pour cela, il est très important de suivre les instructions du fabricant relatives à leur conservation.

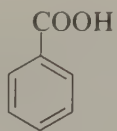
18.6.6 Exemple d'application

Analyse d'un mélange de benzaldéhyde, d'acide benzoïque et de vanilline

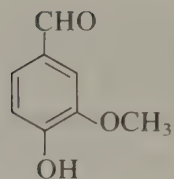
Échantillon : solution à 0,1 % dans le méthanol de benzaldéhyde, acide benzoïque et vanilline



benzaldéhyde



acide benzoïque



vanilline

Phase stationnaire : Bondapak C₁₈

Phase mobile : méthanol / eau (acide acétique 1 %) (30-70)

Détecteur : UV (254 nm).

L'ordre de rétention est le suivant :

1- Vanilline

2- Acide benzoïque

3- Benzaldéhyde.

POINT DE FUSION

19.1 FUSION ET TEMPÉRATURE DE FUSION

Les molécules d'un solide cristallisé sont disposées selon un arrangement ordonné, appelé réseau, dans lequel elles occupent des positions presque fixes. Lorsque le solide est chauffé, l'absorption graduelle de l'énergie thermique entraîne l'accroissement de l'agitation des molécules jusqu'au point où le réseau cristallin s'effondre. Cet état désordonné se manifeste alors à l'échelle macroscopique par l'apparition d'une phase liquide transparente : le solide fond ou se liquéfie. À mesure que le système absorbe de l'énergie, la masse de liquide s'accroît. Tant que la fusion n'est pas terminée, la température ne change pas, car l'énergie fournie ne sert qu'à briser le réseau cristallin. Cette température, à laquelle les phases solide et liquide demeurent en équilibre, s'appelle le *point de fusion* (P.F.) d'un composé.

Question 19.1

Expliquer comment des substances ayant la même masse molaire peuvent avoir des points de fusion différents.

Le point de fusion d'un solide, rapporté dans les dictionnaires de constantes ou les publications scientifiques, correspond à la fin de la fusion, lorsque les derniers cristaux disparaissent. Pour une substance pure, l'écart entre le début et la fin de la fusion ne doit pas être supérieur à 1°C.

Le point de fusion est une des constantes physiques d'un corps pur, indépendante de l'origine du composé et de la méthode employée pour le purifier.

Pendant la mesure du point de fusion, plusieurs phénomènes précèdent parfois la fusion proprement dite. Dans certains cas, il peut même être difficile de distinguer ces phénomènes de la véritable liquéfaction.

Ramollissement et contraction

Juste avant de fondre, les substances solides ramollissent ou se contractent ; le solide se tasse et devient plus compact parce que la structure cristalline commence à changer. Cet état ne représente pourtant pas le début de la fusion.

Suintement de solvant et formation de bulles gazeuses

Des traces de solvant peuvent être retenues dans le cristal, soit à cause d'un séchage insuffisant, soit par suite d'interactions chimiques entre le solvant et le cristal. Pendant le chauffage, le solvant suinte du cristal ou s'en échappe sous

forme de bulles gazeuses. Si ce suintement est considérable, on risque de le confondre avec la véritable liquéfaction ; il est alors nécessaire de sécher de nouveau et de refaire une mesure du point de fusion.

Décomposition

Certaines substances se décomposent avant ou en même temps que leur fusion, et leur coloration en est altérée. Dans ce cas, les lectures du point de fusion sont rarement reproductibles, car la liquéfaction s'étend sur un grand écart de température et varie avec l'intensité du chauffage. Pour obtenir une valeur plus exacte de la température de fusion, on recommande d'introduire l'échantillon dans l'appareil, seulement lorsque la température de celui-ci est à quelques degrés en deçà de la température présumée de décomposition, et de régler alors l'intensité du chauffage à environ 1°C par minute. En procédant par projection de l'échantillon sur plaque chaude (banc KOFLER ou bloc MAQUENNE), il est possible de mesurer avec exactitude le point de fusion d'une substance qui se décompose, à condition que sa vitesse de décomposition soit inférieure à celle de la fusion. Lorsqu'un produit se décompose, il est d'usage de faire suivre la valeur du point de fusion de la notation d, comme dans l'exemple suivant :

chlorhydrate de thiamine 248^d°C.

19.2 UTILITÉ DU POINT DE FUSION

La détermination du point de fusion d'un produit cristallisé permet de contrôler sa pureté ou de l'identifier.

19.2.1 Contrôle de la pureté d'un composé

La présence d'impuretés dans un produit a pour effet, dans la plupart des cas, d'abaisser la température du début de fusion et d'accroître son écart avec la fin. Dans le cas particulier où l'échantillon ne contient qu'une seule impureté, cette propriété peut être expliquée à l'aide d'un diagramme des phases relatif aux mélanges binaires.

La détermination du point de fusion permet donc de contrôler la qualité d'un produit ; en comparant son point de fusion à celui d'un échantillon de référence, on peut estimer rapidement s'il est nécessaire de le purifier de nouveau.

19.2.2 Identification d'un composé

À l'exception des variétés allotropiques d'un même composé, deux substances pures dont le point de fusion n'est pas le même sont nécessairement différentes. Toutefois, le même point de fusion pour deux échantillons ne signifie pas forcément qu'ils représentent deux substances identiques.

Pour identifier un composé A, on le compare avec un échantillon authentique B. Si les points de fusion sont identiques ou voisins, on confirme la nature de A

en pulvérisant et en mélangeant intimement des quantités égales des deux échantillons et en mesurant à nouveau le point de fusion. S'il se produit une variation, généralement un abaissement, du point de fusion ou si l'écart entre le début et la fin de la fusion est important, on peut conclure que A et B sont des composés différents. Au contraire, il est presque certain que A et B sont identiques si le point de fusion ne varie pas.

19.3 APPAREILS À POINT DE FUSION

Il existe une grande variété d'appareils à point de fusion qu'on peut regrouper dans deux catégories, selon la méthode de traitement employée avec l'échantillon : méthode par tubes capillaires ou par plaques chauffantes.

19.3.1 Appareils à tube capillaire

Appareils à bain d'huile

Le plus simple de ces appareils est le tube de THIELE, rempli d'huile minérale ou mieux, d'huile de silicone, chauffée par un brûleur. Le tube capillaire contenant l'échantillon est fixé à un thermomètre plongé dans l'huile (figure 19.1). La forme de cet appareil assure une bonne circulation du liquide chauffé.

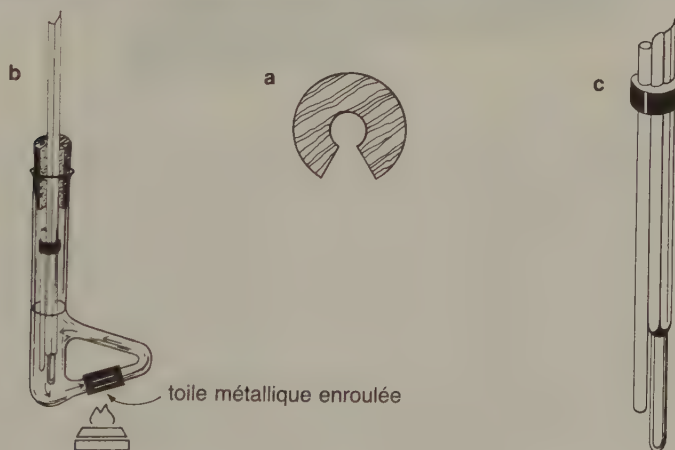


Figure 19.1 Le tube de Thiele a) coupe du bouchon de liège b) l'échantillon et le thermomètre dans le tube c) manière de fixer le tube capillaire au thermomètre

Malgré sa simplicité, cet appareil présente les inconvénients suivants :

- le contrôle difficile de la vitesse d'élévation de la température ;
- le risque associé à l'emploi d'un brûleur dans un laboratoire de chimie organique.

Ces inconvénients sont éliminés dans les appareils modernes chauffés électriquement. De plus, tout en permettant un réglage fin de la vitesse de chauffage, ils sont habituellement conçus pour l'observation de plusieurs échantillons. Deux de ces appareils sont représentés à la figure 19.2.



Source : BUCHI

Figure 19.2 Modèles d'appareils électriques à bain d'huile

Un inconvénient des appareils à bain d'huile provient de la limite de température à laquelle ils sont soumis : 200°C pour ceux fonctionnant à l'huile minérale, et 300°C pour ceux qui emploient de l'huile de silicone. En outre, un certain risque est toujours lié au chauffage de l'huile, particulièrement l'huile minérale, qui émet des vapeurs toxiques à haute température, lorsqu'elle a été chauffée plusieurs fois. Enfin, on ne peut les employer pour des produits qui se décomposent avant la fusion.

L'avantage des appareils à bain d'huile réside dans le transfert rapide de chaleur à l'échantillon, de sorte que pour un produit pur, l'écart entre le début et la fin de la fusion demeure faible, même si le taux d'augmentation de la température est rapide près du point de fusion.

Appareils électriques à bloc métallique

Dans ces appareils, on chauffe électriquement un bloc de métal à faible inertie thermique, percé d'ouvertures qui permettent l'insertion d'un thermomètre et de plusieurs tubes capillaires. Il existe même, dans cette catégorie, des appareils à lecture automatique. Deux d'entre eux sont représentés à la figure 19.3.



a

Source : METTLER



b

Source : GALLENKAMP

Figure 19.3 Appareils électriques à bloc métallique a) appareil Mettler b) appareil Gallenkamp

Le principal avantage de ces appareils est que, s'ils sont munis du thermomètre approprié, ils permettent la mesure de point de fusion pouvant atteindre 500°C. De plus, ils présentent moins de risques que les appareils précédents, car on évite la manipulation d'huile.

Leur inconvénient vient du fait que le transfert de chaleur à l'échantillon est lent, de sorte que pour obtenir un point de fusion exact, l'élévation de la température doit être très lente près du point de fusion. Avec ce genre d'appareil, si le chauffage est trop rapide, la lecture du point de fusion est souvent supérieure à la valeur exacte. Un autre inconvénient réside dans la grande fragilité des tubes capillaires qui se cassent facilement et demeurent coincés dans le bloc, s'ils ne sont pas enlevés avec précaution.

19.3.2 Appareils à plaque chauffante

À lamelles

Dans cette catégorie d'appareils électriques à point de fusion, l'échantillon est placé entre deux lamelles en verre déposées dans la cavité d'un cylindre métallique dans lequel est inséré un thermomètre (figure 19.4). Il existe même une version de cette catégorie dans laquelle l'appareil est placé sur une platine

de microscope, ce qui autorise la mesure du point de fusion d'une très petite quantité de solide ; on peut utiliser divers éclairages, y compris un contraste de phase, ce qui permet d'observer les changements allotropiques du cristal en cours de liquéfaction.

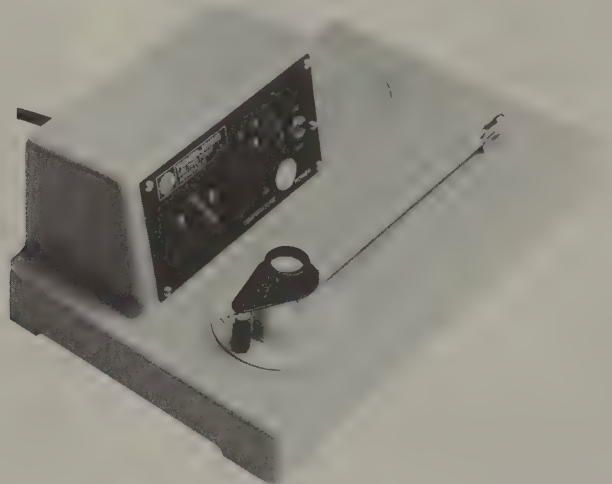


Figure 19.4 Appareil de Fisher-Johns (à lamelles)

À gradient de température (banc KOFLER)

Cet appareil est constitué d'une plaque métallique chauffée électriquement de manière à produire un gradient de température. Quelques cristaux d'échantillon sont déposés sur la plaque et déplacés vers les températures plus élevées. Lorsqu'ils arrivent à la température de fusion, une séparation apparaît avec, d'un côté, quelques gouttes de liquide et, de l'autre, un peu de solide non fondu. La température correspondant à cette ligne de démarcation est lue, à l'aide d'un index mobile, sur une échelle graduée. L'appareil doit être étalonné avant usage à l'aide d'un échantillon de référence du composé dont on détermine le point de fusion. Si l'on ne dispose pas d'un tel échantillon, on étalonne le banc KOFLER avec deux échantillons de référence dont les points de fusion encadrent celui de la substance inconnue. Cet appareil permet une mesure rapide et pratique. La fusion est instantanée, ce qui est utile en cas de décomposition du produit. Cependant, sa précision est faible ($\Delta t \approx 2^\circ\text{C}$).



Figure 19.5 Banc Kofler (à gradient de température)

À fusion instantanée (bloc MAQUENNE)

Il s'agit simplement d'un bloc cylindrique ou parallélépipédique en métal, troué pour recevoir un thermomètre. On projette à la surface du bloc de petites parcelles de l'échantillon et on note la température à laquelle le produit subit la fusion instantanée, c'est-à-dire celle pour laquelle la substance passe à l'état liquide, dès qu'elle vient en contact avec le métal (figure 19.6). La mesure du point de fusion avec un bloc Maquenne est longue et fastidieuse ; le seul intérêt de cette méthode réside dans la fusion instantanée, pour les produits qui se décomposent.

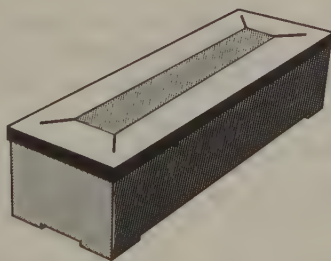


Figure 19.6 Bloc Maquenne (à fusion instantanée)

Les appareils à plaque chauffante (sauf le bloc MAQUENNE) présentent l'avantage de pouvoir déterminer rapidement le point de fusion et sont utiles pour les substances qui ont tendance à se décomposer. Toutefois, l'équilibre thermique étant rarement atteint au moment de la fusion, la valeur du point de fusion est souvent supérieure à la valeur obtenue avec d'autres types d'appareils.

19.4 ÉTALONNAGE DU THERMOMÈTRE

Si une mesure exacte du point de fusion est requise, le thermomètre doit être étalonné en déterminant le point de fusion d'une série de produits purs et en traçant la courbe de la température mesurée en fonction du point de fusion rapporté dans les dictionnaires de constantes (figure 19.7).

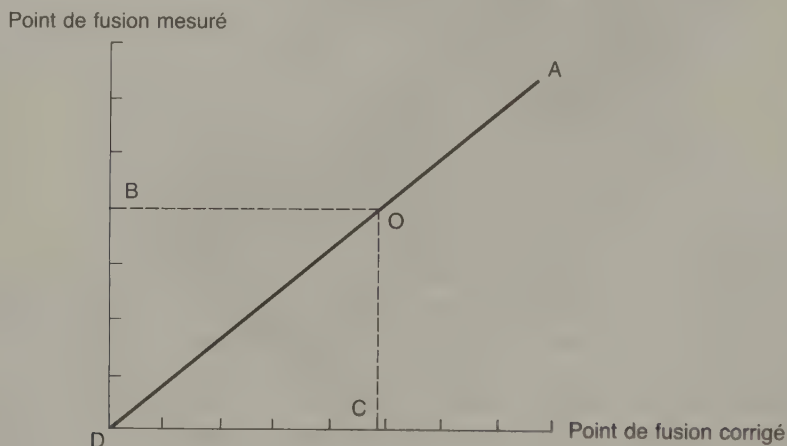


Figure 19.7 Courbe d'étalonnage d'un thermomètre

Si on se sert toujours du même appareil et du même thermomètre, la valeur de la température est corrigée en projetant horizontalement la valeur du point de fusion, B, jusqu'au point O de la courbe AD, puis de ce point, verticalement, pour obtenir la valeur corrigée, C. Les substances servant à l'étalonnage peuvent être choisies dans la liste du tableau 19.1

Tableau 19.1 P.F. de substances pouvant servir à l'étalonnage d'un thermomètre

P.F. théorique en °C	Composé	P.F. théorique en °C	Composé
0	eau-glace	166	amino-4 benzènesulfonamide (sulfanilamide)
53	dichloro-1,4 benzène	189	acide butanedioïque (acide succinique)
90	dinitro-1,3 benzène	216	anthracène
114	N-phényl éthanamide (acétanilide)	238	N,N'-diphénylurée (carbanilide)
123	acide benzoïque	254	N,N'-diphényléthanediamide (oxanilide)
132	urée	286	anthraquinone
157	acide hydroxy-2 benzoïque (acide salicylique)		

Généralement, l'indication d'une valeur de point de fusion, à partir d'un thermomètre étalonné, est désignée par l'expression « corrigée », comme dans l'exemple suivant :

acide salicylique, P.F._{corr} 159°C

19.5 MESURE DU POINT DE FUSION

Préparation de l'échantillon

L'échantillon finement pulvérisé doit être sec, car la présence de solvant trompe souvent l'observateur quant à l'estimation du début de la fusion.

Remplissage du tube capillaire ou introduction du produit sur la plaquette porte-échantillon

- Le remplissage du tube capillaire s'effectue en plongeant son ouverture dans le solide ; on le retourne ensuite pour y faire descendre le produit sur une hauteur d'environ 3 mm, soit en le frappant sur la table par petits coups saccadés, soit en le laissant glisser à l'intérieur d'un tube de verre vertical d'environ 50 cm (figure 19.8).

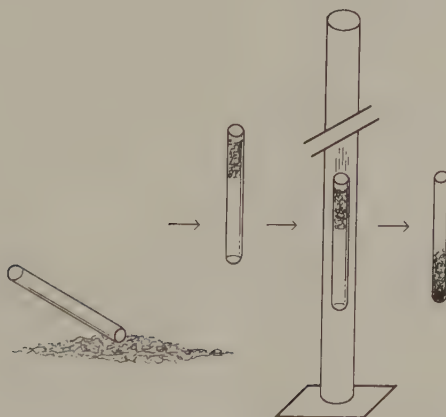


Figure 19.8 Une manière d'introduire un échantillon dans un tube capillaire

- Lorsque l'échantillon est déposé entre deux lamelles, ou directement sur une plaquette, la couche doit être très mince pour que l'équilibre thermique entre la plaque chauffante et l'échantillon soit atteint rapidement.

Consignes générales

- Dans le cas de la détermination sur un échantillon à point de fusion inconnu, on effectue une première lecture en chauffant rapidement.

- On prépare ensuite un nouvel échantillon, puis on chauffe rapidement jusqu'à environ 10°C en deçà du point de fusion approximatif ; on règle le chauffage final pour que l'augmentation de température soit comprise, selon le type d'appareil, entre 0,2 et 1 degré par minute.

Question 19.2

- a) Pourquoi ne pas refaire la lecture du point de fusion sur l'échantillon fondu que l'on a laissé refroidir ?
 - b) Pourquoi l'accroissement de la température doit-il être lent près du point de fusion ?
-

20.1 RÉFRACTION ET INDICE DE RÉFRACTION

Lorsqu'une radiation lumineuse rencontre l'interface de deux milieux transparents, par exemple l'interface air-verre, elle subit un changement de vitesse à partir du point d'où elle quitte le premier milieu pour pénétrer le second. Une des conséquences de cette variation de vitesse est que toute radiation, qui frappe obliquement la surface de séparation des deux milieux, subit une déviation appelée réfraction.

L'indice de réfraction, n , d'un milieu transparent est défini par le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, c , et sa vitesse dans ce milieu, v_1 :

$$n = \frac{c}{v_1}$$

Du fait des difficultés associées aux mesures dans le vide, les déterminations expérimentales de l'indice de réfraction sont effectuées par rapport à l'air ; on procède à une correction qui tient compte de la faible différence introduite. L'indice de réfraction d'un liquide est habituellement compris entre 1,300 et 1,700.

Expérimentalement, l'indice de réfraction est défini par le rapport entre les sinus de l'angle d'incidence, i , et de l'angle de réfraction, r :

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

Les angles d'incidence et de réfraction sont respectivement définis par l'angle formé, au point d'incidence, par la normale à la surface et la direction des rayons incident et réfracté (figure 20.1).

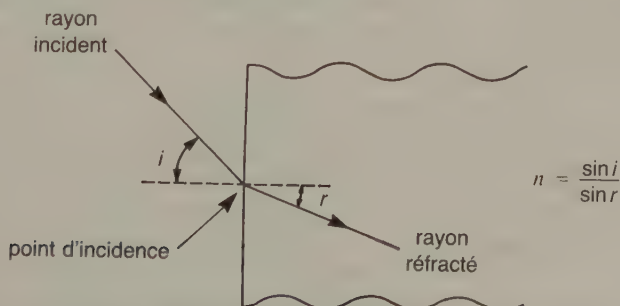


Figure 20.1 Angles d'incidence, i , et de réfraction, r .

1. Le point où le rayon lumineux incident frappe l'interface est appelé point d'indincence.

Comme l'indice de réfraction varie avec la température et la longueur d'onde de la lumière, on fait généralement suivre le symbole, n , d'un indice supérieur représentant la température et d'un indice inférieur qui identifie la nature de la longueur d'onde de référence, le plus souvent la raie D du sodium à 589 nm. Dans les dictionnaires de constantes et les publications scientifiques, l'indice de réfraction est habituellement rapporté à 20°C et s'écrit ainsi : n_D^{20} .

L'indice de réfraction diminue avec un accroissement de la température ; près de 20°C, cette diminution est d'environ 0,00045 par degré. Pour ramener à 20°C la lecture de l'indice de réfraction mesurée à une autre température, on applique la formule suivante :

$$n^{20} = n^t + 0,00045(t - 20^\circ\text{C})$$

Question 20.1

Quelle est à 20°C, la valeur de l'indice de réfraction d'un liquide qui est 1,4285 à 25°C ?

20.2 USAGES DE LA MESURE DE L'INDICE DE RÉFRACTION

La détermination de l'indice de réfraction peut servir aux deux fins suivantes :

- identifier un liquide organique et contrôler sa pureté.

La mesure est précise à 0,0001 ; la présence d'impuretés, même en très faible quantité, peut modifier considérablement l'indice de réfraction. Ainsi, lors d'une préparation en laboratoire, pour un liquide isolé par rectification, il est rare de pouvoir retrouver les deux dernières décimales de la valeur rapportée dans un dictionnaire de constantes. Par exemple, si l'indice de réfraction d'un liquide pur est de 1,3865, il est normal de n'obtenir que 1,3847 après son isolement par les méthodes courantes de purification.

- déterminer la composition d'un mélange.

Si deux liquides forment un mélange idéal, il existe une relation linéaire entre l'indice de réfraction du mélange et sa composition exprimée en fraction molaire (figure 20.2) :

$$n = n_A x_A + n_B x_B$$

Question 20.2

L'indice de réfraction d'un mélange idéal de deux liquides, A et B, est 1,3746. Calculer sa composition si $n_A = 1,3642$ et $n_B = 1,3792$.

Le plus souvent, il est préférable de tracer la courbe d'étalonnage de l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire (figure 20.2), car la linéarité est rarement respectée.

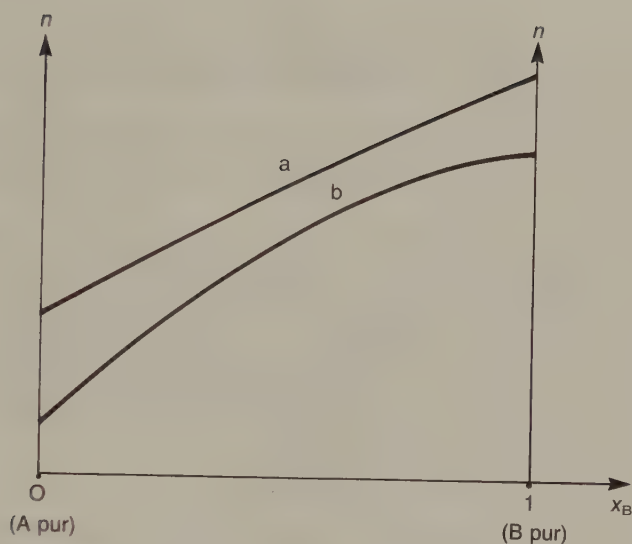


Figure 20.2 Graphiques de l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire de B.
a) solution idéale **b)** solution non idéale

20.3 RÉFRACTOMÈTRE

L'appareil employé pour mesurer l'indice de réfraction est le réfractomètre. Le type d'appareil le plus répandu est le réfractomètre d'ABBE qui possède les avantages suivants :

- la source lumineuse est la lumière blanche, mais des prismes compensateurs permettent de déterminer l'indice de réfraction équivalent à celui de la raie D du sodium ;
- la lecture est directe et d'une précision d'environ 0,0002 ;
- quelques gouttes seulement d'échantillon sont requises ;
- la température des prismes peut être réglée.

Le système optique du réfractomètre est basé sur la mesure de l'angle d'incidence² limite à l'interface du liquide et d'un prisme en verre au plomb. Dans le réfractomètre, le faisceau lumineux incident rase l'une des faces de deux prismes entre lesquels un peu de liquide est retenu. L'observateur règle l'incidence de ce faisceau au voisinage de l'angle limite de manière à ce qu'une partie du rayon soit réfléchi et l'autre réfractée. Il voit alors dans un oculaire une zone sombre (rayon réfléchi) et une zone claire (rayon réfracté). La ligne de

2. Lorsque la lumière passe d'un milieu plus réfringent (indice le plus élevé) à un autre moins réfringent, l'angle d'incidence limite est celui qui donne un angle de réfraction de 90°. Pour un angle d'incidence supérieur, il y a réflexion totale. Pour une radiation de longueur d'onde donnée, la valeur de l'angle limite est donc dépendante de l'indice de réfraction.

séparation des deux zones, correspondant à l'angle limite, est amenée sur un repère. La valeur de l'indice de réfraction, déduite de cet angle, est directement lisible sur le réfractomètre.

Le système optique du réfractomètre d'ABBE est schématisé à la figure 20.3 :

- la lumière, S, traverse un premier prisme, P_1 , dont la surface supérieure est dépolie ;
- les rayons dispersés traversent ensuite une mince couche du liquide, frappent la face polie du prisme, P_2 , et se réfractent ; après réflexion, ils traversent une série de prismes compensateurs, C, dont le réglage permet d'obtenir une ligne nette entre une zone éclairée et une zone sombre ;
- l'oculaire, O, fixé au-dessus de l'appareil, permet de voir cette ligne de séparation et de l'ajuster au centre d'un réticule, R, au moyen d'un bouton, B, situé sur le côté droit de l'appareil ;
- deux échelles sont visibles par l'oculaire³ :
 - l'échelle supérieure, graduée de 1,300 à 1,700, indiquant la valeur de l'indice de réfraction ;
 - l'échelle inférieure, graduée de 0 à 85, donnant, en pourcentage, la teneur en matières sèches des jus sucrés (car la réfractométrie est un moyen de contrôle de routine dans l'industrie sucrière).

La figure 20.4 présente un modèle de réfractomètre d'ABBE. La plupart possèdent des manchons de refroidissement autour des prismes, ce qui permet de maintenir ces derniers à température constante, grâce à un circuit de liquide thermostaté.

20.4 UTILISATION DU RÉFRACTOMÈTRE

Précautions

La surface des prismes est fragile et il est facile de les rayer. C'est pourquoi, on doit prendre les précautions suivantes quand on se sert d'un réfractomètre :

- éviter de toucher le prisme avec la pointe du compte-gouttes au moment de déposer l'échantillon ;
- nettoyer les prismes avec du papier très doux ou du coton hydrophile imbibé d'alcool ou d'éther de pétrole selon la nature de l'échantillon.

Mode d'emploi général

Pour mesurer l'indice de réfraction d'un échantillon liquide, on suit les étapes suivantes :

- mettre en marche le système de contrôle de la température ;

3. Certains appareils présentent deux oculaires, chacun correspondant à l'une des deux échelles.

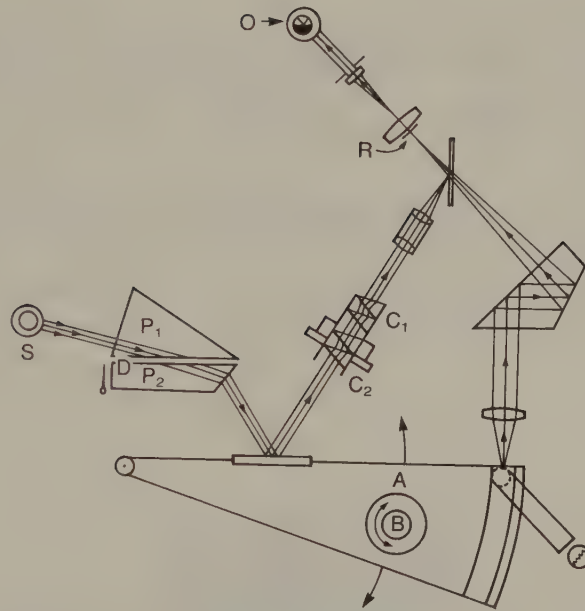
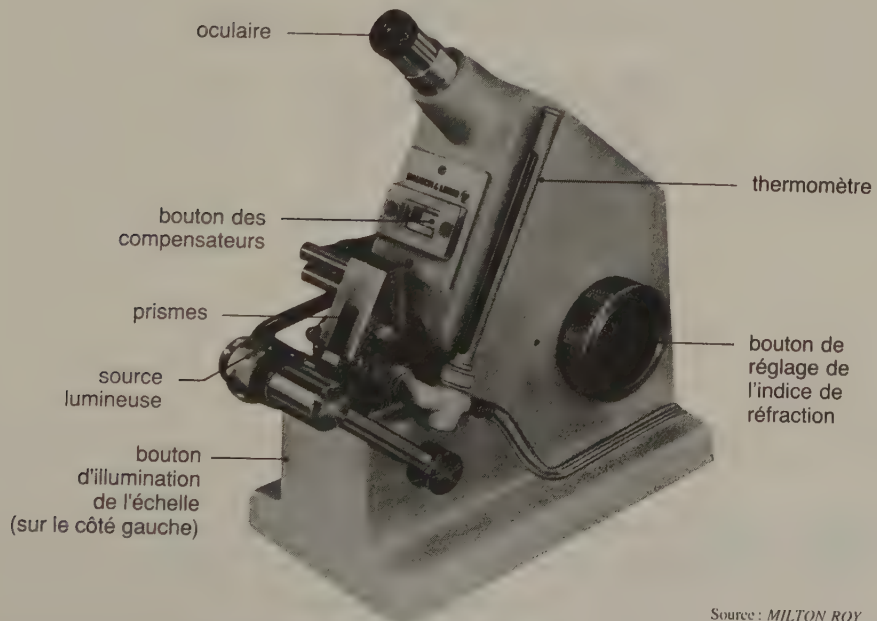


Figure 20.3 Schéma du système optique du réfractomètre d'Abbe



Source: MILTON ROY

Figure 20.4 Un modèle de réfractomètre

- allumer l'appareil ;
- déposer quelques gouttes d'échantillon entre les deux faces des prismes ;
- regarder dans l'oculaire et tourner le bouton de réglage de l'indice de réfraction pour amener les zones sombre et éclairée au centre du réticule (figure 20.5) ;
- si nécessaire, ajuster les prismes compensateurs pour obtenir une ligne nette entre les deux zones ;
- noter la valeur de l'indice de réfraction d'après le point de rencontre du trait vertical avec l'échelle supérieure (figure 20.6).

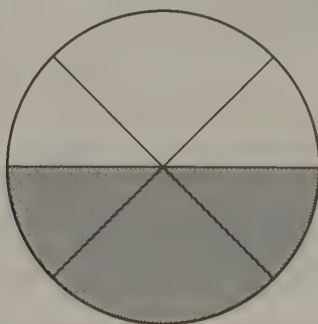


Figure 20.5 Ajustement des zones sombre et éclairée au centre du réticule

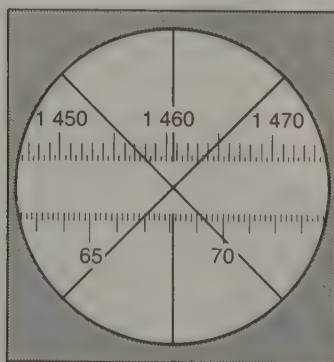


Figure 20.6 Exemple d'une lecture de l'indice de réfraction, 1,4606

20.5 DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION D'UN MÉLANGE (MÉTHANOL ET PROPANOL-1)

On détermine la composition d'un mélange de deux liquides en traçant la courbe d'étalonnage de l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire.

Pour cela, on mesure l'indice de réfraction de mélanges à différentes concentrations. On porte ces données en graphique et on détermine par interpolation la composition du mélange inconnu.

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - méthanol : très inflammable, toxique par inhalation et ingestion ;
 - propanol-1 : inflammable.

Matières premières

- Méthanol : 45 cm³
- Propanol-1 : 45 cm³

Mode opératoire

- Préparer les mélanges du tableau 20.1 à l'aide de pipettes graduées.

Tableau 20.1 Volumes de méthanol et de propanol-1, en cm³, utilisés pour préparer les mélanges

Méthanol	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00
Propanol-1	9,00	8,00	7,00	6,00	5,00	4,00	3,00	2,00	1,00

- Mesurer l'indice de réfraction du méthanol, du propanol-1 et de chaque mélange.
- Tracer sur papier millimétré la courbe de l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire.
- Mesurer l'indice de réfraction du mélange de composition inconnue.
- Déterminer sa composition à partir du graphique.

21.1 GÉNÉRALITÉS

Lumière polarisée

Une radiation électromagnétique se propage en créant simultanément un champ électrique et un champ magnétique, perpendiculaires à la direction de propagation et vibrant dans toutes les directions. La lumière est polarisée lorsque la vibration du vecteur électrique a lieu dans un plan fixe (figure 21.1).



Figure 21.1 Représentation des lumières naturelle a et polarisée b

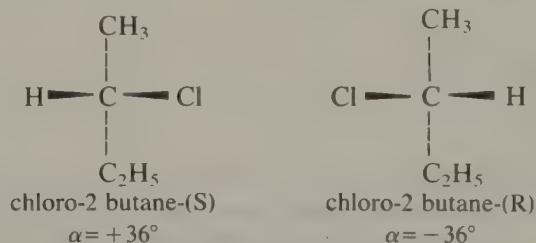
Certains matériaux, comme le prisme de NICOL ou les filtres POLAROÏD, polarisent la lumière, c'est-à-dire qu'ils ont la propriété de ne laisser passer que la composante des ondes vibrant selon un plan déterminé, appelé *plan de polarisation*. Le prisme de NICOL est formé par deux moitiés d'un cristal de carbonate de calcium naturel (calcite), coupées sous des angles déterminés et recollées avec une résine appelée baume du Canada. Le filtre POLAROÏD est constitué de sels de quinine scellés dans un support transparent ; ces sels sont dichroïques, c'est-à-dire qu'ils absorbent plus fortement une vibration dans un plan préférentiel.

Chiralité, carbone asymétrique, énantiomères

Certaines substances chimiques ont la propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière : on dit qu'elles présentent une activité optique. Cette activité est due à la présence dans la substance de molécules n'ayant ni plan ni axe de symétrie. De telles molécules, dites chirales, ne sont pas superposables à leur image dans un miroir. Ce phénomène est courant dans la nature (main droite et main gauche, par exemple).

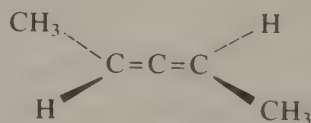
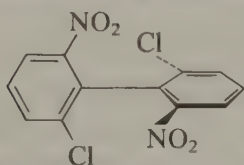
L'origine la plus fréquente de la chiralité est la présence d'un atome de carbone asymétrique, c'est-à-dire porteur de quatre substituants différents ; ceci entraîne l'existence de deux isomères optiques, nommés *énantiomères* ou *antipodes optiques*, l'un déviant le plan de polarisation d'un angle $+\alpha$ vers la droite (énantiomère dextrogyre), l'autre d'un angle $-\alpha$ vers la gauche (énantio-

mère lévogyre). Le mélange de ces deux isomères en proportions égales, appelé *mélange racémique*, est optiquement inactif. Les deux isomères se distinguent par la distribution dans l'espace des substituants du carbone asymétrique :



Certaines molécules ont plusieurs atomes de carbone asymétrique.

On peut rencontrer des structures chirales, sans carbone asymétrique, du fait de l'empêchement de la rotation de liaisons simples carbone-carbone (par exemple, les dérivés du biphenyle substitués en ortho) ou de liaison double carbone-carbone d'un système allénique (dérivés du propadiène-1,2) :



Certaines configurations autour de l'azote peuvent également être asymétriques.

21.2 MESURE DE L'ACTIVITÉ OPTIQUE

L'intensité de l'activité optique d'une substance chirale dépend de sa nature et des conditions expérimentales de la mesure. La rotation spécifique ou pouvoir rotatoire d'un échantillon sont exprimés dans l'équation suivante (loi de BIOT) :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{lc}$$

dans laquelle

- $[\alpha]_{\lambda}^t$: rotation spécifique à une température, t , pour une longueur d'onde déterminée, λ , de la lumière employée ;
- α : rotation observée, exprimée en degrés ;
- c : concentration en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour une solution ou masse volumique pour un liquide pur ;
- l : longueur du trajet que traverse la lumière dans l'échantillon, exprimée en décimètres.

Comme la rotation spécifique peut varier selon la nature du solvant, il est

d'usage d'identifier ce dernier au moment de transmettre des résultats. La notation suivante constitue la manière correcte d'exprimer la valeur de la rotation spécifique :

$$[\alpha]_D^{25} = -40,6 \pm 0,2^\circ (\text{eau})$$

Il est même important, dans certains cas, d'indiquer la concentration, facteur dont peut dépendre la rotation spécifique. Ainsi lorsqu'un solvant forme des liaisons hydrogène avec une molécule fortement polaire, la rotation spécifique varie avec la concentration et se représente alors de la façon suivante :

$$[\alpha]_D^{20} = -38,4 \pm 0,2^\circ (c = 0,0544 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}, \text{eau})$$

Pour obtenir une valeur de la rotation spécifique, qui puisse se comparer avec certitude à celle rapportée dans un dictionnaire de constantes, on doit déterminer la rotation observée, α , à deux concentrations différentes. L'angle de rotation mesuré et la concentration doivent être proportionnels.

Question 21.1

L'angle de rotation d'un composé chiral en solution dans l'éthanol est -45° pour une concentration de $0,225 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Quel devrait être l'angle de rotation si la concentration était diminuée de moitié ?

Pureté optique

La pureté optique d'un énantiomère est le rapport entre la rotation spécifique calculée, $[\alpha]_{\text{cal}}$, et celle indiquée dans les dictionnaires de constantes ou les publications scientifiques, $[\alpha]_{\text{th}}$:

$$\text{pureté optique} = \frac{[\alpha]_{\text{cal}}}{[\alpha]_{\text{th}}} \text{ (généralement exprimée en \%)}$$

Par exemple, si la pureté optique d'un échantillon est de 80 %, cela signifie que 80 % du produit est l'un des énantiomères et que 20 % est le pourcentage du mélange racémique. La quantité totale de l'énantiomère isolé est donc de 90 %, calculée de la manière suivante :

$$80 \% + 10 \% \text{ (proportion de l'énantiomère recherché dans le mélange racémique).}$$

Question 21.2

On obtient une valeur de $-10,0^\circ$ pour la rotation spécifique d'un échantillon d'acide tartrique dont la valeur théorique est de $-12,0^\circ$. Calculer :

- la pureté optique de l'échantillon ;
 - le pourcentage de chaque énantiomère dans l'échantillon.
-

21.3 LE POLARIMÈTRE

L'appareil utilisé pour mesurer l'angle de rotation est le polarimètre dont une vue éclatée est représentée à la figure 21.2.

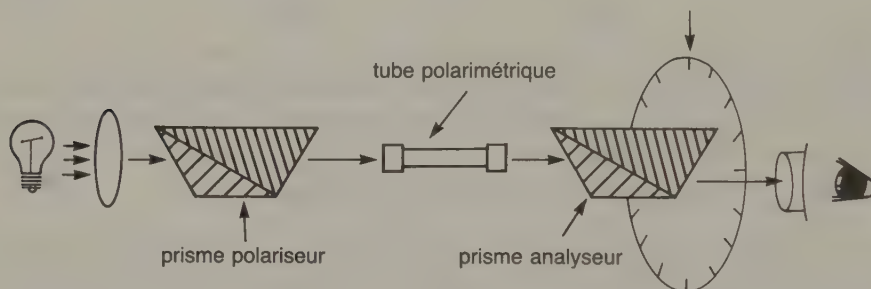


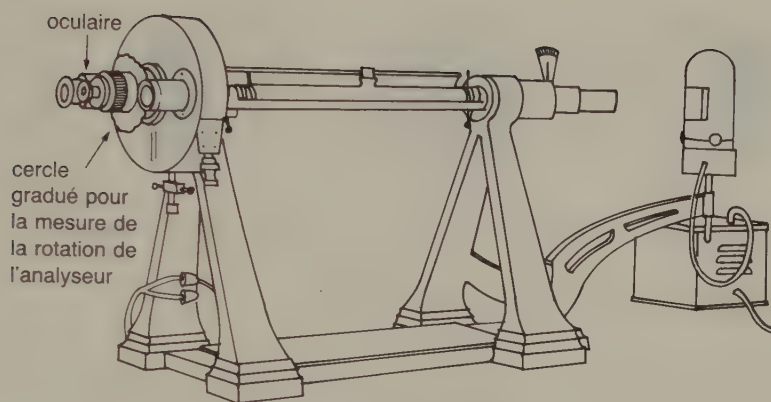
Figure 21.2 Vue éclatée d'un polarimètre

Ses caractéristiques essentielles sont les suivantes :

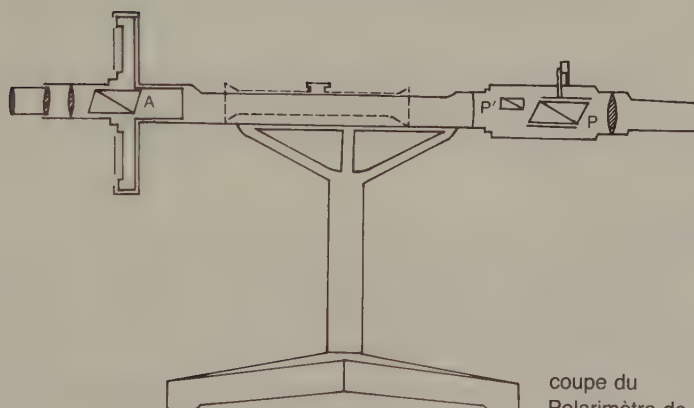
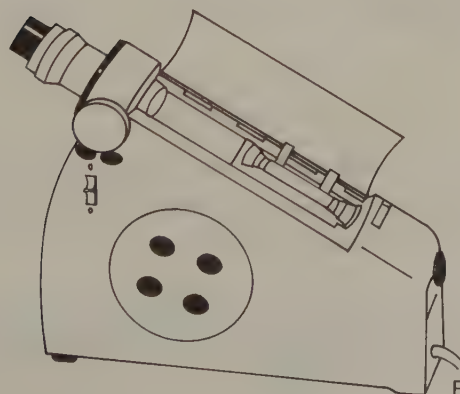
- une source lumineuse, généralement une lampe à vapeur de sodium, qui produit une lumière monochromatique dont la longueur d'onde est 589.3 nm (raie D) ;
- un prisme de NICOL, prisme polariseur, formé de deux prismes de cristal de calcite ;
- un tube polarimétrique pouvant contenir l'échantillon pur ou en solution ;
- un second prisme de NICOL (prisme analyseur) qui peut être tourné manuellement et est relié à une échelle munie d'un vernier.

La figure 21.3 représente quelques modèles usuels de polarimètres : celui de LAURENT, de LIPPICH et de ZEISS. Les modèles de LAURENT et de LIPPICH comportent les caractéristiques suivantes :

- deux rayons polarisés sont produits par le prisme de NICOL principal, P, et un autre plus petit, P', qui couvre la moitié du champ couvert par le plus gros et dont le plan de polarisation est légèrement incliné par rapport à celui de P ;
- la rotation dans un sens du prisme analyseur, A, arrête complètement l'un des rayons et partiellement l'autre rayon, de sorte que l'on observe une moitié sombre et l'autre éclairée (figure 21.4a) ;
- la rotation dans le sens contraire du prisme analyseur, A, inverse la position des zones sombre et éclairée (figure 21.4c) ;
- la rotation recherchée doit être intermédiaire entre a et c, c'est-à-dire qu'on doit observer une zone de pénombre uniforme (figure 21.4b) ; c'est la position à laquelle le prisme analyseur doit être réglé pour effectuer la lecture.



Polarimètre de LAURENT


coupe du
Polarimètre de LIPPICH


Polarimètre de ZEISS

Figure 21.3 Quelques modèles de polarimètres

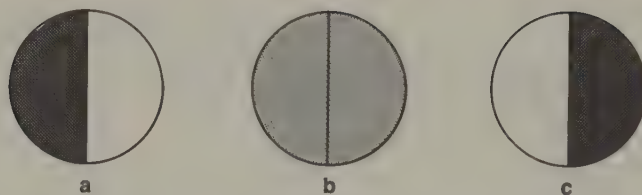


Figure 21.4 Champs de pénombre consécutifs à diverses rotations du prisme analyseur

21.4 UTILISATION DU POLARIMÈTRE

Précautions

- le liquide ou la solution qui remplit le tube ne doit contenir aucune particule en suspension ;
- aucune bulle d'air ne doit rencontrer le trajet du faisceau polarisé quand il traverse le tube ;
- pour obtenir une valeur fiable, il faut faire la moyenne d'une dizaine de lectures en tournant alternativement le prisme analyseur dans le sens horaire et anti-horaire et en le ramenant, chaque fois, à la position de pénombre uniforme.

Mode d'emploi général

Pour mesurer l'angle de rotation d'un échantillon, on suit les étapes suivantes :

- allumer la lampe à vapeur de sodium ; généralement, l'appareil peut être utilisé cinq à dix minutes après l'allumage de la source ;
- déterminer le zéro avec le tube vide ou rempli de solvant selon le cas, en ajustant la position de l'analyseur de manière à obtenir une zone de pénombre uniforme. Par exemple, si le zéro (0,00) indique $-0,10$, il faut corriger toute lecture ultérieure en soustrayant ce nombre relatif ($-0,10$) à la lecture :

$$[\alpha] = +10,8 - (-0,10) = +10,9$$

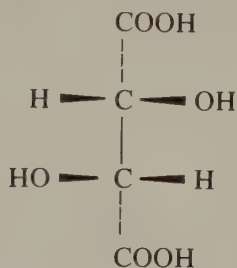
valeur corrigée

- remplir le tube avec le liquide pur ou avec la solution, selon le cas ;
- déterminer l'angle de rotation en tournant le prisme analyseur de manière à obtenir une zone de pénombre uniforme.

21.5 DÉTERMINATION DE LA ROTATION SPÉCIFIQUE DE L'ACIDE (+) DIHYDROXYBUTANEDIOÏQUE (R,R) (ACIDE (+) TARTRIQUE)

On calcule la rotation spécifique de l'acide (+) dihydroxybutanedioïque (R,R) (acide (+) tartrique) en mesurant la rotation d'une solution de ce composé.

L'acide tartrique se retrouve dans les fruits, à l'état libre ou combiné avec le potassium, le calcium ou le magnésium. Son emploi est répandu dans l'industrie des boissons gazeuses et l'industrie alimentaire. La configuration de l'énantiomère (+) est la suivante :



Question 21.3

- Quelle est la configuration de l'acide (–) tartrique (S,S) ?
 - Quelle est celle de la forme optiquement inactive (forme méso) ?
-

Mode opératoire

- Préparer une solution aqueuse de 25,00 cm³ en pesant précisément environ 4 g d'acide (+) dihydroxybutanedioïque (R,R) et en le dissolvant dans l'eau.
- Mesurer la rotation optique lorsque le tube du polarimètre est rempli d'eau.
- Remplir le tube avec la solution d'acide tartrique et mesurer la rotation optique.
- Calculer la rotation spécifique et la pureté optique.

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE ET L'ULTRAVIOLET

22.1 GÉNÉRALITÉS

La spectroscopie¹ est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Celui-ci peut être défini par :

- sa fréquence, ν , exprimée en hertz (Hz) ou, pour les valeurs élevées, en mégahertz (1 MHz = 10^6 Hz) ;
- sa longueur d'onde, λ , exprimée en unités de longueur, le plus souvent des sous-multiples du mètre :

le nanomètre², 1 nm = 10^{-9} m

le micromètre, 1 μ m = 10^{-6} m

- son nombre d'onde, $\bar{\nu}$, utilisé couramment dans le domaine de l'infrarouge :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$\bar{\nu}$ est habituellement exprimé en cm^{-1} ou kayser et représente le nombre d'ondes contenu dans l'intervalle de 1 cm. Ces grandeurs sont reliées entre elles par l'équation suivante :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \bar{\nu}c$$

ν : fréquence (Hz)

c : vitesse de la lumière dans le vide, $2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

$\bar{\nu}$: en m^{-1}

Question 22.1

Quelles sont la fréquence en hertz et la longueur d'onde en micromètres d'un rayonnement de nombre d'onde :

$$\bar{\nu} = 1720 \text{ cm}^{-1}$$

1. Les termes *SPECTROSCOPIE* et *SPECTROMÉTRIE* sont le plus souvent utilisés indifféremment. On nomme habituellement SPECTROPHOTOMÈTRES, les appareils utilisés en *SPECTROSCOPIE OPTIQUE* (ultraviolet, visible, infrarouge) et *SPECTROMÈTRES* ou *SPECTROGRAPHES*, ceux destinés à la réalisation des spectres de masse ou de résonance magnétique nucléaire.
2. Ces dénominations ont remplacé respectivement : le millimicron (m μ) et le micron (μ).

Un rayonnement électromagnétique est constitué d'un faisceau de particules, les photons, dont le mouvement est décrit au moyen d'équations de la mécanique ondulatoire. Ces particules sont porteuses de quanta d'énergie. La valeur, E , de l'énergie que porte un photon peut être calculée au moyen de l'équation fondamentale :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = h\bar{\nu}c$$

L'énergie portée par une mole de photons est :

$$E' = N_A E$$

h : constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{Hz}^{-1}$

N_A : nombre d'Avogadro $\approx 6,023 \times 10^{23}$

Question 22.2

Quelle est l'énergie portée par la radiation de la question 1 ?

Les coefficients de corrélation entre les différentes grandeurs et unités sont donnés au tableau 22.1.

Tableau 22.1 Coefficients de corrélation entre les unités.

	ν (Hz)	λ (m)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	E' ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\nu = 1 \text{ Hz}$	1	$2,998 \times 10^8$	$3,33 \times 10^{-11}$	$3,99 \times 10^{-10}$
$\lambda = 1 \text{ m}$	$2,998 \times 10^8$	1	10^{-2}	12×10^{-2}
$\bar{\nu} = 1 \text{ cm}^{-1}$	$2,998 \times 10^{10}$	10^{-2}	1	12
$E' = 1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$2,51 \times 10^9$	12×10^{-2}	$8,36 \times 10^{-2}$	1

L'ensemble des radiations électromagnétiques forme le spectre électromagnétique (figure 22.1) dans lequel on distingue différentes régions aux limites peu précises : rayons X, ultraviolet (UV), visible, infrarouge (IR), etc. Certaines régions comme l'UV ou l'IR se subdivisent elles-mêmes selon qu'elles se situent dans une zone proche ou éloignée du visible. C'est ainsi que l'infrarouge est souvent classé en : proche IR, IR ou IR lointain.

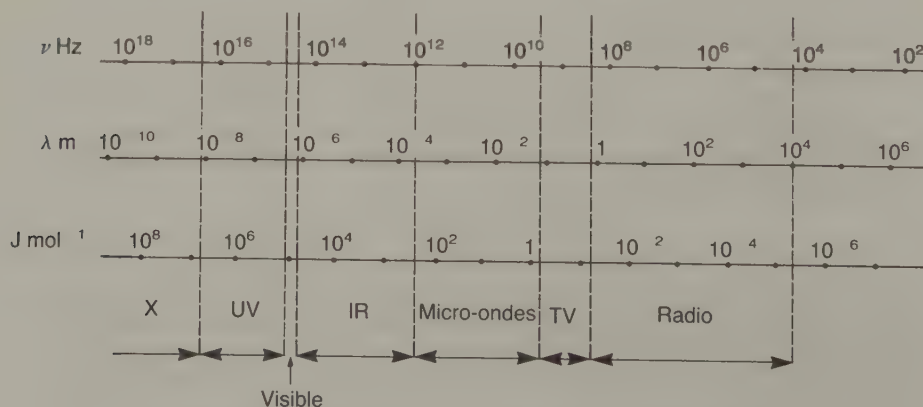


Figure 22.1 Les grandes régions du spectre électromagnétique

Les interactions entre la matière et un rayonnement auquel elle est soumise sont nombreuses. Les plus intéressantes et les plus étudiées font appel aux phénomènes d'*absorption* : les molécules peuvent absorber les quanta d'énergie de certaines radiations. Dans ce cas, leurs états énergétiques fondamentaux sont modifiés par passage, ou *transition*, à des *états excités* d'énergie supérieure. Chaque état de la matière est quantifié et l'excitation a lieu par absorption d'une quantité discrète d'énergie, ΔE . Pour être absorbée, la radiation doit être à la fréquence correspondant à cette quantité d'énergie soit :

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

Les états énergétiques susceptibles d'être modifiés par l'absorption d'une radiation électromagnétique sont nombreux et dépendent de la région du spectre à laquelle appartient le rayonnement considéré (tableau 22.2).

Tableau 22.2 Corrélation entre les régions du spectre et le type d'excitation moléculaire.

Région du spectre	X	UV-visible	IR	micro-ondes	TV	radio-fréquences
Type d'excitation	électro-nique (couches internes)	électro-nique (électrons de valence)	déformations de liaisons	rotations		états de spins

L'enregistrement de l'énergie absorbée ou transmise en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde, constitue le spectre d'absorption du composé dans la région spectrale étudiée. Normalement, un spectre devrait se présenter comme une succession de raies fines. En fait, il existe pour une même molécule, une succession d'états énergétiquement proches les uns des autres, d'où l'obtention de *pics* ou de *bandes* d'absorption plus ou moins larges, et ce, même avec un appareillage à haut pouvoir de résolution.

La durée de vie des états excités est généralement courte et l'énergie absorbée est restituée de façons diverses telles que par exemple, la chaleur ou le rayonnement.

Les méthodes spectrales les plus couramment employées par le chimiste organicien font appel :

- à l'absorption dans l'infrarouge ;
- à l'absorption dans le proche ultraviolet ;
- à l'absorption de radio-fréquences : résonance magnétique nucléaire (RMN).

L'étude des spectres dans l'IR et de RMN a le plus souvent pour but la

caractérisation de composés ou la vérification de leur conformité à un échantillon de référence ; celle des spectres dans le proche UV, le dosage d'un composé de structure connue.

Les résultats quantitatifs des mesures d'absorption en spectroscopie optique, UV ou IR, sont exprimés, en ce qui concerne les solutions, par la loi expérimentale de BEER-LAMBERT.

Pour un rayonnement monochromatique³, à condition qu'il n'y ait qu'une substance présente absorbant ce rayonnement, cette loi est définie par l'équation suivante :

$$I = I_0 e^{-k l c}$$

I : intensité de la radiation après absorption.

I_0 : intensité de la radiation incidente.

k : coefficient molaire d'absorption, caractéristique de la molécule, pour une longueur d'onde donnée.

l : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant exprimée en cm.

c : concentration de la solution en mol·dm⁻³.

À partir de cette loi, sont définies deux grandeurs caractérisant l'intensité de l'absorption :

– la transmission, T :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

fréquemment exprimée en pourcentage ;

– l'absorbance, A (appelée autrefois densité optique, D_0):

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T}$$

La loi de BEER-LAMBERT devient alors :

$$A = \epsilon l c$$

ϵ : coefficient d'absorbance (anciennement coefficient d'extinction molaire).

Le développement des méthodes spectrales, principalement en ce qui concerne la caractérisation et l'identification des composés inconnus, ne doit pas faire négliger par le chimiste les renseignements fournis par les méthodes classiques (microanalyse, analyse chimique, etc.) ainsi que les observations qu'il aura pu faire au cours d'une synthèse.

Il n'est pas non plus inutile de rappeler que l'identification d'un composé ne peut normalement être menée à bien que sur un produit pur.

3. Rayonnement de fréquence, ou de longueur d'onde, unique.

22.2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

En raison de la facilité de sa mise en œuvre, de la richesse des informations qu'elle fournit et du faible coût de l'appareillage qu'elle nécessite, la spectroscopie dans l'infrarouge est la méthode spectrale la plus couramment appliquée par le chimiste organicien.

Elle peut avoir pour but :

- la caractérisation ou l'identification d'un produit inconnu ;
- le suivi d'une purification ou de l'évolution d'une réaction ;
- éventuellement, le dosage d'un composé.

Seule, la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 à 16 μm (4000 à 625 cm^{-1}), est habituellement explorée.

L'absorption dans cette région spectrale correspond à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires.

22.2.1 Vibrations dans l'infrarouge

Une représentation imagée des molécules covalentes peut être fournie par un modèle physique simple : une molécule est un assemblage de sphères, les atomes, reliées par des ressorts⁴ de forces variables, les covalences (figure 22.2).

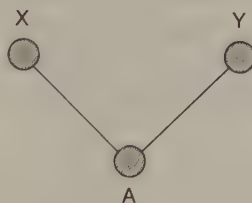


Figure 22.2 Représentation schématique d'un groupement triatomique covalent A, X, Y

L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer cet assemblage en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux de liaisons. La durée de vie des états excités est très courte, de l'ordre de 10^{-13} seconde, et l'ensemble revient rapidement à son état fondamental en restituant l'énergie sous forme de chaleur.

4. La fréquence nécessaire à l'obtention de certaines vibrations peut effectivement être prévue en appliquant la loi de HOOKE :

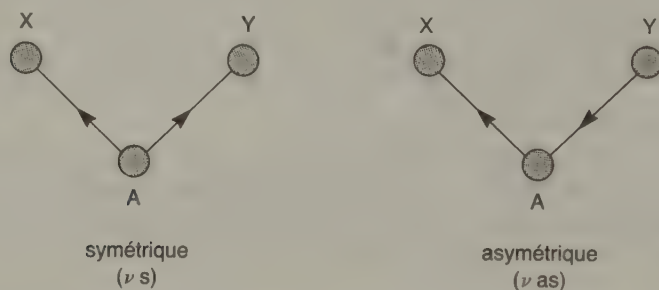
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

k : constante de force de liaison

μ : masse réduite des deux atomes liés, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

On distingue deux modes de vibrations⁵ :

- les vibrations d'allongement (stretching) dites *vibrations de valence* ont lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Un groupement AXY présente deux possibilités de vibrations d'allongement (figure 22.3).

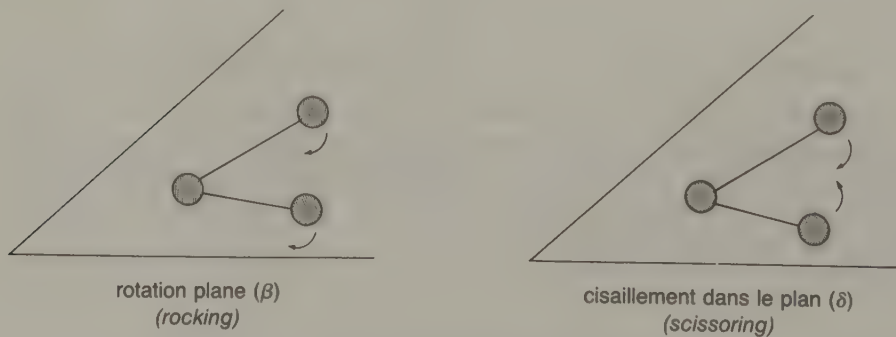


Au cours d'une vibration d'allongement symétrique ν_s , X et Y sont en phase, ils se rapprochent ou s'éloignent de A en même temps.

Figure 22.3 Vibrations d'allongement d'un groupement AXY

Ces vibrations sont habituellement observées dans le domaine de plus grande énergie, c'est-à-dire pour les valeurs de $\bar{\nu}$ les plus grandes.

- les vibrations de déformation (bending) correspondent à une modification de l'angle de liaison. Si on considère le plan formé par les trois atomes AXY, il y a quatre vibrations possibles : deux dans le plan, deux hors du plan (figure 22.4).



Déformations dans le plan

5. La plupart des ouvrages traitant de l'IR utilisent la terminologie en langue anglaise. Nous la citerons entre parenthèses.

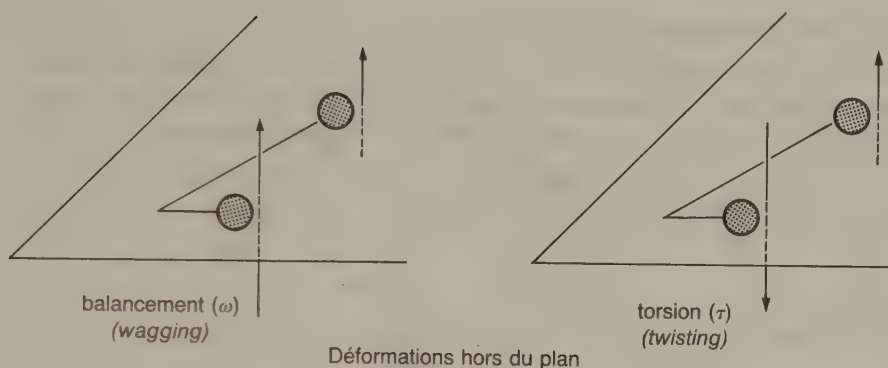


Figure 22.4 Vibrations de déformation

Une molécule peut donc présenter un très grand nombre de possibilités de vibrations et, par conséquent, de bandes d'absorption.

C'est ainsi qu'une molécule non linéaire constituée de n atomes possède $(3n-6)$ vibrations possibles, ce nombre atteignant $(3n-5)$ dans le cas d'une structure linéaire.

Un spectre infrarouge est donc complexe. Cette complexité peut être augmentée par l'apparition de bandes supplémentaires dues :

- aux harmoniques des fréquences fondamentales d'absorption, $\bar{\nu}f$, de plus faible intensité, qui peuvent être observées à $2\bar{\nu}f$, $3\bar{\nu}f$, ... ;
- aux bandes de combinaisons de fréquences, qui correspondent à la somme de deux fréquences fondamentales.

Inversement, des bandes fondamentales peuvent ne pas apparaître dans les cas suivants :

- la vibration n'entraîne pas de variation du moment dipolaire de la molécule, ce qui se produit souvent dans le cas des composés à structure très symétrique ;
- les vibrations se produisent à des fréquences très proches ou à la même fréquence ;
- l'absorption est trop faible pour que la bande soit visible.

Question 22.3

Peut-on prévoir un grand nombre de bandes d'absorption pour la molécule CH_4 . Justifier sommairement votre réponse.

Les coefficients d'absorbance sont difficiles à déterminer et varient approximativement de 0 à 2000. Ceux qui correspondent aux bandes de vibrations de valence sont en général plus élevés que ceux des bandes de déformation.

22.2.2 Appareillage

Comme le montre la figure 22.5, un spectrophotomètre se compose de quatre parties principales : la source de rayonnement, le compartiment à échantillon, le système optique et le système de mesure et d'enregistrement.

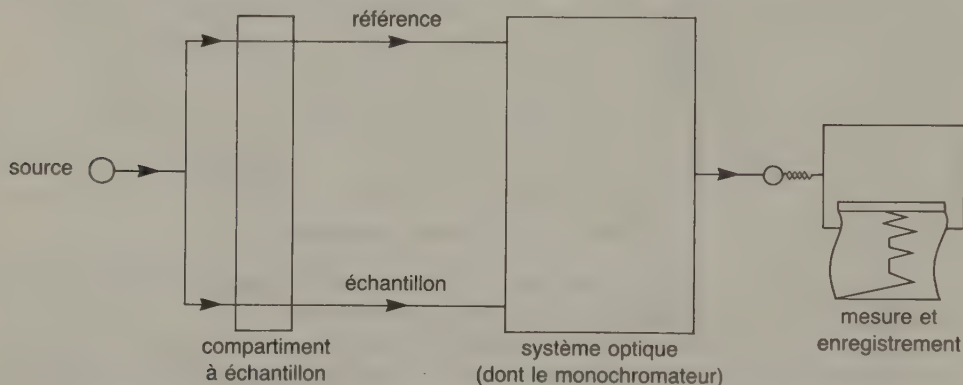


Figure 22.5 Schéma de principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau

Les appareils actuels sont à double faisceau, c'est-à-dire que le rayonnement émis par la source est fractionné en deux faisceaux, l'un traversant l'échantillon, l'autre constituant la référence. Le détecteur compare en permanence leurs intensités lumineuses. Lorsque le spectre est tracé sur une solution, on place parfois sur le trajet du faisceau de référence, une cellule, de même épaisseur que celle contenant la solution, remplie de solvant pur dont les bandes d'absorption seront ainsi annulées⁶.

A. Source

Dans les appareils de routine, elle est le plus souvent constituée d'un fil résistant en nichrome, alliage de nickel et de chrome contenant un peu de fer, bobiné sur une plaque réfractaire.

B. Compartiment à échantillons et cellules

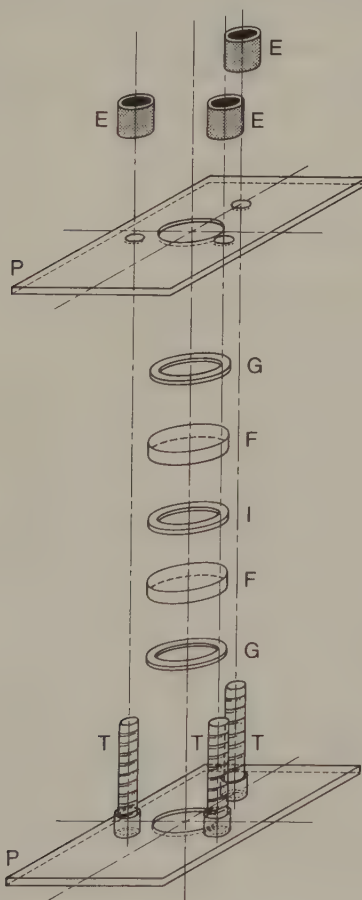
Le compartiment à échantillons comporte un dispositif permettant de fixer les cellules sur le trajet des deux faisceaux. Celles-ci sont de types variés, selon l'état physique de l'échantillon et selon le but poursuivi : identification ou dosage. Devant être construites en matériaux n'absorbant pas dans l'IR, ce qui exclut le verre, elles sont le plus souvent en chlorure de sodium ou en bromure

6. Cette façon d'opérer n'est efficace que si la solution est diluée et que le volume du soluté est négligeable.

de potassium. Elles doivent donc impérativement être tenues à l'abri de l'humidité, ce qui implique :

- leur stockage en dessiccateur ;
- le séchage le plus efficace possible des produits et des solvants utilisés.

Leurs faces doivent être parfaitement polies et parallèles. Le modèle le plus simple de cellule pour liquides et de porte-cellule est représenté à la figure 22.6.



- P : plaques avant et arrière
 G : garnitures en matériau souple
 F : disques de chlorure de sodium ou de bromure de potassium, communément appelés fenêtres.
 I : intercalaire en matériau plastique formant cuvette (facultatif)
 E : écrous de blocage
 T : tiges filetées

Figure 22.6 Cellule démontable pour liquide et son porte-cellule

La longueur du trajet optique peut être extrêmement variable : de quelques micromètres pour certaines cellules pour liquides, à plusieurs mètres dans les cuves à réflexions multiples employées pour les gaz. Pour l'étude des solutions, on trouve dans le commerce des cellules calibrées et des cellules dont la longueur du trajet optique est variable.

Le contrôle du parallélisme des surfaces des fenêtres et la détermination de la longueur du trajet optique s'effectuent à l'aide des franges d'interférence qui se forment à la suite de réflexions multiples (figure 22.7a) entre les parois de la cellule vide placée dans le faisceau échantillon. Le tracé fait apparaître une sinusoïde dont la régularité montre que les fenêtres sont planes et parallèles. La distance, l , entre les fenêtres est donnée par la formule (figure 22.7b) :

$$l = \frac{n}{2(\bar{\nu}_o - \bar{\nu}_n)}$$

n : nombre de maxima entre $\bar{\nu}_o$ et $\bar{\nu}_n$

l : en cm si $\bar{\nu}$ en cm^{-1}

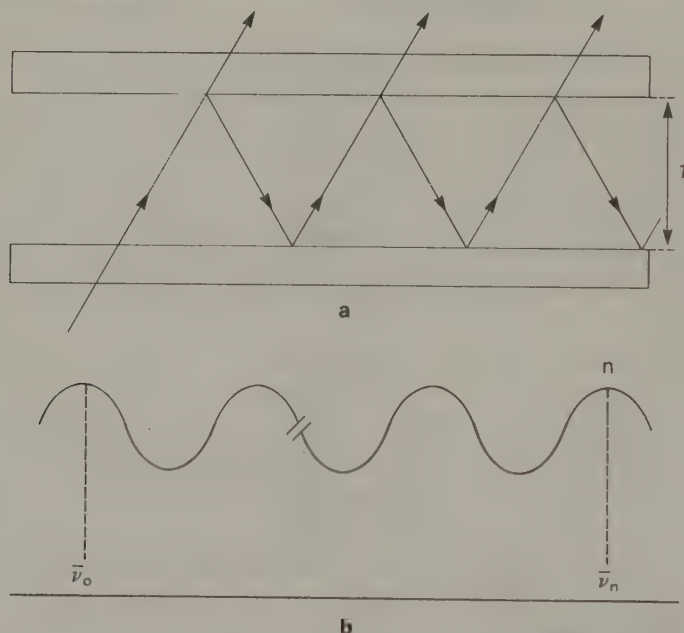


Figure 22.7 Contrôle du parallélisme des surfaces des fenêtres et mesure de leur distance : l

Question 22.4

La sinusoïde obtenue au cours de la détermination de la distance entre les fenêtres d'une cellule montre 25 maxima entre 2000 et 1000 cm^{-1} . Quel est la longueur du trajet optique ?

Le tableau 22.3 indique les limites approximatives des intervalles $\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_n$, dans lesquels il est recommandable de faire la mesure, en fonction de la valeur de la distance l .

Tableau 22.3 Intervalles de détermination des épaisseurs de cellules

l ($\times 10^{-3}$ cm)	zone de mesure cm^{-1}
1-3	4000-1600
≈ 5	4000-1250
$\approx 7,5$	3000-1000
≈ 10	2500-800
≈ 30	1600-800
≈ 50	1400-700

C. Système optique

Les appareils de routine à double faisceau présentent de grandes analogies dans le principe de leur système optique. La figure 22.8 représente celui d'un appareil courant⁷.

Le rayonnement émis par la source en Nichrome, S, est dirigé par les miroirs, M_1 et M_2 , correspondant à l'échantillon et à la référence. Les miroirs, M_3 et M_4 , concentrent l'énergie et l'envoient dans le compartiment contenant la (ou les) cellule(s). À partir de ce compartiment, les deux faisceaux passent : l'un à travers l'atténuateur A_1 (faisceau de référence) couplé à un servomoteur, l'autre (faisceau échantillon), à travers le dispositif de réglage du 100 % de transmission, A_2 . Ils sont ensuite dirigés respectivement par M_5 et M_6 sur le miroir C (hachoir). C'est un miroir plan en demi-cercle, qui tourne très rapidement, de façon à ce qu'arrive alternativement sur M_7 , l'un ou l'autre des faisceaux. À partir de M_7 , ils suivront tous deux le même trajet. Immédiatement avant la fente d'entrée, S_1 , le filtre, F élimine les bandes de diffraction indésirables. Le rayonnement admis par S_1 est dirigé par M_8 sur le collimateur, M_9 , qui l'envoie ensuite sur le réseau G.

Le réseau est la pièce principale de ce système. C'est une plaque à surface très finement striée, qui tourne sur elle-même, faisant ainsi changer l'angle d'incidence du rayonnement, ce qui permet de sélectionner les longueurs

7. Modèle Acculab 6 reproduit avec l'autorisation de Beckman Instruments France.

d'onde. Il ne doit *jamais être touché* car :

- il est construit en matériau sensible à l'humidité ;
- sa position par rapport au rayonnement doit être absolument respectée.

L'appareil schématisé à la figure 22.8 utilise successivement deux réseaux, ce qui permet le tracé des spectres de 4000 à 250 cm^{-1} . Le rayonnement de longueur d'onde déterminée revient en M_9 , puis, grâce à S_2 , est transmis sous forme de bande très étroite vers M_{10} et M_{11} qui le concentrent et l'envoie au détecteur T_c .

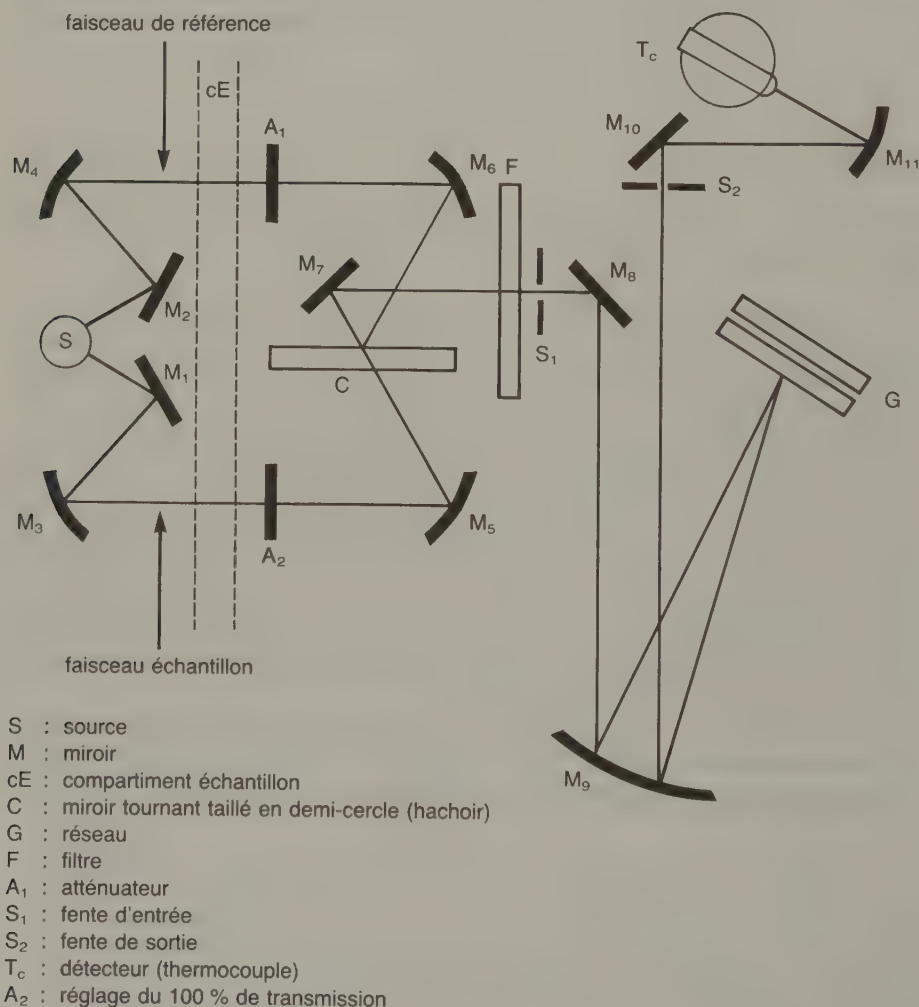
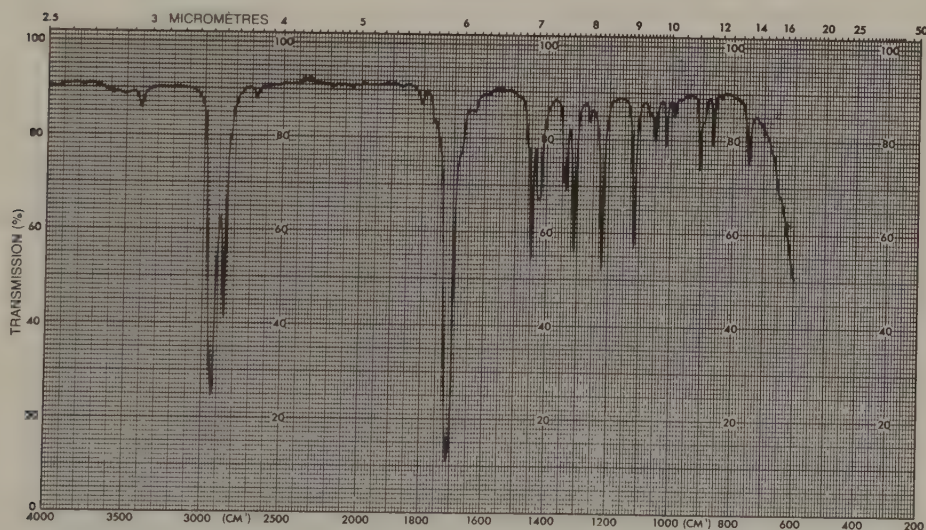


Figure 22.8 Schéma optique d'un spectrophotomètre IR à double faisceau

D. Mesure et enregistrement

Le système de mesure le plus usuel est le thermocouple : soudure de deux conducteurs différents, placée au point de focalisation du rayonnement. Dans les appareils à très haute sensibilité, on associe plusieurs thermocouples en série, constituant une thermopile. Le thermocouple convertit l'énergie du rayonnement en un signal électrique qui est amplifié par un système électronique. L'amplitude de ce signal est proportionnelle à la différence entre l'énergie portée par le faisceau référence et celle portée par le faisceau échantillon. Lorsque l'échantillon n'absorbe pas, les deux faisceaux sont d'égale intensité et aucun signal n'est fourni par le détecteur. Lorsqu'il y a absorption, il y a déséquilibre : le signal produit et amplifié commande le servomoteur couplé à l'atténuateur A_1 . Celui-ci, souvent une fenêtre à guillotine, se ferme plus ou moins pour rétablir l'équilibre. L'enregistreur est couplé mécaniquement à l'atténuateur et indique ainsi la transmission. L'enregistrement est effectué en T %, pourcentage de transmission en fonction du nombre d'onde, $\bar{\nu}$. Un spectre infrarouge se présente habituellement comme une succession de pics négatifs, comme l'illustre le spectre 22.1.



Spectre 22.1 Spectre IR de la cyclohexanone (liquide pur en film)

22.2.3 Réalisation d'un spectre

Les présentations des appareils étant très variées, nous ne décrirons pas de mode d'emploi particulier. Nous insisterons par contre, sur l'aspect technique le plus important de la réalisation des spectres, la préparation des échantillons, et nous donnerons quelques conseils pratiques concernant l'appareillage.

A. Préparation des échantillons

Un composé peut être examiné en IR, quel que soit son état physique⁸.

Les *liquides* peuvent être examinés purs. Il suffit de déposer une goutte sur l'une des deux fenêtres en chlorure de sodium d'une cellule démontable (figure 22.6). Au montage, sans utiliser d'intercalaire entre les deux fenêtres, il se forme un « film » d'épaisseur convenable.

Les *liquides* et les *solides* peuvent être examinés en solution à des concentrations qui peuvent varier de 0,05 à 10 %. Le solvant employé doit :

- être anhydre ;
- être inerte chimiquement vis-à-vis du produit et de la cellule employée ;
- ne pas dissoudre les matériaux constituant la cellule.

L'élimination totale des bandes d'absorption du solvant, par interposition sur le trajet de référence d'une cellule de solvant pur de même calibre que celle contenant l'échantillon, est parfois difficile. Cela nécessite des cellules parfaitement appariées et n'est possible que lorsque les solutions sont très diluées.

Les solvants les plus couramment utilisés sont le dichlorométhane, CH_2Cl_2 , le trichlorométhane (chloroforme), CHCl_3 , le tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone), CCl_4 , ainsi que le sulfure de carbone, CS_2 . On en trouvera ci-dessous les spectres de référence.

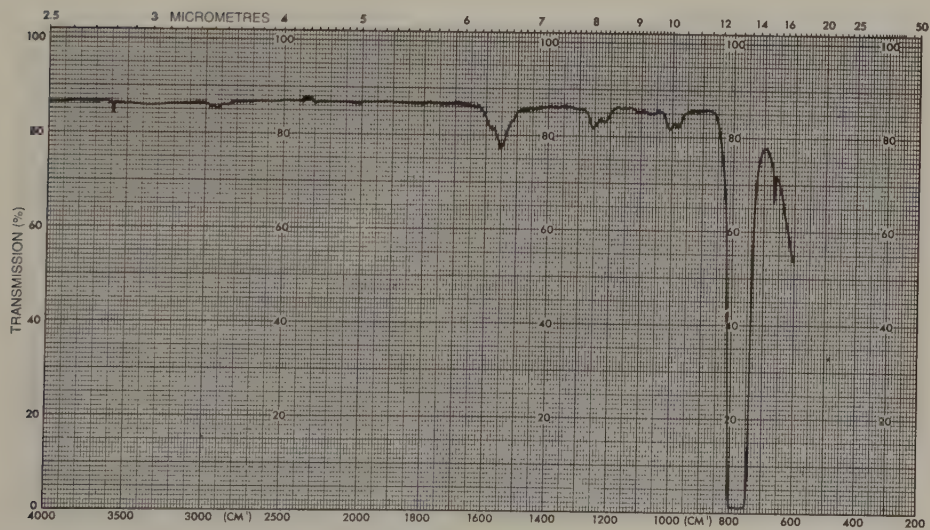


Spectre 22.2 Spectre IR du dichlorométhane (liquide pur en film)

8. Les techniques applicables aux gaz sont particulières et n'entrent pas dans le cadre de cet ouvrage.



Spectre 22.3 Spectre IR du trichlorométhane (chloroforme, liquide pur en film)

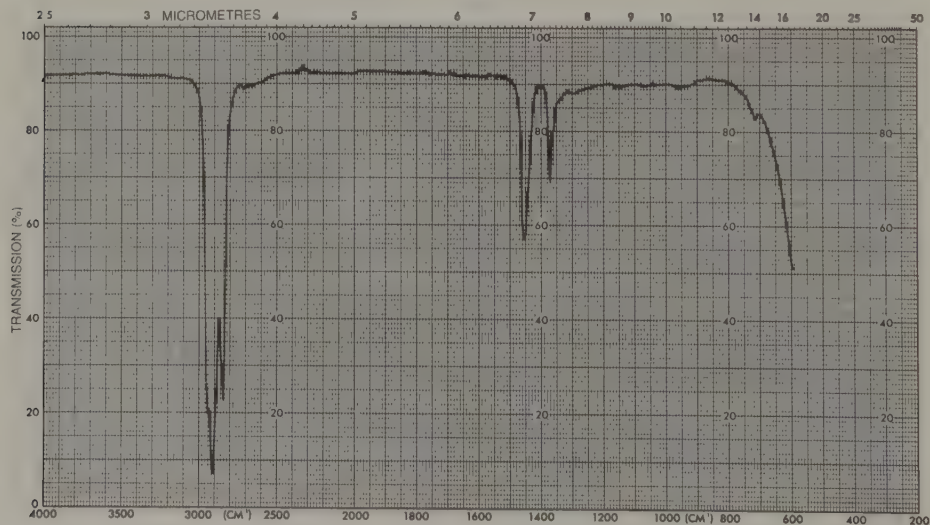


Spectre 22.4 Spectre IR du tétrachlorométhane (liquide pur en film)



Spectre 22.5 Spectre IR du sulfure de carbone (liquide pur en film)

L'interprétation d'un spectre obtenu sur une solution doit toujours tenir compte des effets du solvant sur la position, la forme et l'intensité des bandes d'absorption.



Spectre 22.6 Spectre IR du nujol (liquide pur en film)

Les *solides* peuvent être examinés en suspension dans une paraffine liquide, le *nujol*, ou dans des hydrocarbures totalement halogénés : hexachlorobutadiène, hexachlorocyclopentadiène, perfluorokérosène (pétrole perfluoré), etc. Ces composés possèdent des bandes d'absorption peu nombreuses, mais intenses comme le montrent les spectres 22.6 et 22.7.



Spectre 22.7 Spectre IR d'un perfluorokérosène (liquide pur en film)

Le choix d'un liquide dispersant est effectué en tenant compte de ses zones d'absorption, qui ne doivent pas masquer des bandes importantes pour l'étude du composé.

La suspension est obtenue en broyant finement dans un mortier d'agate quelques milligrammes de substance avec deux ou trois gouttes de liquide dispersant, jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène. Celle-ci est déposée sur une fenêtre de cellule démontable (figure 22.6) à l'aide d'une petite spatule, de préférence en matière plastique, ne risquant pas de causer des rayures sur la fenêtre. On opère souvent avec un intercalaire d'environ 0,02 mm.

Le *pastillage dans du bromure de potassium* consiste à incorporer le produit solide à étudier à du bromure de potassium anhydre. Pour cela, on pulvérise finement, par broyage dans un mortier d'agate, un mélange de 3 à 10 mg de substance à analyser avec 100 mg de bromure de potassium anhydre⁹. Après le broyage, on peut parfaire l'homogénéisation dans un vibreur. La poudre est ensuite placée dans une matrice d'acier inoxydable et soumise à une très forte

9. Une technique qui fournit une poudre très fine et très homogène, mais qui demande un appareillage spécial, consiste à lyophiliser une solution du mélange.

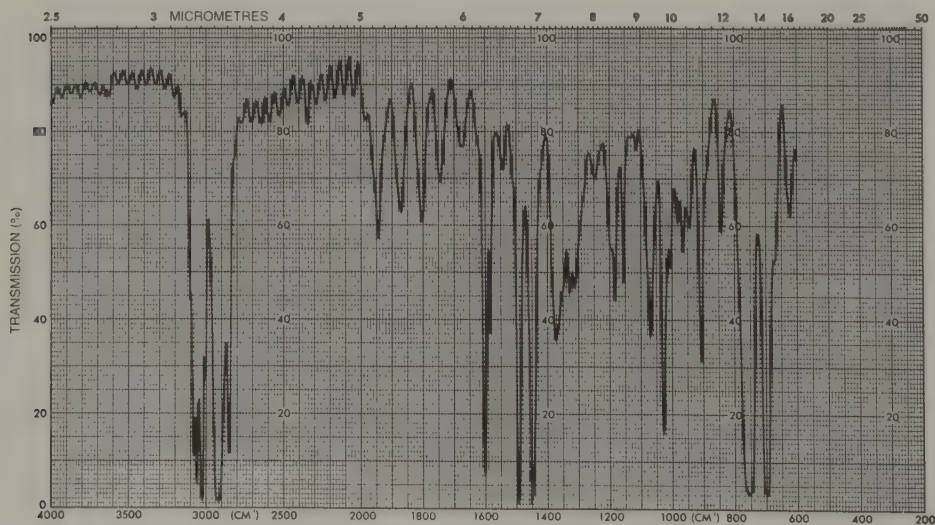
pression à l'aide d'une presse hydraulique spéciale. Avant et pendant l'application de la pression, on évacue l'air en reliant la matrice à une pompe à vide, ceci pour éviter l'apparition de fissures dans la pastille obtenue qui doit être transparente ou un peu translucide. Le bromure de potassium peut être remplacé par le chlorure ou l'iodure de potassium, le chlorure de sodium, les halogénures d'ammonium, ainsi que par la poudre de Téflon. Cette dernière présente l'avantage de n'être pas hygroscopique.

Les spectres obtenus par pastillage ou suspension dans un dispersant présentent une diminution très nette et progressive de la transmission vers les fréquences élevées. De plus, on observe parfois la disparition, l'apparition ou la modification de bandes. Pour ces raisons, on évite parfois l'analyse des substances à l'état solide, en lui préférant, lorsque c'est possible, l'analyse en solution.

B. Appareillage

Les spectrophotomètres IR d'usage courant dans les laboratoires de synthèse organique étant faciles à manœuvrer, le tracé d'un spectre est une opération simple. Quelques précautions doivent cependant être observées.

L'étalonnage en fréquences de l'appareil doit être vérifié souvent. Pour cela, on enregistre le spectre d'un film de polystyrène (spectre 22.8) dont les bandes sont repérées de façon rigoureuse. Un tel film est habituellement fourni avec les appareils.



Spectre 22.8 Spectre IR d'un film de polystyrène de référence

La reproductibilité en nombre d'ondes des appareils courants varie de 1 à 10 cm^{-1} . Tout décalage supérieur aux normes indiquées par le constructeur est le signe d'un mauvais fonctionnement.

Le positionnement du papier sur l'enregistreur est important. Sur la plupart des appareils, des repères permettent de vérifier son exactitude avant la mise en route.

Souvent, le défilement des longueurs d'onde, et bien entendu l'enregistrement, peuvent être effectués à différentes vitesses. L'utilisation d'une vitesse faible améliore la résolution et la précision.

C. Entretien de l'appareillage

Les *spectrophotomètres* IR sont généralement assez robustes pour être entreposés dans un laboratoire de synthèse. Néanmoins, quelques précautions sont à observer :

- l'atmosphère doit être suffisamment sèche ; un degré hygrométrique de l'ordre de 50 convient ;
- la température ambiante ne doit pas trop varier ; elle doit être proche de 20°C ;
- l'alimentation électrique doit être stable, sans parasite, avec une bonne prise de terre ;
- les tests indiqués par le constructeur, entre autres la vérification des longueurs d'onde au moyen du film de polystyrène et le contrôle du gain, doivent être effectués régulièrement ;
- le système optique ne doit jamais être touché ;
- le couple thermoélectrique est fragile ; il faut éviter de le heurter, de le frotter avec un chiffon ou de le tester avec un ohmmètre ce qui pourrait entraîner sa destruction.

Les *cellules* doivent être nettoyées avec un coton hydrophile imbibé de tétrachlorométhane ou de solvant de mise en solution de l'échantillon. Il faut rappeler que :

- les solvants et les produits doivent être exempts d'humidité ;
- les cellules doivent être conservées à l'abri des chocs, des rayures et de l'humidité, dans un dessicateur ou une boîte contenant un agent desséchant ;
- lors de leur manipulation, on ne doit jamais mettre les doigts sur les faces polies des fenêtres ;
- le dépôt de l'échantillon sur la surface polie ne doit jamais être effectué avec un instrument, agitateur en verre par exemple, risquant de causer des rayures.

22.2.5 Interprétation des spectres

La réalisation d'un spectre IR peut avoir pour but :

- de suivre un processus réactionnel par l'observation de la disparition ou de l'apparition de bandes caractéristiques d'un groupement fonctionnel ;
- de vérifier la pureté d'un produit connu par l'absence de bandes signalant la présence d'un composé étranger ;
- d'identifier les fonctions d'un produit inconnu.

Deux techniques peuvent être appliquées à l'interprétation des spectres :

- la comparaison et l'identification à un spectre de référence obtenu par une recherche bibliographique, ou réalisé à partir d'un composé de qualité analytique ;
- le repérage et l'identification des bandes, grâce à des tables de valeurs que l'on trouve dans les ouvrages spécialisés.

L'étude complète et détaillée d'un spectre est une opération longue et difficile, rarement pratiquée dans l'interprétation courante. On se limite le plus souvent à l'identification des groupements fonctionnels, grâce, en particulier, à leurs bandes de vibrations de valence. Nous nous bornerons dans le cadre de cet ouvrage, à une analyse simple des spectres, renvoyant pour plus de détails, à des ouvrages spécialisés dont quelques références sont fournies en fin de chapitre.

GRANDES RÉGIONS D'UN SPECTRE

On en distingue habituellement trois. Toute analyse de spectre commencera par l'observation rapide de chacune de ces trois régions, ce qui permet, avec un peu d'habitude, de repérer dès le premier coup d'œil, les groupements fonctionnels importants (figure 22.9) :

- la **région $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$** contient les bandes d'allongement correspondant aux principaux groupements : OH, C=O, NH₂, etc. ;
- la **région $1500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$** , complexe, appelée parfois « l'empreinte digitale » du composé, dans laquelle se situent de nombreuses vibrations de déformation, mais aussi les bandes d'allongement des liaisons C–O, des alcools, esters, éthers, etc. qu'il sera important de s'entraîner à identifier grâce, souvent à leur forme et à leur intensité ;
- la **région $1000 - 600 \text{ cm}^{-1}$** , très utile pour la détermination des structures éthyléniques et aromatiques, grâce aux déformations en dehors du plan des liaisons C–H et à des déformations de cycle.

Nous ne saurions trop insister sur l'importance qu'il y a à tenir compte dans l'analyse, non seulement de la position des bandes mais aussi de leur intensité, forte (F), moyenne (M) ou faible (f), et de leur forme large ou fine.

Après une observation rapide des trois grandes zones, il faut aborder une analyse plus détaillée, en tenant compte des informations complémentaires fournies par les différentes régions du spectre.

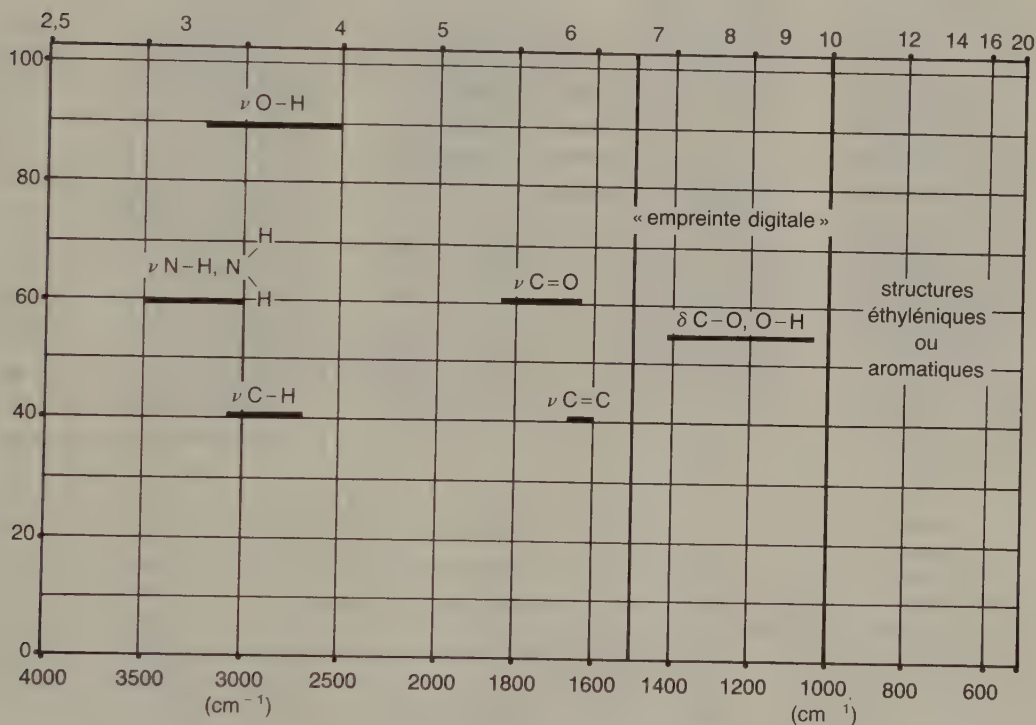


Figure 22.9 Les trois grandes régions des spectres IR :
 4000 – 1500 cm^{-1}
 1500 – 1000 cm^{-1}
 1000 – 600 cm^{-1}

A. Région 4000 – 1500 cm^{-1}

La région 4000 – 1500 cm^{-1} , comme le montre la figure 22.10, contient les bandes d'allongement de nombreux groupements fonctionnels, dont celles de O–H, NH_2 et N–H.

La bande d'allongement due à un groupement O–H est habituellement bien reconnaissable à son intensité et à sa largeur. Sa position et sa forme varient avec la présence de liaisons hydrogène. Un groupement lié absorbe à $\bar{\nu}$ plus faible et donne un pic plus large qu'un groupement non lié. Le caractère intermoléculaire ou intramoléculaire (diols-1,2, par exemple) de la liaison hydrogène peut être mis en évidence, comme le montrent les spectres 22.9, par dilution dans un solvant non polaire. Ceci entraîne leur rupture dans le

premier cas (méthanol) et l'apparition d'une bande de groupement non lié, plus fine et à $\bar{\nu}$ plus grand, ce qui n'a pas lieu si la liaison est intramoléculaire (éthanediol-1,2).

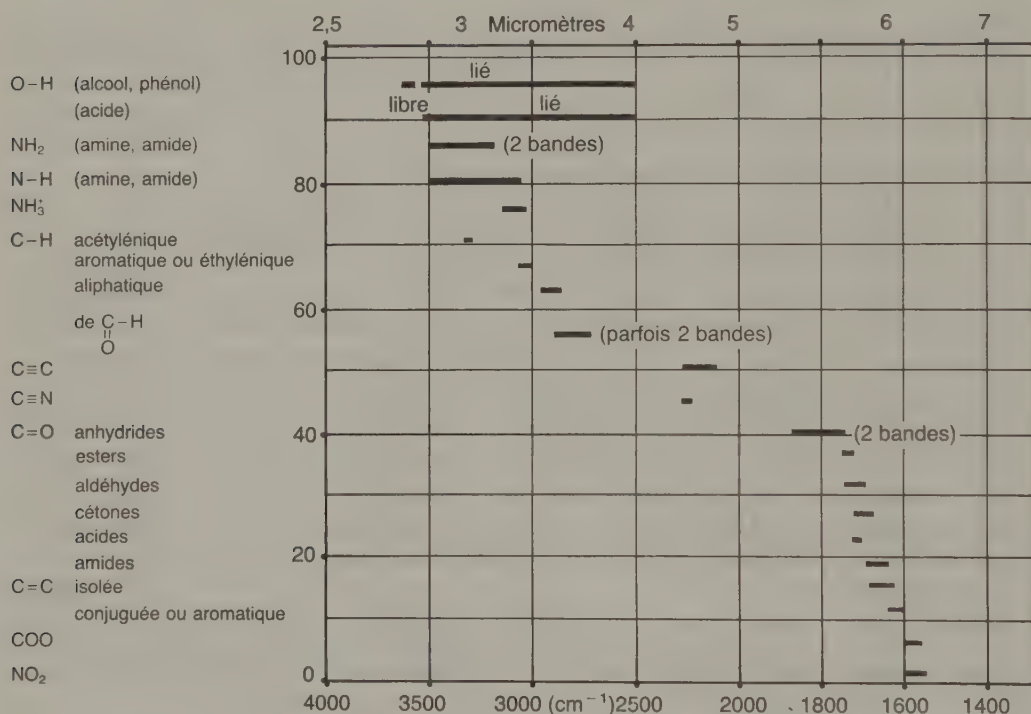
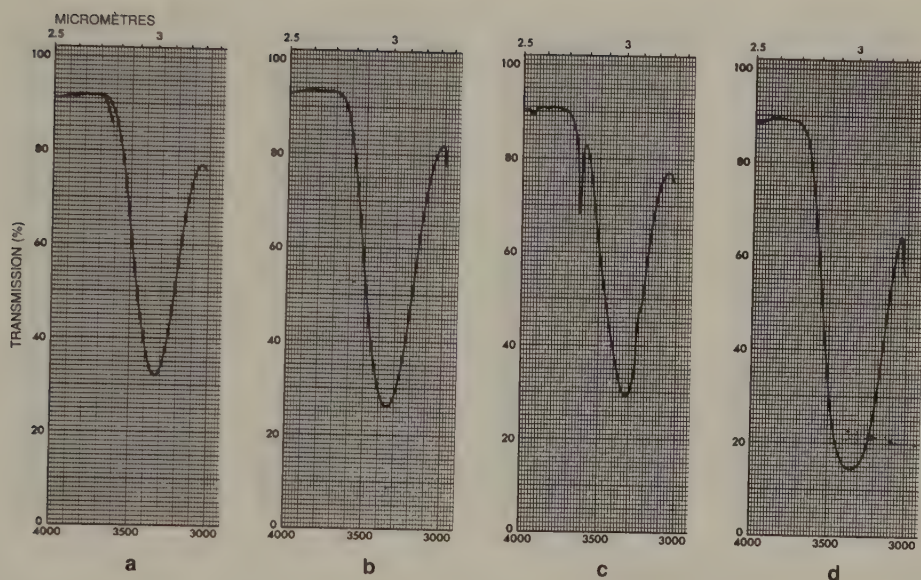


Figure 22.10 Les principales absorptions dans la zone $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$

Les bandes dues aux groupements -OH , -NH_2 et NH ne sauraient être confondues. Elles diffèrent nettement par leur forme et leur intensité, comme le montrent les spectres 22.10. De plus, le groupement NH_2 est responsable de l'apparition de deux bandes d'inégales importances.

Les bandes d'allongement C-H autour de 3000 cm^{-1} (tableau 22.4 ; spectre 22.11) permettent de distinguer les structures saturées et insaturées. Elles sont précieuses pour la distinction entre aldéhydes et cétones.

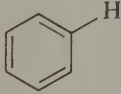
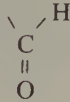
L'importance d'une analyse correcte de la vibration d'allongement du groupement C=O , située entre 1850 et 1630 cm^{-1} , doit être soulignée. On vérifiera aisément au tableau 22.5 son déplacement vers les basses fréquences par conjugaison avec une structure insaturée.

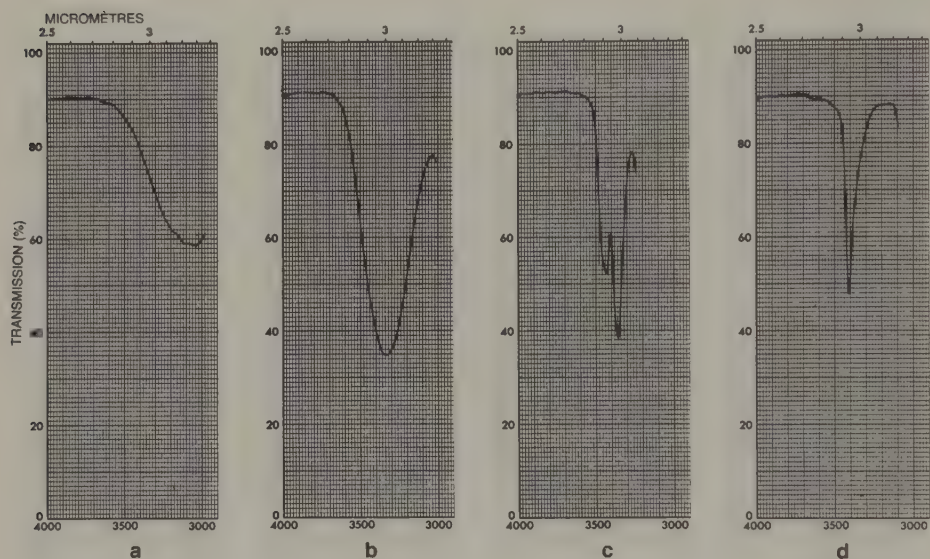


Spectre 22.9 Bandes d'allongement du groupement OH

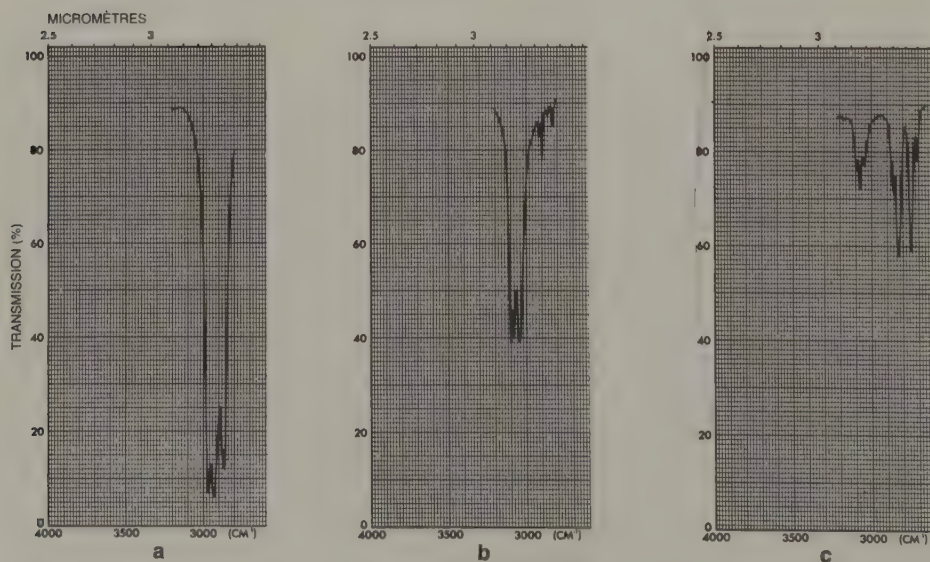
- a) méthanol pur
- b) éthanediol pur
- c) méthanol (3 % dans CCl_4)
- d) éthanediol (3 % dans CHCl_3)

Tableau 22.4 Vibrations d'allongement des liaisons C-H

Structures	Vibrations du C-H cm^{-1}
saturée	2860 – 2965 (intensité variable)
=C-H	3010 – 3095 (M)
	3030 – 3070 (f)
≡C-H	3320 – 3310 (M)
	2900 – 2700* (f)
	* Parfois deux bandes dont l'une est fréquemment vers 2720 cm^{-1}

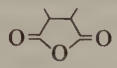
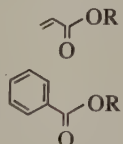
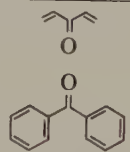
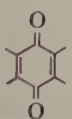
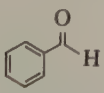
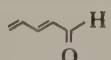
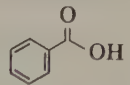
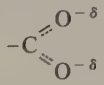


Spectre 22.10 Bandes d'allongement
a) – OH de l'acide éthanoïque
b) – OH du propanol-1
c) – NH₂ de l'aniline
d) – NH de la N-méthyl aniline



Spectre 22.11 Bandes d'allongement des liaisons C–H
a) dans l'heptane
b) dans le benzène
c) dans le benzaldéhyde

Tableau 22.5 Vibrations d'allongement C=O (bandes fortes) (cm⁻¹)

Anhydrides	 1850-1800 1790-1740 Une conjugaison abaisse de 20 cm ⁻¹	 1870-1820 1800-1750
Chlorures d'acide	 1815-1770	
Esters Lactones	 1750-1730	 1755-1740  1730-1720  1750-1735
Cétones Quinone	 1725-1705  1725-1705  1690-1675  1670-1660  1750-1740  1690-1680  1690-1660  1640-1540	
Amides	 1700-1630 (selon l'état physique)	
Aldéhydes	 1740-1730  1715-1695  1705-1680  1680-1660	
Acides	 1725-1700  1705-1690  1700-1680  1610-1550 et 1420-1300	

B. Région 1500 – 1000 cm^{-1}

La région 1500 – 1000 cm^{-1} est difficile à interpréter du fait du très grand nombre de bandes que l'on y observe. Parmi celles-ci, les vibrations d'allongement dues aux liaisons C–O sont les plus importantes. Elles se distinguent parfois par leur intensité et leur forme assez large dans le cas des alcools et des esters (figure 22.11). Leur identification, toujours délicate, est nécessaire pour

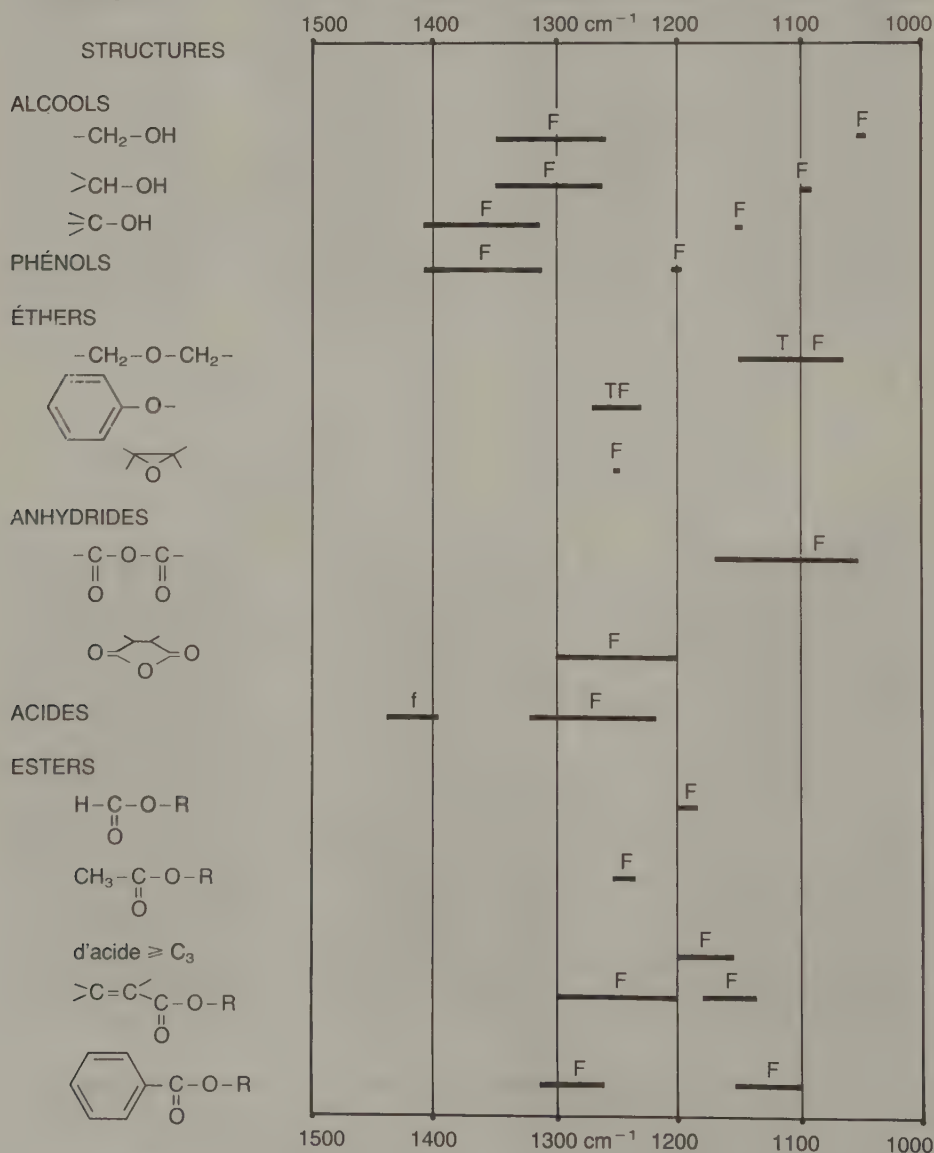


Figure 22.11 Bandes d'allongement C–O et de déformation O–H

caractériser certaines fonctions comme les esters ou les éthers.

C. Région 1000 – 600 cm^{-1}

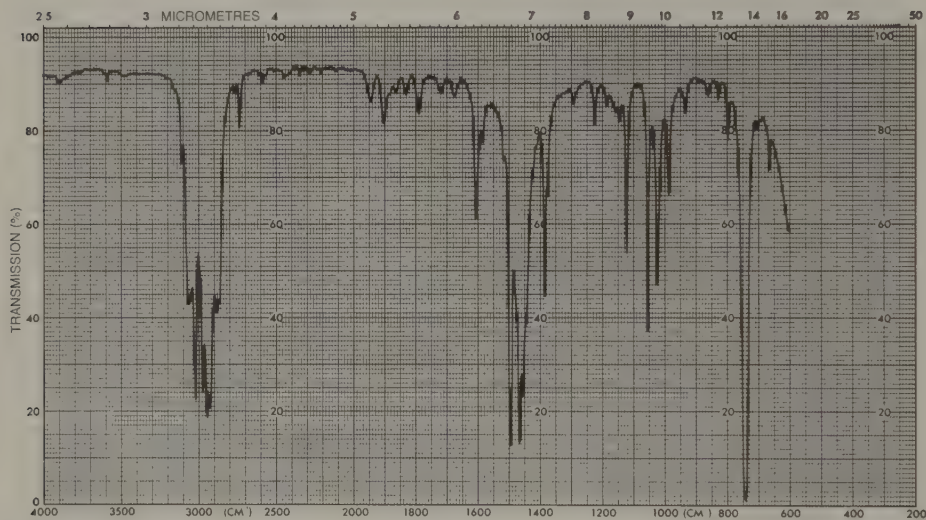
La région s'étendant de 1000 à 650 cm^{-1} se révèle très utile pour l'étude structurale des composés éthyléniques et aromatiques non conjugués à partir des bandes de déformation des liaisons C–H et de certaines déformations du cycle (figure 22.12).

μm	10	11	12	13	14		
cm^{-1}	1000	950	900	850	800	750	700
	F		F				
			F				
					F		
							Variable
	F						
						TF	F
	f					F	
			M		TF		M à F
				F			
	f				TF		M
	f		M	F			
			F				F
cm^{-1}	1000	950	900	850	800	750	700

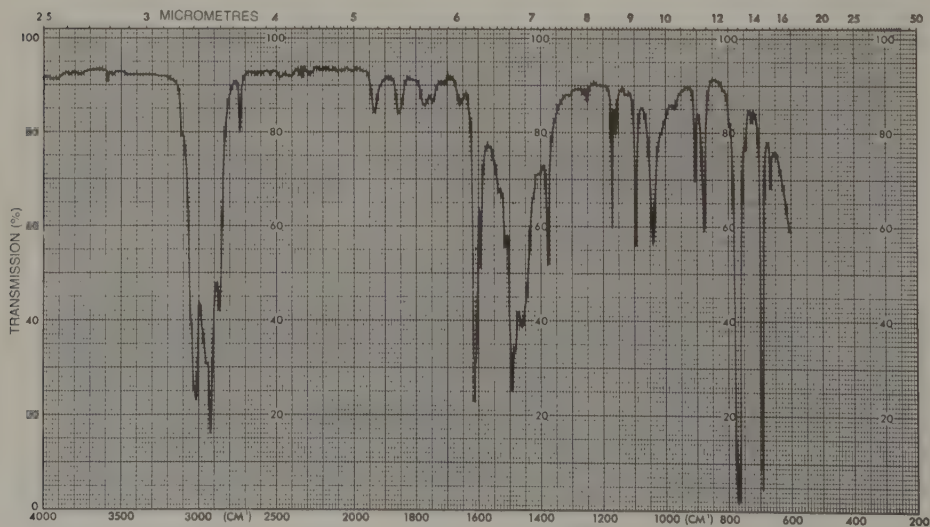
Figure 22.12 Corrélations entre les structures insaturées et les absorptions dans la région 1000 – 650 cm^{-1}

Question 22.5

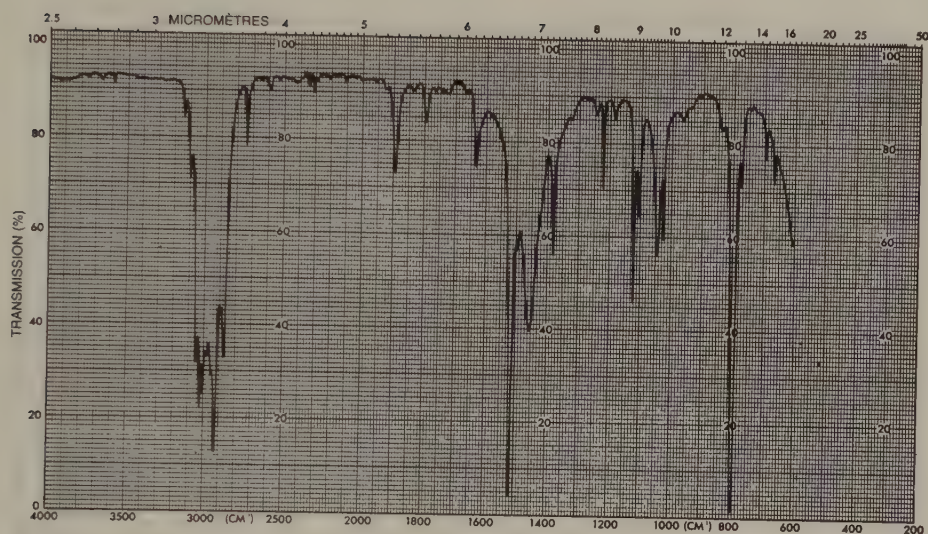
Les spectres 22.12, 22.13 et 22.14 représentent les trois isomères du diméthylbenzène. Attribuer chaque spectre à l'isomère correspondant.



Spectre IR 22.12



Spectre IR 22.13



Spectre IR 22.14

CONCLUSION

La figure 22.13 rassemble les indications sur les positions des bandes principales des fonctions les plus importantes. Nous proposons à la figure 22.14 un « *guide d'interprétation* » sous forme d'organigramme programmable sur micro-ordinateur, utilisable par des chimistes débutants. Son usage n'exclut pas, au contraire, la réflexion du chimiste qui devra faire son choix entre une bande moyenne et une bande forte, distinguer une bande de groupement OH d'une bande de groupement NH. Cet organigramme s'applique à quelques exceptions près (composés carbonylés conjugués) à l'analyse des spectres de composés *monofonctionnels simples*.

Cette méthode appelle cependant quelques réserves :

- la distinction entre ester et cétone est basée sur l'existence d'une bande forte à $1310 - 1100 \text{ cm}^{-1}$; elle est donc aléatoire ;
- certaines fonctions : hydrocarbures, dérivés halogénés, amines tertiaires, qui ne présentent pas de bande significative décelable sans une étude approfondie du spectre, ne seront pas caractérisées.

À titre d'exercices, cinq spectres à résoudre sont proposés ci-après. Nous engageons par ailleurs le lecteur à se reporter à la troisième et à la quatrième partie de l'ouvrage, et à s'exercer à identifier les bandes caractéristiques des nombreux spectres qui y sont présentés.

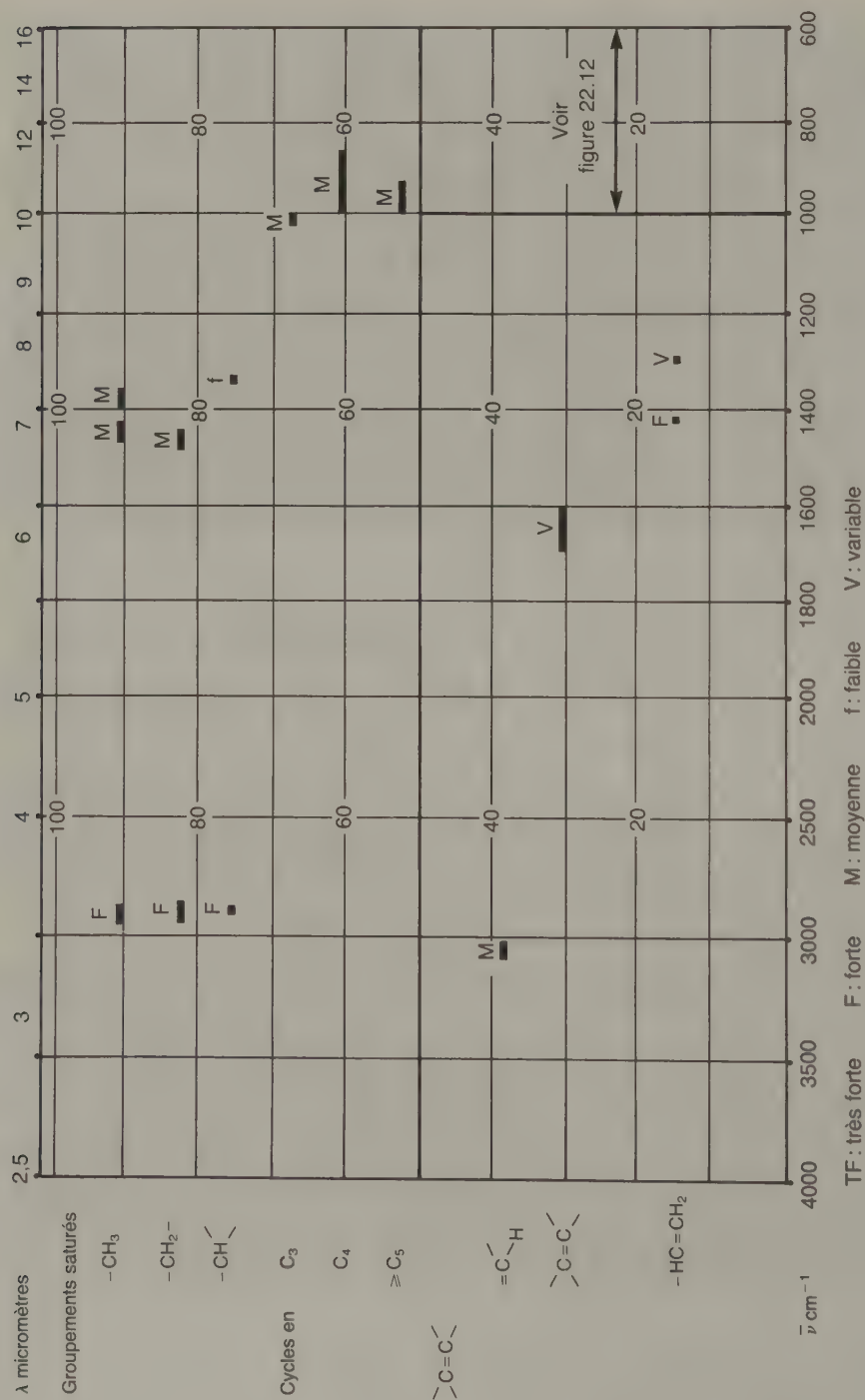


Figure 22.13 Les principales bandes d'absorption des fonctions les plus importantes

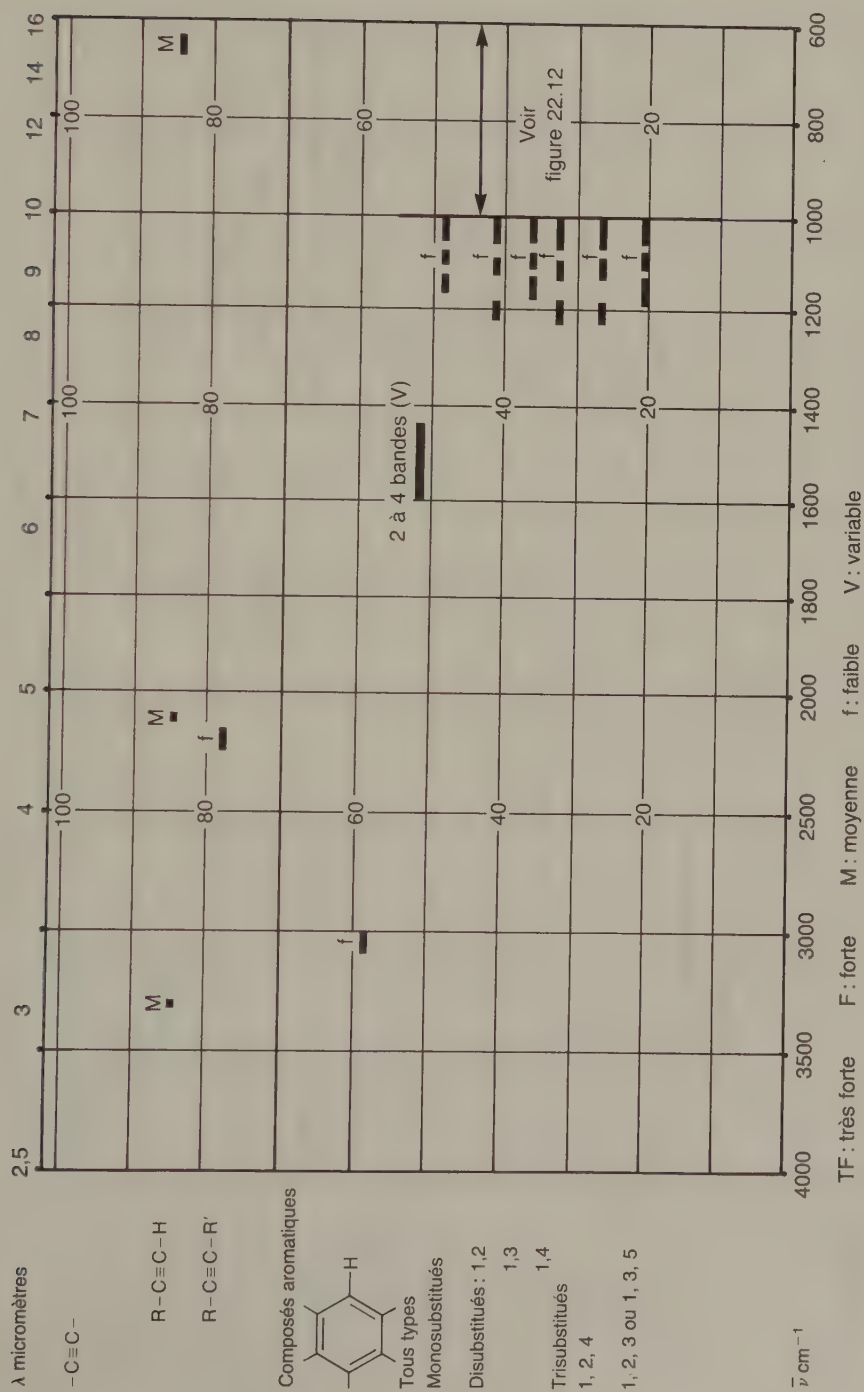


Figure 22.13 Les principales bandes d'absorption des fonctions les plus importantes

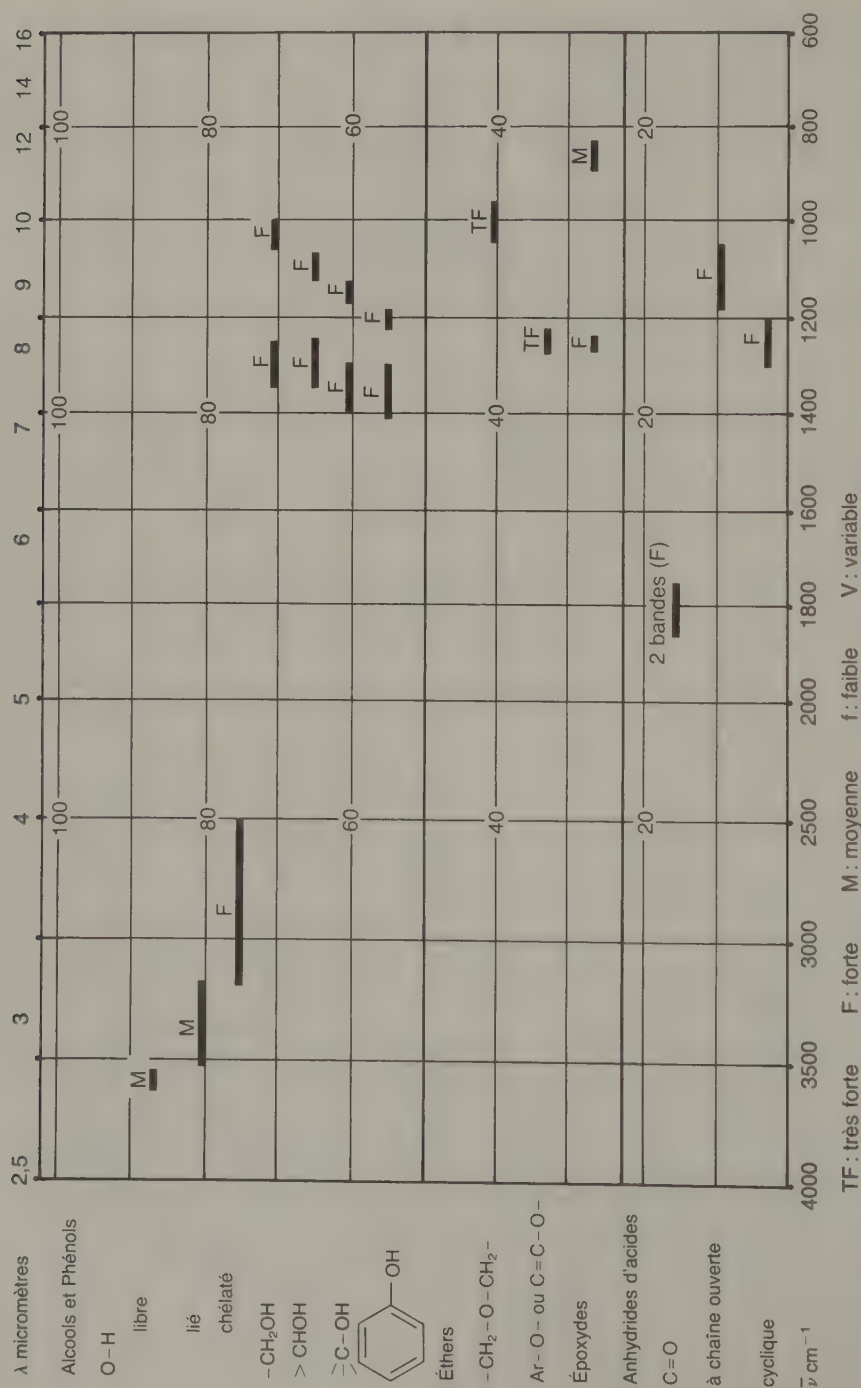


Figure 22.13 Les principales bandes d'absorption des fonctions les plus importantes

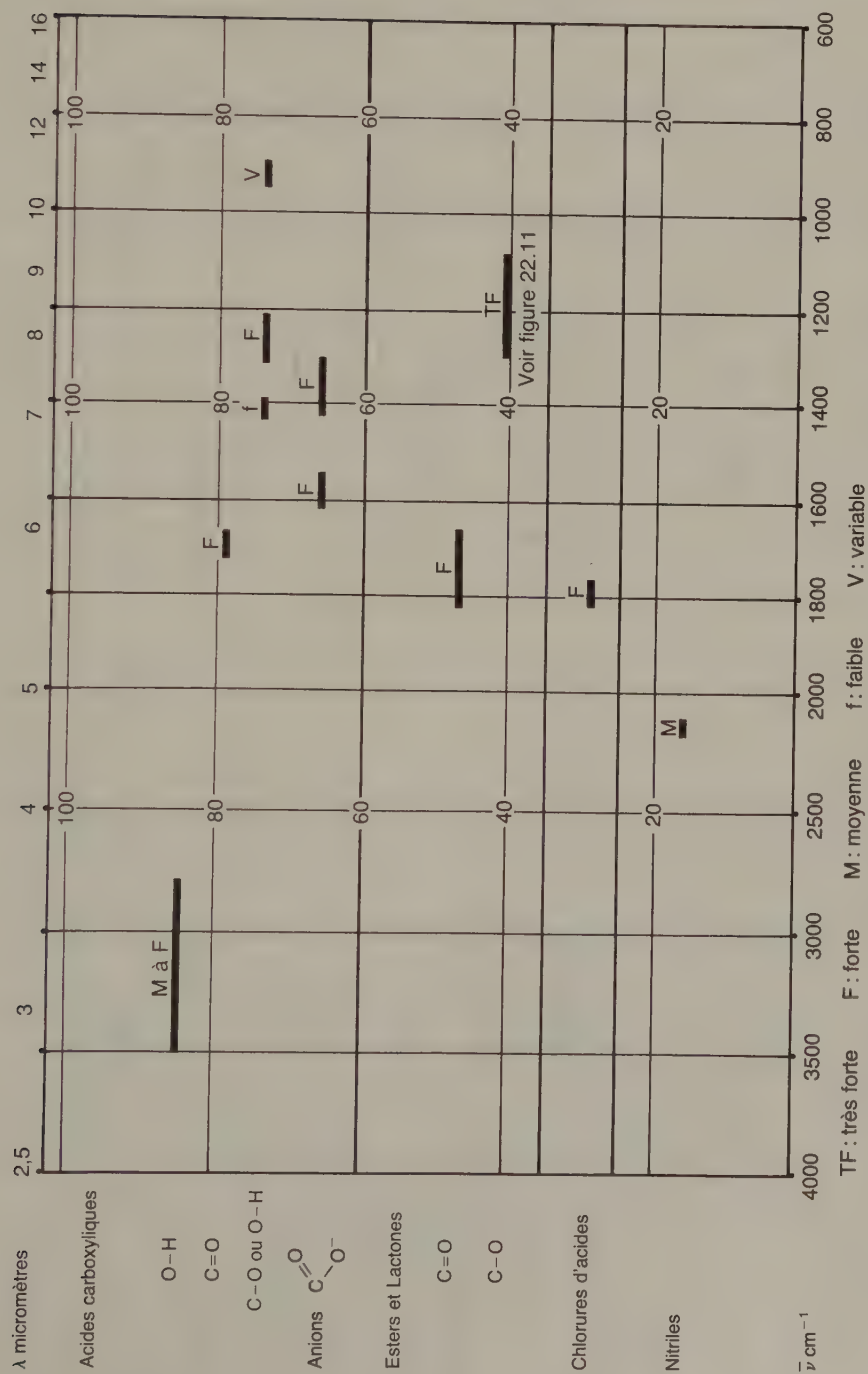


Figure 22.13 Les principales bandes d'absorption des fonctions les plus importantes

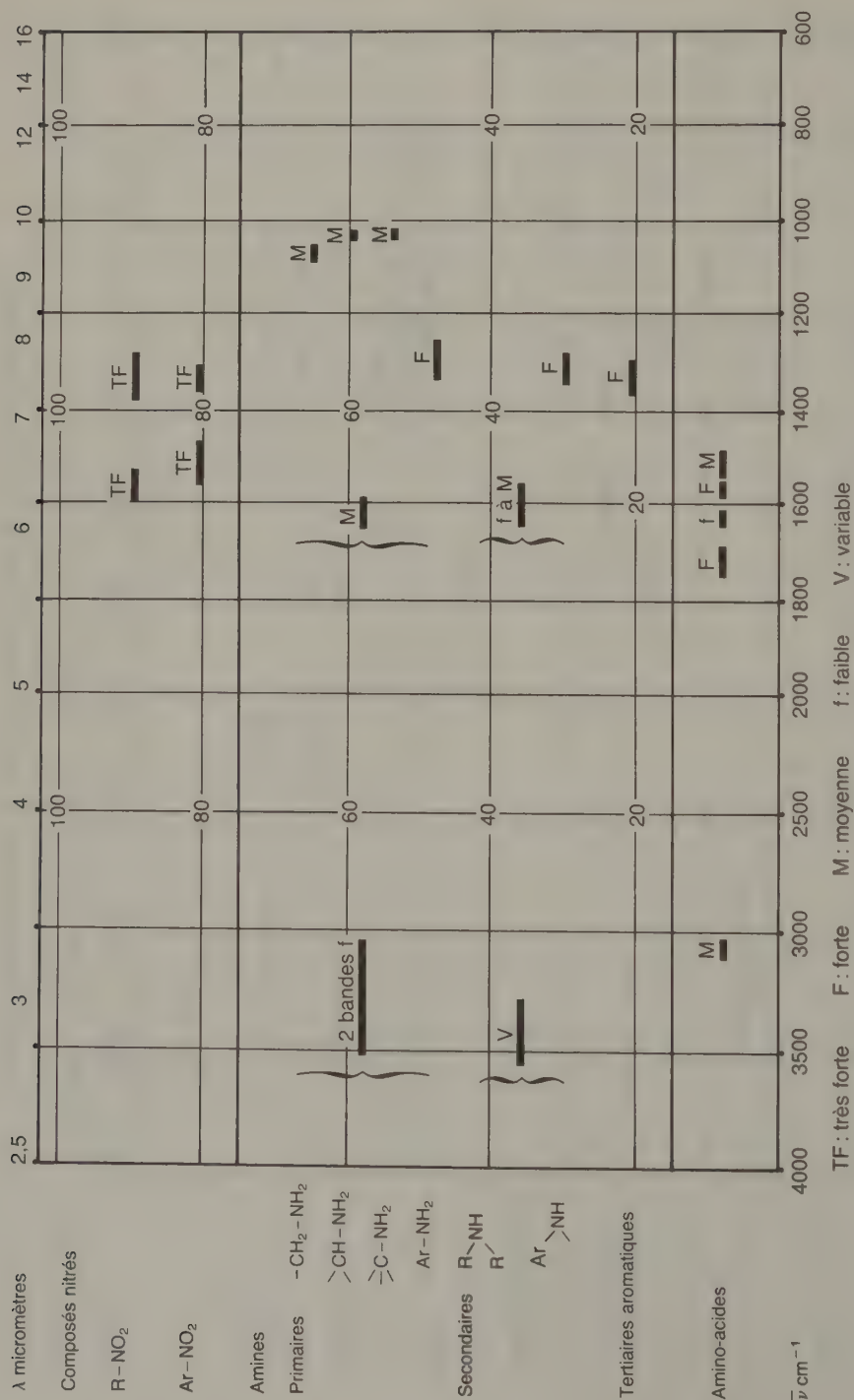


Figure 22.13 Les principales bandes d'absorption des fonctions les plus importantes

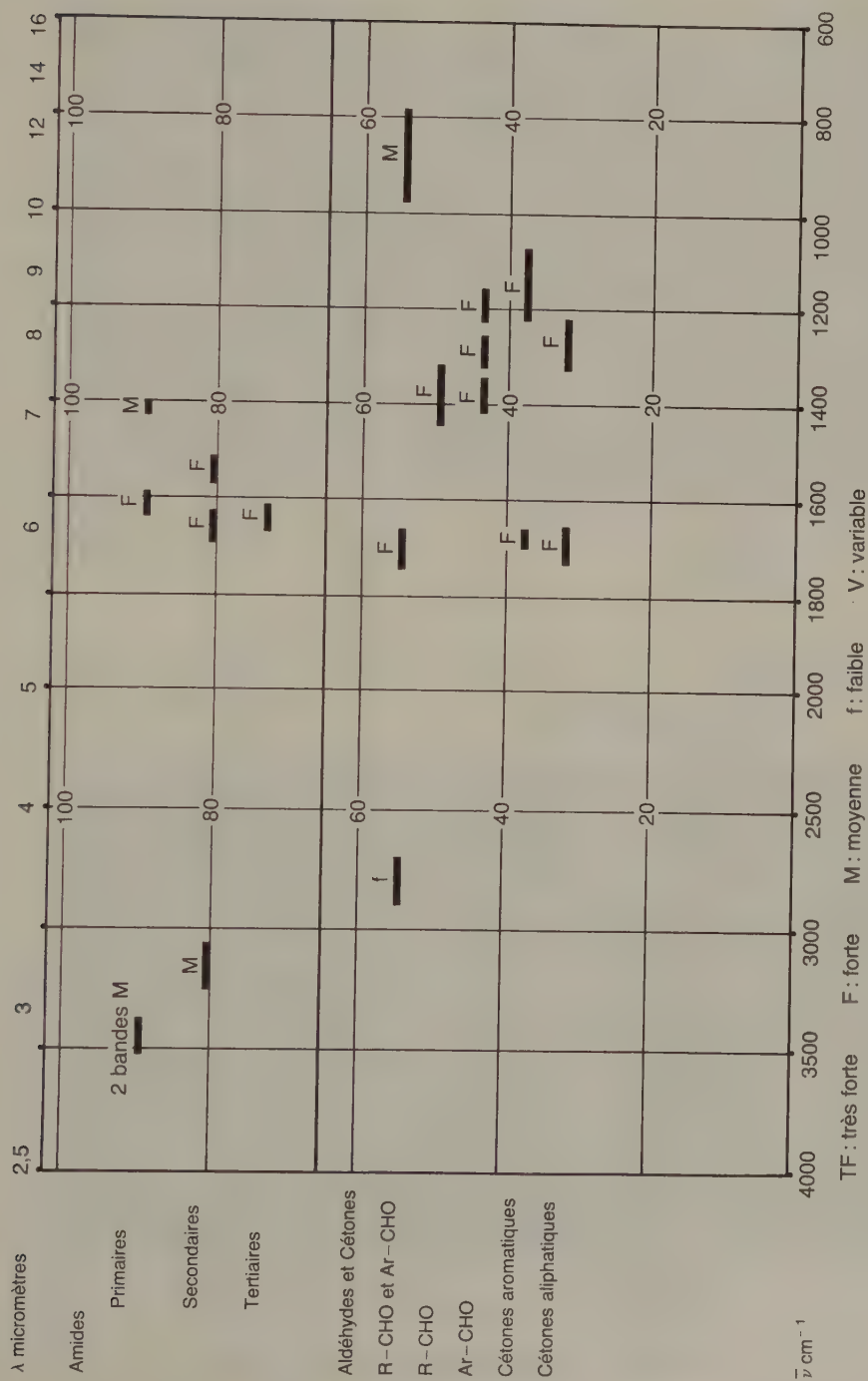


Figure 22.13 Les principales bandes d'absorption des fonctions les plus importantes

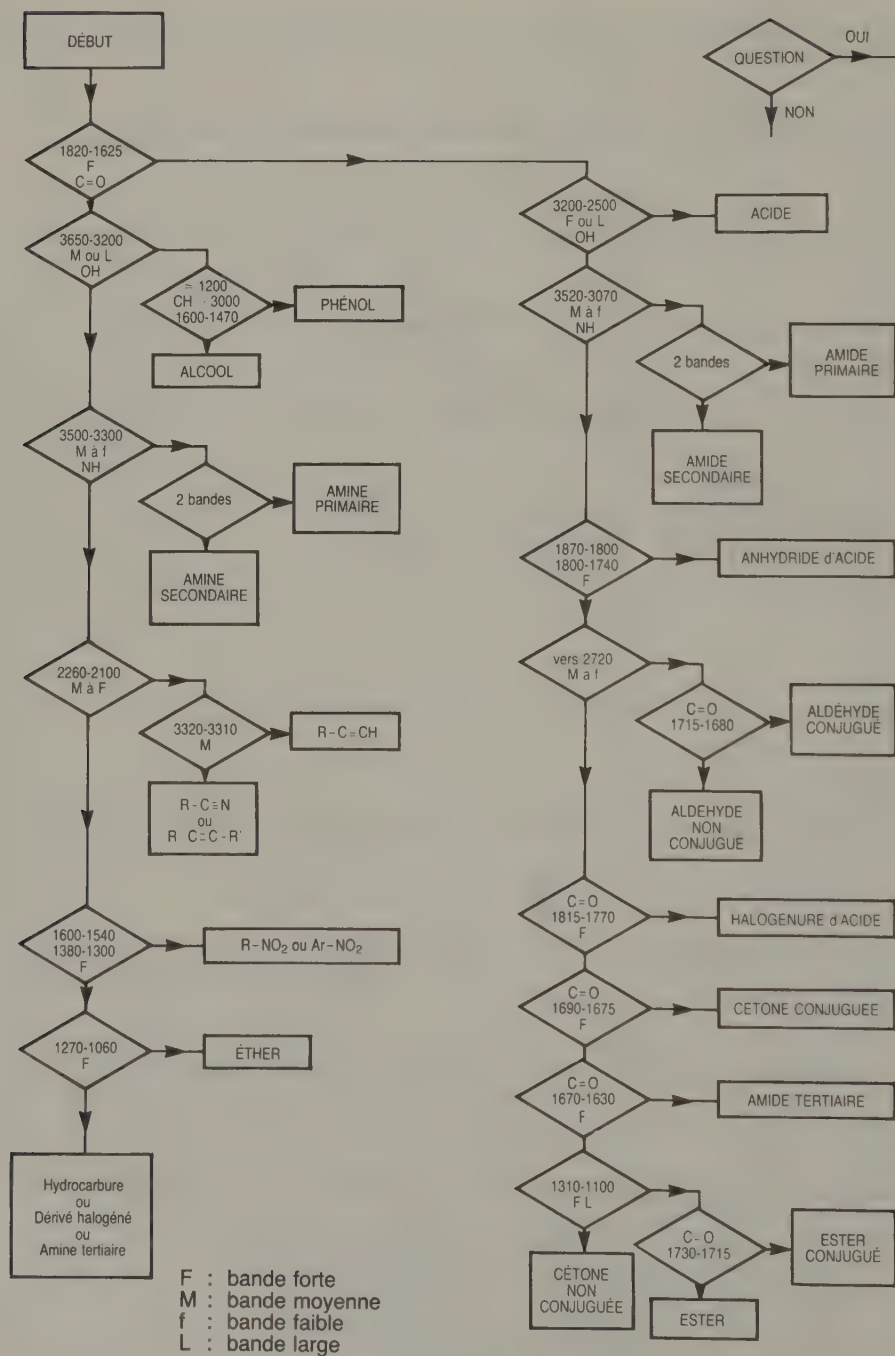
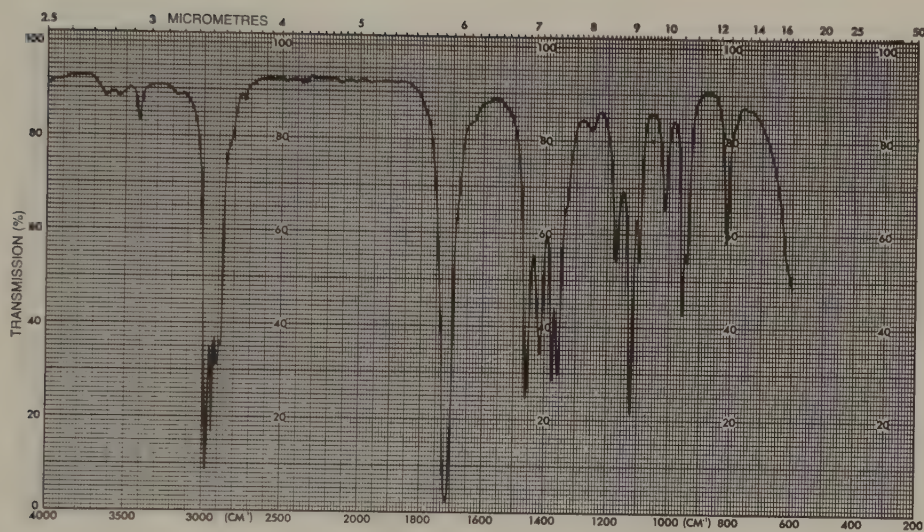


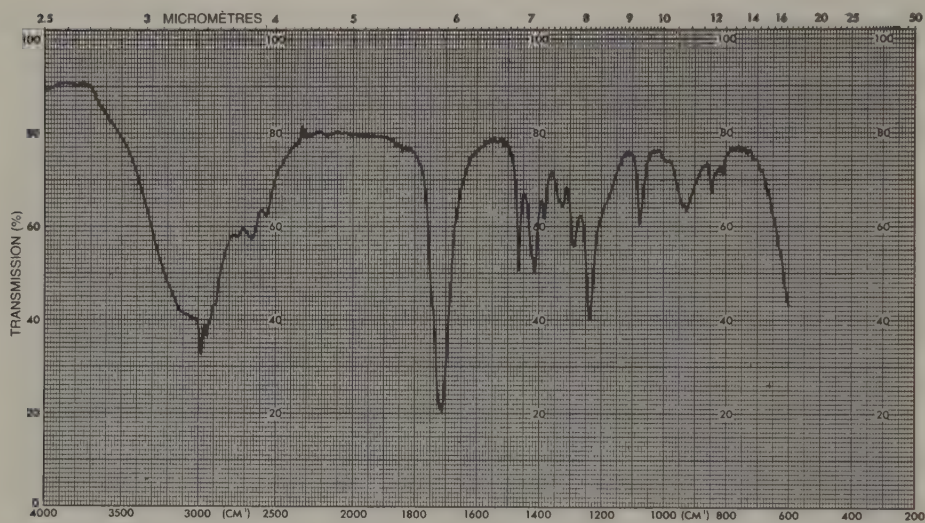
Figure 22.14 Organigramme pour l'analyse fonctionnelle



Spectre 22.15 Composé A



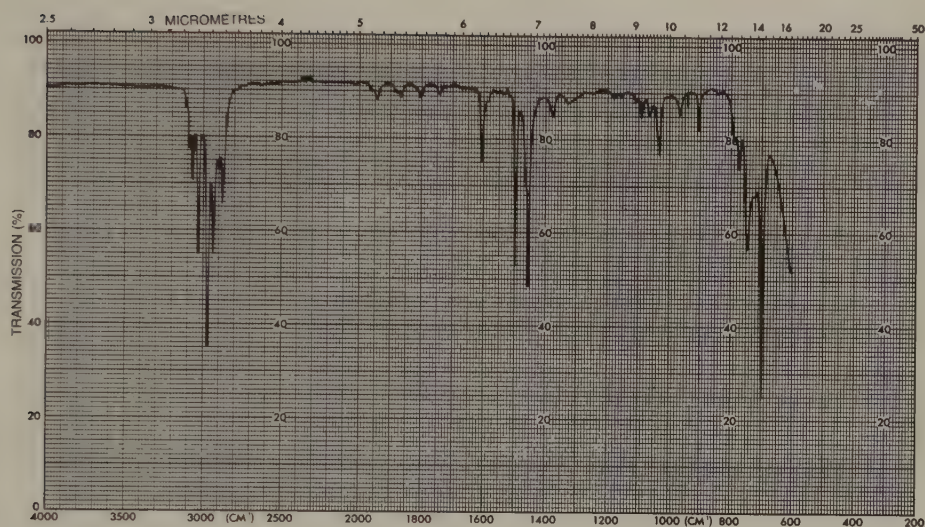
Spectre 22.16 Composé B



Spectre 22.17 Composé C



Spectre 22.18 Composé D



Spectre 22.19 Composé E

Question 22.6

Identifier les fonctions des composés A, B, C, D et E, ci-dessus.

22.3 SPECTROSCOPIE DANS L'ULTRAVIOLET (UV)

La région ultraviolette du spectre s'étend de 10 à 400 nm, mais les appareils usuels ne permettent le tracé des spectres que pour des longueurs d'onde supérieures à 190 nm. En effet, en dessous de cette valeur, l'opacité de l'air aux courtes longueurs d'onde impose un appareillage complexe. Par contre, leur gamme de mesure s'étend généralement au domaine du visible, par un simple changement de la source de radiations.

Les spectrophotométries UV et visible sont le plus souvent utilisées en *analyse quantitative* par application de la loi de BEER-LAMBERT. Le domaine du visible trouve son plus grand champ d'application en analyse inorganique.

Les bandes d'absorption sont caractérisées par :

- $\lambda_{\max}$: longueur d'onde au maximum d'absorption ;
- $\epsilon_{\max}$ ou $\lg \epsilon_{\max}$: valeur du coefficient d'absorbance ou de son logarithme décimal pour un $\lambda_{\max}$ considéré.

Les spectres sont toujours tracés en solution diluée et la nature du solvant employé doit être précisée, car elle peut influencer les valeurs de $\lambda_{\max}$ et de $\epsilon_{\max}$.

22.3.1 Transitions dans l'ultraviolet

L'absorption des radiations UV par une molécule, entraîne des transitions électroniques, c'est-à-dire le passage d'une orbitale de basse énergie à une orbitale de niveau énergétique plus élevé¹⁰. Le retour de cet état excité à l'état normal a lieu par réémission de l'énergie absorbée : fluorescence, phosphorescence ou énergie thermique.

Les bandes d'absorption observées sont larges, car dans les molécules, chaque état électronique est associé à un certain nombre de niveaux vibrationnels, décomposés eux-mêmes en niveaux rotationnels très proches les uns des autres. Un grand nombre de transitions électroniques d'énergies très voisines sont donc possibles.

Les diverses transitions affectent les électrons de liaisons σ ou π ainsi que les électrons non liants des hétéroatomes (électrons libres notés n), mais toutes ces transitions ne sont pas utilisables pour l'analyse UV. Les groupements responsables de l'absorption sont nommés groupements *chromophores*.

A. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Un électron d'orbitale liante¹¹ σ peut être promu par absorption d'une énergie ΔE dans l'orbitale antiliante σ^* (figure 22.15). L'énergie requise pour une telle transition est élevée et ne se trouve normalement qu'à des longueurs d'onde inférieures au domaine de travail habituel.

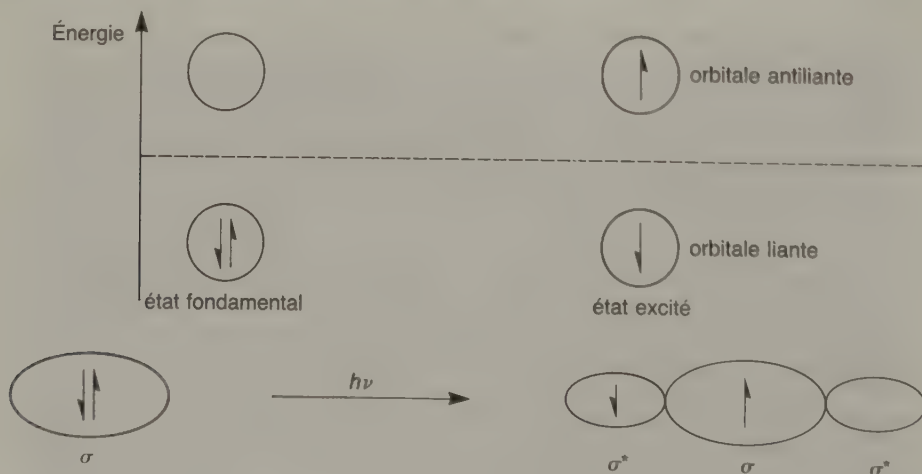


Figure 22.15 Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

10. Rappelons que dans certains cas, les radiations UV sont utilisées pour amorcer des réactions chimiques.

11. Rappelons qu'à toute orbitale liante de basse énergie correspond une orbitale antiliante de haute énergie.

Remarque : Dans ce chapitre, on ne considère que des courbes qui sont régulières, c'est-à-dire que leur dérivée première existe en tout point et qui ne s'annule pas. Le graphique de la fonction de l'exemple ci-dessus est la même, dans les deux autres directions, l'axe des x et l'axe des y .

Exercice 22.3

La courbe $\alpha \mapsto \alpha'$ est appelée courbe α -tangente. Tracez les courbes tangentes α' et α'' .

Exercice 22.4

On considère la courbe α dans le plan (voir dans l'exemple ci-dessus) $\alpha' = (x', y')$ et $\alpha'' = (x'', y'')$.

Les courbes α' et α'' sont régulières, mais α' n'est pas dans les axes x' et y' car α'' n'est pas dans les axes x' et y' . On a donc $\alpha' = (x', y')$ et $\alpha'' = (x'', y'')$.

Courbe α'	x'	y'
α'	10.5	3.56
α''	179	4.37
α'''	172	3.65

La courbe α' est une courbe à 2 composantes, chaque composante est une courbe à 2 composantes, une courbe à 2 composantes, une courbe à 2 composantes, une courbe à 2 composantes, une courbe à 2 composantes.

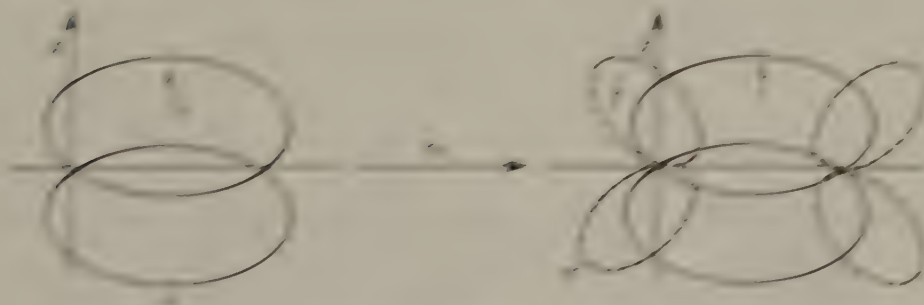


Figure 22.4 : Courbe $\alpha \mapsto \alpha'$

Les courbes α' et α'' sont régulières, mais α' n'est pas dans les axes x' et y' car α'' n'est pas dans les axes x' et y' . On a donc $\alpha' = (x', y')$ et $\alpha'' = (x'', y'')$.

C. Transitions $n \rightarrow \sigma^*$

Elles nécessitent des énergies plus faibles que les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$, car les niveaux énergétiques des orbitales n non liantes sont supérieurs à ceux des orbitales liantes σ . Elles se produisent habituellement à des longueurs d'ondes voisines de 200 nm et sont observables dans de nombreux composés présentant des hétéroatomes simplement liés.

EXEMPLES

Composés (gaz)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
Méthanol	183	150
Triméthylamine	227	900
Bromométhane	204	200
Thioéther diéthylique	210	1780

Question 22.8

Pourquoi l'absorption correspondant à la transition $n \rightarrow \sigma^*$ disparaît-elle lorsque l'on trace le spectre d'une amine en solution acide ?

D. Transitions $n \rightarrow \pi^*$

Lorsqu'un hétéroatome, porteur d'électrons libres, n , fait partie d'un système insaturé, ou est conjugué avec un tel système, une transition de faible énergie peut se produire. Celle-ci a pour effet de faire passer un électron n , non liant, dans une orbitale antiliante π^* (figure 22.17).

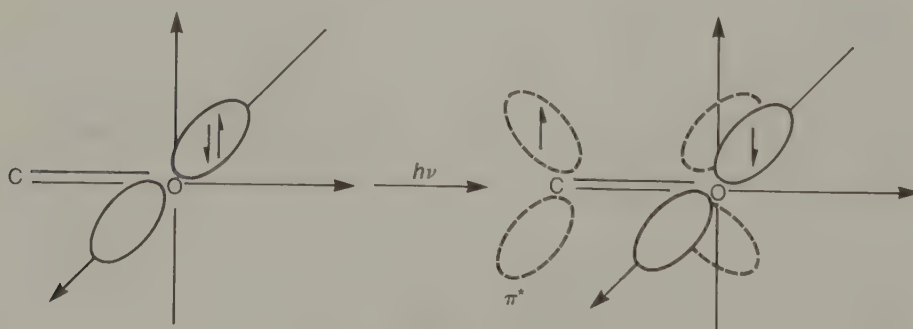


Figure 22.17 Transition $n \rightarrow \pi^*$

- l'orbitale π n'est pas représentée
- une seule orbitale p est figurée

Ces transitions, dont la probabilité est faible, sont appelées « transitions interdites » et provoquent des absorptions de faibles intensités. Cependant, elles ont un grand intérêt en ce qui concerne l'étude des aldéhydes et des cétones. Ces composés présentent deux absorptions :

- une, intense, due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, généralement située entre 180 et 200 nm ;
- l'autre, faible, à plus grande longueur d'onde, produite par la transition $n \rightarrow \pi^*$, qui se situe entre 270 et 285 nm dans le cas des cétones et entre 280 et 300 nm pour les aldéhydes.

Les différents types de transition ainsi que, qualitativement, l'intensité de l'absorption qui les accompagne sont résumés à la figure 22.18.

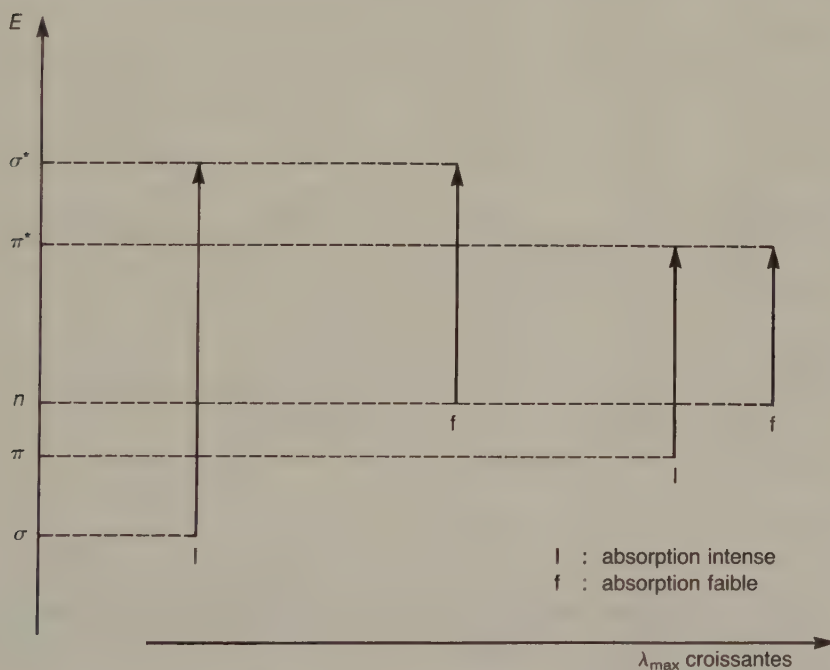


Figure 22.18 Les transitions dans l'UV

22.3.2 Absorptions caractéristiques

S'il n'y a pas de perturbation amenée par la présence d'un hétéroatome ou d'une conjugaison, tous les composés qui renferment le même chromophore absorbent pratiquement à la même longueur d'onde. Les transitions les plus étudiées concernent les groupements insaturés qui peuvent présenter des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et éventuellement $n \rightarrow \pi^*$.

A. Chromophores isolés

La présence de substituants alkyles sur une double liaison carbone-carbone provoque, du fait des effets inductifs qu'elle entraîne, le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde. Cet effet nommé « effet bathochrome » est vérifiable par les exemples du tableau 22.6.

Tableau 22.6 Absorption UV de double liaisons éthyléniques isolées

Composé	$\pi \rightarrow \pi^*$		Solvant
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\lg \epsilon_{\max}$	
R-CH=CH ₂ Octène-1	~ 175 177	4,1	Heptane
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$ Octène-2 cis	~ 180 179	4,15	Hexane
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{R} \end{array}$ Octène-2 trans	~ 185 183	4,11	Hexane
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \quad \text{H} \end{array}$ Méthyl-2 pentène-2	~ 190 192	4,0	Heptane
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \quad \text{H} \end{array}$ Diméthyl-2,3 butène-2	195-200 198	4,12	Éthanol

Les liaisons multiples carbone – hétéroatome les plus fréquentes sont rencontrées dans les composés carbonyles, $>\text{C}=\text{O}$ et, dans une moindre mesure, dans les nitriles, $-\text{C}\equiv\text{N}$.

Leur spectre présente normalement deux bandes :

- l'une, de grande intensité, mais peu utilisable car située à courte longueur d'onde, correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (188 nm pour la propanone, 160 nm pour l'éthanenitrile) ;
- l'autre de faible intensité, à plus grande longueur d'onde, correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$.

La présence sur le carbonyle d'un hétéroatome porteur d'électrons non liants déplace l'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ vers les grandes longueurs d'ondes et la transition $n \rightarrow \pi^*$ vers les courtes longueurs d'ondes. Ces groupements dits « auxochromes » renforcent l'intensité de l'absorption. Les plus fréquents sont les groupements $-\ddot{\text{O}}\text{H}$, $-\ddot{\text{O}}-\text{R}$, $-\ddot{\text{N}}\text{R}$, $-\ddot{\text{X}}:$ (halogènes).

La longueur d'onde d'absorption correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ des carbonyles est très sensible aux effets de solvants. En solution dans un solvant non polaire tel que l'hexane, la propanone présente cette absorption pour $\lambda_{\text{max}} = 279 \text{ nm}$. Dans les solvants polaires donnant lieu à l'établissement de liaisons hydrogène, éthanol ou eau, elle se produit respectivement à 272 nm et 265 nm. On a ainsi une mesure approchée de la force de ces liaisons hydrogène. Les valeurs correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de quelques chromophores isolés sont rassemblées dans le tableau 22.7.

Tableau 22.7 Transitions $n \rightarrow \pi^*$ de quelques chromophores isolés.

Composés		$n \rightarrow \pi^*$		Solvants
Type	Exemple	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\lg \varepsilon$	
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	Éthanal	290 277	1,23 0,90	Cyclohexane Eau
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} \end{array}$	Propanone Hexanone -3 Cyclohexanone	279 277,5 284	1,17 1,34 1,26	Heptane Alcool Alcool
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	Butanoïque	208	1,8	Eau
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Éthanamide	205	2,21	Méthanol
$\text{R}-\text{NO}_2$	Nitro-1 propane Nitro-2 propane	270 260	1,59 1,66	Éthanol Éthanol

Lorsque plusieurs chromophores sont séparés les uns des autres par au moins deux liaisons simples, ils se comportent comme des chromophores isolés. Par contre, lorsque deux chromophores sont conjugués, ils se comportent comme une nouvelle individualité et leur spectre est totalement transformé. C'est le cas en particulier des polyènes conjugués et des groupements carbonyle conjugués.

B. Polyènes conjugués

La conjugaison entraîne un effet bathochrome et un renforcement de l'intensité de l'absorption. Ainsi tous les diènes conjugués acycliques présentent une bande intense d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 215 et 230 nm. Des conjugaisons supplémentaires accentuent cet effet. L'exemple le plus marqué étant fourni par le β -carotène (11 doubles liaisons conjuguées) fortement coloré, car absorbant dans le visible.

Les diènes conjugués cycliques présentent un effet bathochrome plus intense, mais l'accroissement de l'absorption est plus faible.

Tableau 22.8 Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de quelques polyènes conjugués.

Composés	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\lg \epsilon$
Butadiène 1-3	217	4,32
Hexatriène - 1,3,5 cis	247	4,21
	256	4,35
	266	4,27
Hexatriène - 1,3,5 trans.	247	4,53
	258	4,64
	268	4,56
Cyclopentadiène	238	3,62
Cyclohexadiène - 1,3	259	4,0
Cyclooctatétraène - 1,3,5,7	280	2,64

Tableau 22.9 Règles de WOODWARD-FIESER pour les diènes conjugués.

Structure de base	 « s-trans »	 « s-cis »
Valeur de base	214 nm	253 nm
Substituant	Valeur à ajouter pour chaque substituant (nm)	
Double liaison conjuguée supplémentaire	30	
Double liaison exocyclique	5	
Alkyle ou reste de cycle	5	
-O-R	6	
-S-R	30	
-Cl, -Br	5	
	60	
-O-C(=O)-R	0	

Les structures *trans* absorbent normalement à longueur d'onde plus grande et avec plus d'intensité que les structures *cis*.

Quelques valeurs sont rassemblées dans le tableau 22.8. Il est à noter que l'absorption des polyènes conjugués est insensible aux effets de solvant.

Il est possible de calculer approximativement la valeur de $\lambda_{\max}$ des diènes conjugués à partir des règles de WOODWARD-FIESER. Ces règles sont basées sur l'addition d'incréments caractéristiques, à des valeurs de base (tableau 22.9).

EXEMPLE 22.1

Soit à calculer le $\lambda_{\max}$ des deux composés suivants :

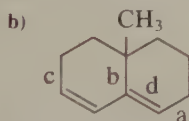
a) $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH=CH--CH}_2\text{--CH}_3$

valeur de base : 214 nm

2 substituants alkyles : + 10 nm

$\lambda_{\max}$ calculée : 224 nm

$\lambda_{\max}$ observée : 227 nm $\lg \epsilon = 4,41$



Valeur de base : 214 nm

trois substituants (a, b, c) : 15

1 double liaison exocyclique (d) : 5

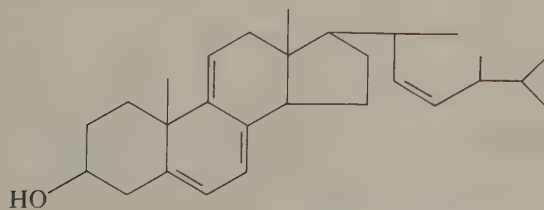
$\lambda_{\max}$ calculée : 234 nm

$\lambda_{\max}$ observée : 235 nm $\lg \epsilon = 4,28$

Question 22.9

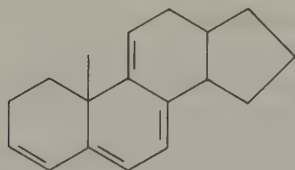
Calculer la position prévisible du $\lambda_{\max}$ d'absorption du système conjugué dans les composés suivants :

a)



(Déhydroergostérol)

b)



C. Carbonyles conjugués

Les aldéhydes et cétones conjugués présentent une bande intense ($\epsilon \approx 10\,000$ à $20\,000$) d'absorption entre 215 et 250 nm due à l'effet bathochrome de la conjugaison. Cet effet se fait également sentir sur la localisation de la bande plus faible correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$, qui se situe dans la zone

Tableau 22.10 Règles de WOODWARD pour les composés carbonylés α - β insaturés

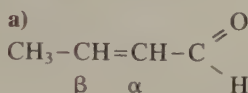
Structures de base					
Valeurs de base dans l'éthanol ¹²	207	215	215	202	
Particularités de structure		Valeur à ajouter (nm)			
Nature exocyclique d'une double liaison		5			
Conjugaison supplémentaire		30			
Composante diénique homoannulaire		39			
Nature des substituants		Valeur à ajouter ¹³ (nm)			
		α	β	γ	δ
-R, -OR, -O-C(=O)-CH ₃ , -O-C(=O)-C ₆ H ₅ Résidu de cycle		10	12	18	18
-OH		35	30		50
-Br		25	30		

12. Ces valeurs de base sont augmentées de 11 nm si le solvant est hydrocarboné.

13. Pour les chaînes plus longues, on utilise les valeurs applicables en δ .

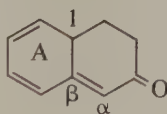
310-350 nm. Cette bande n'est pas toujours observable du fait de la largeur de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$, surtout dans les solvants polaires. En effet, celle-ci est alors déplacée vers les grandes longueurs d'onde, alors que la bande $n \rightarrow \pi^*$, au contraire, est déplacée vers les faibles. Les règles de WOODWARD permettent la prévision des valeurs de la longueur d'onde du maximum d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$, comme il est indiqué au tableau 22.10.

EXEMPLES 22.2



Valeur de base	207 nm
Un substituant en β	12 nm
λ_{max} calculée	219 nm
λ_{max} observée	218 nm (lg ϵ 4,25, éthanol)

b)

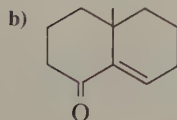
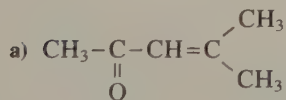


Valeur de base	215 nm
Deux conjugaisons supplémentaires	60 nm
Nature exocyclique de $\alpha - \beta$	5 nm
Un substituant en β	12 nm
Un substituant en 1	18 nm (même valeur qu'en δ)
Nature diénique homoannulaire du cycle A	39 nm
λ_{max} calculée	349 nm
λ_{max} observée	348 (log ϵ 4,04, éthanol)

Ces valeurs approchées ont été très utiles pour l'établissement de la structure des stéroïdes.

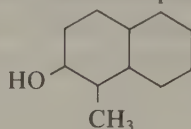
Question 22.10

Calculez la valeur de λ_{max} prévisible des composés suivants dans l'éthanol :



Question 22.11

Un composé A présente un $\lambda_{\max}$ de 255 nm. Son hydrogénation totale, en présence de nickel de Raney fournit un composé de structure :



Quelle est la structure de A.

D. Composés aromatiques

Le benzène présente trois bandes d'absorption caractéristiques :

$\lambda_{\max}$:	184 nm	$\lg \epsilon$:	4,92
	204 nm		3,8
	256 nm (dite bande B)		2,40

La présence de plusieurs noyaux condensés entraîne l'apparition de bandes supplémentaires et un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde : l'anthracène présente huit bandes à 218, 252, 295, 310, 324, 340, 357 et 376 nm.

La présence de substituants sur un cycle provoque également des modifications de l'absorption.

Les substituants alkyles provoquent un effet bathochrome (déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde) sur la bande B (tableau 22.11).

Tableau 22.11 Absorption de quelques alkylbenzènes (bande B)

Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lg \epsilon$
Benzène	256	2,40
Toluène	260	2,48
Diméthyl-1,2 benzène	265	2,3
Triméthyl 1,3,5 benzène	267	2,2

Les substituants dits auxochromes sont des groupements liés au cycle aromatique par un hétéroatome porteur d'électrons n . Leur présence modifie le spectre. Les plus fréquents sont les groupements :

$-\ddot{O}H$, $-\ddot{O}-R$, $-\ddot{N}<$, $-\ddot{C}I:$, etc.

On remarquera dans les valeurs indiquées au tableau 22.12 l'influence du pH sur les $\lambda_{\max}$ des phénols et des amines. Ce peut être un excellent moyen de confirmer une identification.

Les substituants chromophores, comme il est logiquement prévisible, déplacent l'absorption vers les grandes longueurs d'onde, avec normalement une

augmentation du coefficient d'absorbance. Le tableau 22.13 donne quelques absorptions caractéristiques de ce type de composés :

Tableau 22.12 Absorption de quelques dérivés substitués du benzène

Composés	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lg \varepsilon$	Solvant
Phénol	271	3,28	Éthanol
Ion phénate (ion phénolate)	287	3,41	
Éthoxybenzène	271	3,23	Hexane
Aniline	284	3,27	Éthanol
Ion anilinium	254	2,18	
Chlorobenzène	258	2,13	Éthanol

Tableau 22.13 Absorption de composés aromatiques à groupements chromophores

Composés	$\lambda_{\max}$	$\lg \varepsilon$	Solvant
Styrène	245	4,18	Éthanol
Benzaldéhyde	241	4,15	Cyclohexane
Acétophène	243	4,12	Éthanol
Nitrobenzène	260	3,91	Éthanol

Les règles de SCOTT permettent de prévoir approximativement le $\lambda_{\max}$ d'absorption dans l'éthanol des composés carbonylés aromatiques substitués :

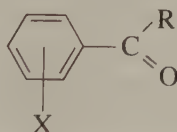


Tableau 22.14 Règles de SCOTT
Prévision de $\lambda_{\max}$ des composés carbonylés aromatiques (éthanol)

X =	Valeur à ajouter en nm		
	en 2	en 3	en 4
alkyle (ou reste de cycle)	3	3	10
-O-H, -O-R	7	7	25
-Cl	0	0	10
-Br	2	2	15
-NH-C-CH ₃ O	20	20	45
-N(R) ₂	20	20	85
-NH ₂	15	15	58

Les valeurs de base auxquelles sont ajoutés les incréments du tableau 22.14,

varient selon la nature de R :

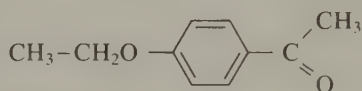
R = alkyle ou reste de cycle : 246 nm

R = -O-H, -O-R : 230 nm

R = -H : 250 nm

EXEMPLE 22.3

a)



Valeur de base :

-OR en 4

$\lambda_{\max}$ calculée
observée

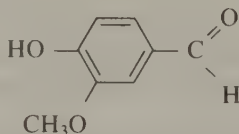
246 nm

+ 25 nm

271 nm

270 nm (lg ϵ 4,26)

b)



Valeur de base :

-OH en 4

-OR en 3

$\lambda_{\max}$ calculée
observée

250 nm

+ 25

+ 7 nm

282 nm

279 (lg ϵ 4,01)

Question 22.12

Calculer $\lambda_{\max}$ d'absorption des composés suivants :

a) méthoxy-4 acétophénone

b) acide bromo-4 benzoïque

22.3.3 Appareillage

La conception des spectrophotomètres UV-visible est, sur le plan optique, très voisine de l'appareillage infrarouge. Comme celui-ci, ils comportent : une source de rayonnement, un dispositif monochromateur et un récepteur associé à un système de lecture de la mesure. Contrairement à la disposition adoptée en spectrophotométrie infrarouge, le compartiment réservé aux échantillons est habituellement placé entre le monochromateur et le récepteur. Les cuves contenant l'échantillon en solution et le solvant pur utilisé comme référence sont donc éclairées en lumière monochromatique.

Généralement, les appareils couvrent un domaine spectral s'étendant de 190 à 900 nm environ, correspondant au proche UV et au visible. Ceci est réalisé grâce à deux sources commutables. La plupart des appareils actuels sont à double faisceau et leur principe correspond au schéma de la figure 22.19.

A. Source

La lampe à hydrogène ou à deutérium permet de couvrir le domaine spectral s'étendant de 190 à 400 nm. C'est un tube à décharge de forte puissance, avec enveloppe de quartz. L'hydrogène, sous une pression de quelques pascals, est porté à luminescence par un courant alternatif généralement redressé. Il est parfois nécessaire, surtout en version deutérium, de la refroidir par une circulation d'eau.

La lampe à filament de tungstène, généralement alimentée en basse tension (6 à 12 V) avec une puissance de l'ordre de 50 à 100 W, est utilisée pour l'obtention de longueurs d'onde supérieures à 350 nm.

Bien que la lampe à hydrogène soit utilisable jusqu'à 400 nm, il est préférable de mettre en service la lampe à filament de tungstène dès que l'on dépasse 350 nm. En effet, sa durée de vie est plus grande et son prix de revient plus bas. De plus, au delà de 370 nm, l'émission des différentes raies par la lampe à hydrogène varie beaucoup en intensité.

Le miroir sélecteur M_S permet le passage d'une source à l'autre.

Le monochromateur est constitué d'une fente d'entrée F_1 dont la largeur détermine la quantité de lumière entrant dans le monochromateur. Dans les appareils actuels, la largeur des fentes d'entrée et de sortie, F_1 et F_2 , peut varier de quelques centièmes de millimètre à quelques millimètres et est programmée automatiquement en fonction des longueurs d'ondes.

Le miroir collimateur, M_c , envoie le rayonnement sur le *réseau*, R . Celui-ci, comme dans les appareils IR, sélectionne les longueurs d'onde par rotation sur lui-même. Il comporte de six cents à douze cents traits au millimètre. Le rayonnement, de longueur d'onde sélectionnée, est renvoyé une nouvelle fois sur M_c , qui le dirige sur la fente de sortie, F_2 .

La décomposition du rayonnement en deux faisceaux, l'un éclairant l'échantillon à étudier, l'autre la référence, peut être effectuée par un demi miroir tournant comme dans l'appareil décrit pour l'infrarouge. Dans l'appareil de la figure 22.19, elle est obtenue par un miroir vibrant, M_v , qui se déplace horizontalement à grande fréquence. Il est synchronisé avec un deuxième miroir vibrant, placé après le compartiment à échantillon, qui enverra le rayonnement transmis au dispositif de mesure.

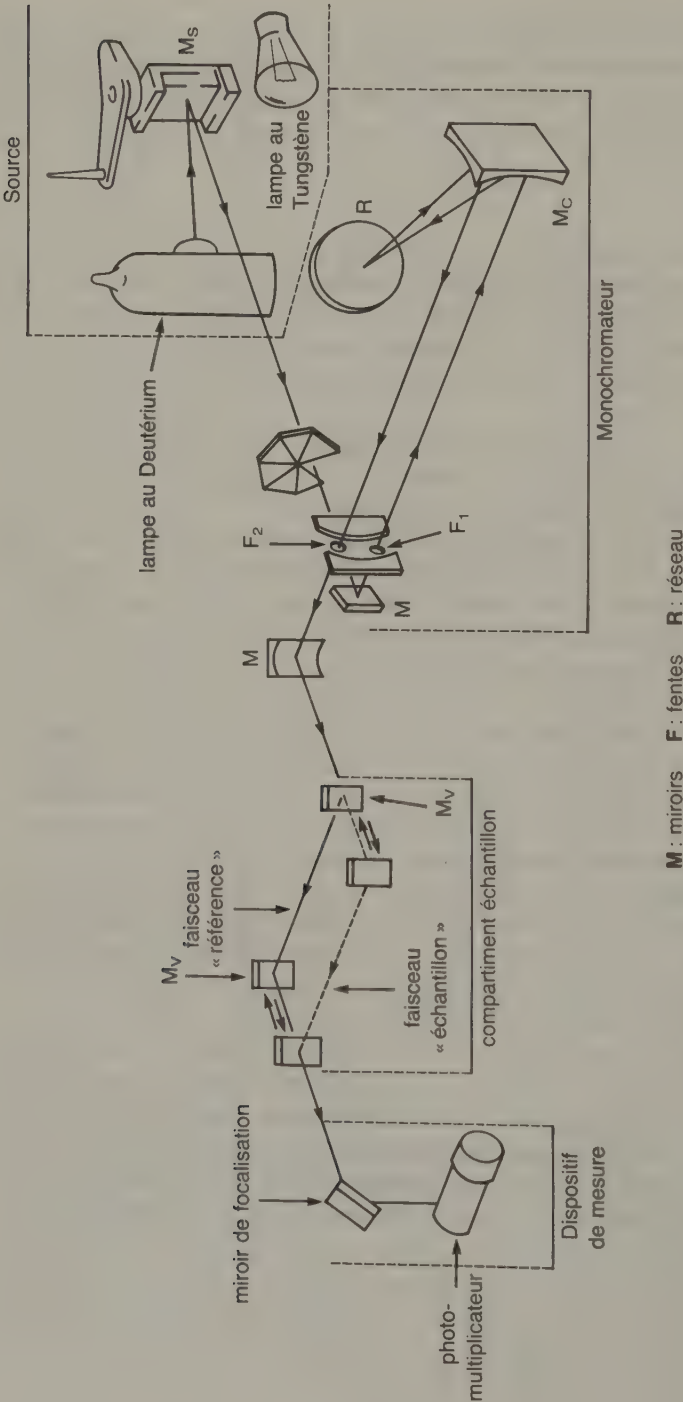


Figure 22.19 Schéma optique d'un spectrophotomètre UV à double faisceau¹⁴

14. Série 30 de Beckman. Avec l'autorisation de BECKMAN INSTRUMENTS FRANCE.

B. Compartiment et cuves à échantillons

Le compartiment à échantillons comporte un support permettant le bon positionnement des cuves par rapport au faisceau lumineux. Certains appareils sont équipés pour le passage automatique d'un très grand nombre d'échantillons. L'ouverture de ce compartiment commande la fermeture d'obturateurs automatiques qui protègent le détecteur contre une lumière trop vive.

Les cuves (ou cellules) sont normalement en verre, en quartz ou en silice fondue. Il en existe de formes très variées selon l'utilisation. La longueur de leur trajet optique (communément appelée épaisseur) doit être connue avec une précision d'au moins 0,1 %. L'emploi de cuves thermorégularisées permet l'étude des équilibres et des vitesses de réaction.

Les cellules usuelles sont de forme parallélépipédique et ont un trajet optique de 1 cm. Des trajets optiques plus grands peuvent être utilisés pour des solutions très diluées. Le parallélisme des faces doit être le plus parfait possible. Celles-ci sont toujours maintenues très propres, particulièrement les deux qui sont polies, car elles seront placées dans le trajet lumineux. On prendra garde, au cours de leur manipulation, à ne jamais mettre les doigts directement à leur contact.

Les spectres sont habituellement tracés à partir de solutions diluées. On place sur le trajet de référence une cuve contenant le solvant pur, ce qui nécessite l'emploi de cellules appariées. Le contrôle de cet appariement se fait optiquement :

- on place dans chaque cuve un solvant peu absorbant à la longueur d'onde considérée et on règle l'appareil à 100 % de transmission ;
- on remplace le solvant par une solution absorbante ; les lectures sur les deux cuves doivent être identiques.

Après utilisation, les cuves doivent être soigneusement lavées. Ce nettoyage est normalement effectué avec le solvant utilisé pour le tracé du spectre.

C. Système de mesure

Après focalisation, le rayonnement est envoyé sur le détecteur. Celui-ci est habituellement un *photomultiplicateur*.

Les photons sont collectés par une photocathode entraînant ainsi l'émission d'électrons primaires. Ceux-ci, accélérés par l'action d'une différence de potentiel, vont atteindre avec une énergie suffisante, une première anode intermédiaire (dynode) qui émet un faisceau d'électrons secondaires, accélérés à leur tour jusqu'à une seconde dynode, et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'un courant suffisant à l'anode finale collectrice. En moyenne, le facteur d'amplification est de quatre à cinq par étage, à des tensions de l'ordre de 100 V. Il est nécessaire d'alimenter le photomultiplicateur sous une tension stabilisée avec grande précision. Un système électronique transforme le signal obtenu en

unités de transmission ou d'absorbance. Le résultat peut être lu sur un cadran analogique, affiché numériquement ou enregistré graphiquement. De nombreux appareils donnent, après un étalonnage, les résultats en concentration.

La fidélité du spectrophotomètre, en longueur d'onde et en absorbance, doit être régulièrement contrôlée à l'aide de solutions d'étalonnage. Comme la plupart des appareillages d'analyse, les spectrophotomètres UV sont sensibles aux atmosphères corrosives et à la poussière. Il est donc important de les entreposer à l'abri des vapeurs acides, et de les recouvrir de leur housse en dehors des périodes d'utilisation.

22.3.4 Applications

Les spectres ultraviolets fournissent souvent moins de renseignements sur la structure des composés que les spectres infrarouges ou de résonance magnétique nucléaire (RMN). On les utilise donc moins à la détermination d'une structure, qu'à la confirmation des renseignements obtenus par ailleurs. L'application des règles empiriques données précédemment (paragraphe 22.3.2), la comparaison des spectres obtenus avec des spectres de référence, peuvent être d'une grande utilité pour une identification.

L'analyse quantitative organique est le plus important domaine d'application de la spectrophotométrie UV. Elle peut avoir pour buts :

- le dosage d'impuretés dont l'identité est connue ;
- le dosage du produit principal.

Dans les deux cas, les techniques appliquées sont les mêmes ; seules changeront les concentrations des solutions.

Le choix de la longueur d'onde est effectué soit à partir des données trouvées dans la littérature ou dans les catalogues de spectres, soit par le tracé du spectre d'absorption. La comparaison des spectres obtenus à partir d'une substance de référence et du milieu d'analyse, permet souvent de définir la meilleure longueur d'onde de travail. Il faut que seul le composé à doser absorbe à cette valeur. Le solvant est choisi en fonction de la nature du produit ; il doit être inerte vis-à-vis de celui-ci. Les coefficients d'absorbance étant généralement grands, on travaille en solution diluée, de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-6} g·dm⁻³, pour obtenir une valeur de l'absorbance qui ne dépasse pas 2, la zone de plus faible erreur s'étalant de 0,2 à 0,8 unité d'absorbance. On opère le plus souvent par dilutions successives.

Le solvant doit être, si possible, transparent dans le domaine de longueurs d'onde utilisé. Les solvants les plus employés sont l'eau soigneusement distillée, l'éthanol exempt de benzène, le cyclohexane et le n-hexane.

D'une manière générale, on doit éviter d'utiliser un solvant dans une gamme de longueur d'onde où sa transmission n'est pas au moins égale à 50 % (figure 22.20).

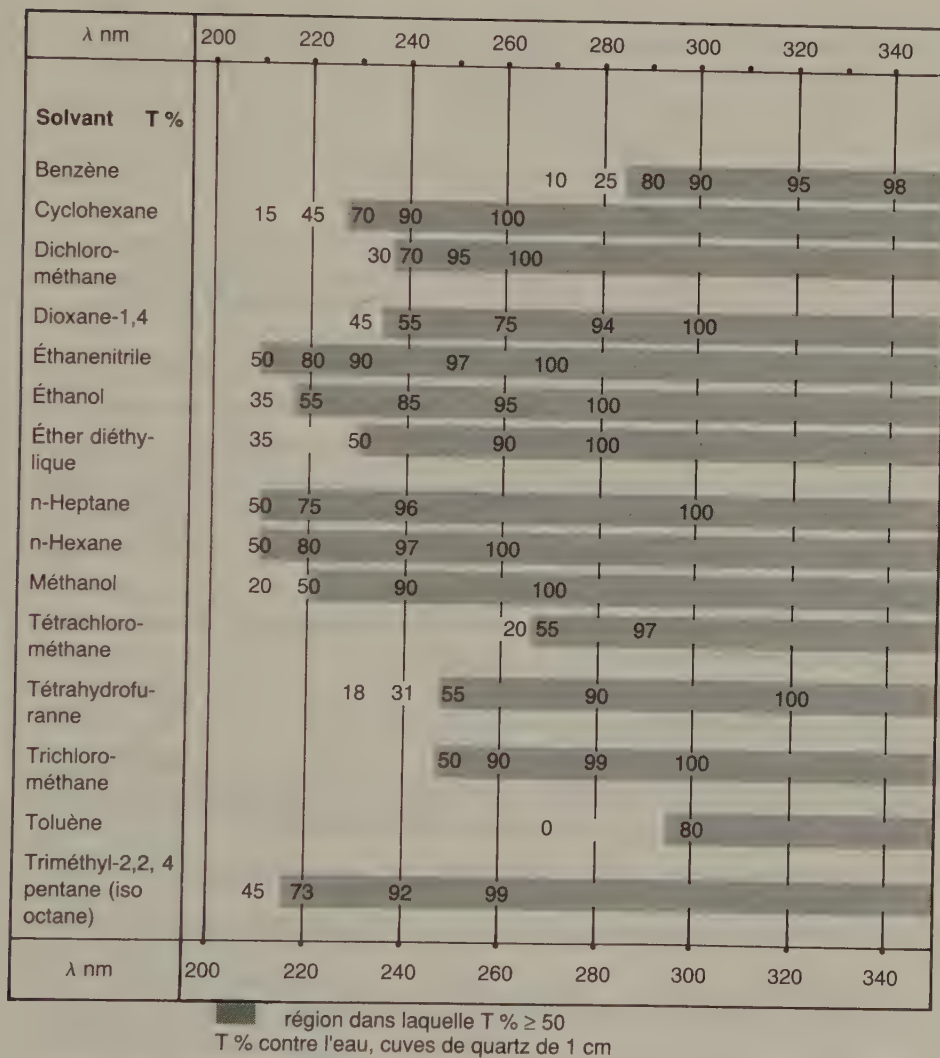


Figure 22.20 Transmission UV des solvants usuels (l'eau est transparente dans le domaine considéré)

La détermination de l'absorbance, A , ou de la transmission, T %, étant faite, on calcule la concentration par application de la loi de BEER-LAMBERT (22.1)

$$I = I_0 e^{-kcl}$$

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ (exprimée en pourcentage)}$$

$$A = \epsilon lc = \lg \frac{I_0}{I}$$

- I : intensité de la lumière transmise
 I_0 : intensité de la lumière incidente
 k : coefficient molaire d'absorption
 l : épaisseur de la cellule en cm
 c : concentration de la solution en $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 T : pourcentage de transmission
 A : absorbance
 ε : coefficient d'absorbance.

Lorsque la loi est vérifiée, la courbe $A = \varepsilon l c$ est une droite de pente εl .

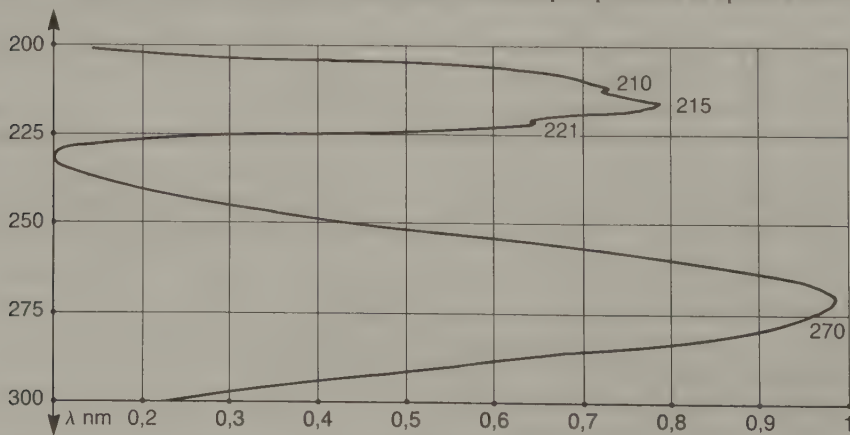
Il faut se souvenir que :

- la loi n'est vraie que pour un monochromatisme absolu ; cette condition n'est jamais remplie et εl représente alors un « coefficient apparent », de valeur variable selon les appareillages ;
- ε dépend de l'indice de réfraction de la solution et donc varie avec la concentration, d'où l'obligation d'opérer avec des solutions diluées ;
- ε varie avec la température dont une élévation déplace les bandes d'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes.
- une solution trouble absorbe une partie de la lumière incidente et fausse donc les résultats ;
- les absorbances sont additives, d'où la nécessité de n'avoir qu'un seul composé absorbant à la longueur d'onde de travail.

Dans la pratique, on détermine εl avec une solution de titre connu, dans les mêmes conditions que pour le dosage. Une seule mesure n'étant pas assez précise, on fait souvent appel à une courbe d'étalonnage.

Question 22.13

L'acide phényl-3 propénoïque trans (trans-cinnamique) présente le spectre 22.20



Spectre 22.20 Spectre UV de l'acide trans-cinnamique

Les valeurs de $\lg \epsilon$, dans l'éthanol, sont les suivantes :

$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lg \epsilon$
210	4,24
215	4,28
221	4,18
270	4,31

À quelle longueur d'onde opérera-t-on pour le dosage ?

En supposant les conditions idéales remplies, calculer la concentration en $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ nécessaire pour obtenir une valeur de $A \approx 1$, l'épaisseur de la cuve étant de 1 cm. Comment réaliser pratiquement une telle solution ?

22.4 BIBLIOGRAPHIE

On trouvera ci-dessous quelques ouvrages que l'on pourra consulter avec profit, et auxquels nous nous sommes référés.

- R.M. SILVERSTEIN, G. CLAYTON BASSLER. *Identification spectrométrique des composés organiques*. Adaptation française par G. CAUQUIS, G. DESCOTES et JC. MARTIN, Masson et C^{ie} Gauthier Villars – Paris 1968 (une nouvelle édition en langue anglaise est parue en 1981, chez Wiley-Interscience).
- L. J. BELLAMY. *The infrared spectra of complex molecules*. Chapman and Hall – Londres.
- M. AVRAM, GH. D. MATEESCU. *La spectroscopie infrarouge et ses applications en chimie organique*. Traduction française de A. M. GLATZ – Dunod Paris 1970.
- SADTLER. *Catalogue of standard spectra*. The Sadtler Research Laboratories. Philadelphie.
- Handbook of Chemistry and Physics. Techniques de l'Ingénieur.*
- P. LAZLO, P. J. STANG, *Spectroscopie organique* – Hermann Coll. Méthodes – Paris 1972.
- D.L. PAVIA, G.M. LAMPMAN, G.S. KRIZ JR, *Introduction to Spectroscopy*, W.B. Saunders, 1979.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON, ^1H (RMN)*

La spectrophotométrie de RMN est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. L'étude en étant complexe, nous nous limiterons à en présenter les principaux résultats, sans démonstration.

23.1 ORIENTATION D'UN NOYAU ATOMIQUE DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE EXTERNE

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation qui, dans certains cas, peut entraîner l'existence d'un moment magnétique nucléaire, $\vec{\mu}$. Sa valeur dépend du *nombre de spin nucléaire*, I , comme l'exprime la relation 23.1 :

$$\mu = \gamma \frac{h}{2\pi} I \quad (23.1)$$

γ : constante magnétogyrique (appelée souvent gyromagnétique), caractéristique d'un noyau donné ;

h : constante de PLANCK ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s)

Pour un élément ^A_ZX (A = nombre de masse ; Z = numéro atomique) le nombre de spin nucléaire, I , obéit aux règles suivantes, selon les valeurs de A ou Z :

– si A et Z sont pairs : $I=0$

noyaux $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$, etc.

Ces noyaux n'ont aucune propriété magnétique et ne sont pas observables en RMN ;

– si A est impair : $I = \frac{k}{2}$ (k : nombre impair)

noyaux	^1_1H	$^{13}_6\text{C}$	$^{15}_7\text{N}$	$^{19}_9\text{F}$	$^{11}_5\text{B}$	$^{17}_8\text{O}$, etc.
I	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$

Ceux dont le nombre de spin est égal à $1/2$ se prêtent particulièrement bien à l'étude par RMN.

* De nombreuses figures de ce chapitre sont tirées du fascicule de J. SHOOLEREY : « A basic guide to RMN » et sont reproduites avec son aimable autorisation et celle de Varian Associates, Palo Alto Californie.

- si A est pair et Z impair : I est un nombre entier

noyaux	^2_1H $^{14}_7\text{N}$, etc.
I	1 1

Leur observation en RMN est perturbée par des phénomènes complexes.

Le proton, ^1H , est le noyau dont les spectres fournissent le plus de renseignements pratiques. Pour cette raison, sa résonance est la plus employée, bien que pour certaines études, on fasse de plus en plus appel à celle d'autres noyaux, dont ^{13}C en particulier.

Si on soumet un noyau de spin I non nul à l'influence d'un champ magnétique externe, $\vec{H}_0$, uniforme et intense, son moment magnétique, $\vec{\mu}$, tend à s'orienter par rapport à H_0 . Nous admettons que les différentes orientations possibles de $\vec{\mu}$, dont le nombre total pour un noyau donné est

$$2I + 1,$$

déterminent un niveau discret d'énergie.

Dans le cas du proton ^1H , pour lequel

$$I = \frac{1}{2},$$

il y a donc deux orientations possibles :

- l'une de basse énergie, notée α ;
- l'autre de plus haute énergie, notée β .

Le noyau soumis à un champ magnétique est comparable à une toupie en rotation qui tourne sur elle-même tout en étant animée d'un mouvement de précession (figure 23.1).

Le vecteur moment magnétique, $\vec{\mu}$, est incliné par rapport à la direction du champ $\vec{H}_0$. Son extrémité décrit à la vitesse angulaire, ω_0 , un cercle centré sur un axe passant par le centre du noyau et parallèle à $\vec{H}_0$:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (23.2)$$

Les deux niveaux énergétiques possibles, α et β , peuvent alors être décrits de la façon suivante (figure 23.2) :

- α , de basse énergie, correspond à la projection, $\vec{\mu}_{H_0}$, de $\vec{\mu}$ sur la direction de $\vec{H}_0$, de même orientation que $\vec{H}_0$;
- β , de plus haute énergie, correspond à la projection d'orientation inverse.

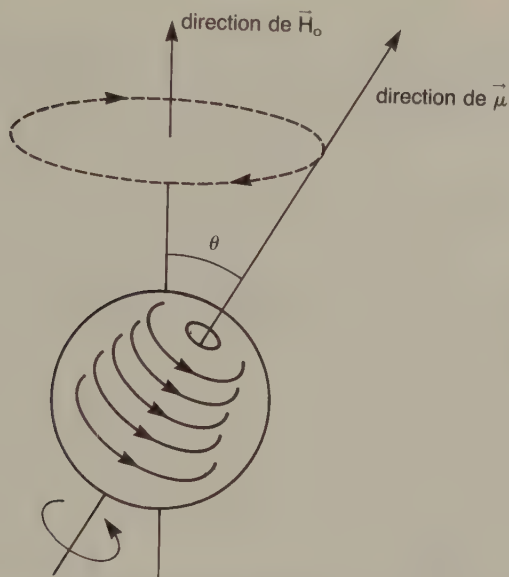


Figure 23.1 Schématisation de la rotation et de la précession d'un proton dans un champ $\vec{H}_0$

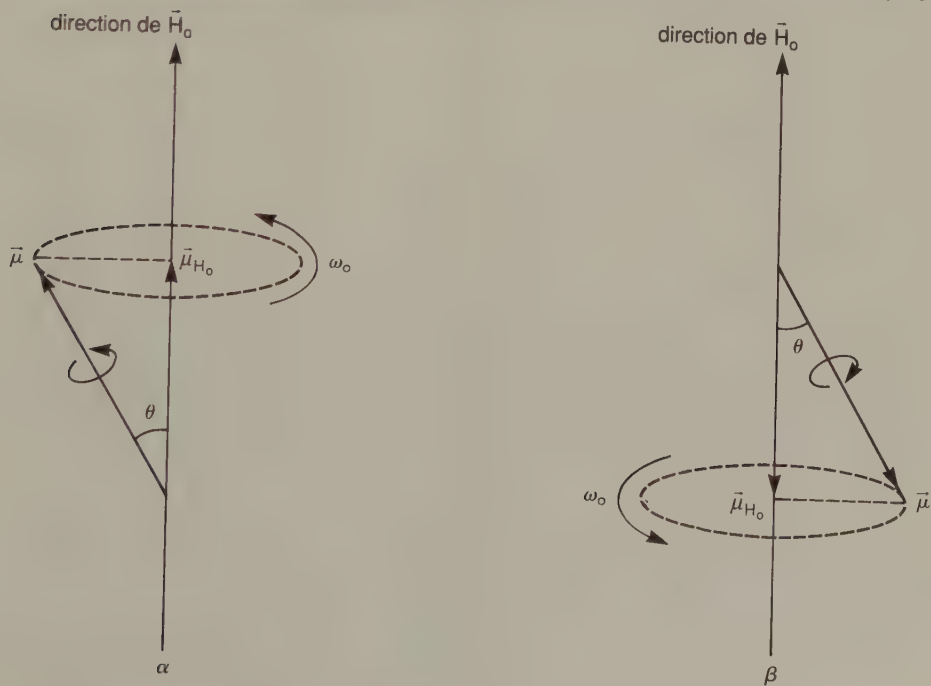


Figure 23.2 Les orientations possibles, α et β , de $\vec{\mu}$ pour le proton ^1H , dans un champ magnétique externe $\vec{H}_0$

Ces deux orientations diffèrent d'une quantité d'énergie, ΔE , proportionnelle à l'intensité de $\vec{H}_0$, telle que :

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} H_0 = \frac{h}{2\pi} \omega_0$$

soit :
$$\Delta E = 2\mu H_0 \quad (23.3)$$

Cette différence d'énergie, ΔE , est illustrée à la figure 23.3.

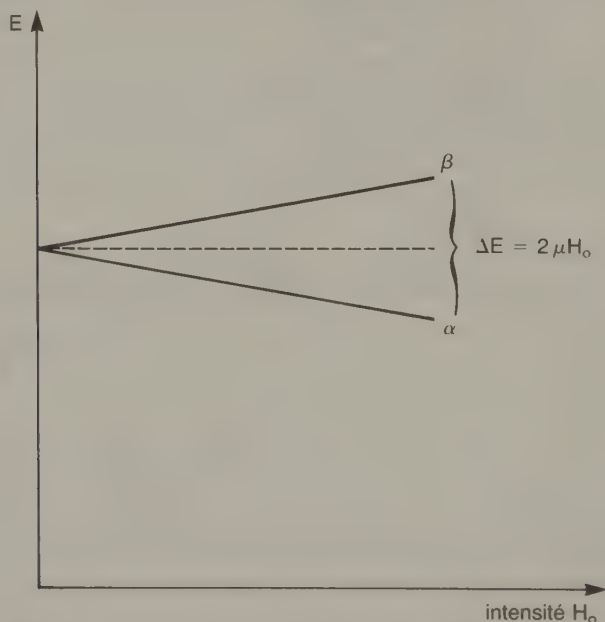


Figure 23.3 Énergies relatives des deux états du noyau ^1H en fonction de l'intensité de H_0

Pour une valeur donnée de H_0 , la transition du niveau α au niveau β de plus haute énergie pourra avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence ν telle que :

$$\Delta E = h\nu \quad (23.4)$$

La comparaison entre les relations 23.3 et 23.4 amène :

$$h\nu = \frac{h\gamma}{2\pi} H_0$$

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (23.5)$$

Quand la relation 23.5 est vérifiée, il y a *résonance* du noyau, d'où l'expression *résonance magnétique nucléaire* (RMN).

Les valeurs de ν et de H_0 les plus fréquemment utilisées pour la résonance du proton ^1H sont les suivantes :

$$H_0 = 14092 \times 10^{-4} \text{ T} \rightarrow \nu = 60 \text{ MHz}$$

$$H_0 = 18790 \times 10^{-4} \text{ T} \rightarrow \nu = 80 \text{ MHz}$$

$$H_0 = 23487 \times 10^{-4} \text{ T} \rightarrow \nu = 100 \text{ MHz}$$

Tous les spectres de cet ouvrage sont réalisés avec un appareil fonctionnant à 60 MHz.

Question 23.1

- Dans quel domaine des radiations électromagnétiques se situent ces valeurs de ν ?
 - Quelle est l'énergie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) échangée au cours d'une transition pour les différentes valeurs de ν ?
 - Comparer avec les énergies mises en jeu dans l'UV et l'IR.
-

La faible différence entre les deux niveaux énergétiques explique que, à l'état normal, l'écart entre les populations respectives des niveaux excité et fondamental soit faible. Par exemple, si à 298 K, dans un champ de $14092 \times 10^{-4} \text{ T}$, il y a 10^6 protons à l'état fondamental, on calcule¹ qu'il y en a 999990 à l'état excité. L'une des conséquences importantes du très faible excès de noyaux à l'état fondamental, constituant le défaut majeur de la RMN, est la faible sensibilité de cette méthode d'investigation.

D'après la relation 23.5 tous les protons devraient présenter le phénomène de résonance pour les mêmes valeurs du couple de paramètres H_0 et ν . En fait, ces valeurs dépendent de l'environnement électronique, ou *environnement chimique*, du noyau concerné dans la molécule (paragraphe 23.3).

Les noyaux qui ont subi la transition reviennent spontanément à l'état fondamental par des phénomènes de transfert d'énergie, dits de relaxation :

- relaxation spin-réseau dans le cas des liquides et des gaz, qui consiste en un transfert d'énergie au réseau moléculaire ;
- relaxation spin-spin ou transfert d'énergie d'un noyau excité à un autre ; ce phénomène, souvent observé dans le cas des solides, conduit à l'obtention de spectres inutilisables.

1. Ce calcul est effectué par application de la relation de BOLTZMANN :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{\Delta E}{kT}}$$

N_2 : population au niveau excité, N_1 : population au niveau fondamental, k est la constante de BOLTZMANN et T la température (en K).

L'étude des phénomènes de relaxation, et particulièrement de leurs vitesses, est un perfectionnement récent des techniques de RMN, qui apporte beaucoup de renseignements sur les structures.

23.2 APPAREILLAGE

La relation 23.5,

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

en fixant les conditions de résonance, ouvre deux possibilités théoriques d'obtenir un spectre de RMN. On peut :

- maintenir le champ à une valeur constante, H_0 , et faire varier la fréquence, ν , de la radiation ;
- maintenir cette fréquence, ν , constante et faire varier l'intensité de H_0 autour d'une valeur moyenne.

Pratiquement, c'est la deuxième solution qui est adoptée², bien que les grandeurs en RMN soient souvent exprimées en unités de fréquence³.

Le schéma de principe d'un spectromètre de RMN est donné à la figure 23.4.

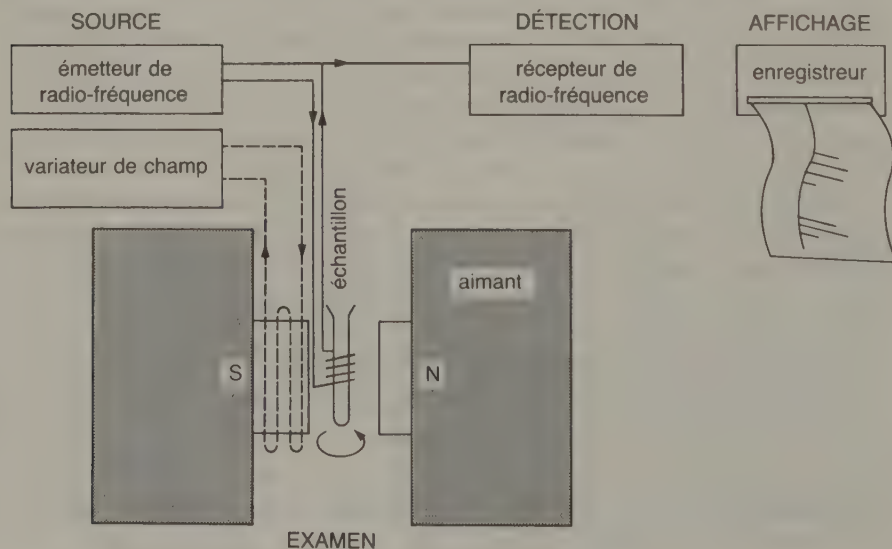


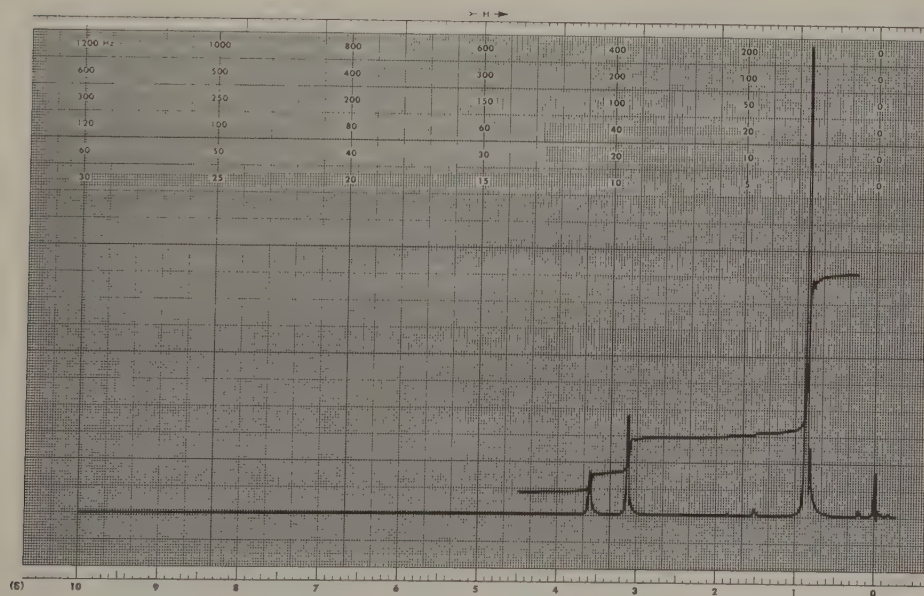
Figure 23.4 Schéma de principe d'un spectromètre de RMN

2. Actuellement, de nombreux appareils, dits « multinoyaux », sont munis d'un émetteur à fréquence ajustable sur une large bande de fréquences, et de récepteurs accordables très sensibles. Ils permettent l'observation de différents noyaux.
3. Rappelons que l'unité de fréquence est l'hertz, Hz. L'usage du cps (cycle par seconde), essentiellement d'origine américaine, tend à disparaître.

Le champ directeur, $\vec{H}_0$, est obtenu au moyen d'un aimant permanent ou d'un électro-aimant. On le fait varier de façon continue à l'aide d'un générateur de balayage. Pour une fréquence de 60 MHz, la plage couverte correspond généralement à 1000 Hz. L'émetteur de radiofréquences est constitué par un oscillateur électronique.

L'échantillon (1 à 20 mg) est le plus souvent en solution diluée (5 à 20 %) dans un solvant ne donnant pas de signal dans le domaine spectral étudié. Les solvants les plus utilisés sont le tétrachlorométhane, CCl_4 , le sulfure de carbone, CS_2 , ou des solvants deutérés tels que le benzène hexadeuté, C_6D_6 , le trichlorométhane deutéré, CDCl_3 , le diméthylsulfoxyde hexadeuté (DMSO- d_6), CD_3SOCD_3 , etc. La solution ($0,5 \text{ cm}^3$) est placée dans un tube de verre ou de nylon de très faible diamètre (5 mm), sur un support qui permet de le situer perpendiculairement au champ $\vec{H}_0$, dans l'axe de la bobine de transmission des radiofréquences. Ce support est animé d'un mouvement rapide de rotation, de trente à cinquante tours par seconde, qui améliore l'homogénéité apparente du champ magnétique.

Le signal est détecté et amplifié par le récepteur radio, puis transmis à un enregistreur graphique auquel est parfois adjoint un oscilloscope. L'enregistrement se traduit par des pics plus ou moins complexes. Il est à noter que sur le tracé des spectres, *la valeur du champ magnétique croît de la gauche vers la droite*.



Spectre 23.1 Spectre de RMN du diméthyl-2,2 propanol-1 (en solution dans CCl_4)

La surface des pics est proportionnelle au nombre de noyaux qu'ils représentent. Les spectromètres sont équipés d'un intégrateur qui traduit cette surface en une courbe, dite courbe d'intégration, dont le tracé correspond aux pics d'absorption. La hauteur qui sépare chaque palier est proportionnelle au nombre de protons représentés par les pics correspondants. Les indications fournies par la courbe d'intégration sont importantes pour l'établissement d'une structure, et éventuellement pour l'application de la RMN à l'analyse quantitative (spectre 23.1).

Question 23.2

Peut-on, à partir de la mesure des hauteurs sur la courbe d'intégration du spectre 23.1, reconnaître et attribuer les pics correspondants aux protons des groupements CH_3 , $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$?

23.3 BLINDAGE DES NOYAUX

Il a été indiqué (chapitre 23.1) que les valeurs exactes des paramètres H_0 et ν , pour lesquelles on observait la résonance, dépendaient, pour un proton donné, de son environnement électronique, appelé aussi environnement chimique. Ce phénomène donne tout son intérêt à la spectrométrie de RMN, car il va permettre de distinguer sur le spectre les différents protons d'une structure moléculaire, à condition que leur environnement électronique soit différent.

Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ non seulement agit sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit, dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du proton. Cette circulation de charges produit elle-même un champ magnétique (induction diamagnétique) qui peut :

- soit s'additionner au champ extérieur $\vec{H}_0$, phénomène appelé *déblindage* ;
- soit s'opposer au champ extérieur $\vec{H}_0$, phénomène de *blindage* ou d'*écran* (figure 23.5).

Le noyau est donc soumis à un champ efficace modifié par rapport au champ $\vec{H}_0$ appliqué, tel que :

$$H_{\text{efficace}} = H_0 - H_{\text{induit}} \quad \text{ou} \quad H_{\text{efficace}} = H_0(1 - \sigma)$$

σ étant la constante d'écran.

Plus le blindage est intense (σ élevée), plus le proton doit être soumis à un champ fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement de ses pics d'absorption⁴ vers la droite du tracé du spectre. Inversement, un déblindage entraîne une diminution de la valeur du champ nécessaire à la résonance, et donc un déplacement des pics vers la gauche du spectre.

4. Nous verrons plus loin qu'à un proton peuvent correspondre plusieurs pics.

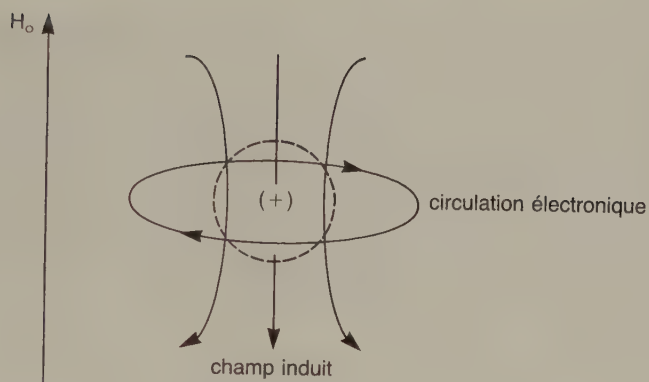
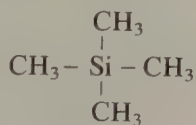


Figure 23.5 Blindage d'un proton par les électrons tournant autour du noyau

L'intensité du blindage dépend de l'environnement électronique du proton considéré, donc de la structure chimique du composé, et est particulièrement sensible à la présence, à proximité, d'électrons π , d'électrons libres, d'effets inductifs, etc.

23.4 DÉPLACEMENT CHIMIQUE (parfois appelé glissement chimique)

Il est nécessaire de pouvoir apprécier quantitativement le blindage que subit un proton. Pour cela, la position des pics sur le spectre est repérée par rapport à une référence. Celle-ci est le plus souvent constituée par le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane (TMS) :



que l'on introduit en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages :

- ses douze protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal ;
- son absorption est intense : on peut donc l'utiliser en faible quantité ;
- sa résonance a lieu à champ plus fort que pour la plupart des composés organiques, car l'atome de silicium est moins électronégatif que les éléments habituellement rencontrés en chimie organique ; son pic d'absorption est généralement bien séparé des autres, à l'extrême droite de l'enregistrement ;
- il présente une grande inertie chimique et ne risque donc pas de détériorer l'échantillon ;

- il est très volatil ($T_{\text{éb}}$ 20°C) et peut ainsi être éliminé facilement de l'échantillon.

Le pic d'absorption du TMS constitue l'origine de l'échelle de mesure⁵.

Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue *son déplacement chimique par rapport au TMS*. Cette différence peut être exprimée en unités d'intensité de champ magnétique, ou en hertz. Elle aurait alors l'inconvénient d'être dépendante de la fréquence de l'oscillateur. Pour pallier cet inconvénient, deux échelles ont été définies : l'échelle δ et l'échelle τ , moins employée.

L'échelle δ

Si $\Delta\nu$ est la différence exprimée en hertz entre la valeur de résonance de l'étalon et celle du proton considéré, le déplacement chimique de celui-ci est donné par la relation 23.6 :

$$\delta = \frac{|\Delta\nu|}{\nu_{\text{oscillateur}}} \times 10^6 \quad (23.6)$$

δ est un nombre sans dimension (rapport de deux fréquences) mais que l'on exprime, compte tenu du coefficient 10^6 , en *parties par million* (ppm).

Deux remarques s'imposent :

- on devrait toujours signaler que le déplacement chimique indiqué est celui observé par rapport au TMS, ce que l'on néglige souvent de faire ;
- la valeur absolue de δ croît en sens inverse de la valeur du champ ou du blindage.

Les valeurs classiques des déplacements chimiques par rapport au TMS s'étendent d'environ 0,5 ppm à 10 ppm ou, exceptionnellement, dans le cas du proton d'un groupement hydroxyle d'acide carboxylique, à 13 ppm. Pour de nombreux types d'appareils, au-delà de huit ou dix ppm, on doit procéder à un décalage d'origine (*offset*) pour explorer cette zone et tracer le spectre.

Question 23.3

On a repéré le signal correspondant à un proton à $\delta = 9,3$ ppm. Sur le spectre, l'opérateur a porté l'indication suivante : *offset* = 300 Hz. Quelle est la valeur réelle de δ en ppm, si l'appareil fonctionne à 60 MHz ?

L'échelle τ

L'échelle τ est définie par : $\tau = 10,00 - \delta$

5. Il est donc important à l'enregistrement du spectre de bien faire coïncider le zéro de la graduation du papier avec le signal donné par le TMS. S'il y a un décalage, il faut en tenir compte ensuite dans l'expression de la position des pics.

La valeur du déplacement chimique exprimée en τ varie donc dans le même sens que le champ, le TMS résonnant à la valeur $\tau = 10$ (figure 23.6).

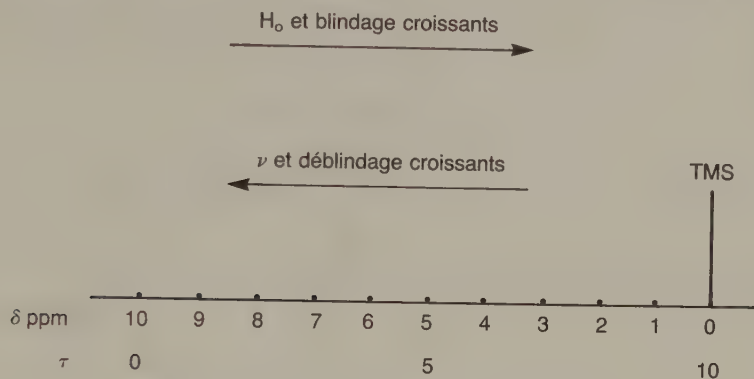


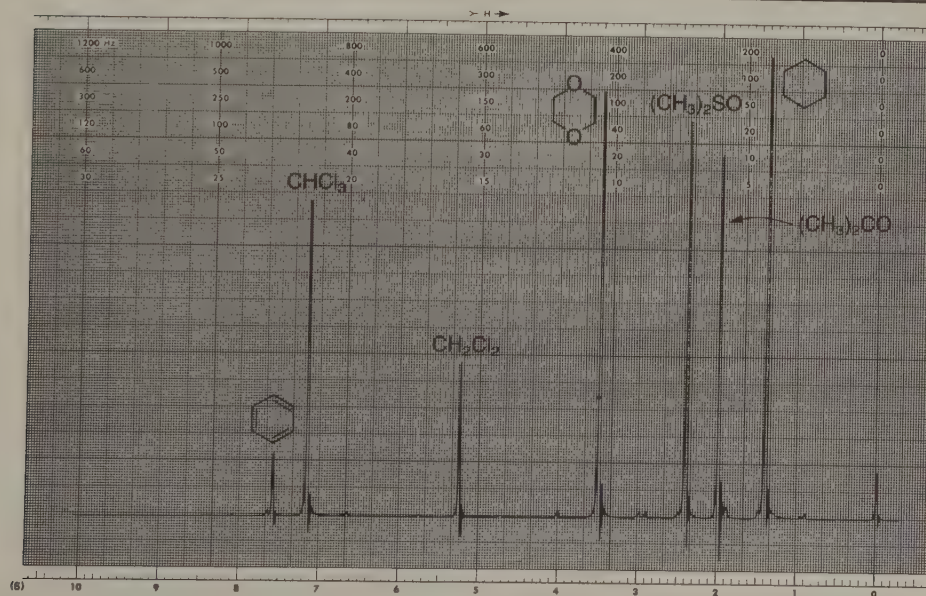
Figure 23.6 Comparaison des échelles δ et τ

Question 23.4

À quelles valeurs de $\Delta\nu$ correspondent les déplacements chimiques suivants (TMS=0) :

- $\delta = 3,34$ ppm (δCH_3 de CH_3OH)
- $\tau = 7,94$ (τCH_3 de CH_3COOH)

selon que l'appareil fonctionne à une fréquence de 60 MHz ou 100 MHz ?

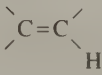
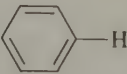
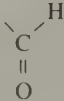
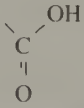


Spectre 23.2 Résonance des protons de différents composés

La polarité du solvant pouvant intervenir dans la valeur du déplacement chimique, il est souhaitable d'indiquer sa nature.

À titre d'illustration de l'influence de la structure sur le déplacement chimique, le spectre 23.2 réunit sur un même tracé, les signaux uniques que fournissent certains composés⁶ en solution diluée dans CCl_4 .

Tableau 23.1 Les grands groupes de déplacements chimiques.

δ ppm	TYPES DE PROTONS
0,2 – 1,0	
0,5 – 2,0	$-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, >CH alkyles, cycloalkyles
2,0 – 3,5	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
	$\text{X}-\text{CH}_3$ $\text{X}-\text{CH}_2-$ $\text{X}-\underset{\text{ }}{\text{C}}-\text{H}$
	$\left. \begin{array}{l} \text{X}-\text{CH}_3 \\ \text{X}-\text{CH}_2- \\ \text{X}-\underset{\text{ }}{\text{C}}-\text{H} \end{array} \right\} \text{X} = \underset{\text{ }}{\text{N}}, \underset{\text{ }}{\text{C}}=\text{O}, -\text{Br}$
3,5 – 4,5	idem $\text{X} = -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{O}-$
4,5 – 7,5	
6,5 – 8,0	
9,0 – 10,0	
9,5 – 14,0	
0,5 – 16,0	H lié à O, N, S. La position dépend de l'existence de liaisons hydrogène, de la nature du solvant, de la dilution et de la température.

6. Ces composés, qui ont l'intérêt de donner un signal unique bien repérable, sont parfois utilisés comme solvants pour le tracé des spectres, à la place de ceux indiqués au paragraphe 23.2.

23.5 DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DE QUELQUES TYPES DE PROTONS⁷

De nombreuses tables ont été publiées, qui indiquent les valeurs des déplacements chimiques des différents types de protons en fonction de leur environnement. On trouvera en fin de chapitre les titres de quelques ouvrages suffisamment faciles d'accès pour être consultés par des non spécialistes. De plus, comme en spectroscopie IR ou UV, des catalogues de spectres, tels ceux publiés par VARIAN ASSOCIATES, ALDRICH ou SATDLER RESEARCH LABORATORIES INC., permettent, pour un très grand nombre de produits, l'identification de leur spectre avec un spectre de référence. Les tables publiées indiquent des déplacements chimiques approximatifs, correspondant à des solutions diluées, généralement dans le tétrachlorométhane ou le trichlorométhane deutéré. Ces valeurs peuvent varier selon les structures rencontrées.

On peut classer les déplacements chimiques observés, en grands groupes, aux limites imprécises (tableau 23.1).

Tableau 23.2 Constantes d'écran de quelques substituants d'un groupement $-\text{CH}_2-$ (à 60 MHz dans CCl_4 TMS = 0)

Nature de X ou de Y	σ	Nature de X ou de Y	σ
$-\text{CH}_3$	0,47	$-\text{C}-\text{R}$ $\parallel$ O	1,70
$\diagup \text{C}=\text{C} \diagdown$	1,32	$-\text{I}$	1,82
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	1,44	$-\text{C}_6\text{H}_5$	1,83
$-\text{C}=\text{O}$ $\diagdown$ $\text{O}-\text{R}$	1,55	$-\text{Br}$	2,33
$-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{R}_2 \end{smallmatrix}$	1,57	$-\text{O}-\text{R}$ (alkyle)	2,36
$-\text{C}-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ $\parallel$ O	1,59	$-\text{Cl}$	2,53
$-\text{S}-\text{R}$	1,64	$-\text{OH}$	2,56
$-\text{C}\equiv\text{N}$	1,70	$-\text{O}-\text{C}-\text{R}$ $\parallel$ O	3,13
		$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	3,23

7. Toutes les valeurs sont exprimées par rapport au TMS pris comme origine.

Une approche plus complète est donnée par les valeurs rassemblées à la figure 23.7.

Des formules empiriques ont été proposées qui, dans plusieurs cas, permettent de calculer approximativement le déplacement chimique des protons étudiés à partir de valeurs caractéristiques de la nature des groupements liés à l'atome de carbone qui les porte. C'est ainsi que pour une structure de type :



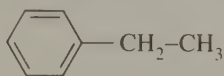
le déplacement chimique des protons du groupement méthylène peut être prévu en appliquant la formule de calcul suivante* :

$$\delta \text{ ppm} = 0,23 + \sigma_{\text{X}} + \sigma_{\text{Y}}$$

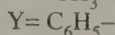
σ_{X} et σ_{Y} sont les constantes d'écran de X et de Y. Les valeurs de ces constantes, pour les groupements le plus fréquemment rencontrés, sont regroupées dans le tableau 23.2.

EXEMPLE 23.1

Calcul du déplacement chimique du groupement méthylène dans :



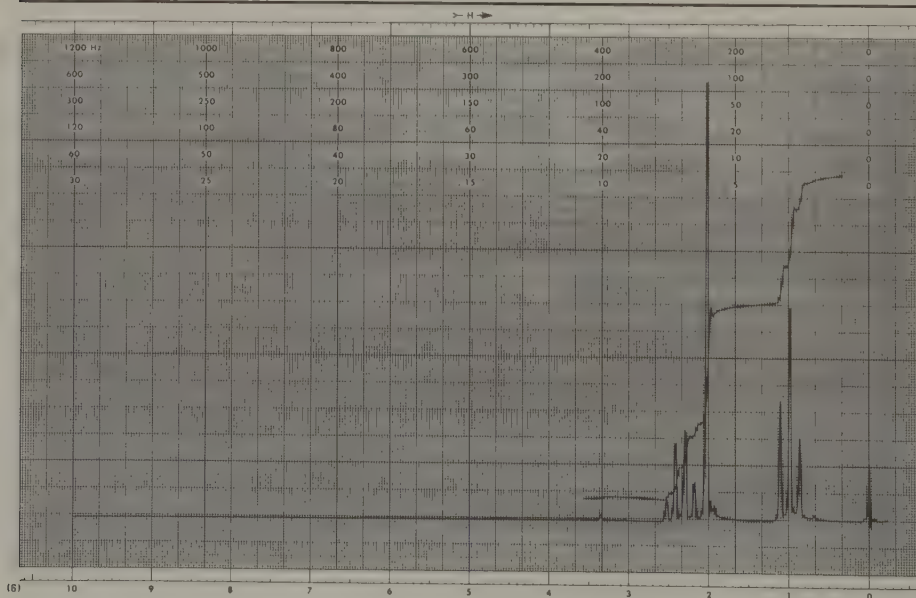
$$\sigma_{\text{X}} = 0,47$$



$$\sigma_{\text{Y}} = 1,85$$

$$\delta \text{CH}_2 = 0,23 + 0,47 + 1,85 = 2,55 \text{ ppm}$$

ce qui correspond à la valeur observée (CCl_4).



Spectre 23.3 Spectre de RMN de la butanone (en solution dans CCl_4)

* J. Shoolery : *Technical Information Bulletin*, 2, n° 3. Varian Associates. Palo Alto, Californie.
B.P. Dailey, J. Shoolery : *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3977 (1955).

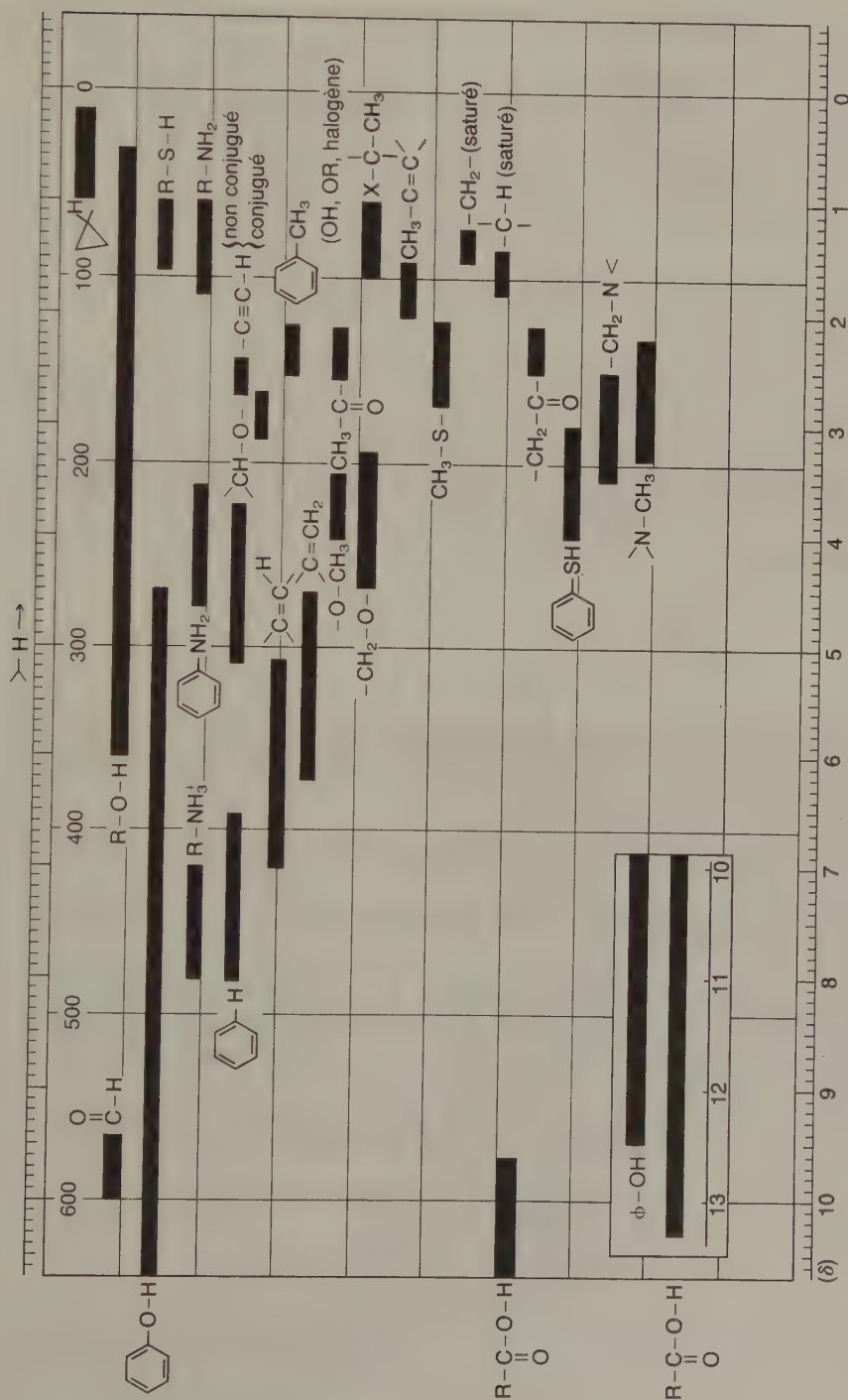
(adapté de E.D. BECKER *High Resolution NMR*, Academic Press, New York, 1969.)

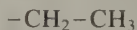
Figure 23.7 Les déplacements chimiques des principaux groupements

Question 23.5

En étudiant le spectre 23.3

- calculer la position des protons du groupement CH_2 de la butanone ;
- vérifier cette position sur le spectre 23.3 ;
- attribuer les autres déplacements chimiques.

N.B. : Dans ce spectre, deux groupes de protons :

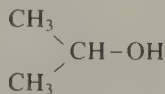


fournissent des pics multiples, ou massif :

- CH_2 - : quatre pics
- CH_3 : trois pics.

Dans ce cas précis, on prend comme valeur de δ , celle qui correspond au centre du massif.

Ces valeurs peuvent être utilisées dans le cas d'un proton tertiaire, $-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{H}$, mais avec une marge d'erreur plus importante.

EXEMPLE 23.2

$$\delta_{\text{CH}} = 0,23 + (0,47 \times 2) + 2,56 = 3,73 \text{ ppm.}$$

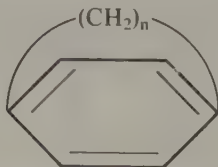
La valeur observée est de 4,0 ppm (CDCl_3).

Les protons liés à des carbones porteurs de liaisons multiples présentent des déplacements chimiques particuliers :

- blindage pour les protons acétyléniques, dont les déplacements chimiques se situent entre 2,4 et 3,1 ppm ;
- déblindage croissant, dans l'ordre, pour les protons éthyléniques, aromatiques et aldéhydiques.

Ces effets sont dus à l'intense circulation électronique des électrons π sous l'influence du champ magnétique qui, dans chaque cas, détermine une zone de blindage et une zone de déblindage (effets d'anisotropie) comme le montre la figure 23.8.

Un exemple de ces effets d'anisotropie est fourni par les paracyclophanes :



dont les protons des groupements situés au-dessus du noyau donnent un signal à $\delta = 0,3$ ppm, dans le cas où n est égal à huit.

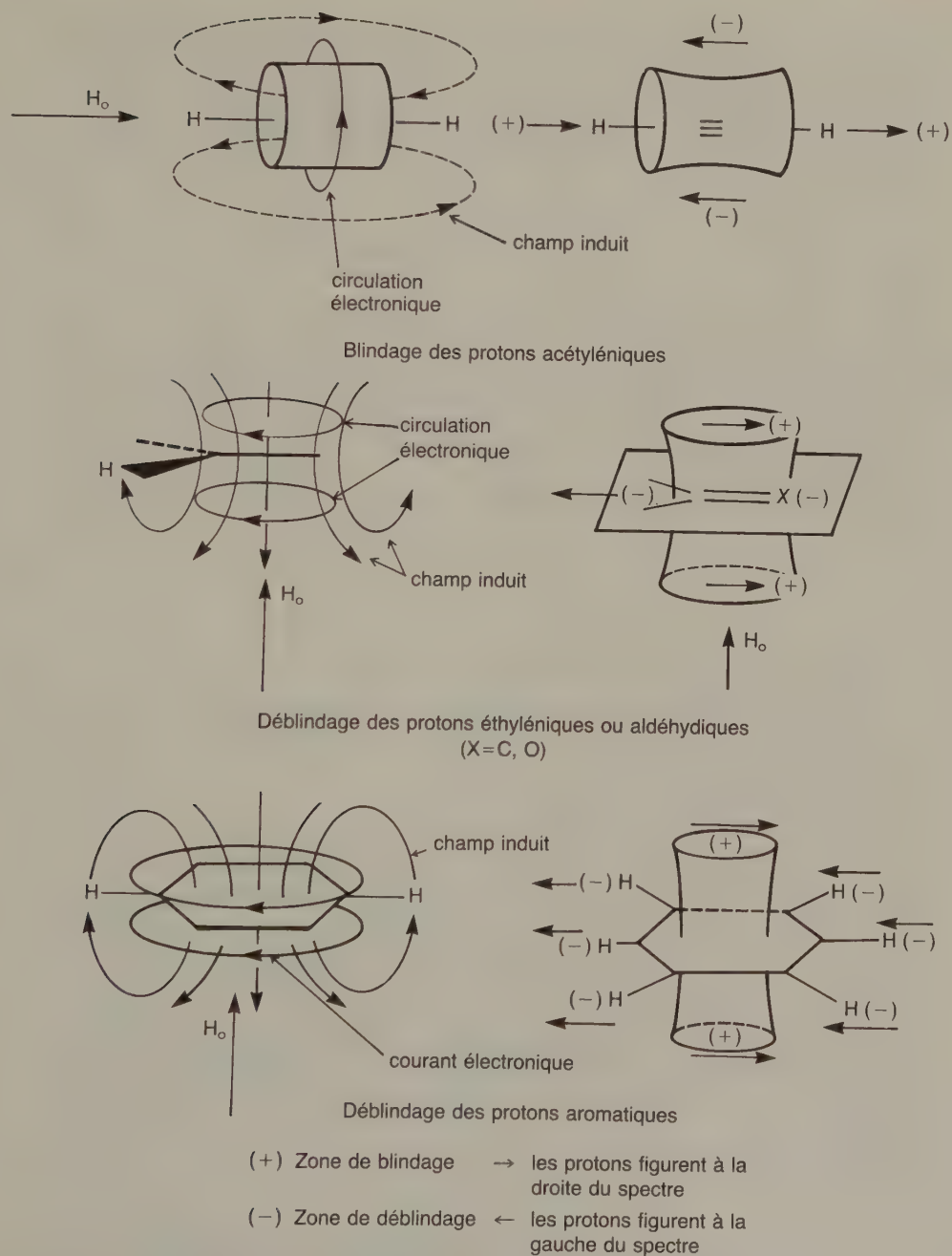
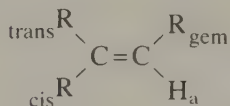


Figure 23.8 Prédiction qualitative des blindages et déblindages (effets d'anisotropie)

Les protons, portés par un atome de carbone *éthylénique*, subissent un déplacement chimique d'environ 4 à 6 ppm, mais qui peut atteindre 7.5 ppm dans le cas de conjugaisons intenses qui accroissent le déblindage. Ces déplacements chimiques peuvent être prévus par l'application de la relation empirique suivante* :

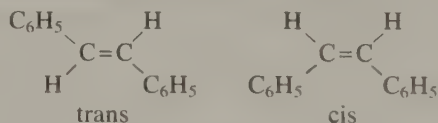


$$\delta \text{ ppm } \text{H}_a \text{ (TMS} = 0) = 5,25 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}}$$

Z est une valeur caractéristique de la nature et de la position du groupement R par rapport au proton considéré. Cette valeur est donnée au tableau 23.3.

Question 23.6

On a isolé les deux isomères du diphenyl-1,2 éthylène (stilbène) :



Afin de les identifier, on trace les spectres de RMN.

On constate que :

- dans les deux cas, les protons éthyléniques ne sont pas séparés ;
- que pour l'un des isomères, ils résonnent à $\delta = 6,55$ ppm, pour l'autre à $\delta = 7,10$ ppm.

a) Justifier la première constatation.

b) Attribuer son spectre à chaque isomère.

Les spectres 23.4 et 23.5 des acides *cis* et *trans* butènedioïque (maléique et fumarique) illustrent bien la différence d'influence d'un même groupement selon qu'il est en position *cis* ou *trans* par rapport au proton considéré.

Les protons portés par un *cycle aromatique* présentent un déplacement chimique de l'ordre de 6,5 à 8 ppm (7,24 pour le benzène), variable selon la nature des substituants du cycle et selon leur position par rapport à eux. Ils se présentent souvent en un massif complexe, qu'il n'est pas toujours aisé d'analyser.

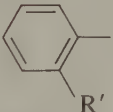
Le proton *aldéhydique*,



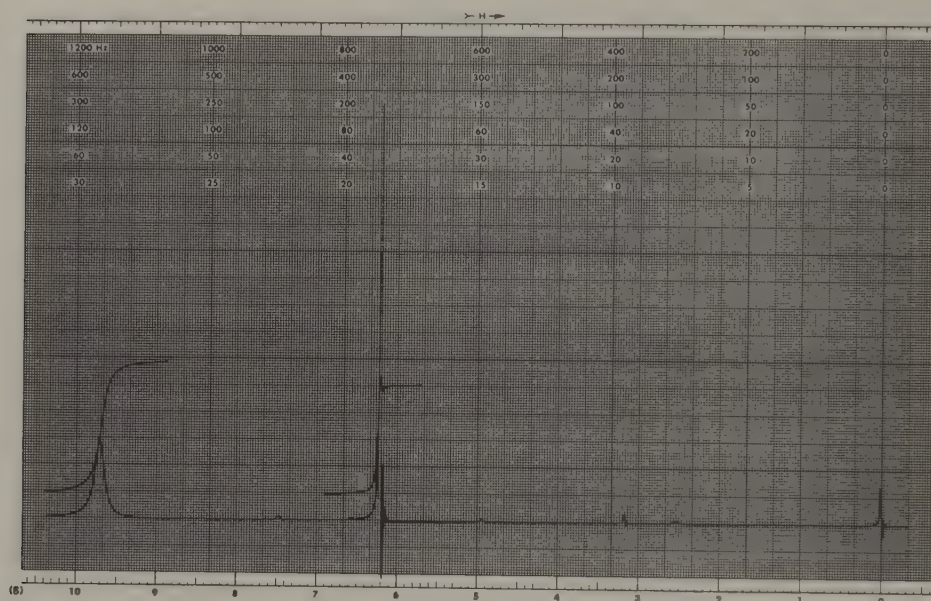
résonne entre 9,4 et 10 ppm. Il est facilement identifiable sur le spectre 23.6.

* A.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon, S. Sternhell : Tetrahedron, 25,691 (1969).

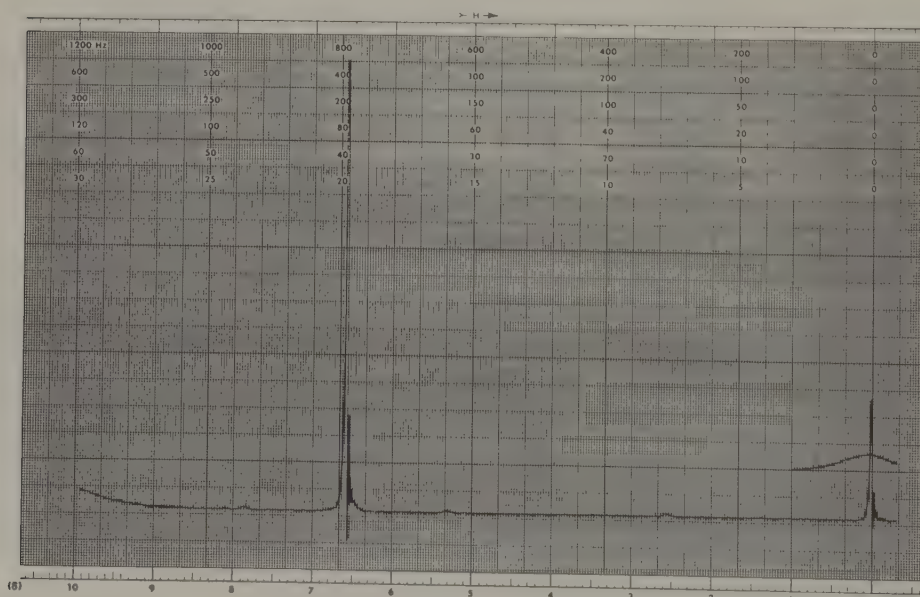
Tableau 23.3 Variations de δ ppm des protons éthyléniques.

Nature de R	Z		
	Gem	Cis	Trans
H	0	0	0
$-\text{C}\equiv\text{N}$	0,27	0,75	0,55
Alkyle	0,45	-0,22	-0,28
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	0,47	0,38	0,12
$-\text{CH}_2-\text{OH} (-\text{R}')$	0,64	-0,01	-0,02
Cycloalkyle*	0,69	-0,25	-0,28
$-\text{CH}_2-(\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br})$	0,70	0,11	-0,04
$\begin{array}{c} \text{O}^{**} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$	a 0,80	1,18	0,55
$\begin{array}{c} \text{O}^{**} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	b 0,78	1,01	0,46
$\begin{array}{c} \text{O}^{**} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	a 0,97	1,41	0,71
$\begin{array}{c} \text{O}^{**} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	b 0,80	0,98	0,32
$\begin{array}{c} \text{O}^{**} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	a 1,00	-0,09	-0,23
$\begin{array}{c} \text{O}^{**} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	b 1,24	0,02	-0,05
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	1,02	0,95	1,17
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}^{**} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	a 1,10	1,12	0,87
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}^{**} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	b 1,06	0,91	0,74
$-\text{O}-\text{R}$ (aliphatique)	1,22	-1,07	-1,21
	1,38	0,36	-0,07
	1,65	0,19	0,09
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	2,11	-0,35	-0,64

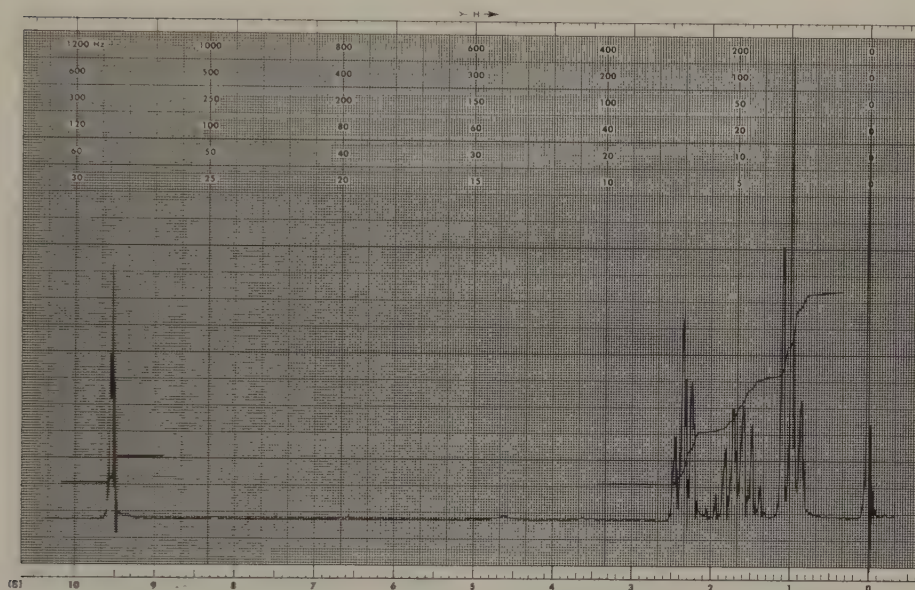
* Substituant et double liaison font partie du cycle.
 ** b, valeur à utiliser lorsque le substituant ou la double liaison sont conjugués avec un autre substituant.



Spectre 23.4 Spectre de RMN de l'acide cis-butènedioïque (DMSO- d_6)



Spectre 23.5 Spectre de RMN de l'acide trans-butènedioïque (DMSO- d_6)



Spectre 23.6 Spectre de RMN du butanal (en solution dans CCl_4)

Question 23.7

Attribuer chaque pic, ou massif, aux différents groupes de protons du butanal.

Les protons liés à un hétéroatome tels que l'oxygène, l'azote ou le soufre, ont leurs déplacements chimiques fortement influencés par l'existence de liaisons hydrogène, ce qui les rend difficilement prévisibles.

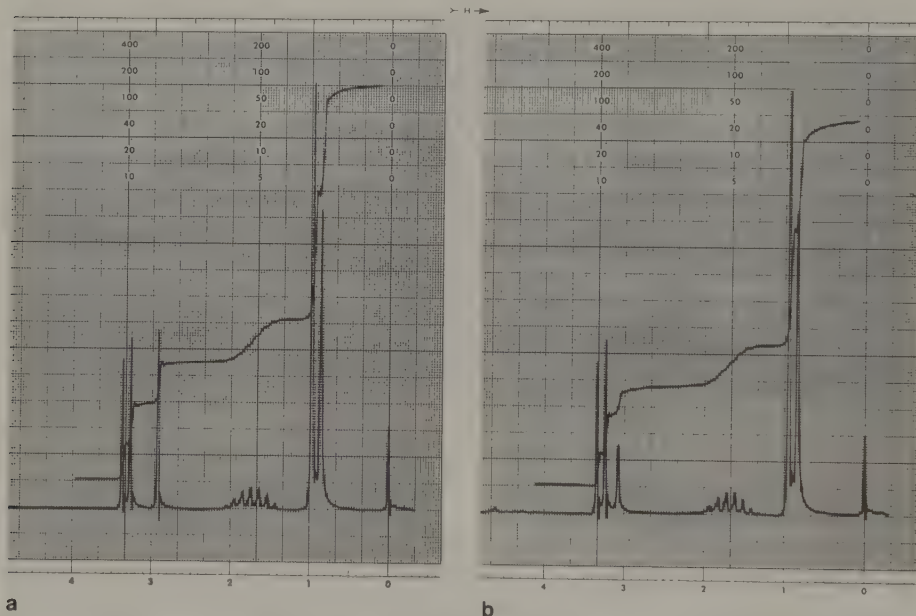
Leurs valeurs dépendent (tableau 23.4) :

- de la structure du composé ;
- de la nature du solvant ;
- de la dilution ;
- de la température.

Dans le cas où existent des liaisons hydrogène, une dilution entraîne un décalage du déplacement chimique vers les champs forts (vers la droite du spectre).

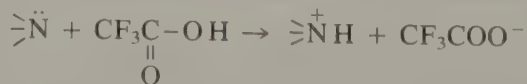
Le repérage du signal correspondant à un proton lié à un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, n'est pas toujours aisé. L'ambiguïté peut être levée grâce aux réactions d'échange avec l'eau lourde, D_2O . Après avoir tracé le spectre de la façon habituelle, on ajoute à l'échantillon quelques gouttes d'eau lourde. On agite, puis, on opère un nouveau tracé du spectre. Les protons liés aux hétéroatomes ont été remplacés par des atomes de deutérium et leur signal

disparaît presque complètement. À la place, apparaît à une autre position sur le spectre, un pic correspondant au proton de l'eau partiellement deutérée (spectre 23.7).



Spectre 23.7 Spectre de RMN du méthyl-2 propanol-1 (solution dans CDCl_3)
a) avant échange,
b) après échange avec D_2O .

Dans le cas des amines, une méthode commode consiste, après avoir tracé le spectre dans un solvant inerte, à ajouter à la solution un peu d'acide trifluoracétique, CF_3COOH . Cet acide fort protone la fonction azotée :



Le signal correspondant au(x) proton(s) lié(s) à l'atome d'azote disparaît et est remplacé par un signal à champ plus faible, correspondant au(x) proton(s) du cation (spectre 23.8).

Question 23.8

Comment cette méthode peut-elle permettre la mise en évidence d'une fonction amine tertiaire ?

Tableau 23.4 Déplacements chimiques des protons pouvant participer à une liaison hydrogène.

Groupe fonctionnel	Type de composés	δ ppm (TMS = 0,00)
-O-H	Alcools	0,7 – 6,0
	Phénols	4,5 – 12,5
	Acides carboxyliques	9,5 – 13,0
	Acides sulfoniques	11,0 – 12,0
	Énols	15,0 – 16,0
-NH ₂ , > NH	Alkylamine*	0,6 – 5,0
	Arylamine*	2,5 – 5,0
	Amides	5,0 – 8,0
-NH ⁺ , >NH ₂ ⁺ , -NH ₃ ⁺	Alkylamines dans CF ₃ COOH	7,0 – 8,0
	Arylamines dans CF ₃ COOH	8,5 – 9,5
-S-H	Thiols	1,0 – 1,6
	Thiophénols	3,0 – 4,0
* Solutions diluées, solvant inerte.		

En résumé, les déplacements chimiques peuvent être prévus ou interprétés :

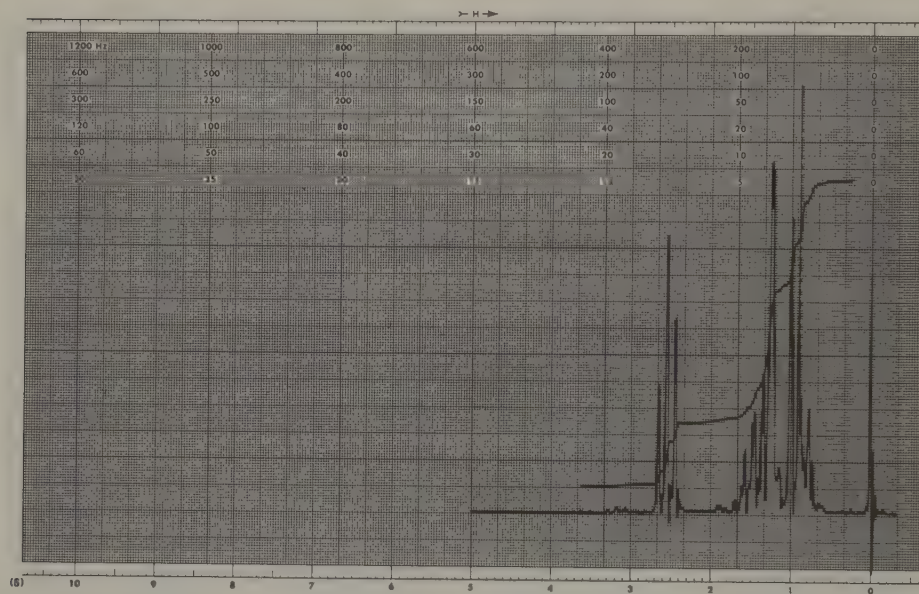
- à l'aide des tables qui figurent dans tous les ouvrages traitant de RMN ;
- à l'aide de formules empiriques de calcul ;
- par comparaison avec des spectres de composés connus, obtenus à partir de produits de référence, ou tirés des catalogues de spectres.

En règle générale, un déplacement vers les champs faibles est dû :

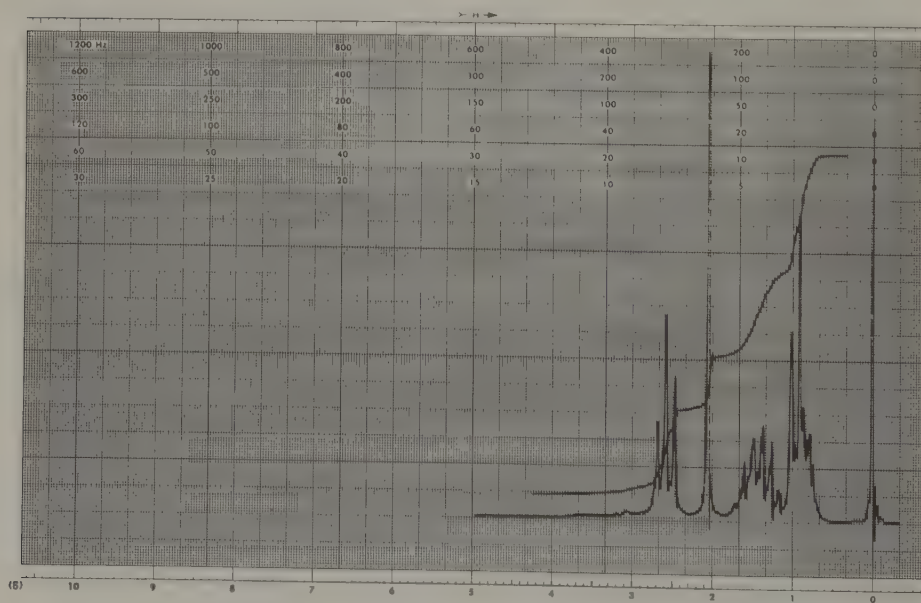
- à l'accroissement de l'électronégativité d'un substituant du carbone porteur du proton, ou, dans une moindre mesure, de celui d'un carbone voisin ;
- à la position du proton dans le plan d'un cycle aromatique, d'un groupe carbonyle, d'une double liaison carbone-carbone ;
- pour un même environnement, à la structure du groupement étudié. À environnement identique, on observe toujours :



Il est important de souligner l'aide apportée par les indications fournies par les autres méthodes spectrales, particulièrement la spectroscopie IR, à l'interprétation des déplacements chimiques.



a) dans un solvant inerte (CCl_4)

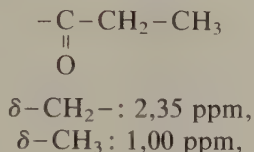


b) après addition de CF_3COOH .

Spectre 23.8 Spectre de RMN de la n-propylamine

23.6 COUPLAGE SPIN-SPIN

Le spectre de la butanone (spectre 23.3) montre pour les protons du groupement éthyle :

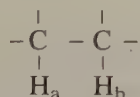


des figures constituées par plusieurs pics :

- CH₂–: quatre pics (ou quadruplet),
- CH₃: trois pics (ou triplet).

Cette multiplication des pics pour des protons de même environnement chimique rend les spectres plus complexes ; elle est une source de renseignements importants et résulte d'un phénomène nommé *couplage spin-spin*.

Considérons deux protons H_a et H_b, liés à deux atomes de carbone voisins (vicinaux) :



Placé dans le champ externe $\vec{H}_0$, H_a peut prendre les deux orientations possibles α et β ; ce qui entraîne l'apparition d'un faible champ, qui peut, soit s'additionner à $\vec{H}_0$, soit, au contraire, s'opposer à lui. Le champ réel que subit H_b correspond donc au champ appliqué, modifié par les effets de blindage ou de déblindage, mais également par l'influence du champ produit par H_a. L'intensité de ce dernier effet, $\pm h_a$, entraîne la nécessité d'augmenter ou de diminuer H₀ de cette même valeur pour obtenir la résonance. Les populations de H_a dans chaque état de spin étant sensiblement identiques, cela se traduit par l'existence de deux pics (doublet) sensiblement égaux, symétriques par rapport à δ_b , situés l'un à $+h_a$, l'autre à $-h_a$. Ces deux protons sont *couplés* et ce couplage est nommé *couplage spin-spin vicinal*, 3J (figure 23.9).⁸

Cet effet est réciproque, c'est-à-dire que l'effet ressenti par H_a de la part de H_b est le même. En l'absence d'autres couplages, à condition d'être assez éloigné de H_b sur le spectre, il présente deux pics dont l'espacement est le même que celui des deux pics de H_b (figure 23.10). Cet espacement est nommé *constante de couplage*, $^3J_{a-b}$, entre H_a et H_b. Sa valeur, exprimée en hertz, est indépendante de celle du champ externe. Le couplage a lieu par les électrons de

8. L'indice supérieur placé à gauche de la lettre J correspond au nombre de liaisons séparant les deux protons couplés. Les liaisons doubles ou triples équivalent à une liaison.

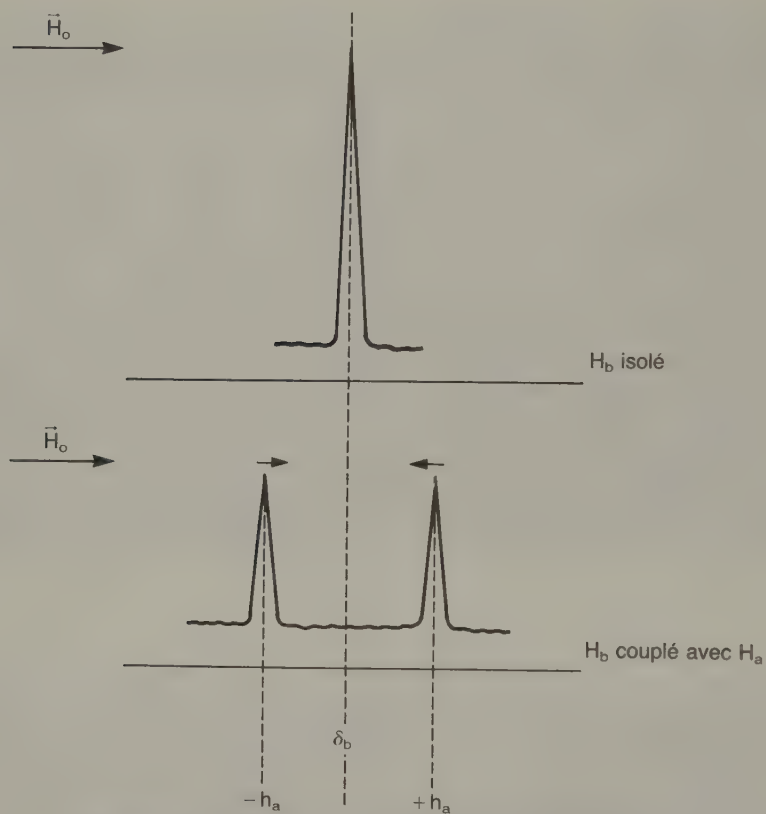
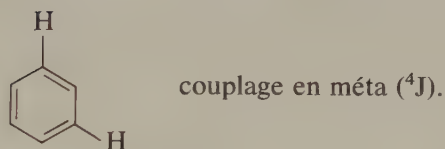
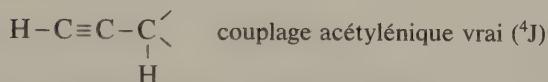


Figure 23.9 Spectre du proton H_b isolé ou couplé avec H_a



Figure 23.10 Couplage vicinal $^3J_{\text{H}_a-\text{H}_b}$ ($\delta\text{H}_a - \delta\text{H}_b \gg |^3J|$)

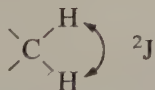
liaison et ne dépend que des positions relatives des protons et de leur environnement. Il ne se produit habituellement pas au-delà de trois liaisons. Cependant, on peut l'observer à plus longue distance dans les structures du type suivant :



Les valeurs de 4J sont habituellement faibles : de zéro à trois hertz, 3J variant de zéro à vingt hertz.

Deux phénomènes dus à la lenteur du processus de la RMN peuvent empêcher l'apparition des couplages : l'équivalence magnétique des protons et l'échange chimique.

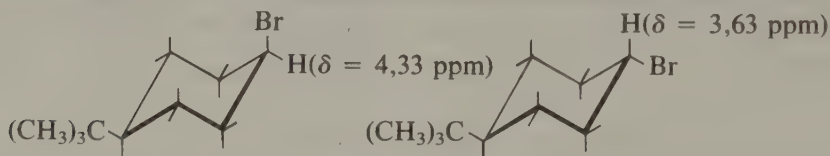
Deux protons sont *magnétiquement équivalents* (isochrones) lorsqu'ils présentent exactement le même environnement chimique ; leur déplacement chimique est donc le même. C'est le cas en particulier des protons d'un groupe méthyle ou méthylène dans une chaîne aliphatique saturée. La libre rotation autour des liaisons σ est suffisamment rapide pour que l'appareil « ne voie » les protons que dans une position moyenne identique. Une conséquence importante de l'équivalence des protons est la rareté de l'observation de couplages *gémés*, c'est-à-dire entre les deux protons portés par le même atome de carbone en série saturée :



Cette équivalence disparaît dans les structures bloquées :

- sous l'effet d'une très basse température : à -100°C , le cyclohexane présente un spectre sur lequel on peut distinguer les protons axiaux et équatoriaux, alors qu'il ne présente qu'un pic unique à la température ambiante ;

– à cause d'un trop grand encombrement gênant la libre rotation :



La non-isochronie des protons permet l'observation éventuelle du couplage géminial.

Question 23.9

Quels sont, dans les molécules suivantes, les protons équivalents :

- $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--C(=O)--O--CH=CH}_2$
- $\text{CH}_3\text{--C(=O)--CH}_3$
- $\text{HO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--Cl}$

Question 23.10

Indiquer les protons pour lesquels on pourra observer un couplage géminial, à température ambiante.

-
- $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH(Cl)--CH}_3$
-
- $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH}$

L'échange chimique est un phénomène fréquemment observé dans le cas de protons liés à un atome d'oxygène, de soufre et parfois d'azote. Il consiste en la migration rapide du proton, d'une molécule à une autre. Dans le méthanol, par exemple, ceci se produit environ douze fois par seconde à la température ambiante et l'on n'observe pas de couplage apparent entre le groupement

méthyle et le proton de l'hydroxyle. Par contre, vers -40°C , l'échange est ralenti et le couplage devient perceptible. Des traces d'acide catalysent cet échange.

Remarque : Il peut, parfois, intervenir des couplages avec d'autres noyaux que le proton, tels que ^2D , ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P , auxquels il faut penser dans le cas de couplages inexplicables.

Notation des couplages

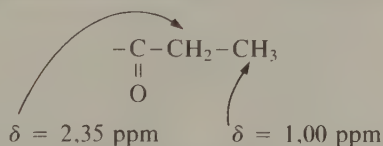
Il est utile de pouvoir désigner les protons couplés entre eux et pour cela une nomenclature indiquant qualitativement leur différence de déplacements chimiques a été adoptée. Cette notation est basée sur l'utilisation des lettres de l'alphabet. Elle est générale, quel que soit le type de couplage, simple ou complexe. À chaque proton, ou groupe de protons formant un multiplet, est attribuée une lettre de l'alphabet, le plus fréquemment : A, B, C, M, X. La distance séparant deux lettres indique qualitativement la valeur de $\Delta\nu$ (Hz) entre eux.

EXEMPLE 23.3

Deux protons de $\Delta\nu$ très faible : AB

Deux protons de $\Delta\nu$ grand : AX

Un chiffre placé en indice signale le nombre de protons relatif à chaque lettre. C'est ainsi que les protons du groupement éthyle de la butanone (spectre 23.3) forment un système A_3X_2 :



Question 23.11

À quelle condition, un groupement éthyle, $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--}$, fournit-il un spectre de type A_3X_2 et non A_3B_2 ?

Sans que cela constitue une règle, de nombreux auteurs recommandent d'attribuer les lettres de rangs les plus élevés aux protons résonnant aux champs les plus faibles.

23.6.1 Ordres de couplages

Qu'ils soient géminaux, vicinaux ou à longue distance, les couplages peuvent se traduire par des spectres plus ou moins complexes. On distingue de ce point de vue deux grandes classes de couplages :

- les couplages du premier ordre, tels que ceux de type AX, qui se traduisent par des figures généralement simples à interpréter ;

- les couplages d'ordre supérieur, dont les spectres peuvent atteindre une très grande complexité. Leur interprétation dépasserait le cadre de cet ouvrage et nous n'envisagerons que le système AB simple à résoudre.

Les couplages du premier ordre remplissent les deux conditions suivantes* :

- la différence, $\Delta\nu$, exprimée en hertz, entre les déplacements chimiques des groupements considérés doit être grande :

$$\Delta\nu \geq 6 \text{ J}$$

Note : certains auteurs recommandent 10 J

- chaque proton d'un groupement doit être également couplé à chacun des protons de l'autre groupement.

Les systèmes simples et leurs caractéristiques sont rassemblés dans le tableau 23.5.

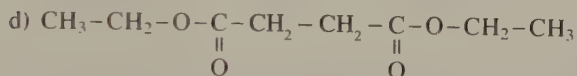
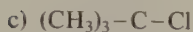
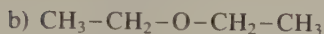
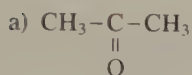
Tableau 23.5 Systèmes de couplages simples.

Systèmes	Nombre maximum de pics	Observations	Exemples
A_n	1	Pas de couplage, donc pas de proton voisin.	$\text{CH}_3-\text{C}-$; $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-$ 
A_nX_p	A : $p + 1$ X : $n + 1$	Tous les couplages sont identiques, les pics sont séparés par $^1J_{AX}$.	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$;  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-$; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$; OH $\parallel$ O
AMX	12 (3 quadruplets)	Trois couplages différents. À l'intérieur d'un multiplet, les pics sont souvent équivalents ou égaux deux à deux.	$\begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ (sans couplage avec R)
$A_nM_mX_n$			
AB	4	Deux doublets.	$\begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{H} \\ \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{R} \end{array}$ (sans couplage avec R)

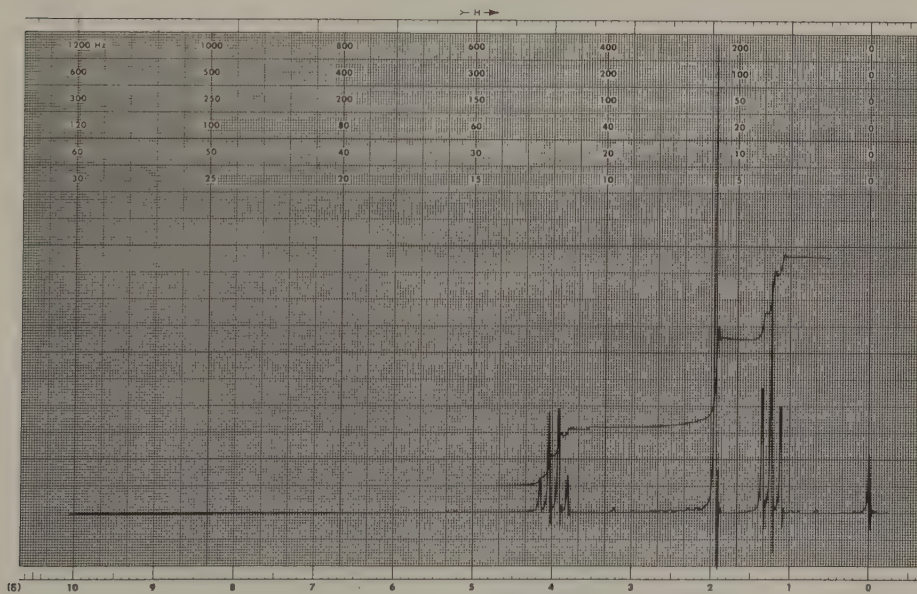
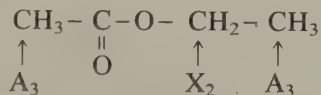
* R.H. Bible, *Interpretation of NMR Spectra*, Plenum Press. New York (1965).

Question 23.12

Classer en système A_n ou A_nX_p , les groupes de protons dans les molécules suivantes :

**23.6.2 Systèmes A_nX_p**

L'éthanoate d'éthyle présente un exemple caractéristique de spectre du premier ordre (spectre 23.9).



Spectre 23.9 Spectre de RMN de l'éthanoate d'éthyle (en solution dans CCl_4)

Ce spectre peut être décrit de la façon suivante :

- un *singulet* (pic unique) à $\delta = 1,92$ ppm, correspondant aux protons A_3 du groupement méthyle lié au carbonyle. Ces trois protons équivalents ne présentent aucun couplage apparent ;
- un *quadruplet* (quatre pics) à $\delta = 3,97$ ppm, correspondant aux protons du groupement méthylène X_2 , également couplés aux protons du méthyle voisin ;
- un *triplet* (trois pics) dont le déplacement chimique est $\delta = 1,23$ ppm, dû aux protons A_3 du groupement A_3X_2 .

Les protons A_3 et X_2 sont couplés entre eux et l'on n'observe pas de couplage géminel. L'existence des pics multiples traduit l'influence qu'exercent sur les noyaux voisins, les différents états de spin que peuvent prendre les protons portés par un atome de carbone donné.

Chacun des deux protons du groupement méthylène peut prendre ses deux états de spin. Parmi les différentes combinaisons possibles, deux ont des effets identiques (figure 23.11).



Figure 23.11 États de spin des protons $-\text{CH}_2-$

Pour les protons du groupement méthyle, il en résulte trois pics dont les surfaces sont dans le rapport 1/2/1.

De même, les trois protons, $-\text{CH}_3$, peuvent prendre chacun leurs deux états de spin, avec deux groupes d'arrangements identiques dans leurs effets, d'où quatre possibilités (figure 23.12).



Figure 23.12 Les états de spin des protons CH_3-

Le groupement CH_2 présente donc quatre pics, dont les surfaces sont dans le rapport 1/3/3/1. Pour chaque *multiplet* (massif de plusieurs pics), l'écart entre deux pics donne la valeur de 3J . On peut résumer ce qui précède par le diagramme spectral suivant de la figure 23.13.

La valeur de δCH_3 est donnée par la position du pic central du triplet, celle de δCH_2 par le centre du quadruplet.

L'observation du spectre montre une dissymétrie des pics à l'intérieur de chaque multiplet. Le pic extérieur gauche du triplet est plus grand que le pic extérieur droit ; inversement la moitié droite du quadruplet montre des pics

plus grands que ceux de la moitié gauche. Cette distorsion, souvent nommée « effet de toit » est intéressante pour l'interprétation d'un spectre. Les pics de deux multiplets couplés croissent en direction l'un de l'autre.

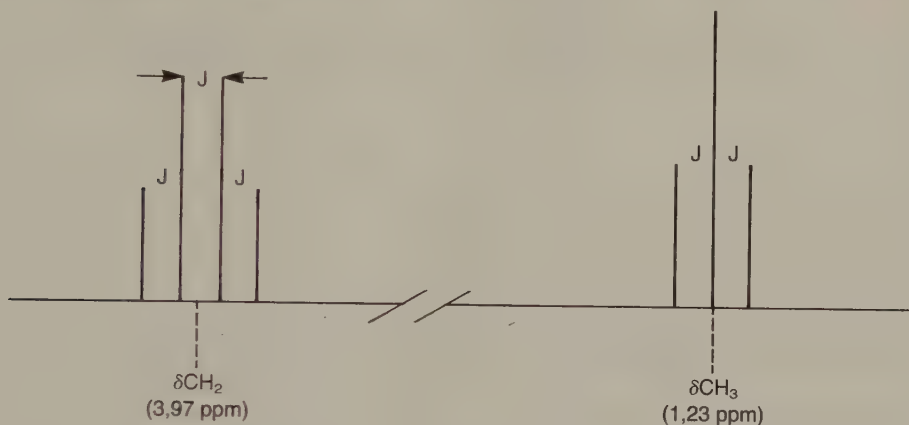


Figure 23.13 Diagramme spectral du groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ de l'éthanoate d'éthyle ($^3J \approx 7,0 \text{ Hz}$)

Il faut remarquer que le groupement CH_2 a trois (p) protons voisins : il présente quatre pics ($p + 1$). De même, le groupement méthyle, qui a deux (n) protons voisins, présente trois ($n + 1$) pics. Cette règle est générale : des protons équivalents possédant n protons voisins avec lesquels ils ont un *couplage identique*, présentent ($n + 1$) pics. Chaque multiplet est symétrique par rapport à la valeur du déplacement chimique, δ , ce que résume la figure 23.14.

Les surfaces relatives des pics à l'intérieur d'un multiplet sont obtenues par les coefficients numériques du développement de $(R + 1)^n$ (tableau 23.6).

Tableau 23.6 Rapports approximatifs des surfaces à l'intérieur d'un multiplet.

Nombre de H voisins	Nombre de pics	$(R + 1)^n$	Rapport des surfaces
1	2	$R + 1$	1/1
2	3	$R^2 + 2R + 1$	1/2/1
3	4	$R^3 + 3R^2 + 3R + 1$	1/3/3/1
4	5	$R^4 + 4R^3 + 6R^2 + 4R + 1$	1/4/6/4/1 etc.

Ces coefficients forment le triangle de PASCAL (tableau 23.7).

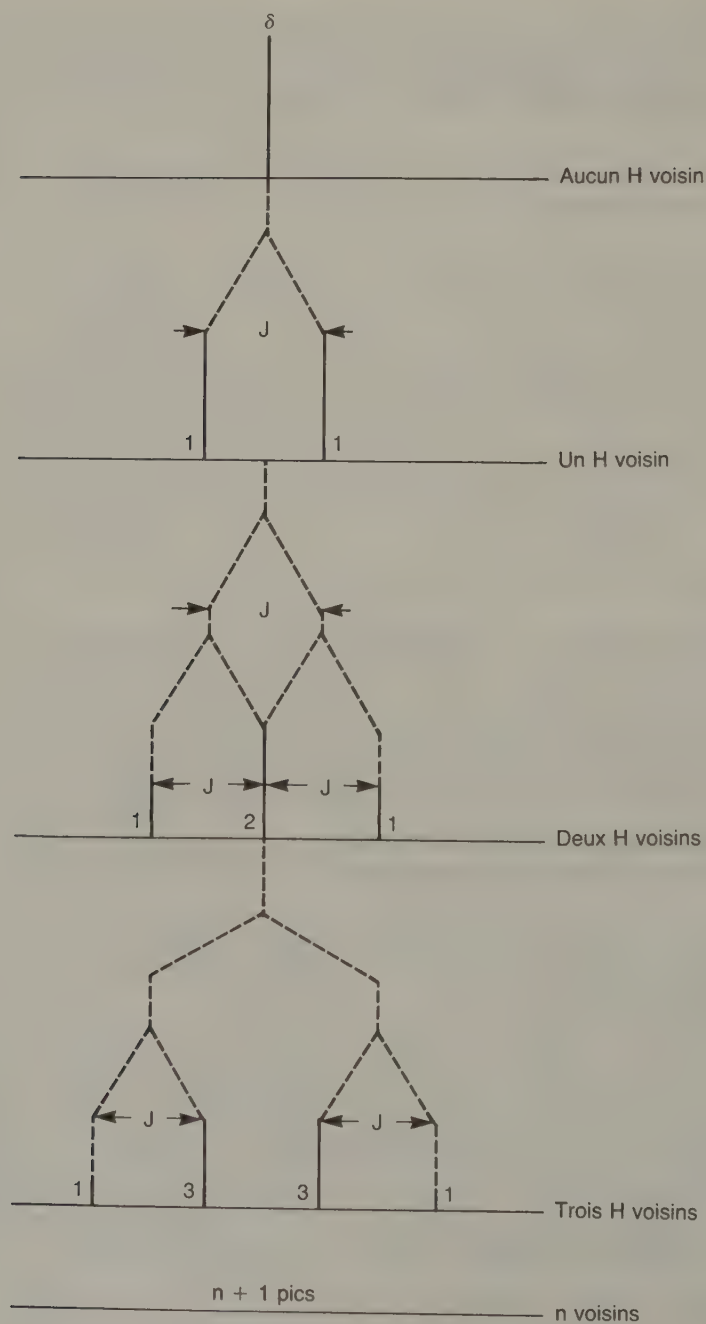


Figure 23.14 Multiplicité des pics dans les systèmes A_nX_p

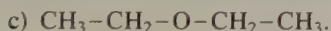
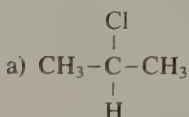
Tableau 23.7 Triangle de PASCAL donnant les surfaces relatives des pics d'un multiplet.

Nombre de couplages identiques	Surfaces relatives des pics									
0						1				
1						1		1		
2					1		2		1	
3				1		3		3		1
4			1		4		6		4	
5		1		5		10		10		5
6		1	6		15		20		15	
7	1		7		21		35		35	

Question 23.13

Prévoir dans les molécules suivantes, pour chaque proton ou groupe de protons équivalents :

- le nombre de pics ;
- la surface relative des pics à l'intérieur de chaque multiplet ;

**23.6.3 Systèmes $A_a M_m X_x$**

Ces systèmes sont caractérisés par l'existence de trois couplages :

$$J_{AM}, J_{AX}, J_{MX}.$$

Lorsque ceux-ci sont différents et non nuls, le nombre de raies est augmenté par rapport aux systèmes $A_n X_p$. Le groupement M présente un nombre de pics, P_M , tel que :

$$P_M = (a + 1)(x + 1)$$

soit ax pics supplémentaires. Il en va de même pour les protons A et X.

Le système $A M X$ ($a = m = x = 1$) est fréquemment rencontré dans les structures éthyléniques. Chacun des trois protons qui le constituent présente quatre raies d'égale intensité, centrées sur le déplacement chimique. On utilise parfois l'expression de « doublet dédoublé » pour les caractériser. En effet, elles correspondent, comme le montre la figure 23.15, au dédoublement par le second couplage du doublet provoqué par le premier.

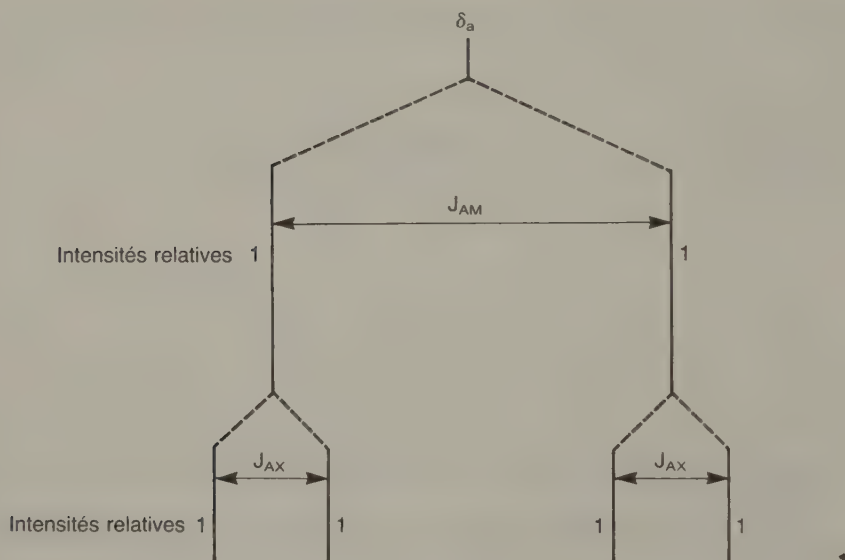


Figure 23.15 « Doublet dédoublé » du proton A d'un système AMX

De la même façon, les protons M et X présentent respectivement quatre pics qui montrent les couplages J_{AM} , J_{AX} et J_{MX} . Un exemple de diagramme spectral de système AMX avec :

$$J_{AM} > J_{MX} > J_{AX} \neq 0$$

est donné à la figure 23.16.

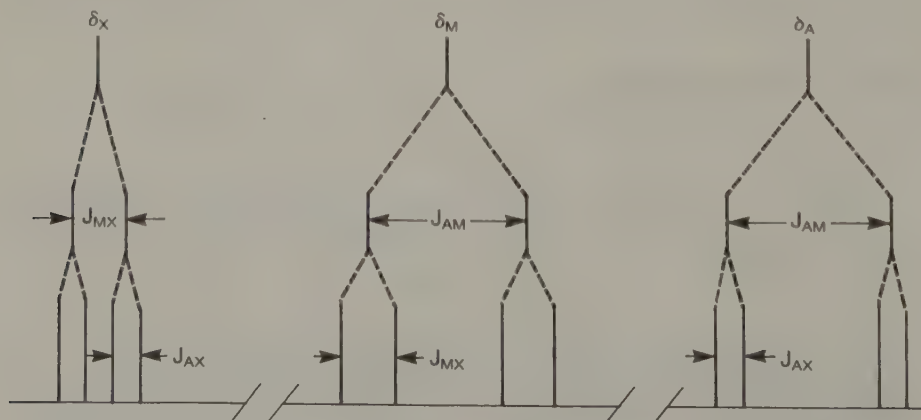
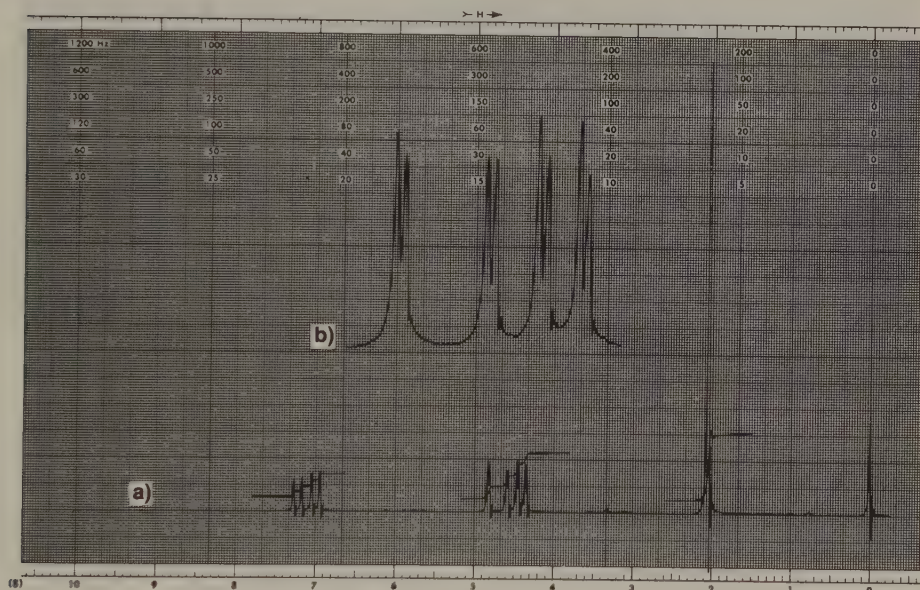
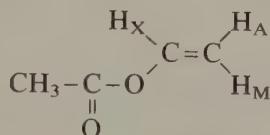


Figure 23.16 Diagramme spectral AMX
 $J_{AM} > J_{MX} > J_{AX} \neq 0$

Un exemple de système A M X est donné par l'éthanoate de vinyle (spectre 23.10) :



Spectre 23.10 Spectre de RMN de l'éthanoate de vinyle (en solution dans CCl_4)

a) échelle normale

b) la partie AM est agrandie cinq fois⁹

$$\delta_A = 4,40 \text{ ppm}$$

$$J_{\text{trans}} = 13,6 \text{ Hz}$$

$$\delta_M = 4,70 \text{ ppm}$$

$$J_{\text{cis}} = 6,0 \text{ Hz}$$

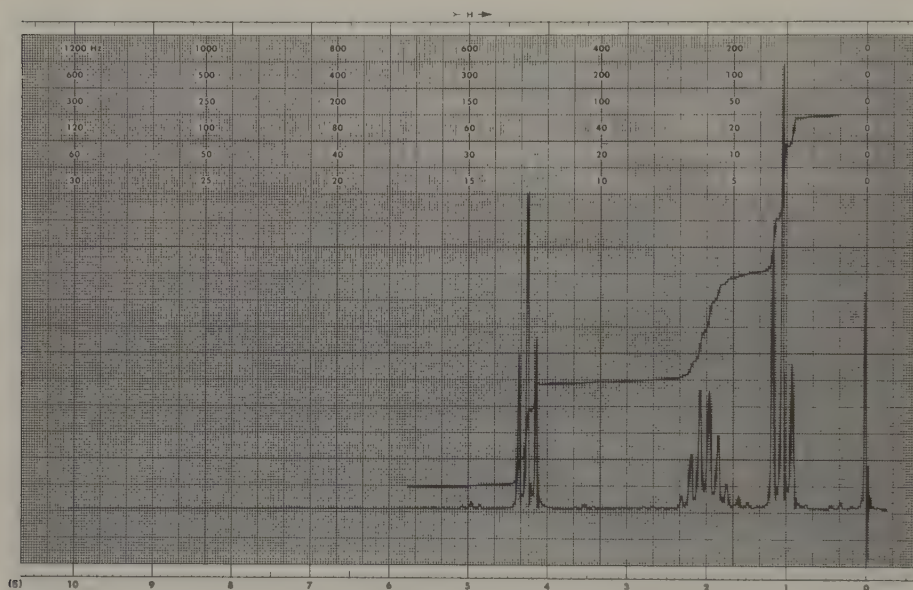
$$\delta_X = 7,10 \text{ ppm}$$

$$J_{\text{gem}} = 1,3 \text{ Hz}$$

Les spectres des systèmes $A_a M_m X_x$ sont parfois simplifiés (spectre 23.11) :

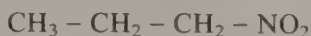
- par l'existence de couplages identiques ou lorsque leurs différences d'intensité ne sont pas perceptibles ;
- par des couplages nuls.

9. Il est commode de tracer les parties intéressantes d'un spectre à grande échelle, ce qui révèle parfois des couplages non perceptibles sur un tracé à l'échelle normale.



Spectre 23.11 Spectre du nitro-1 propane (en solution dans CCl_4)

Le spectre du nitro-1 propane est un exemple d'une telle simplification:



L'égalité des couplages ($J_{\text{AM}} \approx J_{\text{MX}} \approx 7 \text{ Hz}$) ramène la figure donnée par les protons M_2 , de douze à six pics. Le couplage nul ($J_{\text{AX}} \approx 0$) entraîne pour ces deux groupements l'apparition de triplets.

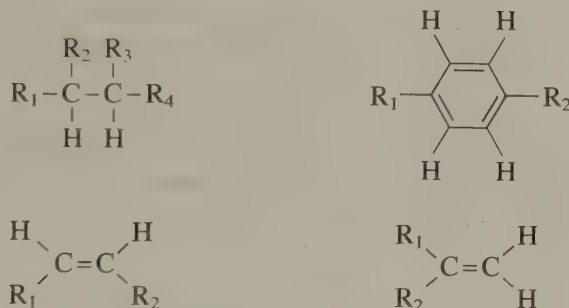
Question 23.14

Tracer le diagramme spectral des protons du nitro-1 propane. En déduire les intensités relatives des pics.

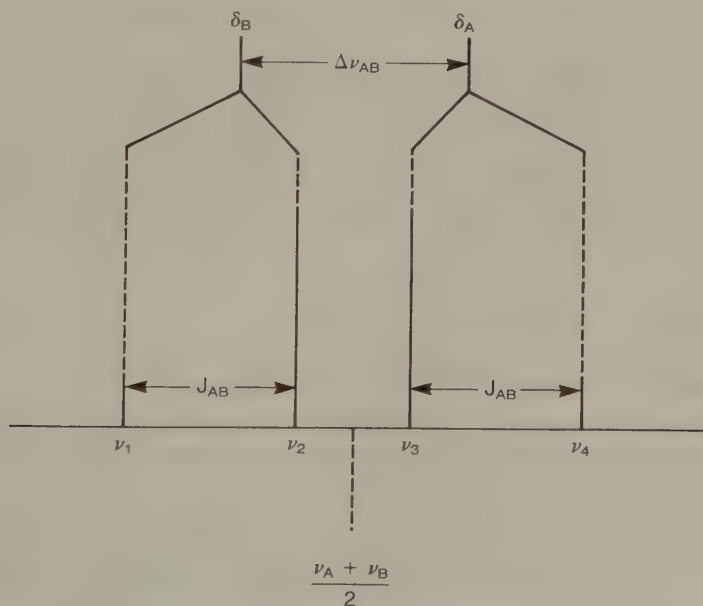
23.6.4 Couplage AB

Lorsque les différences de déplacements chimiques, $\Delta\nu$ (exprimées en hertz), entre deux protons se rapprochent de la valeur de leur constante de couplage, J , on observe des interactions complexes qui se traduisent par des systèmes ne répondant plus aux règles décrites précédemment. De tels systèmes (AB, ABC, ABX, etc.) sont quelquefois difficiles à analyser sans faire appel à des techniques particulières, telles que celle du découplage de spin. Il peut être nécessaire dans certains cas d'utiliser l'ordinateur pour calculer leurs caractéristiques.

Le système AB est le plus simple des systèmes d'ordre supérieur. On le rencontre pour des structures telles que :



lorsque les couplages avec les groupements R ou à longue distance ne sont pas perceptibles. Il se présente sous la forme de deux doublets¹⁰ symétriques, dont le diagramme spectral est représenté à la figure 23.17.



$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$: positions des pics exprimées en Hz

Figure 23.17 Diagramme spectral d'un système AB

10. À ne pas confondre avec le quadruplet d'un système A_3X par exemple.

La constante de couplage J_{AB} est donnée par :

$$\nu_1 - \nu_2 = \nu_3 - \nu_4 = J_{AB}.$$

Les déplacements chimiques δ_A et δ_B ne sont pas accessibles directement, mais la différence $\Delta\nu_{AB}$ peut être calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta\nu_{AB} = \sqrt{(\nu_1 - \nu_4)(\nu_2 - \nu_3)}$$

Elle peut aussi être déterminée géométriquement : si $(\nu_1 - \nu_3)$ est l'hypothénuse d'un triangle rectangle dont un des côtés de l'angle droit a pour mesure J_{AB} , $\Delta\nu_{AB}$ est l'autre côté de l'angle droit (figure 23.18).

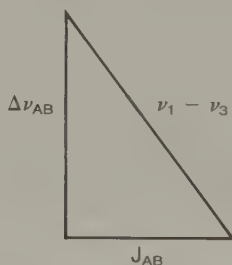


Figure 23.18 Détermination géométrique de $\Delta\nu_{AB}$

δ_A et δ_B , sont symétriques par rapport au centre de la figure et situés à $\pm \frac{1}{2} \Delta\nu_{AB}$.

Lorsque la valeur du rapport $J_{AB}/\Delta\nu_{AB}$ augmente, l'intensité des deux raies centrales croît aux dépens de celle des deux raies externes. Normalement, mais cette règle souffre de nombreuses exceptions, les intensités des raies satisfont à la relation :

$$\frac{\text{Intensité de 1}}{\text{Intensité de 2}} = \frac{\text{Intensité de 4}}{\text{Intensité de 3}} = \frac{\nu_2 - \nu_3}{\nu_1 - \nu_4}$$

23.6.5 Méthodes de simplification des spectres

Lorsque les systèmes sont trop complexes pour être analysés, différentes méthodes peuvent être appliquées, qui permettent des simplifications par la disparition de certaines interactions spin-spin.

Les couplages dus à des protons liés à un hétéroatome tel que O, N, S, peuvent être supprimés grâce aux réactions d'échanges avec D_2O , ou par addition de traces d'acide fort, qui accentuent la vitesse d'échange intermoléculaire.

Une méthode plus générale consiste à irradier un noyau donné, à sa fréquence de résonance, avec un second champ de radiofréquence. Cette irradiation fait disparaître son interaction spin-spin avec les autres noyaux de la molécule. Cette technique, connue sous les appellations de *découplage de spin*, de *double résonance*, ou encore de *double irradiation*, est également applicable aux couplages entre noyaux différents comme le couplage $^1\text{H} - ^{19}\text{F}$.

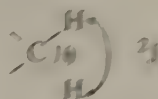
23.6.6 Intensité des couplages

1. Intensité des couplages observés

- sur la géométrie du couplage
- sur l'environnement des protons, en complément des renseignements obtenus à partir des valeurs des déplacements chimiques.

Selon la nature du couplage (géminal, vicinal en série saturée, vicinal de protons éthyliques, etc.), son intensité peut être modifiée par différents facteurs.

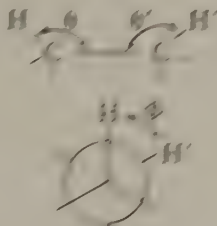
Couplage géminal 2J



Il est rarement observable, sauf dans les structures rigides. Il varie avec la valeur de l'angle θ et croît avec :

- une diminution de l'électronégativité des substituants de l'atome de carbone ;
- une augmentation de l'électronégativité des substituants du carbone adjacent ;
- la présence d'électrons π .

Couplage vicinal 3J



Il décroît lorsque augmentent :

- les angles θ et θ' ;
- l'électronégativité des substituants ;

la longueur de la liaison carbone-carbone.

La valeur de $^3J_{HH'}$ varie avec l'angle dièdre Φ .

Dans le cas de couplages éthyliques cis et trans :

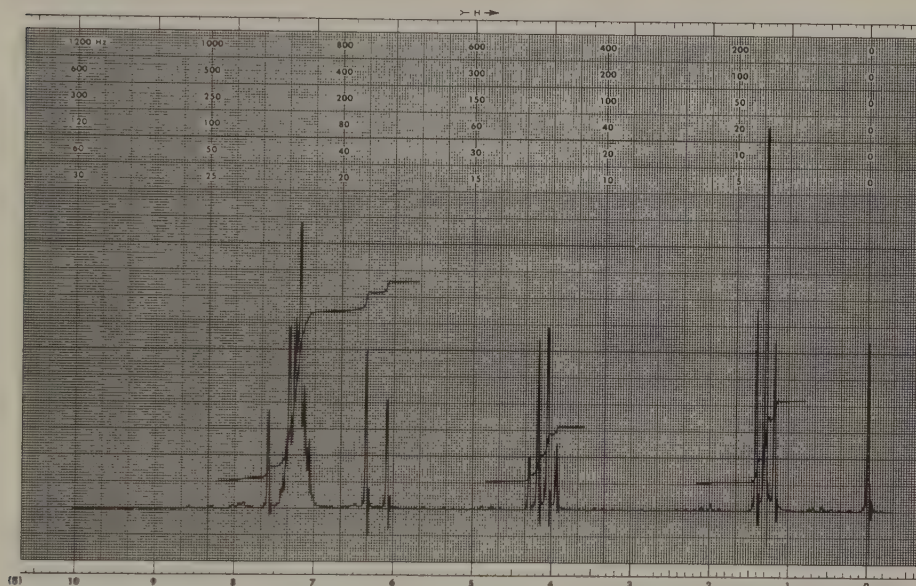


Tableau 23.8 Domaine de valeurs de J selon la structure.

STRUCTURES	DOMAINE DE VALEURS de J (Hz)
	+ 5 à - 30
	0 - 9
	0 - 3
	6 - 12
	11 - 18
	4 - 10
	0,5 - 3,0
	a - e' 2 - 7 a - a' 5 - 14 e - e' 3 - 5
	2 - 4
	1,2 (ortho) 6 - 10 1,3 (méta) 1 - 4 1,4 (para) 0 - 2
	1 - 3
	5 - 8

la valeur de la constante $^3J_{\text{trans}}$ est toujours supérieure à celle de $^3J_{\text{cis}}$.

Les valeurs approximatives de quelques constantes de couplage sont rapportées dans le tableau 23.8. Ces valeurs ne sont que des indications et, selon les structures, on peut rencontrer des constantes de couplages qui sortent des limites indiquées.



Spectre 23.12 Spectre de RMN du phényl-3 propène-2 oate d'éthyle (cinamate d'éthyle) en solution dans CCl_4 .

Question 23.15

Après étude du spectre 23.12,

- Attribuer chaque massif.
- Déterminer les déplacements chimiques.
- Quelle est probablement la géométrie de ce composé ? On déterminera pour cela la constante de couplage entre les deux protons éthyléniques.

23.7 CONSEILS POUR L'INTERPRÉTATION DE SPECTRES DE PRODUITS INCONNUS

Quelques lignes directrices peuvent être suivies, qui facilitent l'interprétation des spectres¹¹.

11. Bien évidemment, les vérifications habituelles de la pureté du produit ont dû être effectuées, de même que l'on doit tenir compte de toutes les indications qu'apporte la genèse du composé.

1° Examen général de l'aspect du spectre :

- positions approximatives des pics ou des massifs ;
- existence de protons nécessitant un tracé à champ très faible (*offset*) ;
- existence de protons échangeables, que l'on vérifie sur le tracé en présence de D_2O , ou dans certains cas, en milieu acide fort ($\text{CF}_3\text{--COOH}$).

La corrélation avec les renseignements tirés du spectre infrarouge permet une première approche de la structure de la molécule.

2° Vérification de l'absence de protons dus, par exemple, à des atomes d'hydrogène résiduels dans les solvants deutérés. Repérage s'il y a lieu du pic HOD.

3° À partir de la courbe d'intégration dont on exclura les portions dues aux pics repérés en 2, calcul du nombre de protons représentés par chaque pic ou massif.

La connaissance de la formule brute est une indication précieuse. Dans le cas contraire, on ne peut déduire que des nombres relatifs de protons.

4° Analyse des massifs, en commençant par les plus simples. Se souvenir qu'un pic unique et fin est la marque d'un proton, ou d'un groupe de protons équivalents isolés.

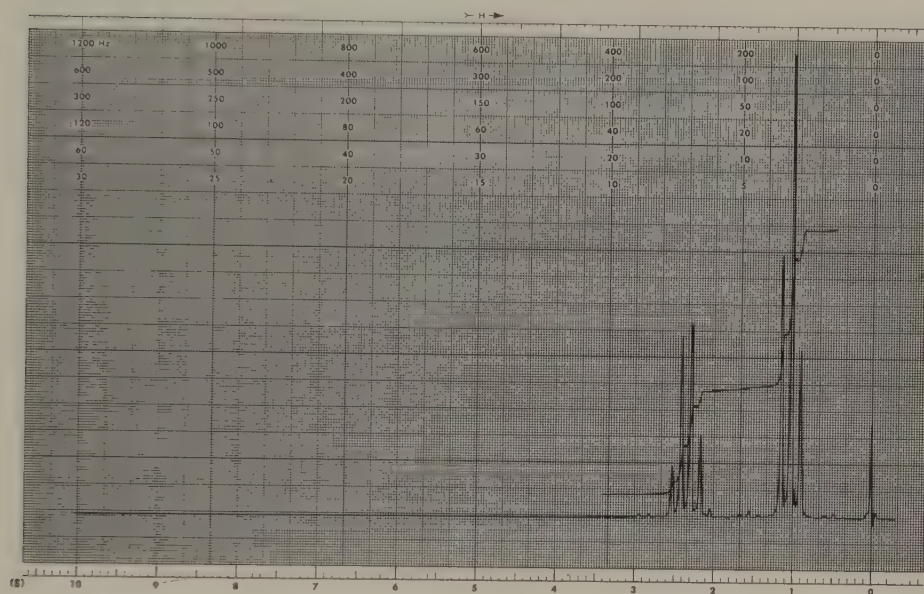
5° Comparaison avec des spectres de référence.

Les spectres de cinq composés, dont le spectre infrarouge figure au chapitre 22, sont proposés ci-après à titre d'exercices (question 23.16). Nous encourageons vivement l'étudiant à s'entraîner à l'aide des nombreux spectres de référence qui sont présentés dans les troisième et quatrième parties de cet ouvrage.

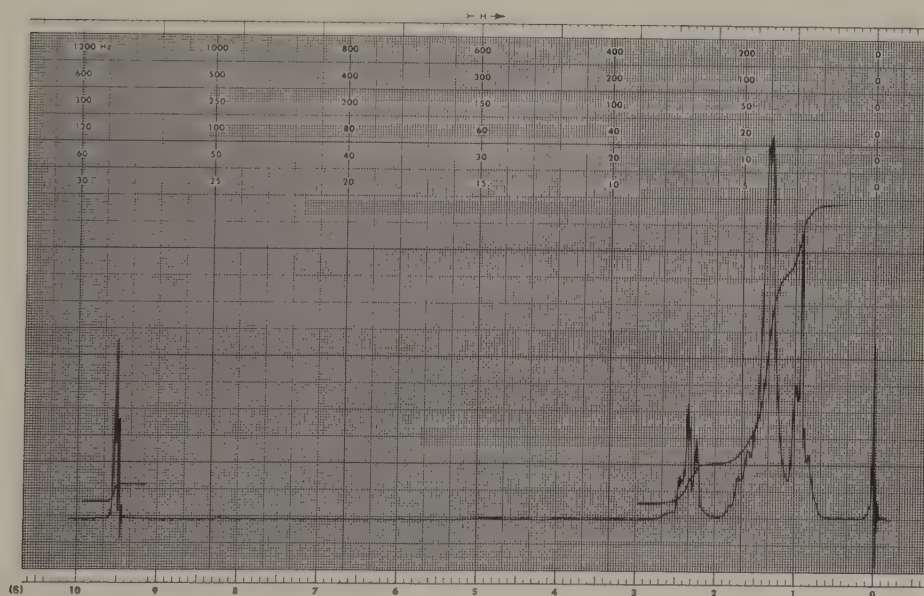
Question 23.16

Identifier les composés A, B, C, D, E, compte tenu des indications suivantes :

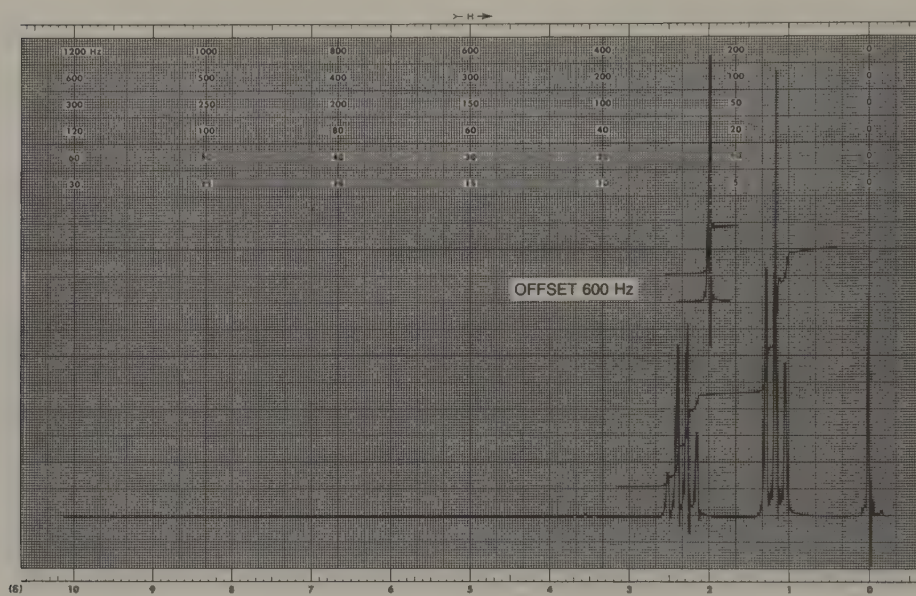
- A – Spectre IR · 22.15
 - B – Spectre IR · 22.16
 - Formule brute : $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$
 - C – Spectre IR · 22.17
 - D – Spectre IR · 22.18
 - E – Spectre IR · 22.19
-



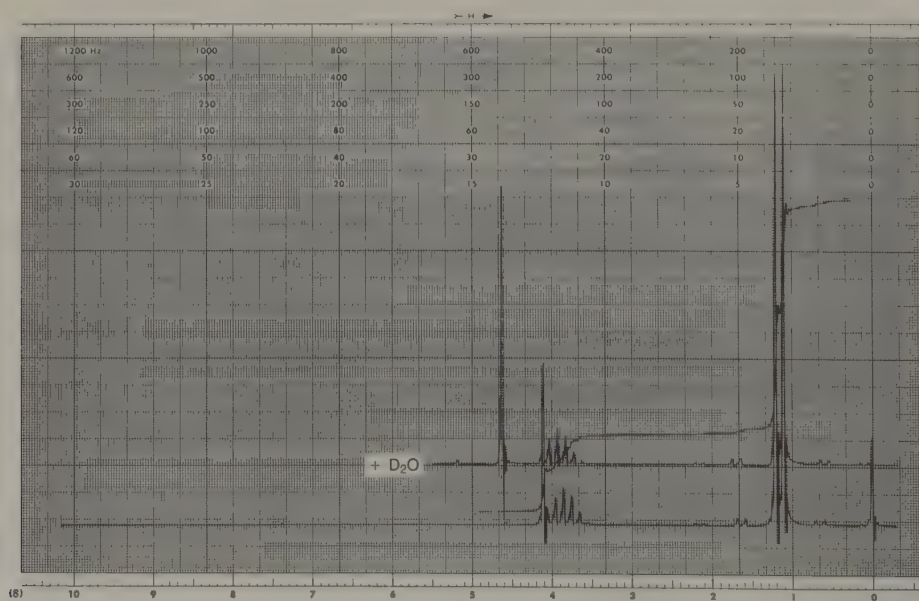
Spectre 23.13 Composé A



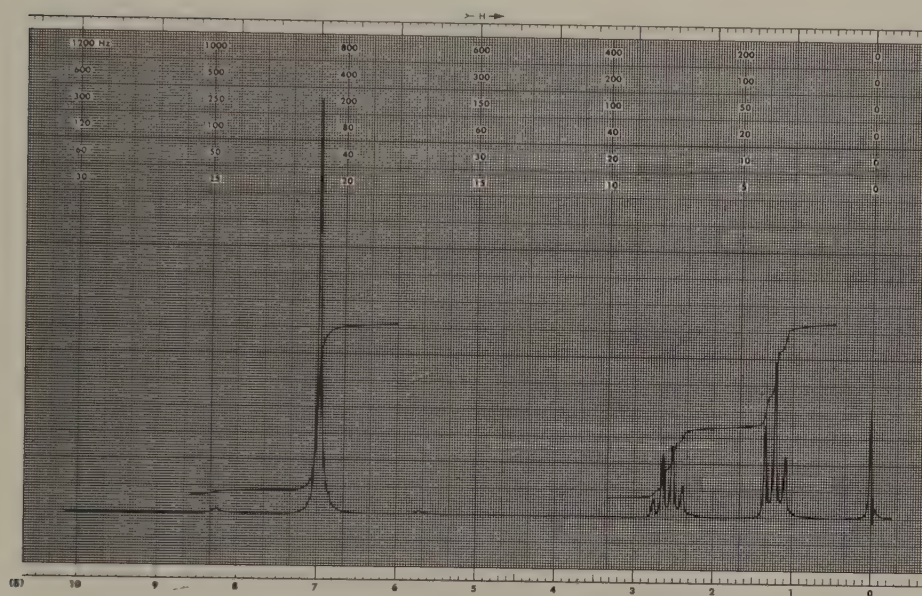
Spectre 23.14 Composé B



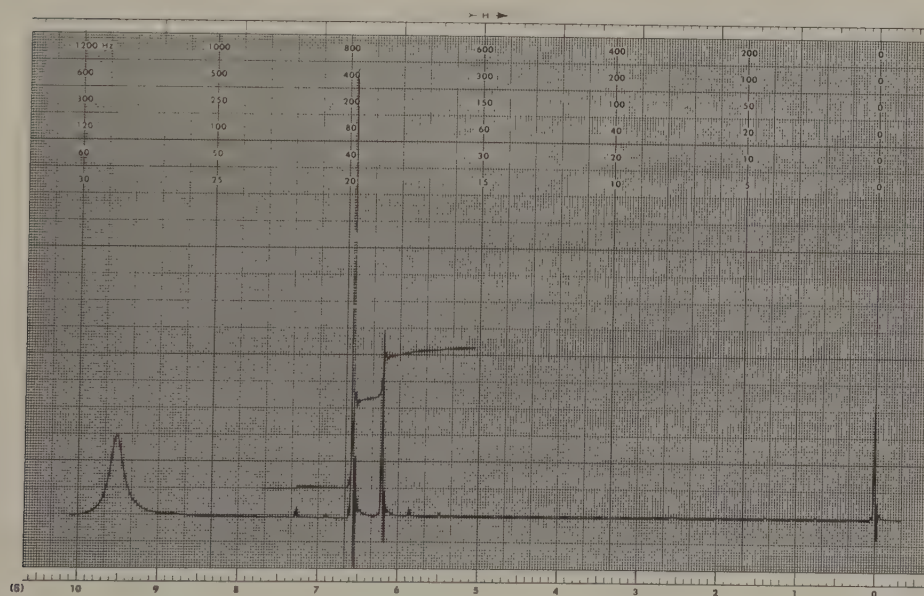
Spectre 23.15 Composé C



Spectre 23.16 Composé D



Spectre 23.17 Composé E



Spectre 23.18 Spectre de RMN d'un mélange d'acides cis et trans butènedioïque (maléique et fumarique) (en solution dans le DMSO-6D)

23.8 UTILISATION DE LA RMN POUR L'ANALYSE QUANTITATIVE

Hormis son utilisation à l'identification des composés, la spectrométrie de RMN peut être utilisée en analyse quantitative, particulièrement au dosage d'isomères. Un exemple en est donné à la question 23.17.

Question 23.17

Déterminer la composition du mélange d'acides isomères représenté par le spectre 23.18.

23.9 BIBLIOGRAPHIE

On trouvera ci-après une courte liste d'ouvrages que l'on pourra consulter avec profit.

- M.L. MARTIN, G.J. MARTIN, *Manuel de Résonance magnétique nucléaire*, Azoulay (1971).
- R.M. SILVERSTEIN, G. CLAYTON BASSLER, *Identification spectrométrique des composés organiques*. Adaptation française par G. CAUQUIS, G. DESCOTES et J.C. MARTIN, Masson et Cie – Gauthier Villars. Paris (1968). Une nouvelle édition est parue en 1981 chez J. Wiley Interscience.
- J.R. DYER, *Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques*. Traduit en français par R. Daudin, Dunod. Paris (1967).
- D.L. PAVIA, G.M. LAMPMAN, G.S. KRIZ JR, *Introduction to Spectroscopy*, W.B. Saunders (1979).
- P. LAZLO, P.J. STANG, *Spectroscopie organique*, Hermann – Collection Méthodes. Paris (1972).
- J. SHOOLERY, *A Basic Guide to NMR*, Varian Associates. Palo Alto, Californie (1972).
- R.H. BIBLE JR, *Interpretation of NMR Spectra. An empirical Approach*, Plenum Press. New York (1965).
- R.H. BIBLE JR, *Guide to the NMR Empirical Method*, Plenum Press. New York (1967). Livre d'exercices avec les corrigés et explications complètes.
- NMR Spectra Catalog*, Varian Associates. Palo Alto, Californie. Plusieurs volumes de spectres de référence.
- Sadtler Standard Spectra* (Collection of NMR Spectra), Sadtler Research Laboratories, Philadelphie.
- Aldrich Library of NMR Spectra*, Aldrich Chemical. Milwaukee, Wisconsin.

ANALYSE QUALITATIVE PAR VOIE CHIMIQUE

L'introduction graduelle des méthodes instrumentales, telles que les spectroscopies infrarouge et de résonance magnétique nucléaire, a considérablement diminué l'importance accordée aux méthodes classiques d'analyse organique, basées sur des tests chimiques. De nos jours, on emploie surtout les tests chimiques pour compléter ou confirmer les informations obtenues par l'analyse instrumentale ou pour remplacer celle-ci lorsque le laboratoire est peu équipé. Par exemple, si l'accès aux méthodes instrumentales se limite à la spectroscopie infrarouge, la seule analyse des spectres des deux cétones suivantes, la pentanone-2 et la pentanone-3, ne permettrait pas de les identifier avec certitude, sauf par comparaison avec le spectre de référence. En l'absence de celui-ci, le test du triiodométhane (iodoforme) confirmerait la présence du groupement acétyle, CH_3CO , dans la pentanone-2 et son absence dans la pentanone-3.

En plus de ne jouer qu'un rôle complémentaire, l'analyse qualitative par voie chimique a une efficacité très relative ; en effet, les tests d'analyse chimique s'appliquent rarement à tous les homologues fonctionnels. De plus, la présence de différents groupements au sein d'une même molécule peut entraîner le masquage de certaines réactions constituant un test. Enfin signalons qu'un essai chimique isolé ne permet que rarement l'identification d'un composé avec certitude. Il faut généralement lui adjoindre d'autres informations, telles que les spectres IR et de RMN.

Après la purification du produit et la détermination de ses constantes physiques, le schéma de progression utilisé pour l'analyse par voie chimique est le suivant :

- examen de l'état physique : la coloration du produit permet de déterminer s'il possède des groupes chromophores ou s'il est facilement oxydable (les produits d'oxydation, même en traces, sont souvent colorés). Son odeur fournit parfois des indices utiles ;
- combustion : la coloration de la flamme permet une certaine évaluation de la teneur en oxygène du composé : l'observation du résidu de la combustion conduit éventuellement à la conclusion qu'il s'agit d'un sel organique ;
- analyse élémentaire de l'azote, du soufre et des halogènes ; la recherche de ces éléments oriente la sélection de tests ultérieurs, facilite la classification du produit et l'interprétation éventuelle des spectres ;

- classification par des tests de solubilité ; cette étape de la démarche précise la catégorie à laquelle le produit appartient, selon qu'il se solubilise par un simple phénomène de dissolution (eau ou solvant organique) ou par réaction chimique avec un acide ou une base ;
- tests des groupements fonctionnels : ces tests caractérisent les principales fonctions organiques ; ils mettent en œuvre aussi bien des réactifs organiques qu'inorganiques, entraînant soit la formation de précipités, soit l'apparition de diverses colorations ;
- préparation de dérivés cristallisés : le point de fusion d'un dérivé du produit constitue une constante physique de ce produit et permet de l'identifier, à la condition qu'il soit mentionné dans les tables de constantes.

Compte tenu de l'utilité relative de ce type d'analyse, nous nous limiterons dans ce chapitre :

- à la présentation de tests chimiques simples permettant d'identifier les groupements fonctionnels suivants :
 - acide, alcène, alcool, aldéhyde, amide, amine, cétone, composé nitré, ester, halogénure d'alkyle, nitrile, phénol ;
- à la description des préparations des dérivés cristallisés correspondant aux fonctions suivantes :
 - aldéhyde et cétone, alcool, acide, amine.

24.1 ÉTAT PHYSIQUE

Couleur

La couleur donne une idée de la catégorie de substances à laquelle le composé peut appartenir. Elle peut être due à la présence d'impuretés produites par la lente oxydation du composé par l'oxygène de l'air ; ainsi, les phénols et les amines sont presque incolores s'ils viennent d'être purifiés, mais ils se colorent progressivement en rouge brun sous l'action de l'air. Pour d'autres composés, la couleur est une propriété intrinsèque, résultant de la présence dans la molécule de groupes chromophores ou de systèmes conjugués étendus. Par exemple, les composés nitrés, ceux contenant un groupement nitroso, NO, et les α -dicétones sont généralement jaunes ; la coloration va du jaune au rouge pour les quinones, les composés azoïques, de même que les alcènes et les cétones polyconjugués.

Si le composé analysé est un liquide incolore ou un solide blanc, on peut donc avoir la certitude qu'il ne contient pas de groupe fonctionnel chromophore ni de groupement qui puisse former un tel groupe par oxydation.

Odeur

L'odeur peut être utile dans certains cas, mais sa valeur comme outil d'identification est très discutable ; il est d'ailleurs difficile de décrire précisément une odeur. Dans une catégorie de composés, elle est habituellement plus prononcée avec ceux qui ont une faible masse moléculaire, car ils sont plus volatils. Voici, de façon sommaire, une description des odeurs associées à certaines classes de composés organiques :

- esters : odeur agréable de fruits ;
- benzaldéhyde, nitrobenzène, benzonitrile : odeur d'huile d'amande amère ;
- acides carboxyliques et aldéhydes de faible masse moléculaire : forte odeur rance très désagréable ;
- thiols et thioéthers : odeurs d'œufs pourris ;
- amines : odeur de poisson ;
- phénols : odeur de la créosote¹ ou odeur phéniquée ;
- hydrocarbures aromatiques, alcanes, alcènes, alcools, cétones : odeur unique, très caractéristique, pour laquelle il est difficile de fournir une indication comparative.

La comparaison des odeurs des composés organiques avec celle de la substance analysée doit se faire avec prudence ; on ne met par le nez directement au-dessus du flacon mais on utilise la technique des parfumeurs, qui consiste à imprégner une bande de papier filtre avec le produit analysé (chapitre 17). Les mises en garde inscrites sur les étiquettes des flacons devant être scrupuleusement respectées, cet essai ne doit pas être effectué lorsque les vapeurs sont dangereuses.

Combustion

La coloration de la flamme pendant la combustion du produit ou l'analyse de son résidu permettent parfois de tirer des conclusions utiles sur la nature d'une substance. Ainsi, un hydrocarbure aromatique brûle avec une flamme jaune qui laisse un dépôt considérable de carbone ; un hydrocarbure aliphatique émet aussi une flamme jaune, mais moins riche en carbone. À mesure que le contenu en oxygène du composé augmente, la flamme se colore progressivement en bleu. Cet essai permet en outre de déterminer si la substance est inflammable ou explosive et, par conséquent, de prévoir les précautions à prendre au moment d'analyses ultérieures comme celle réalisée par fusion au sodium. S'il reste un résidu appréciable après la combustion, la substance est probablement

1. La créosote est un liquide huileux contenant du phénol et du crésol, employé au Canada pour la conservation du bois.

un sel organique et l'identification du métal est effectuée par les méthodes analytiques inorganiques usuelles. Cet essai doit toujours être réalisé sous une hotte bien ventilée.

Pour tirer des conclusions assez sûres sur la nature de l'échantillon, on doit comparer les observations avec celles de composés de structure connue comme l'éthanol, le toluène, le benzoate de baryum, l'acétate de cuivre, le tartrate de sodium et de potassium.

Question 24.1

Expliquer pourquoi la combustion du méthanol produit une flamme plus bleutée que celle de l'octanol-1.

TEST DE COMBUSTION

Mode opératoire

- Introduire environ 0,1 g d'échantillon dans le couvercle d'un creuset de porcelaine.
- Le rapprocher avec précaution de la flamme d'un brûleur pour déterminer son inflammabilité.
- Chauffer au-dessus de la flamme et finalement jusqu'au rouge. Noter :
 - l'inflammabilité du produit et la nature de la flamme ;
 - la manière dont l'échantillon fond, se sublime ou se décompose ;
 - l'odeur des gaz émis (cet examen doit se faire avec prudence) ;
 - la formation d'un résidu après la combustion.

Analyse du résidu de la combustion

- Refroidir, ajouter quelques gouttes d'eau et noter le pH de la solution ou de la suspension.
- Additionner quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué et observer si le résidu se dissout et s'il y a dégagement de gaz.

Question 24.2

Comment expliquer le dégagement gazeux ?

- Faire le test de flamme en plongeant un fil de platine dans la solution acidulée pour identifier le métal. Si l'essai à la flamme indique la présence de sodium, on doit refaire la combustion du produit sur une lame de platine plutôt que sur de la porcelaine.

24.2 ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

La connaissance de la composition élémentaire d'une substance organique facilite :

- la présélection des essais employés ultérieurement pour identifier les groupements fonctionnels ;
- l'interprétation des spectres.

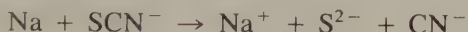
Il n'est pas d'usage courant d'effectuer des tests chimiques pour détecter le carbone, l'hydrogène ou l'oxygène. Le plus souvent, l'analyse élémentaire se limite à l'azote, au soufre et aux halogènes. Ce test, appelé test de LASSAIGNE, consiste en une *fusion au sodium* (plus rarement au potassium) ; il est basé sur la réaction du composé avec le sodium fondu. L'azote, le soufre et les halogènes se transforment alors en anions selon le schéma suivant :



où X représente un halogène.

On identifie ensuite les anions sulfure, cyanure et halogénure par analyse qualitative inorganique. Dans ces essais, la présence de soufre masque fréquemment la détection de l'azote. De plus, la mise en évidence de l'azote est parfois difficile, principalement :

- avec les groupements nitrés ;
- en présence de soufre : l'emploi d'un excès de sodium est nécessaire pour empêcher la formation de l'ion thiocyanate, SCN^- , au lieu de l'ion cyanure, CN^- , sur la présence duquel est basé le test de l'azote :



Dans l'analyse de l'azote, lorsque les conclusions tirées des observations ne sont pas évidentes, on doit souvent faire un essai comparatif avec un échantillon connu contenant l'élément recherché.

Précautions et sécurité

- Plusieurs de ces tests étant très sensibles, il faut préparer les solutions avec de l'eau distillée.
- Les échantillons, qui ont manifesté des risques d'explosion au moment des tests de combustion, ne devraient pas être analysés par la méthode de fusion au sodium. S'il est absolument nécessaire de l'effectuer, le test sera réalisé sur une très faible quantité. Les produits sujets aux explosions sont les nitroalcanes, les polynitrés aromatiques, les nitrates d'alkyle, les sels de diazonium et quelques hydrocarbures polyhalogénés comme le chloroforme et le tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone).

- Le tube à essai dans lequel le sodium est introduit doit être parfaitement sec. On détruit un surplus éventuel de sodium en le faisant réagir avec du méthanol ou de l'éthanol anhydre.
- Il est recommandé de faire cet essai sous une hotte dont l'écran est abaissé, de porter des lunettes de sécurité avec protecteurs latéraux et des gants de caoutchouc. Le sodium provoque de graves brûlures par contact et réagit violemment avec l'eau.

Mode opératoire

- Monter l'appareil illustré à la figure 24.1 ; employer un tube à essai d'environ 10 × 75 mm et un brûleur de type BUNSEN.
- Introduire dans le tube à essai un cube de sodium fraîchement coupé d'environ 3 mm de côté.
- Chauffer doucement, d'abord pour fondre le sodium, puis jusqu'à ce que la vapeur monte d'environ 2 cm dans le tube.

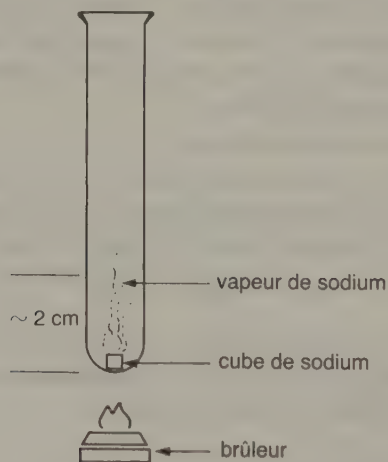


Figure 24.1 Montage pour fusion au sodium

- Interrompre le chauffage, ajouter 3 gouttes ou environ 15 mg d'échantillon directement sur le sodium fondu.
- Incliner le tube ; chauffer progressivement jusqu'au rouge. Maintenir au rouge environ une minute².

2. On peut aussi ajouter dès le début le sodium et l'échantillon, puis chauffer, d'abord doucement et finalement jusqu'au rouge.

- Refroidir à température ambiante. Additionner quelques gouttes de méthanol, en agitant, jusqu'à cessation de toute effervescence.

Question 24.3

Pourquoi ajouter le méthanol ?

- Briser le fond du tube à essai en l'insérant dans une pince et en serrant la vis comme le montre la figure 24.2. Ajouter 3 cm³ d'eau distillée, faire bouillir, environ une minute en pulvérisant la masse solidifiée. Filtrer³.

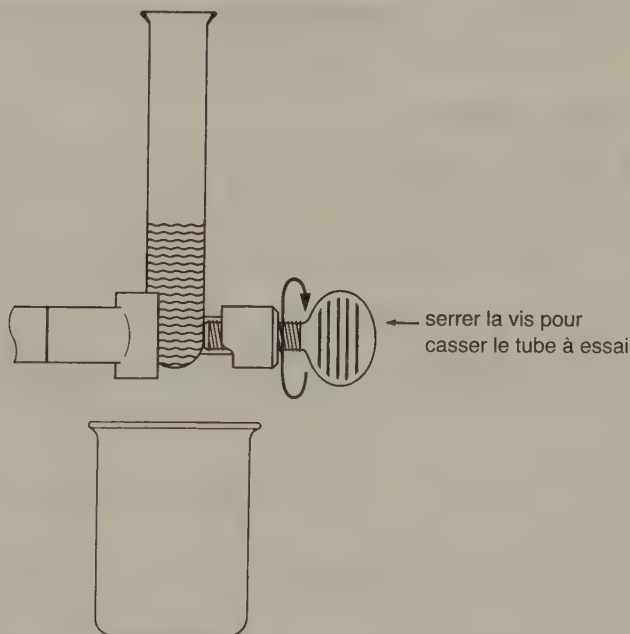


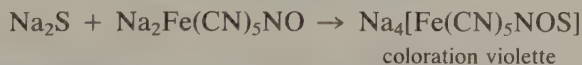
Figure 24.2 Appareillage pour récupérer le produit de la fusion au sodium

Le filtrat est employé pour la mise en évidence de l'azote, du soufre et des halogènes.

Caractérisation du soufre

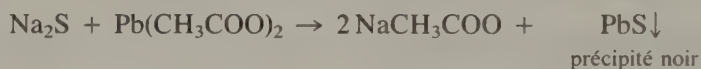
Deux méthodes de caractérisation sont décrites pour le soufre :

- la première repose sur l'apparition d'une coloration violette, lorsque le nitroprussiate de sodium (pentacyanonitrosylferrate de disodium), $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$, réagit avec le sulfure de sodium :



3. On peut aussi introduire directement le tube à essai dans l'eau : le tube casse sous l'effet du choc thermique ; pulvériser, porter à ébullition et finalement filtrer.

- la seconde est basée sur la formation d'un précipité noir de sulfure de plomb, PbS :



Mode opératoire

Première méthode

- Ajouter à 1 cm³ d'eau une goutte de filtrat provenant de la fusion au sodium.
- Additionner une goutte d'une solution saturée de nitroprussiate de sodium.

Le test est positif si la solution devient violette.

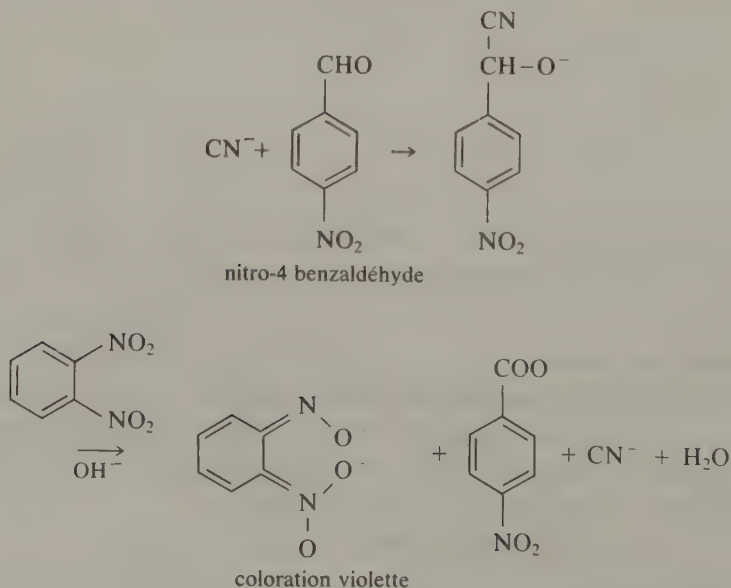
Deuxième méthode

- Acidifier 10 gouttes de filtrat avec de l'acide éthanoïque pur.
- Ajouter quatre gouttes d'une solution à 1 % d'éthanoate de plomb, Pb(CH₃COO)₂.

Le test est positif si un précipité noir se forme.

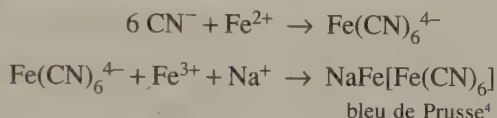
Caractérisation de l'azote

La première méthode d'analyse repose sur l'apparition d'une coloration violette résultant de la séquence suivante de réactions :



Cette méthode a l'avantage d'être très sensible et d'être applicable même en présence de sulfure ou de chlorure de sodium. Une coloration jaune constitue un test négatif.

La deuxième méthode est basée sur la formation d'un complexe coloré, le bleu de Prusse, selon l'ensemble suivant de réactions :



En l'absence d'azote, la solution est jaune pâle.

Mode opératoire

Première méthode

- Introduire dans un tube à essai : 1 cm³ d'une solution à 1,5 % de nitro-4 benzaldéhyde dans le méthoxy-2 éthanol, 1 cm³ d'une solution à 1,7 % de dinitro-1,2 benzène dans le méthoxy-2 éthanol et deux gouttes d'une solution à 2 % de NaOH. Agiter.
- Ajouter deux gouttes de filtrat provenant de la fusion au sodium.

Le test est positif si la solution devient violette.

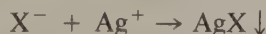
Deuxième méthode

- Introduire 10 gouttes de filtrat dans un tube à essai.
- Ajouter goutte à goutte une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium jusqu'à pH 12.
- Additionner deux gouttes d'une solution à 30 % de fluorure de potassium et deux gouttes d'une solution saturée, fraîchement préparée, de sulfate de fer II et d'ammonium, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$.
- Faire bouillir environ 30 secondes.
- Acidifier avec de l'acide sulfurique à 30 % jusqu'à dissolution du précipité.

Le test est positif si la solution devient bleue.

Caractérisation des halogènes

L'analyse des halogènes est basée sur la précipitation de l'halogénure d'argent, produit par l'addition de nitrate d'argent :



4. Deux formules sont considérées comme possibles pour les cristaux de ce complexe :

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, hexacyanoferrate II de fer III ;

$\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, hexacyanoferrate II de fer III et de sodium.

Un précipité blanc indique la présence de chlorure d'argent ; s'il est jaune pâle, il s'agit de bromure d'argent ; l'iodure d'argent est jaune. Il est impossible d'identifier le fluor par cette méthode, car le fluorure d'argent est soluble dans l'eau.

Le précipité doit être abondant ; s'il s'agit plutôt d'une turbidité, elle est probablement causée par des impuretés dans les réactifs ou dans le verre du tube à essai employé pour la fusion au sodium.

La présence de cyanure de sodium, NaCN, et de sulfure de sodium, Na₂S, masquant les résultats de ce test, ces produits sont éliminés en traitant le filtrat avec l'acide nitrique.

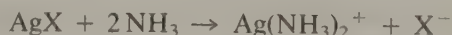
Question 24.4

Écrire l'équation de la réaction entre HNO₃ et

- le cyanure de sodium ;
 - le sulfure de sodium.
-

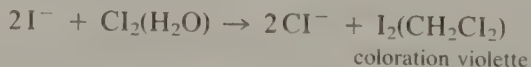
La mise en évidence des halogènes est complétée par deux tests :

- un test de solubilité de l'halogénure d'argent dans une solution aqueuse concentrée d'ammoniac :



Ce complexe est immédiatement soluble dans l'eau s'il s'agit d'un chlorure ; il ne se dissout que très lentement dans le cas d'un bromure et est totalement insoluble lorsque l'halogénure est un iodure (même dans une solution concentrée d'ammoniac).

- un test de coloration du brome ou de l'iode libre. Plus réactif, le chlore déplace le brome ou l'iode du bromure ou de l'iodure de sodium. Dans un solvant organique comme le dichlorométhane, CH₂Cl₂, ou le tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone), CCl₄, le brome se colore en brun et l'iode en violet :



S'il s'est formé un précipité abondant avec le nitrate d'argent et que la phase organique ne se colore pas, l'halogénure est probablement le chlorure.

Mode opératoire

Test au nitrate d'argent

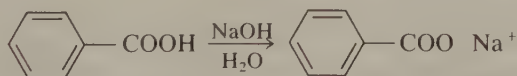
- Introduire dans un tube à essai 20 gouttes de filtrat provenant de la fusion au sodium.
- Acidifier avec de l'acide nitrique (6 mol·dm⁻³) et faire bouillir quelques minutes sous hotte aspirante.

- Ajouter quatre gouttes d'une solution à 5 % de nitrate d'argent. Si un précipité se forme, compléter la mise en évidence par les deux tests suivants :
 - Test de solubilité de l'halogénure dans une solution concentrée d'ammoniac, NH_3 :
 - additionner une solution concentrée d'ammoniac ($15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) jusqu'à ce que la solution soit fortement alcaline.
 L'halogène est le chlore, si le précipité se dissout facilement, le brome, si la dissolution est lente et l'iode, si le précipité demeure insoluble.
 - Test de coloration
 - Introduire 10 gouttes de filtrat dans un tube à essai. Acidifier avec une solution à 10 % d'acide sulfurique.
 - Faire bouillir deux minutes. Refroidir à température ambiante.
 - Ajouter 10 gouttes de dichlorométhane ou de tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone) et 5 gouttes d'eau de chlore.
 - Agiter vigoureusement quelques minutes. Laisser reposer.
 Une coloration rouge brun révèle le brome alors que l'iode est identifié par la couleur violette.

24.3 CLASSIFICATION FONCTIONNELLE PAR DES TESTS DE SOLUBILITÉ

Après avoir terminé l'analyse élémentaire, on classe l'échantillon dans l'un des groupes du tableau 24.1 par des tests de solubilité. Celle-ci provient de deux causes :

- solubilisation par réaction chimique : par exemple, une réaction entre un composé organique acide et une solution alcaline peut provoquer la solubilisation du composé. C'est le cas de l'acide benzoïque, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, insoluble dans l'eau, mais soluble dans une solution d'hydroxyde de sodium, par suite de sa transformation en benzoate de sodium :



- solubilisation par un simple phénomène physique de dissolution.

Pour classer l'échantillon dans l'un des groupes du tableau 24.1, le critère chimique intervient principalement.

Les tests de solubilité sont effectués avec les solvants et les réactifs suivants, en appliquant le schéma d'avancement du tableau 24.1 :

- eau
- éther diéthylique
- solution à 5 % d'hydroxyde de sodium, NaOH
- solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium, NaHCO_3
- solution à 5 % d'acide chlorhydrique, HCl
- solution d'acide sulfurique concentré, H_2SO_4

En plus d'assurer la classification du composé, l'étude de sa solubilité permet de déduire des informations générales utiles :

- identification partielle d'un groupement fonctionnel ; ainsi, la solubilité d'une substance dans l'eau révèle la présence d'un groupement polaire comme une fonction alcool ou acide. De même, la solubilité dans un solvant déterminé fournit des renseignements plus précis. Par exemple, l'acide nitro-4 benzoïque est insoluble dans l'eau, mais sa transformation en sel de sodium dans une solution d'hydroxyde de sodium le rend soluble : un composé insoluble dans l'eau mais soluble dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium révèle donc la présence d'une fonction acide.
- renseignements relatifs à la longueur de la chaîne carbonée ; ainsi dans certaines séries homologues, les composés ayant moins de cinq atomes de carbone sont solubles dans l'eau alors que les homologues supérieurs de la série sont insolubles.

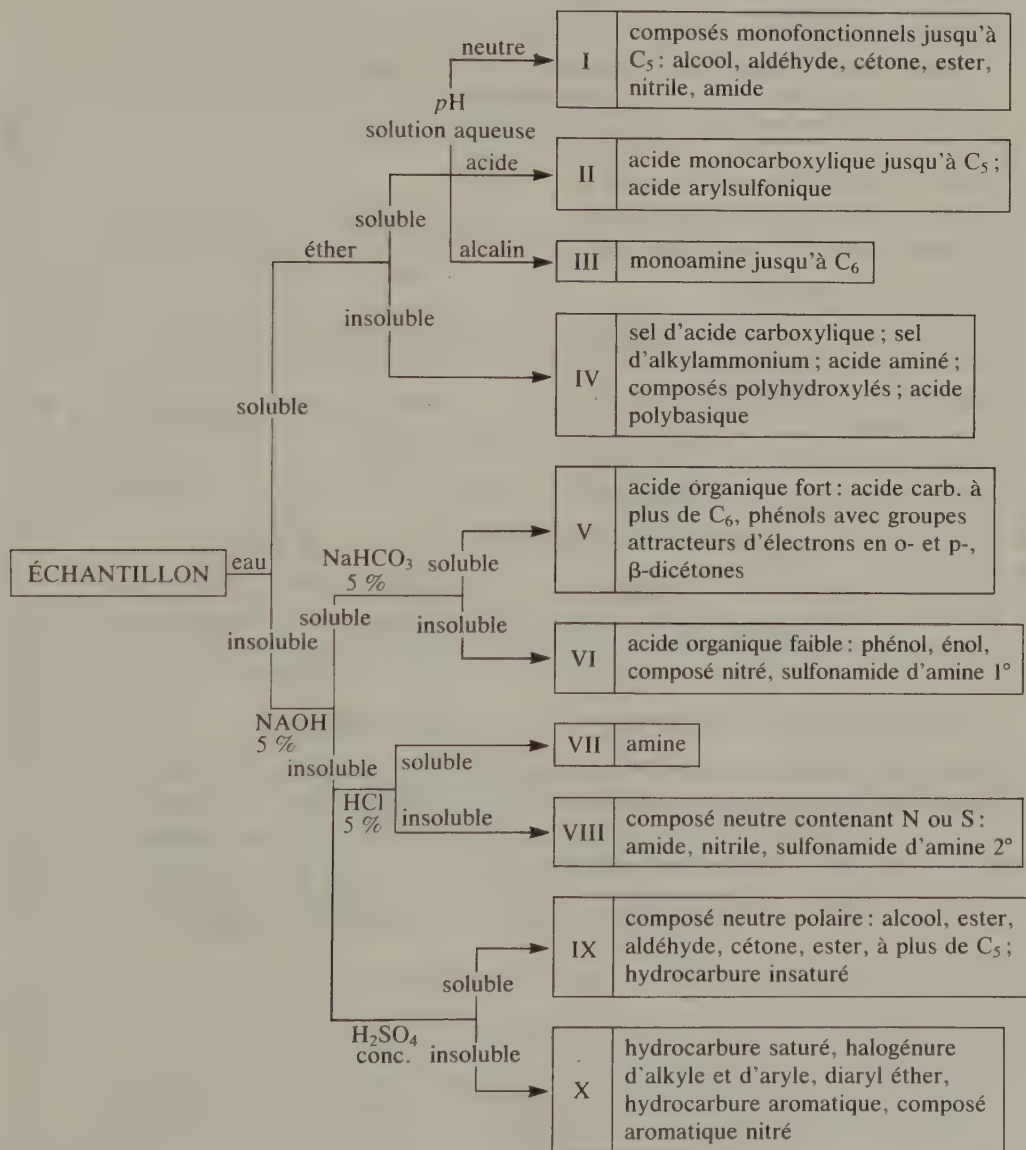
L'étude des tests de solubilité doit se faire en tenant compte des remarques suivantes :

- un composé est considéré soluble si sa solubilité peut atteindre jusqu'à 3 %, soit 0,3 g d'échantillon dans 10 cm^3 de solvant ;
- pour évaluer si un composé est soluble en milieu acide ou basique dilué, on observe si sa solubilité dans ce milieu augmente de façon significative par rapport à sa solubilité dans l'eau.

Mode opératoire

Solubilité dans l'eau et l'éther.

- Introduire trois gouttes ou 0,1 g environ d'échantillon dans un tube à essai.
- Ajouter, par portions, jusqu'à 3 cm^3 de solvant. Agiter vigoureusement après chaque addition.
- Observer si le composé se dissout complètement.

Tableau 24.1 Schéma d'attribution d'un groupement fonctionnel d'après la solubilité d'une substance

- Noter si la solution aqueuse est acide, alcaline ou neutre à l'aide de papier indicateur universel⁵.

Question 24.5

Pourquoi est-il difficile, dans la plupart des cas, de distinguer les phénols des amines aromatiques à l'aide de papier indicateur ?

Solubilité en solution aqueuse acide ou alcaline.

- Introduire trois gouttes ou 0,1 g environ d'échantillon et 3 cm³ de solution aqueuse, acide ou basique selon le cas.
- Agiter vigoureusement.
- Si la dissolution n'est pas complète, recueillir la couche aqueuse (ou filtrer, si nécessaire) et neutraliser.
- Observer si le produit se sépare de la solution aqueuse ; même l'apparition d'une turbidité, dans ce cas, constitue un test positif.

Solubilité dans l'acide sulfurique concentré, H₂SO₄.

- Introduire 3 cm³ d'acide sulfurique concentré dans un tube à essai.
- Ajouter trois gouttes ou environ 0,1 g d'échantillon et agiter doucement.
- Observer la mise en solution ou tout autre changement (production de chaleur, coloration, formation de précipité, dégagement gazeux).

24.4 TESTS DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS

Lorsque l'analyse élémentaire d'un échantillon est terminée et que les tests de solubilité ont permis de le classer dans l'un des groupements fonctionnels du tableau 24.1, l'exploration doit se concentrer sur des tests spécifiques à chaque fonction, dans le but d'identifier ou de confirmer progressivement le ou les groupements fonctionnels. Nous nous limiterons dans ce chapitre à quelques tests que nous croyons les plus appropriés pour les fonctions organiques les plus courantes.

5. Généralement, le papier indicateur universel ne permet pas de distinguer les phénols des amines aromatiques.

24.4.1 Alcools

Test au nitrate de cérium IV

Le réactif est du nitrate de cérium IV et d'ammonium ; il est jaune en solution et forme un complexe rouge avec des composés ayant un groupement hydroxyle, le cérium IV se transformant en cérium III :



Le test est positif avec

- les alcools contenant jusqu'à 10 atomes de carbone, qu'ils soient primaires, secondaires ou tertiaires ;
- les polyols et les saccharides ;
- les acides, aldéhydes et cétones hydroxylés.

Préparation du réactif

Dissoudre 90 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ dans 225 cm³ d'acide nitrique dilué (2 mol·dm⁻³) ; refroidir à température ambiante.

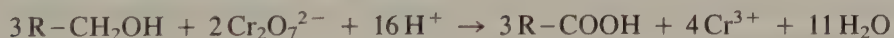
Mode opératoire

- Introduire 1 cm³ du réactif de cérium dans un tube à essai.
- Ajouter quatre gouttes ou 0,1 g environ d'échantillon.

Une coloration rouge constitue un test positif⁶.

Réactif de JONES.

Le réactif est du trioxyde de chrome, CrO₃, en solution dans l'acide sulfurique concentré. En moins de cinq secondes, la solution orange se transforme en une suspension opaque pouvant aller du vert au bleu en présence d'un alcool primaire ou secondaire :



Question 24.6

Écrire l'équation de la réaction entre un alcool secondaire et le réactif de JONES.

Ce test permet de distinguer rapidement un alcool primaire ou secondaire d'un alcool tertiaire, puisqu'une solution de ce dernier garde la coloration orange

6. Si l'échantillon est insoluble dans l'eau, additionner 4 cm³ de dioxane purifié à 2 cm³ du réactif ; ajouter ensuite l'échantillon.

lorsqu'il est mélangé avec le réactif de JONES. En outre, la longueur de la chaîne n'est pas un facteur qui peut intervenir. Les aldéhydes donnent aussi un test positif, avec ce réactif.

Préparation du réactif

Dissoudre 25 g de CrO_3 dans 25 cm^3 d'acide sulfurique concentré ($18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) et couler lentement sur 75 cm^3 d'eau ; refroidir à température ambiante.

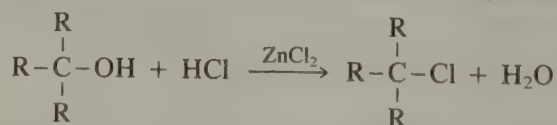
Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai 1 cm^3 d'acétone et une goutte ou 0,02 g environ d'échantillon.
- Ajouter une goutte du réactif de JONES.

Une coloration bleu-vert apparaissant en moins de cinq minutes constitue un test positif.

Test de LUCAS

Le réactif est du chlorure de zinc, ZnCl_2 , en solution dans l'acide chlorhydrique concentré. Le réactif transforme un alcool tertiaire ou secondaire en chloroalcane (chlorure d'alkyle) insoluble, qui se sépare de la phase aqueuse :



Ce test permet de distinguer un alcool secondaire ou tertiaire d'un alcool primaire. En effet, l'étape déterminante de la réaction consiste en la formation d'un carbocation et n'a donc pas lieu habituellement avec les alcools primaires, sauf s'ils fournissent un ion carbonium stabilisé par résonance. La réaction se produit en moins de deux minutes avec un alcool tertiaire et elle prend de cinq à dix minutes avec un alcool secondaire.

Question 24.7

Expliquer pourquoi le propène-2 ol-1 donne un test positif avec le réactif de LUCAS.

L'application de ce test se limite aux alcools dont la chaîne ne dépasse pas six atomes de carbone et à certains composés polyfonctionnels.

Préparation du réactif

Dissoudre 136 g de ZnCl_2 dans 105 g d'acide chlorhydrique concentré ($12 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) ; refroidir à température ambiante.

Mode opératoire

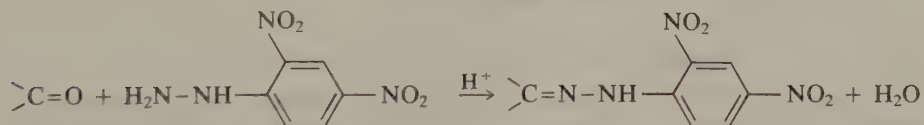
- Introduire 1 cm³ d'échantillon dans un tube à essai.
- Ajouter 10 cm³ de réactif de LUCAS.
- Boucher, puis agiter vigoureusement environ une minute. L'apparition d'une phase insoluble ou d'une émulsion se produit en moins de deux minutes si l'alcool est tertiaire ; elle prend de cinq à dix minutes si l'alcool est secondaire.

24.4.2 Aldéhydes et cétones

Cette section regroupe les aldéhydes et les cétones car, ces composés ayant une structure très voisine, plusieurs tests d'identification s'appliquent aux deux groupements fonctionnels. Quelques tests, spécifiques aux aldéhydes ou aux cétones, sont donnés après les tests communs aux deux fonctions.

Dinitro-2,4 phénylhydrazine

La plupart des aldéhydes et des cétones réagissent avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine pour produire des dinitro-2,4 phénylhydrazones, solides jaunes, oranges ou rouges :

**Préparation du réactif**

Dissoudre 3 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans 15 cm³ d'acide sulfurique concentré (18 mol·dm⁻³) ; ajouter cette solution, en agitant, à un mélange de 20 cm³ d'eau et 70 cm³ d'éthanol.

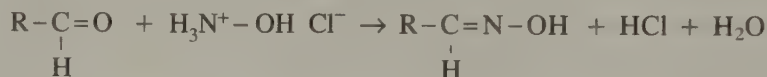
Mode opératoire

- Dissoudre dans un tube à essai deux gouttes ou environ 0,04 g d'échantillon dans 3 cm³ d'éthanol à 95 %.
- Ajouter 3 cm³ du réactif de dinitro-2,4 phénylhydrazine.
- Agiter vigoureusement. Laisser reposer.

La formation d'un précipité jaune orangé est un test positif.

Chlorure d'hydroxylammonium (chlorhydrate d'hydroxylamine)

Tous les aldéhydes et la plupart des cétones réagissent avec le chlorure d'hydroxylammonium ; l'oxime se forme en même temps que du chlorure d'hydrogène ; elle est détectée à l'aide d'un indicateur :



Préparation du réactif

Dissoudre 5 g de chlorure d'hydroxylammonium dans 1 dm³ d'éthanol à 95 % ; ajouter 3 cm³ d'indicateur universel. Additionner goutte à goutte une solution alcoolique à 5 % d'hydroxyde de sodium jusqu'à l'obtention d'une coloration orange (pH 3,7 à 3,9).

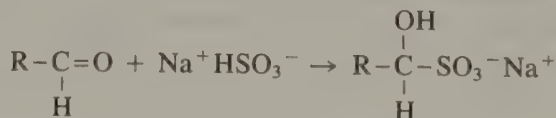
Mode opératoire

- Introduire 1 cm³ de réactif dans un tube à essai, puis une goutte ou un cristal d'échantillon.
- Chauffer jusqu'à l'ébullition si la couleur ne change pas à température ambiante.

Le test est positif si la solution devient rouge.

Test à l'hydrogénosulfite de sodium

L'hydrogénosulfite de sodium s'additionne à la plupart des aldéhydes, aux méthylcétones et aux cétones cycliques de faible masse moléculaire pour former un solide blanc cristallin. Le test est cependant négatif avec certaines méthylcétones, comme les arylcétones et la tertibutylméthylcétone (pinacolone) ;



Préparation du réactif

Ajouter 3 cm³ d'éthanol à 12 cm³ d'une solution à 40 % d'hydrogénosulfite de sodium, NaHSO₃ ; filtrer ou décantier.

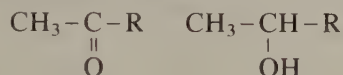
Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai 1 cm³ de réactif, ajouter 5 gouttes du composé.
- Agiter vigoureusement.

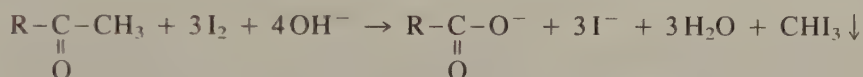
Le test est positif s'il se forme un précipité.

Test de l'iodoforme

Les composés qui possèdent les groupements



réagissent avec l'iode pour former du triiodométhane (iodoforme), un solide jaune :



Les méthylcétones, l'éthanal (acétaldéhyde), l'éthanol et le propanol-2, par exemple, donnent un test positif.

Préparation du réactif

Dissoudre 20 g d'iodure de potassium, KI, et 10 g d'iode, I₂, dans 80 cm³ d'eau ; la solution est brun foncé.

Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai 5 gouttes ou 0,1 g environ d'échantillon et 2 cm³ d'eau ou, si le produit est insoluble dans l'eau, 5 cm³ de dioxane.
- Ajouter 2 cm³ d'une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium.
- Additionner lentement le réactif jusqu'à persistance de la coloration de l'iode.
- Laisser reposer quelques minutes.

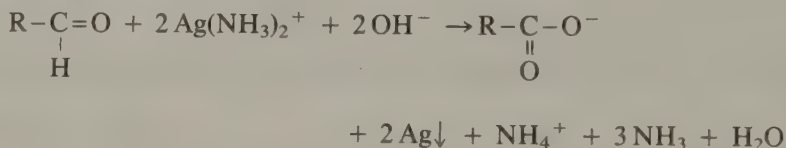
Le test est positif si un précipité jaune se forme.

- Si le triiodométhane (iodoforme) ne se produit pas à température ambiante, introduire le tube à essai dans un bécher d'eau à 60°C ; additionner le réactif, jusqu'à ce que la coloration de l'iode persiste à cette température.
- Ajouter goutte à goutte la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à décoloration.
- Enlever le tube à essai du bécher ; additionner 10 cm³ d'eau.
- Laisser reposer environ 10 minutes.

Le test est positif lorsqu'un précipité jaune se forme.

Test de TOLLENS

Le réactif de TOLLENS est une solution ammoniacale d'hydroxyde d'argent, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$. Il est réduit à l'état d'argent métallique par les aldéhydes, mais non par les cétones :



L'argent se dépose souvent sur les parois du tube à essai pour former un miroir ; parfois, le métal forme un précipité grisâtre ou noir.

Préparation du réactif⁷

Introduire dans un tube à essai 1 cm³ d'une solution à 10 % de nitrate d'argent, ajouter 1 cm³ d'une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium. Additionner goutte à goutte, en agitant, une solution d'ammoniac (6 mol·dm⁻³) jusqu'à dissolution du précipité. Cette solution forme le réactif de TOLLENS.

Mode opératoire

- Dissoudre deux gouttes ou 0,05 g environ d'échantillon dans le minimum d'eau ou d'éthanol à 95 %.
- Dans un tube à essai, ajouter cette solution goutte à goutte, en agitant à 2 cm³ du réactif de TOLLENS.
- Le mélange étant au repos, s'il ne se forme pas de miroir d'argent ou de précipité après quelques minutes, chauffer légèrement.

Un miroir d'argent est un test positif.

24.4.3 Acides carboxyliques

On retrouve les acides carboxyliques dans les groupes II et V du tableau de solubilité (tableau 24.1). La mesure du *pH* constitue le test d'identification le plus simple. Le caractère acide ne prouve pas cependant qu'il s'agit d'un acide carboxylique, puisque les acides sulfoniques et certains phénols nitrés ont une acidité équivalente à celle des acides carboxyliques.

7. Le réactif doit être préparé juste avant son utilisation et doit être éliminé après usage. Des composés azotés explosifs se forment après un certain temps.

Solubilité

Les acides carboxyliques peuvent être classés d'après leur masse moléculaire et leur solubilité dans divers solvants :

- eau : acides monocarboxyliques de moins de six atomes de carbone et certains acides dicarboxyliques ;
- éther diéthylique : acides monocarboxyliques, mais non les acides dicarboxyliques de faible masse moléculaire ;
- solution de NaOH : tous les acides carboxyliques ;
- solution de NaHCO_3 : certains acides monocarboxyliques de masse moléculaire élevée peuvent ne pas être solubles.

Acidité

Le caractère acide des acides carboxyliques est mis en évidence par un papier indicateur qui vire au rouge lorsque le pH est inférieur à 5.

Mode opératoire

Échantillon soluble dans l'eau

- Dissoudre une goutte ou 0.02 g environ d'échantillon dans 1 cm³ d'eau.
- Déposer de la solution sur un papier indicateur de pH.

Le test est positif si le papier vire au rouge (pH égal ou inférieur à 5).

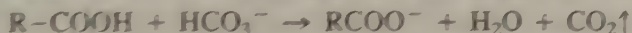
Échantillon insoluble dans l'eau

- Dissoudre une goutte ou environ 0.02 g d'échantillon dans du méthanol : ajouter d'abord de l'eau, goutte à goutte, jusqu'à l'apparition d'une turbidité, puis du méthanol, jusqu'à ce que la solution soit limpide.
- Déposer de la solution sur un papier indicateur de pH.

Le test est positif si le papier vire au rouge (pH égal ou inférieur à 5).

Réaction avec NaHCO_3

La distinction entre un véritable acide et une fonction présentant une certaine acidité (le phénol, par exemple), se fait en observant la réaction entre l'échantillon et une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium :



Une vigoureuse effervescence révèle qu'il s'agit d'un acide carboxylique.

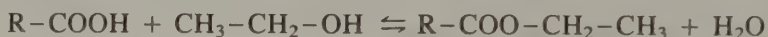
Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai 2 cm³ d'une solution saturée de NaHCO_3 .
- Ajouter 5 gouttes d'une solution de l'échantillon dans le méthanol.

Une vigoureuse effervescence constitue un test positif.

Formation d'ester.

La réaction d'un acide carboxylique avec l'éthanol produit un ester d'odeur fruitée agréable. Les esters d'acides de masse moléculaire élevée sont cependant sans odeur :



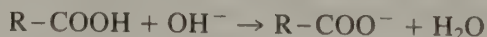
Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai 10 gouttes ou environ 0,4 g d'échantillon, 20 gouttes d'éthanol absolu et 10 gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer doucement environ cinq minutes.
- Refroidir à température ambiante, puis couler lentement sur 5 cm³ d'une solution à 10 % d'hydrogénocarbonate de sodium.

Le test est positif si une odeur fruitée accompagne l'effervescence.

Détermination de la masse molaire

La masse molaire d'un acide monocarboxylique peut être calculée à partir du nombre de moles d'hydroxyde de sodium employé pour le neutraliser :



Elle se calcule à l'aide de la formule suivante :

$$\text{masse molaire} = \frac{m \times 1000}{c \times V}$$

m : masse d'échantillon

V : volume de la solution de NaOH

c : concentration molaire volumique de la solution (mol·dm⁻³)

Dans le cas d'un diacide, le résultat doit être multiplié par deux pour obtenir la masse molaire du composé. Pour que la valeur soit exacte, l'échantillon doit être pur et anhydre. Si la valeur calculée ne correspond pas à la valeur théorique, il faut repurifier l'échantillon et le sécher.

Mode opératoire

- Peser précisément environ 0,2 g d'échantillon.
- Dissoudre dans 25 cm³ d'eau et, si nécessaire, ajouter de l'éthanol jusqu'à dissolution complète.
- Ajouter deux gouttes de phénolphtaléine.
- Titrer avec une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 mol·dm⁻³).

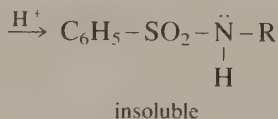
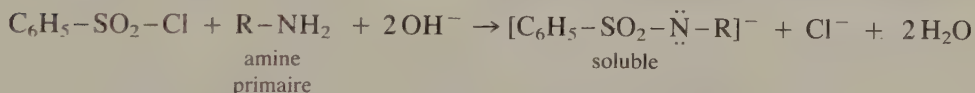
24.4.4 Amines

On retrouve les amines dans les groupes III et VII du tableau de solubilité (tableau 24.1). Comme pour les acides carboxyliques, la mesure du pH à l'aide de papier indicateur constitue un test simple d'identification. On procède comme pour l'analyse des acides carboxyliques, en dissolvant l'échantillon dans l'eau ou un mélange éthanol-eau.

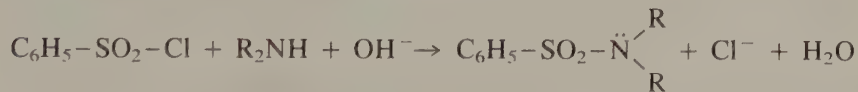
Toutes les amines sont solubles dans l'éther diéthylique et l'acide sulfurique concentré. De plus, presque toutes sont solubles dans une solution à 5 % d'acide chlorhydrique ; celles ayant cinq atomes de carbone ou moins sont solubles dans l'eau.

Test de HINSBERG

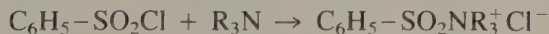
Ce test est basé sur la réactivité des amines primaires, secondaires et tertiaires à l'égard du chlorure de benzènesulfonyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$. En présence d'hydroxyde de sodium, les amines primaires forment un sel de sodium soluble dans l'eau ;



Seulement quelques amines primaires forment en solution basique des sels peu solubles qui se dissolvent par addition d'eau. Dans les mêmes conditions, les amines secondaires forment des sulfonamides insolubles dans l'eau et dans l'hydroxyde de sodium, parce qu'il n'y a pas d'hydrogène lié à l'azote de l'amide :



Les amines tertiaires réagissent avec le chlorure de benzènesulfonyl pour former un sel qui se décompose en reformant l'amine de départ. Tout se passe alors comme s'il n'y avait pas de réaction :

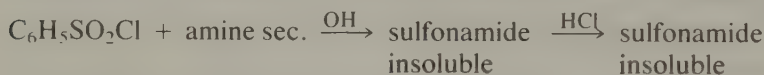


En acidifiant la masse réactionnelle, l'amine se dissout.

Question 24.8

Expliquer pourquoi l'amine tertiaire se dissout dans une solution d'acide chlorhydrique.

La réaction d'une amine avec le chlorure de benzènesulfonyl permet de déterminer si l'amine est primaire, secondaire ou tertiaire à partir des équations résumées ci-dessous :



Ce test n'est pas valable avec des composés ayant aussi une fonction acide, car l'amine secondaire produit alors un sel soluble.

Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai 4 cm³ d'eau, 4 gouttes ou environ 0,1 g d'échantillon, 1 cm³ d'une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium et 7 gouttes de chlorure de benzènesulfonyl, C₆H₅SO₂Cl.
- Boucher le tube à essai et agiter vigoureusement pendant cinq minutes. Observer une production éventuelle de chaleur et s'il y a formation d'un solide. S'il ne semble pas y avoir de réaction, l'amine est probablement tertiaire.
- Chauffer légèrement. Agiter de nouveau jusqu'à ce que l'odeur du chlorure de benzènesulfonyl ne soit plus perceptible. Contrôler la basicité du mélange réactionnel et, si nécessaire, ajouter la solution d'hydroxyde de sodium goutte à goutte.
- Refroidir dans la glace en frottant les parois du tube à essai avec une tige de verre. Noter s'il se forme un précipité. Ajouter 5 cm³ d'eau, agiter vigoureusement et noter si le précipité se dissout.

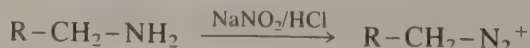
Si le précipité demeure insoluble, l'amine est probablement secondaire.

- Acidifier avec de l'acide chlorhydrique (6 mol·dm⁻³).

Si un précipité se forme, l'amine est probablement primaire. Recueillir le précipité et contrôler sa solubilité dans la solution d'hydroxyde de sodium.

Test à l'acide nitreux, HNO₂.

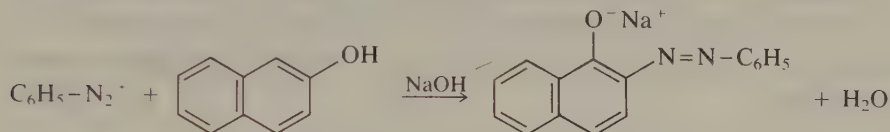
Les amines primaires, aliphatiques et aromatiques, réagissent avec l'acide nitreux pour former des sels de diazonium :



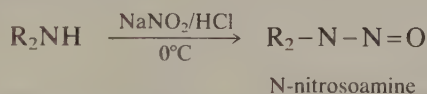
Le sel de diazonium d'une amine aliphatique est mis en évidence par le dégagement continu d'azote, résultant de la décomposition immédiate du sel :



Si l'amine primaire est aromatique, l'addition de naphtol-2 provoque une réaction de copulation avec le sel de diazonium conduisant à la formation d'un composé azoïque coloré en rouge orangé :



Si l'amine est secondaire, il ne se produit pas de dégagement gazeux et il se forme une N-nitrosoamine qui se sépare de la masse réactionnelle sous forme d'une huile jaune orange :



L'amine est tertiaire aliphatique si, dès l'addition de nitrite de sodium, la solution demeure limpide et donne un test positif presque immédiat au papier iodo-amidoné, ce qui indique un excès d'acide nitreux et l'absence de toute réaction ; le papier iodo-amidoné se colore en bleu en présence d'acide nitreux.

Mode opératoire

- Dissoudre 20 gouttes ou environ 1 g d'amine dans 3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 5 cm³ d'eau.

Question 24.9

Comment l'amine se solubilise-t-elle dans HCl concentré ?

- Refroidir à environ 0°C.
- Additionner goutte à goutte, en agitant, une solution glacée de 1 g de nitrite de sodium dans 5 cm³ d'eau. Maintenir la solution de chlorure d'alkyl ou d'arylammonium près de 0°C pendant l'addition de nitrite. La quantité de nitrite de sodium est suffisante si le test au papier iodo-amidoné est positif (coloration bleue) après que la masse réactionnelle soit au repos pendant trois à quatre minutes.

Un dégagement gazeux incolore (bulles qui s'échappent du mélange) à basse température révèle qu'il s'agit d'une amine primaire aliphatique. La formation d'une huile ou d'un précipité jaune caractérise une amine secondaire. Les amines tertiaires ne réagissent pas.

- Si le dégagement gazeux est faible ou nul à basse température, chauffer la moitié de la solution à température ambiante ; un dégagement gazeux d'azote révèle alors la présence originale d'une amine primaire aromatique.
- Introduire la seconde portion du sel de diazonium à une solution de 0,2 g de naphthol-2 dans 5 cm³ d'une solution à 5 % d'hydroxyde de sodium.

La formation d'un précipité rouge confirme la présence de l'amine primaire aromatique.

Test à l'hydroxy-2 nitro-5 benzaldéhyde (nitro-5 salicylaldéhyde)

Ce test repose sur le fait que l'hydroxy-2 nitro-5 benzaldéhyde et les ions nickel, additionnés à une amine primaire, forment un précipité, dérivé de nickel de la base de Schiff.

Préparation du réactif

Dissoudre 0,5 g d'hydroxy-2 nitro-5 benzaldéhyde (nitro-5 salicylaldéhyde) dans 15 cm³ de triéthanolamine purifiée et 25 cm³ d'eau ; ajouter 0,5 g de chlorure de nickel II en solution dans l'eau ; diluer à l'eau jusqu'à 100 cm³.

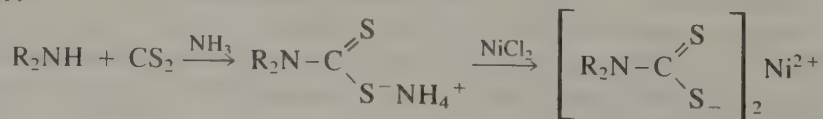
Mode opératoire

- Dissoudre deux gouttes ou environ 0,05 g d'amine dans 5 cm³ d'eau ; ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, si nécessaire, pour dissoudre complètement.
- Additionner 1 cm³ de la solution à 2 cm³ du réactif.

La formation presque immédiate d'un précipité constitue un test positif si l'amine primaire est aliphatique ; si l'amine est aromatique, le précipité se forme après environ deux minutes.

Test au sulfure de carbone et sel de nickel.

Une amine secondaire réagit avec le sulfure de carbone pour produire un dialkyldithiocarbamate, lequel forme un précipité en présence de chlorure de nickel :



Préparation du réactif

Dissoudre 0,5 g de chlorure de nickel II dans 100 cm³ d'eau ; saturer avec du sulfure de carbone.

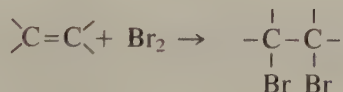
Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai 1 cm³ de réactif et 1 cm³ de solution concentrée d'ammoniac.
- Ajouter 1 cm³ de la solution d'amine (2 gouttes d'amine dans 5 cm³ d'eau et, si nécessaire, quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré).

La formation d'un précipité constitue un test positif pour les amines secondaires.

24.4.5 Alcènes**Test au brome**

Le brome s'additionne rapidement à la double liaison d'un alcène pour former un dibromoalcane :



La solution rouge brun de brome se décolore presque instantanément, dès qu'elle vient en contact avec le composé.

Mode opératoire

- Dissoudre 2 gouttes ou 0,05 g environ d'échantillon dans 2 cm³ de tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone).
- Additionner goutte à goutte une solution à 5 % de brome dans le tétrachlorométhane.

S'il faut plus de deux gouttes pour que la coloration persiste, le composé est insaturé.

24.4.6 Phénols**Test au chlorure de fer III**

Les phénols forment des complexes colorés avec l'ion fer III en présence de pyridine :



Le test est plus sensible en solution dans le chloroforme qu'en solution aqueuse et la couleur est bleue, violette, verte ou rouge brun.

Préparation du réactif

Dissoudre 1 g de chlorure de fer III anhydre dans 100 cm³ de chloroforme purifié ; agiter par intermittence pendant une heure ; décantier ou filtrer.

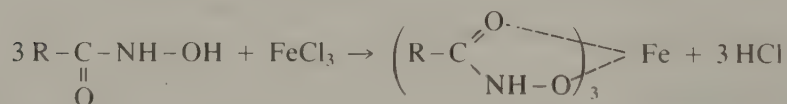
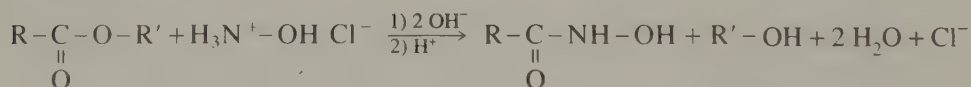
Mode opératoire

- Dissoudre dans un tube à essai 5 gouttes ou environ 0,1 g d'échantillon dans 2 cm³ de trichlorométhane (chloroforme).
- Ajouter 2 gouttes de réactif et 3 gouttes de pyridine purifiée. Agiter.

Le test est positif si une coloration, le plus souvent rouge, apparaît.

24.4.7 Esters

Les esters réagissent avec le chlorure d'hydroxylammonium, en milieu alcalin, pour produire un acide hydroxamique qui forme ensuite un complexe violet avec l'ion fer III :



Étant donné que les phénols donnent aussi un test positif en présence de chlorure de fer III, on doit s'assurer de l'absence du groupement phénolique avant de faire le test. Pour cela, on dissout 1 goutte ou environ 0,02 g de l'échantillon dans 1 cm³ d'éthanol à 95 % et on ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique (1 mol·dm⁻³) et 2 gouttes de la solution de fer III. Une coloration violette révèle la présence d'un groupement phénolique. De même, les amides et les nitriles produisant une coloration semblable à celle des esters, leur présence masque la détection de la fonction ester. Dans ces cas, les résultats du test suivant ne peuvent plus être interprétés.

Préparation des réactifs

Dissoudre 5 g de chlorure de fer III dans 100 cm³ d'eau ; dissoudre 3,5 g de chlorure d'hydroxylammonium dans 100 cm³ d'éthanol à 95 %.

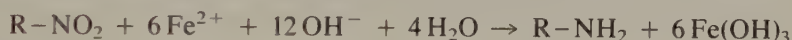
Mode opératoire

- Dissoudre dans un tube à essai 2 gouttes ou environ 0,05 g d'échantillon dans 1 cm³ de la solution de chlorure d'hydroxyl ammonium. Ajouter quatre gouttes d'une solution à 20 % d'hydroxyde de sodium.
- Chauffer près du point d'ébullition environ deux minutes. Refroidir à température ambiante.
- Additionner 2 cm³ d'acide chlorhydrique (1 mol·dm⁻³) et, si une turbidité apparaît, 2 cm³ d'éthanol à 95 %.
- Ajouter goutte à goutte la solution de chlorure de fer III en agitant.

Le test est positif s'il se développe une coloration violette.

24.4.8 Composés nitrés

Le test est basé sur l'oxydation du fer II en fer III, qui précipite sous forme d'hydroxyde pendant que le groupement nitré est réduit en amine :

*Préparation du réactif*

Dissoudre 0,5 g de sulfate de fer II et d'ammonium dans 10 cm³ d'eau ; la solution ne peut être conservée.

Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai 2 cm³ de la solution de fer II et 2 gouttes ou 0,05 g environ d'échantillon.
- Ajouter une goutte d'acide sulfurique (2 mol·dm⁻³) et 1 cm³ d'une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium (2 mol·dm⁻³).
- Boucher le tube à essai et agiter vigoureusement.

Le test est positif si un précipité rouge brun se forme.

24.4.9 Halogénures d'alkyle

Les halogénures d'alkyle (halogénoalcanes) réagissent avec le nitrate d'argent en solution alcoolique en formant un précipité d'halogénure d'argent :



Les acides carboxyliques réagissent aussi avec le nitrate d'argent, mais le précipité se dissout dans l'acide nitrique, ce qui n'est pas le cas pour les halogénures d'argent. Un précipité qui se forme en moins de deux minutes constitue un test positif pour un bromure ou un iodure d'alkyle, primaire ou secondaire, de même que pour un chlorure d'alkyle tertiaire. S'il faut chauffer, il s'agit d'un chlorure d'alkyle primaire ou secondaire.

Question 24.10

Écrire l'équation de la réaction entre AgNO_3 et un acide carboxylique.

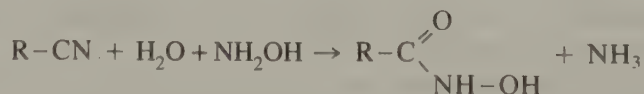
Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai 2 cm^3 d'une solution éthanolique à 2 % de nitrate d'argent.
- Ajouter une goutte d'échantillon ou, s'il s'agit d'un solide, quatre gouttes d'une solution éthanolique saturée du solide.
- Noter le temps nécessaire à la formation du précipité. S'il n'apparaît pas de précipité après trois minutes, chauffer près du point d'ébullition.
- Ajouter deux gouttes d'acide nitrique à 5 % et agiter.

Le test est positif si le précipité formé ne se dissout pas dans l'acide nitrique.

24.4.10 Nitriles et amides

Il s'agit d'un test semblable à celui employé avec les esters et les phénols, puisque le réactif est le même. Pour cette raison, les résultats de ce test ne peuvent pas être interprétés, si ces fonctions sont présentes dans l'échantillon. À température élevée, les nitriles et les amides réagissent avec l'hydroxylamine pour former un acide hydroxamique, réagissant ultérieurement avec l'ion fer III :

*Préparation des réactifs*

Dissoudre 1,0 g de chlorure de fer III dans 10 cm^3 d'eau ; dissoudre 1,7 g de chlorure d'hydroxylammonium (chlorhydrate d'hydroxylamine) dans 10 cm^3 de propanediol-1,2 (propylène glycol).

Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai 2 cm^3 de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine.
- Ajouter une goutte ou 0,02 g environ d'échantillon dissous dans le minimum de propanediol-1,2 et 1 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de potassium ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) dans le propanediol-1,2.
- Faire bouillir pendant deux minutes.
- Refroidir à température ambiante. Ajouter 8 gouttes de la solution de chlorure de fer III.

Le test est positif si une coloration violette se développe.

24.5 PRÉPARATION DE DÉRIVÉS CRISTALLISÉS

La préparation de dérivés cristallisés complète l'analyse qualitative des composés organiques. Le point de fusion d'un dérivé cristallisé, conforme à celui des tables de constantes, est une donnée additionnelle permettant la détermination de la nature exacte ou présumée du composé organique analysé.

Les modes opératoires proposés pour la préparation des dérivés cristallisés conviennent pour la plupart des composés organiques appartenant à une classe. Toutefois, dans certains cas, l'obtention des dérivés ou des cristaux peut nécessiter certaines conditions particulières de réaction ou de recristallisation. Il est toujours nécessaire de recristalliser plusieurs fois le dérivé solide pour obtenir un point de fusion conforme à celui des tables de constantes.

Dans les tableaux suivants (tableaux 24.2 à 24.6), les composés organiques sont classés en ordre croissant des points d'ébullition et de fusion, et les points de fusion d'au moins deux dérivés sont donnés pour les groupements fonctionnels suivants :

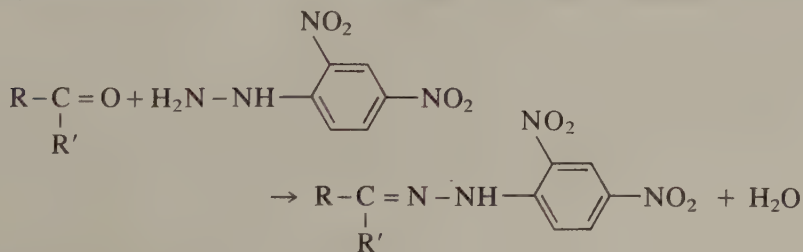
- alcools ;
- aldéhydes et cétones ;
- amines et acides.

Les valeurs entre parenthèses des points de fusion de certains dérivés correspondent à ceux qui existent sous plus d'une forme cristalline ou à ceux pour lesquels différentes valeurs ont été relevées dans les publications scientifiques. On obtiendra une liste plus complète de ces composés, en se référant à : *CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, 3^e édition, 1967.

24.5.1 Aldéhydes et cétones

Dinitro-2,4 phénylhydrazones

Les aldéhydes et les cétones réagissent avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine pour former un dérivé solide, une dinitro-2,4 phénylhydrazone (paragraphe 24.2.2) :

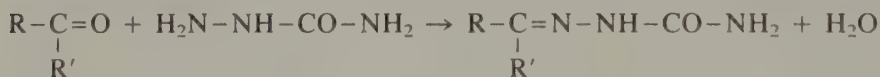


Mode opératoire

- Introduire 8 cm³ de solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans un erlenmeyer.
- Ajouter une solution de 0,25 g d'échantillon dans 10 cm³ d'éthanol à 95 %. Agiter vigoureusement, s'il ne se forme pas de précipité en moins de cinq minutes. Il peut être nécessaire de chauffer environ dix minutes près du point d'ébullition ou d'ajouter quelques gouttes d'eau pour amorcer la réaction et la cristallisation.
- Filtrer sur büchner.
- Recrystalliser le solide dans l'éthanol à 95 %, un mélange éthanol-eau ou dans l'acétate d'éthyle, selon sa solubilité dans ces solvants.

Semicarbazones

Les aldéhydes et les cétones forment un dérivé solide, une semicarbazone, en réagissant avec le semicarbazide :

*Mode opératoire*

- Dissoudre dans un erlenmeyer 0,2 g de chlorhydrate de semicarbazide et 0,3 g d'éthanoate de sodium anhydre dans 2 cm³ d'eau.

Question 24.11

Comment s'explique l'orientation sélective de l'addition sur l'atome d'azote le plus éloigné du carbonyle ?

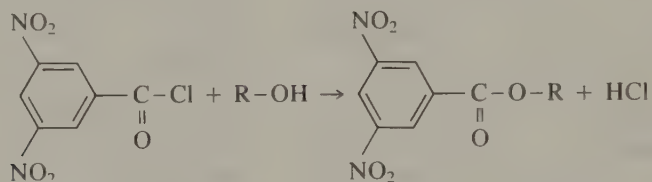
- Dissoudre 0,1 g du composé dans le minimum d'éthanol à 95 % ; ajouter cette solution à celle du chlorhydrate de semicarbazide.
- Chauffer sur bain-marie pendant dix minutes. Refroidir dans un bain d'eau glacée.
- Recueillir le solide par filtration sur büchner.
- Recrystalliser le solide dans l'éthanol, un mélange éthanol-eau ou dans l'eau, selon sa solubilité dans ces solvants.

Tableau 24.2 Dérivés cristallisés des aldéhydes

Composé	P.E. en °C	P.F. en °C	P.F. du dérivé, en °C	
			Dinitro-2,4 phénylhydrazone	Semicarbazone
Éthanal	20		168 (157)	163
Propanal	49		148 (155)	154
Propénal	52		165	171
Méthyl-2 propanal	64		187 (183)	125 (119)
Butanal	75		123	106
Méthyl-2 butanal	92		120	103
Méthyl-3 butanal	93		123	107
Pentanal	102		106 (98)	—
Butène-2 al	104		190	199
Éthyl-2 butanal	117		95 (130)	99
Méthyl-4 pentanal	121		99	127
Hexanal	131		104	106
Méthyl-2 pentène-2 al	137		159	—
Heptanal	153		106	109
Furfural	162		212 (230)	202
Éthyl-2 hexanal	163		114 (120)	254d
Octanal	170		106	101
Benzaldéhyde	179		239	232
Nonanal	190		100	100
Phényléthanal	195		121 (110)	156
Hydroxy-2 benzaldéhyde	197		252d	231
Méthyl-3 benzaldéhyde	199		194	223
Méthyl-2 benzaldéhyde	200		194	212
Méthyl-4 benzaldéhyde	204		232	234d
Décanal	208		104	102
Chloro-2 benzaldéhyde	213	11	213 (209)	229 (146)
Méthoxy-2 benzaldéhyde	244	38	254	215
Méthoxy-4 benzaldéhyde	248	3	253d	210
Cinnamaldéhyde	252		255	215
Chloro-4 benzaldéhyde		48	254	230
Nitro-3 benzaldéhyde		58	293	246
Vanilline		82	271	230
Nitro-4 benzaldéhyde		106	320	221 (211)
Hydroxy-3 benzaldéhyde		108	259	198
Hydroxy-4 benzaldéhyde		116	280	224

24.5.2 Alcools**Dinitro-3,5 benzoates**

Les alcools réagissent avec le chlorure de dinitro-3,5 benzoyle pour former l'ester correspondant :

*Mode opératoire*

- Mélanger dans un tube à essai 0,5 g de chlorure de dinitro-3,5 benzoyle et 0,5 g d'échantillon. Faire bouillir environ cinq minutes.
- Refroidir. Ajouter 5 cm³ d'une solution à 2 % d'hydrogénocarbonate de sodium, NaHCO₃. Agiter vigoureusement avec une tige de verre en refroidissant jusqu'à l'amorce de la précipitation.
- Filtrer sur büchner, laver avec de l'eau glacée.
- Recristalliser le solide dans un mélange éthanol-eau.

Tableau 24.3 Dérivés cristallisés des cétones

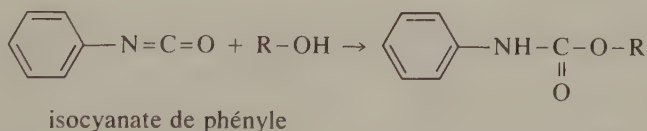
Composé	P.E. en °C	P.F. en °C	P.F. du dérivé, en °C	
			Dinitro-2,4 phénylhydrazone	Semicarbazone
Propanone	56		126	187
Butanone-2	80		118	146
Butanedione-2,3	88		315	278
Méthyl-3 butanone-2	94		124	113
Pentanone-2	102		143	112 (106)
Pentanone-3	102		156	138
Diméthyl-3,3 butanone-2	106		125	157
Méthyl-4 pentanone-2	117		95 (81)	132
Diméthyl-2,4 pentanone-3	124		95 (88)	160
Hexanone-3	124		130	112
Hexanone-2	128		110	125
Hexène-5 one-2	129		108	102
Méthyl-4 pentène-3 one-2	129		205	164 (133)
Cyclopentanone	131		146	210 (203)
Heptanone-4	145		75	132
Méthyl-5 hexanone-2	145		95	142
Heptanone-3	147		—	101
Heptanone-2	151		89	123

Tableau 24.3 (suite)

Composé	P.E. en °C	P.F. en °C	P.F. du dérivé, en °C	
			Dinitro-2,4 phénylhydrazone	Semicarbazone
Cyclohexanone	156		162	166
Méthyl-2 cyclohexanone	162		137	195
Diméthyl-2,6 heptanone-4	168		92 (66)	122
Méthyl-3 cyclohexanone	169		155	180
Octanone-2	173		58	122
Cycloheptanone	181		148	163
Hexanedione-2,5	194		257 (di)	185 (m) ; 224 (di)
Acétophénone	202	20	238	198 (203)
Phényl-1 propanone (propiophénone)	217	19	191	182 (174)
Méthyl-2 phényl-1 propanone	217		163	181
Méthyl-4 acétophénone	226	28	258	205
Chloro-4 propiophénone		36	223	176
Méthoxy-4 acétophénone		38	228	198
Phényl-4 butène-3 one-2		42	227 (223)	187
Benzophénone		48	238	167
Nitro-3 acétophénone		80	228	257
α -Hydroxyben- zylphénylcétone (benzoïne)		137	245	206

Phényluréthanes

Les alcools réagissent avec l'isocyanate de phényle pour former des phényluréthanes :



Mode opératoire

- Introduire dans un tube à essai 0,5 g d'échantillon anhydre et 0,5 cm³ d'isocyanate de phényle.
- Si la réaction ne se produit pas spontanément, chauffer sur bain-marie pendant cinq à dix minutes.
- Refroidir dans un bain d'eau glacée et agiter vigoureusement avec une tige de verre pour amorcer la cristallisation.
- Filtrer sur büchner.
- Dissoudre le solide dans 5 cm³ d'hexane chaud. Filtrer sur filtre plissé.

- Refroidir dans la glace. Filtrer sur büchner.
- Recristalliser le solide dans l'hexane.

Tableau 24.4 Dérivés cristallisés des alcools

Composé	P.E. en °C	P.F. en °C	P.F. du dérivé, en °C	
			Dinitro-3,5 benzoate	Phényluréthane
Méthanol	65		108	47
Éthanol	78		93	52
Propanol-2	82		123	88
Méthyl-2 propanol-2	83	26	142	136
Propène-2 ol-1	97		49	70
Propanol-1	97		74	57
Butanol-2	99		76	65
Méthyl-2 butanol-2	102		116	42
Méthyl-2 butyne-3 ol-2	104		112	—
Méthyl-2 propanol-1	108		87	86
Propyne-2 ol-1	115		—	63
Pentanol-3	116		101	48
Butanol-1	118		64	61
Pentanol-2	120		62	—
Méthyl-3 pentanol-3	123		94 (62)	43
Chloro-2 éthanol	129		95	51
Méthyl-2 butanol-1	130		70	31
Méthyl-3 butanol-1	132		61	57
Méthyl-4 pentanol-2	132		65	143
Pentanol-1	138		46	46
Diméthyl-2,4 pentanol-3	140		—	95
Cyclopentanol	141		115	132
Éthyl-2 butanol-1	146		51	—
Trichloro-2,2,2 éthanol	151		142	87
Hexanol-1	157		58	42
Cyclohexanol	161	25	113	82
Alcool furfurylique	172		80	45
Heptanol-1	177		47	60 (68)
Alcool tétrahydrofurfurylique	178		83	61
Octanol-2	179		32	114
Butanediol-2,3	181		—	201 (di)*
Éthyl-2 hexanol-2	185		—	34
Propanediol-1,2	187		—	153 (di)
Octanol-1	195		61	74
Éthanediol-1,2	198		169	157 (di)

8. Les deux fonctions alcool réagissent avec l'isocyanate de phényle pour former un phényluréthane.

Tableau 24.4 (suite)

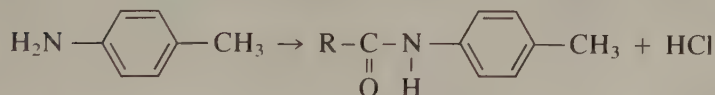
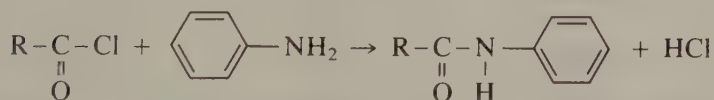
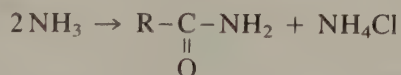
Composé	P.E. en °C	P.F. en °C	P.F. du dérivé, en °C	
			Dinitro-3,5 benzoate	Phényluréthane
Phényl-1 éthanol	202		95	92
Alcool benzylique	205		113	77
Phényl-2 éthanol	219		108	78
Décanol-1	231		57	60
Phényl-3 propanol-1	236		45	92
Alcool méthoxy-4 benzylique	259		—	92
Dodécanol-1	259	24	60	74
Alcool cinnamylique		34	121	90
Tétradécanol-1		39	67	74
(-) Menthol		44	153	111
Hexadécanol-1		49	66	73
Octadécanol-1		59	77 (66)	79
Diphénylméthanol		68	141	139
Cholestérol		148	195	168

24.5.3 Acides carboxyliques

Les dérivés habituellement préparés à partir des acides carboxyliques sont des amides. L'acide est d'abord transformé en chlorure d'acide,



puis le chlorure d'acide réagit avec l'ammoniac, l'aniline ou l'amino-4 toluène (p-toluidine) pour produire l'amide correspondant :



Préparation du chlorure d'acide

Mode opératoire

- Introduire dans un réacteur de 25 cm³, 0,5 g d'échantillon (un acide carboxylique) et 2,0 cm³ de chlorure de thionyle, SOCl₂.
- Chauffer à reflux pendant 30 minutes.

- Refroidir à température ambiante.

Cette masse réactionnelle peut être employée pour l'une des préparations suivantes.

Amide

Opérer sous hotte aspirante pour cette préparation.

Mode opératoire

- Introduire 10 cm³ d'une solution concentrée d'ammoniac (16 mol·dm⁻³) dans un bécher de 50 cm³. Refroidir dans l'eau glacée.
- Ajouter la masse de chlorure d'acide préparé précédemment en agitant vigoureusement.
- Filtrer sur büchner.
- Recristalliser le solide dans l'éthanol, l'eau ou un mélange éthanol-eau selon la solubilité du produit.

Anilide

Opérer sous hotte aspirante pour cette préparation.

Mode opératoire

- Dissoudre 1 g d'aniline dans 25 cm³ de toluène.
- Couler lentement la solution, en agitant, sur la masse de chlorure d'acide préparé précédemment.
- Chauffer sur bain-marie pendant dix minutes.
- Transvaser dans une ampoule à décanter et laver successivement avec 5 cm³ d'eau, 5 cm³ d'une solution à 5 % d'acide chlorhydrique, 5 cm³ d'une solution à 5 % d'hydroxyde de sodium, 5 cm³ d'eau.
- Recueillir la phase organique et sécher avec du sulfate de sodium anhydre. Filtrer.
- Évaporer le toluène.
- Recristalliser le solide dans l'éthanol, l'eau ou un mélange éthanol-eau selon la solubilité du produit.

p-Toluidide

Mode opératoire

- Opérer comme pour la préparation de l'anilide, en remplaçant l'aniline par l'amino-4 toluène (p-toluidine).

Tableau 24.5 Dérivés cristallisés des acides carboxyliques

Composé	P.É. en °C	P.F. en °C	P.F. du dérivé, en °C		
			amide	anilide	p-toluidide
Acide					
méthanoïque	101		43	50	53
éthanoïque	118		82	114	148
propénoïque	139		85	104	141
propanoïque	141		81	103	124
méthyl-2 propanoïque	154		128	105	107
butanoïque	164		115	95	75
méthyl-2 propénoïque	163		102	87	—
diméthyl-2,2 propanoïque	164	35	178 (154)	129 (133)	—
méthyl-3 butanoïque	176		135	109	107
pentanoïque	186		106	63	74
chloro-2 propanoïque	186		80	92	124
dichloroéthanoïque	194		98	118	153
méthyl-2 pentanoïque	196		79	95	80
hexanoïque	205		101	95	75
bromo-2 propanoïque	205d	24	123	99	125
octanoïque	239		107	57	70
nonanoïque	254		99	57	84
décanoïque		32	108	70	78
dodécanoïque		44	110 (99)	78	87
bromoéthanoïque		49	91	131	91
phényl-3 propanoïque		48	105	98	135
tétradécanoïque		54	103	84	93
trichloroéthanoïque		58	141	96	113
chloroéthanoïque		63	120	137	162
hexadécanoïque		63	106	90	98
octadécanoïque		70	109	95	102
butène-2 oïque trans		72	160	118	132
phényléthanoïque		77	156	118	136
éthanedioïque (oxalique)	101	419d (di) ⁹	254 (246)(di)	268 (di)	
méthyl-2 benzoïque	104	142	125	144	
nonanedioïque	106	175 (di)	186 (di)	201 (di)	
méthyl-3 benzoïque	112	94	126	118	
benzoïque	122	130	163	158	
butènedioïque cis (maléique)	130	181 (m) ¹⁰ 266 (di)	187 (di)	142 (di)	
décanedioïque	133	170 (m) 210 (di)	122 (m) 200 (di)	201 (di)	
cinnamique	133	147	153	168	
propanedioïque	135	50 (m) 170 (di)	132 (m) 230 (di)	86 (m) 253 (di)	

9. Les deux fonctions acides réagissent avec le réactif.

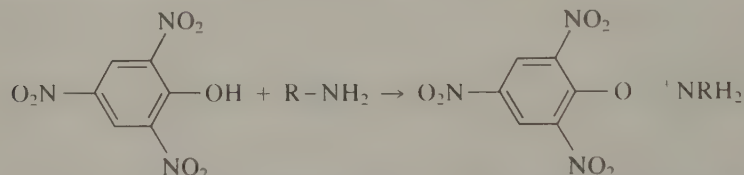
10. Une seule des fonctions acides réagit avec le réactif.

Tableau 24.5 (suite)

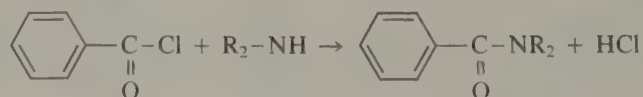
Composé	P.É. en °C	P.F. en °C	P.F. du dérivé, en °C		
			amide	anilide	p-toluidide
chloro-2 benzoïque		140	140	118	131
nitro-3 benzoïque		140	143	155	162
diphényléthanoïque		148	167	180	172
bromo-2 benzoïque		150	155	141	—
hexanedioïque		152	125 (m)	151 (m)	238
			224 (di)	241 (di)	
méthyl-4 benzoïque		180s	160	145	160 (165)
méthoxy-4 benzoïque		184	167 (163)	169	186
butanedioïque		188	157 (m)	143 (m)	180 (m)
			260 (di)	230 (di)	255 (di)
dinitro-3,5 benzoïque		205	183	234	—
benzènedicarboxylique-1,2 (phtalique)		210d	220 (di)	253 (di)	201 (di)
nitro-4 benzoïque		240	201	211	204
chloro-4 benzoïque		242	179	194	—

24.5.4 Amines

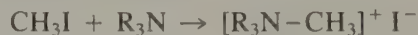
Les amines primaires, secondaires et tertiaires réagissent avec le trinitro-2,4,6 phénol (acide picrique) pour former un picrate d'alkyl ou d'arylammonium :



Un autre dérivé, commun seulement aux amines primaires et secondaires, est un amide, qui résulte de la réaction de l'amine avec le chlorure de benzoyle, pour former un benzamide :



Enfin les amines tertiaires réagissent avec l'iodométhane pour former des iodures de méthyltrialkylammonium :



Picrates

Mode opératoire

- Introduire dans un erlenmeyer 0,2 g d'échantillon dans 5 cm³ d'éthanol.
- Ajouter 5 cm³ d'une solution saturée de trinitro-2,4,6 phénol (acide picrique) dans l'éthanol.
- Chauffer près du point d'ébullition. Refroidir à température ambiante.
- Filtrer sur büchner. Laver avec de l'éthanol froid.
- Recristalliser le solide dans l'éthanol, l'eau ou un mélange éthanol-eau selon la solubilité du produit.

Benzamides

Mode opératoire (amines solubles dans l'eau)

- Introduire dans un tube à essai 1 cm³ d'une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium, 0,1 g d'échantillon et 0,5 cm³ de chlorure de benzoyle.
- Boucher le tube à essai. Agiter vigoureusement pendant dix minutes.
- Ajouter goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique (6 mol·dm⁻³) jusqu'à environ pH 8. Refroidir dans l'eau glacée.
- Filtrer sur büchner. Laver avec de l'eau froide.
- Recristalliser le solide dans l'éthanol ou un mélange éthanol-eau selon la solubilité du produit.

Mode opératoire (amines insolubles dans l'eau)

- Introduire dans un erlenmeyer 5 cm³ de pyridine, 0,5 cm³ de chlorure de benzoyle et 10 cm³ de toluène.
- Ajouter 0,5 g d'échantillon.
- Chauffer à reflux pendant 30 minutes.
- Refroidir à température ambiante. Couler dans une ampoule à décanter sur 100 cm³ d'eau, puis agiter.
- Séparer la couche organique et la laver avec 10 cm³ d'une solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Sécher avec du sulfate de magnésium anhydre. Filtrer.
- Évaporer le toluène.
- Recristalliser le solide dans l'éthanol ou un mélange éthanol-eau selon la solubilité du produit.

Iodure de trialkylméthylammonium

Mode opératoire

- Introduire dans un réacteur de 25 cm³, 1 cm³ d'iodométhane et 1 g d'échantillon (amine tertiaire).
- Laisser reposer cinq minutes, puis chauffer à reflux pendant environ dix minutes.
- Refroidir dans un bain de glace. Si nécessaire, agiter vigoureusement avec une tige de verre pour amorcer la cristallisation.
- Filtrer sur büchner.
- Recrystalliser le solide dans l'éthanol ou l'acétate d'éthyle.

Tableau 24.6 Dérivés cristallisés des amines primaires et secondaires

Composé	P.E. en °C	P.F. en °C	P.F. du dérivé, en °C	
			Benzamide	Picrate
Tertiobutylamine	44		134	198
Propylamine	48		84	135
Diéthylamine	56		42	155
sec-Butylamine	63		76	140
Méthyl-2 propylamine	69		57	150
Butylamine	77		42	151
Diisopropylamine	84		—	140
Pyrrolidine	89		—	112 (164)
Méthyl-3 butylamine	95		—	138
Pentylamine	104		—	139
Pipéridine	106		48	152
Dipropylamine	109		—	75
Morpholine	128		75	146
Pyrrole	131		—	69d
Hexylamine	132		40	126
Cyclohexylamine	134		149	—
Diisobutylamine	139		—	121
N-Méthylcyclohexylamine	147		86	170
Dibutylamine	159		—	59
N-Éthylbenzylamine	181		—	118
Aniline	184		163	198 (180)
Benzylamine	185		105	199 (194)
N-Méthylaniline	196		63	145
o-Toluidine	200		144	213
m-Toluidine	203		125	200
N-Éthylaniline	205		60	138
Chloro-2 aniline	209		99	134
Diméthyl-2,6 aniline	215		168	180
Méthoxy-2 aniline	225		60	200

Tableau 24.6 (suite)

Composé	P.E. en °C	P.F. en °C	P.F. du dérivé, en °C	
			Benzamide	Picrate
Éthoxy-2 aniline	229		104	—
Chloro-3 aniline	230		120	177
Éthoxy-4 aniline	250		173	69
Dicyclohexylamine	255d		153 (57)	173
N-Benzylaniline		37	107	48
p-Toluidine		44	158	182d
Diphénylamine		54	180	182
Méthoxy-4 aniline		58	154	170
Bromo-4 aniline		66	204	180
Nitro-2 aniline		71	110 (98)	73
Chloro-4 aniline		72	192	178
Diamino-1,2 benzène		102	301 (di)	208
Nitro-3 aniline		114	157	143
Diamino-1,4 benzène		142	300 (di)	—
Nitro-4 aniline		147	199	100

Tableau 24.7 Dérivés cristallisés des amines tertiaires

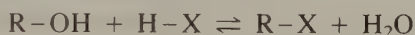
Composé	P.E. en °C	P.F. en °C	P.F. du dérivé, en °C	
			Picrate	Iodure de trialkyl ou arylméthyl- ammonium
Triéthylamine	89		173	280
Pyridine	115		167	117
Méthyl-2 pyridine	129		169	230
Méthyl-3 pyridine	143		150	92
Méthyl-4 pyridine	143		167	152
Tripropylamine	157		116	207
Diméthyl-2,4 pyridine	159		183 (169)	113
N,N-Diméthylbenzylamine	183		93	179
N,N-Diméthylaniline	193		163	228d
Tributylamine	216		105	186
N,N-Diéthylaniline	217		142	102
Quinoléine	237		203	133 (72)
Isoquinoléine	243	26	222	159
Tribenzylamine		91	190	184
Acridine		111	208	224

HALOGÉNATION PAR SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

25.1 INTRODUCTION

La substitution nucléophile consiste à remplacer par un réactif nucléophile un atome ou un groupe d'atomes liés à un carbone. Ses applications étant nombreuses et variées, nous nous limiterons à la préparation des halogénoalcane aliphatiques ou alicycliques, intermédiaires importants de la synthèse organique. On les prépare généralement en remplaçant le groupement hydroxyle d'un alcool par un halogène. Les réactifs les plus utilisés sont les suivants :

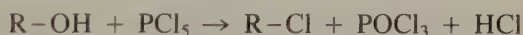
- les halogénures d'hydrogène, HCl ou HBr :



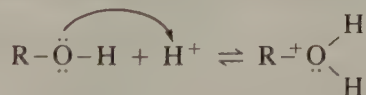
- le chlorure de thionyle, SOCl_2 :



- le pentachlorure de phosphore, PCl_5 :

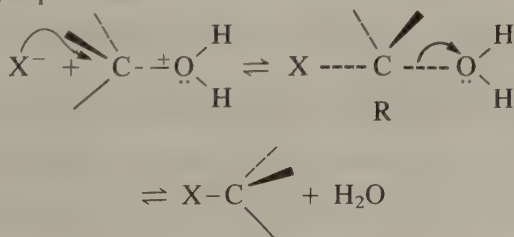


Dans le cas de la réaction avec les halogénures d'hydrogène, la première étape du mécanisme consiste à protoner l'oxygène de l'alcool, l'hydrogène provenant de l'halogénure ou parfois d'acide sulfurique ajouté comme catalyseur :



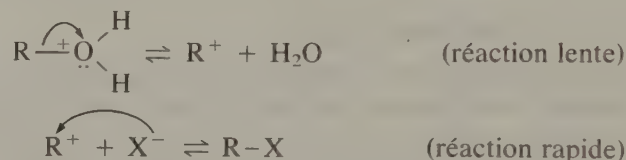
Ensuite, la réaction se poursuit selon l'un des deux types de mécanismes suivants :

- *un mécanisme nucléophile bimoléculaire, $\text{S}_{\text{N}}2$* , dans lequel l'ion halogénure, X^- , agit comme réactif nucléophile attaquant le carbone du groupement hydroxyle protoné :



Cette réaction en une étape passe par la formation d'un complexe activé ; elle est bimoléculaire, car sa vitesse dépend de la concentration des deux substances réagissantes, l'halogénure d'hydrogène et l'alcool :

- un mécanisme nucléophile unimoléculaire, SN_1 , dans lequel la formation d'un carbocation (réaction lente) précède l'attaque de l'ion halogénure, X^- , sur ce carbocation (réaction rapide) :



Cette réaction en deux étapes est unimoléculaire, car sa vitesse est celle de l'étape la plus lente, qui dépend de la seule concentration en alcool.

Il est rare toutefois de rencontrer un type unique de mécanisme, SN_1 ou SN_2 : généralement, le caractère d'une substitution est plutôt SN_2 avec un alcool primaire, SN_1 avec un alcool tertiaire. Il est mixte, SN_1 et SN_2 , avec un alcool secondaire. En outre, les réactions de substitution sont souvent concurrencées par celles d'élimination.

Chloroalcane

Pour préparer un chloroalcane (chlorure d'alkyle), la réaction s'effectue à la température ambiante si l'alcool est tertiaire ou à chaud s'il est primaire ou secondaire. Les réactifs employés peuvent être selon le cas :

- avec les alcools tertiaires, une solution concentrée de HCl ;
- avec les alcools primaires ou secondaires,
 - une solution concentrée de HCl en présence de ZnCl_2 , si l'alcool est aliphatique, ou de CaCl_2 , s'il est alicyclique ;
 - du chlorure de thionyle, SOCl_2 , avec ou sans pyridine.

Question 25.1

Quel est le rôle de la pyridine ?

Bromoalcane

La préparation d'un bromoalcane (bromure d'alkyle) est plus facile que celle du dérivé chloré correspondant.

Question 25.2

Expliquer pourquoi l'ion bromure, Br^- , est plus efficace que l'ion chlorure, Cl^- , pour déplacer le groupement hydroxyle d'un alcool ?

Les réactifs utilisés peuvent être selon le cas :

- une solution concentrée de HBr : ce réactif est employé aussi bien avec les alcools primaires, secondaires ou tertiaires, qu'avec les alcools alicycliques ;
- une solution concentrée de HBr en présence de H_2SO_4 : ce mélange de réactifs est utilisé avec les alcools primaires et les diols. Outre la protonation de l'alcool, l'acide sulfurique protone l'eau formée, ce qui favorise le déplacement de l'équilibre vers la formation du bromure d'alkyle ;

Question 25.3

Pourquoi l'emploi du mélange HBr et H_2SO_4 est-il peu recommandé avec les alcools tertiaires ?

- une solution concentrée de NaBr et de H_2SO_4 en excès : on recourt à ce mélange avec les alcools primaires.

Question 25.4

a) Écrire l'équation de la réaction entre NaBr et H_2SO_4 .

b) Pourquoi employer un excès de H_2SO_4 ?

Iodoalcane

Les réactifs employés pour la préparation d'iodoalcane (iodure d'alkyle) peuvent être selon le cas :

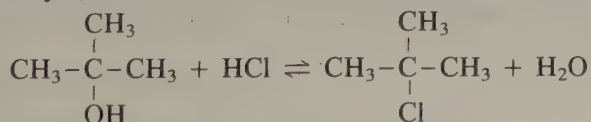
- une solution concentrée de HI, avec toutes les catégories d'alcools ;
- une solution de KI et de H_3PO_4 , avec les diols.

Précautions et techniques expérimentales

- Si l'on doit chauffer à reflux, il faut opérer sous hotte aspirante ou prévoir un dispositif absorbeur pour les gaz dégagés : halogénure d'hydrogène ou dioxyde de soufre (figure 10.17).
- Lors des distillations, ne pas utiliser de colonnes garnies d'un matériau métallique et recueillir le distillat dans un récipient refroidi par un bain d'eau glacée (toxicité élevée des vapeurs des halogénoalcanes).

25.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

25.2.1 Préparation du chloro-2 méthyl-2 propane (chlorure de tertio-butyle)



Durée approximative : trois heures

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - acide chlorhydrique : corrosif, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires ;
 - méthyl-2 propanol-2 : inflammable, narcotique, provoque des irritations par contact ou inhalation ;
 - chloro-2 méthyl-2 propane : très inflammable, narcotique à concentration élevée, provoque des irritations par contact ou inhalation.
- Risques associés à la réaction :
si les conditions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Acide chlorhydrique concentré ($\sim 12 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 75 cm^3
- Méthyl-2 propanol-2 (alcool tertiobutylique) : 22 g
- Solution à 5 % de NaHCO_3 : 25 cm^3
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g

Mode opératoire

- Dans une ampoule à décanter de 250 cm^3 , introduire 75 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré refroidi à environ 10°C .
- Ajouter 22 g de méthyl-2 propanol-2.
- Agiter par intermittence pendant 20 minutes ; veiller à libérer fréquemment le gaz.

Question 25.5

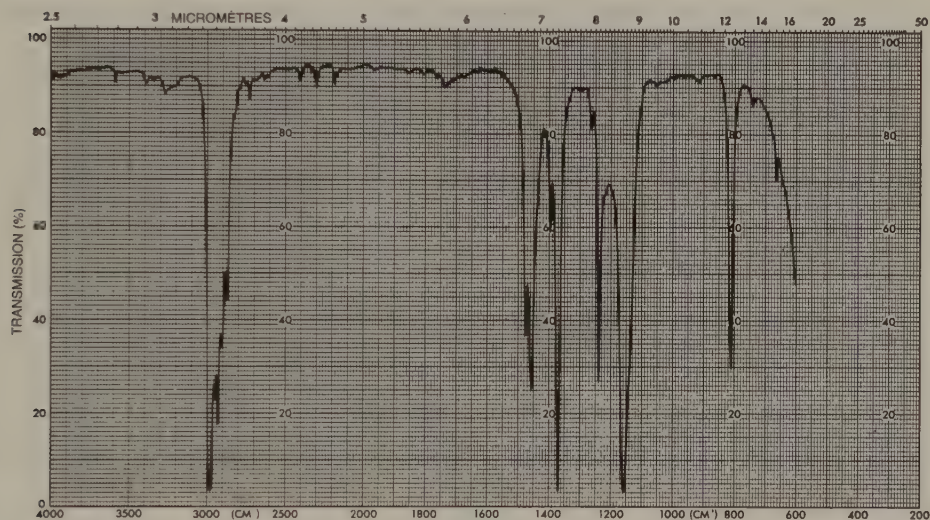
Quelle est la nature de ce gaz ?

- Séparer la phase aqueuse et laver rapidement la couche organique avec 25 cm^3 d'une solution à 5 % de NaHCO_3 (dégagement gazeux), puis avec de l'eau.

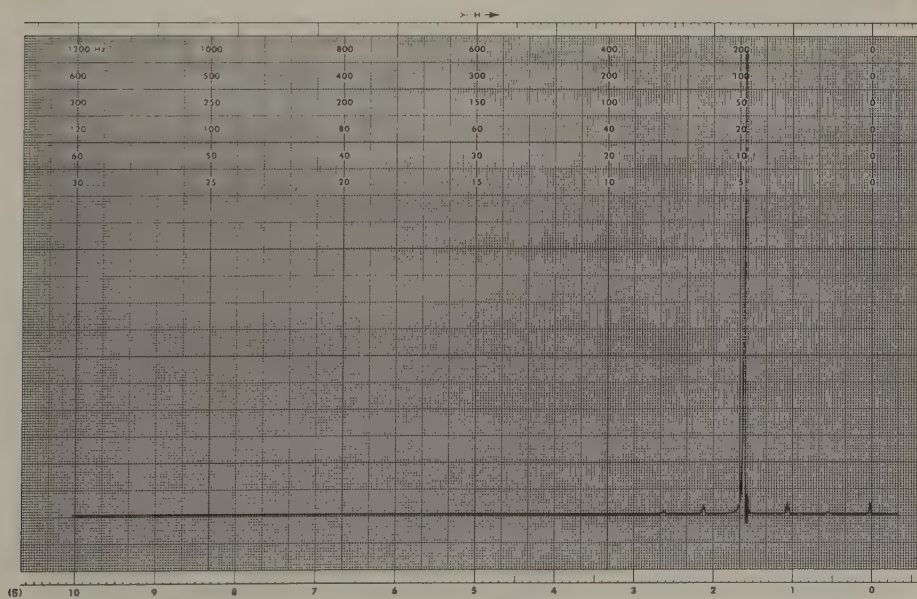
Question 25.6

- a) Pourquoi faut-il procéder rapidement aux divers lavages ?
 - b) Pourquoi employer une solution de NaHCO_3 au lieu d'une solution de NaOH ?
 - c) Expliquer comment on extrait du mélange réactionnel le méthyl-2 propanol-2 qui n'a pas réagi ?
-

- Recueillir la phase organique. Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. Filtrer.
- Rectifier le chloro-2 méthyl-2 propane ($t_{\text{éb}}$: 52°C).



Spectre 25.1 Spectre IR du chloro-2 méthyl-2 propane (liquide pur en film)



Spectre 25.2 Spectre de RMN du chloro-2 méthyl-2 propane (solution dans CCl_4)

Analyses et spectres de référence

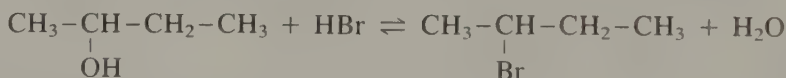
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase SE-30 peut convenir).

Question 25.7

Identifier sur le spectre IR du chloro-2 méthyl-2 propane la bande d'absorption de la liaison C–Cl.

Résultats convenables

Un rendement de 70 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

25.2.2 Préparation du bromo-2 butane (bromure de sec-butyle)

Durée approximative : quatre heures

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - acide bromhydrique : corrosif, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires ;
 - butanol-2 : inflammable, narcotique, provoque des irritations par contact ou inhalation ;
 - bromo-2 butane : très inflammable, narcotique à concentration élevée, provoque des irritations par contact ou inhalation ;
 - acide chlorhydrique : corrosif, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires.
- Risques associés à la réaction :
si les conditions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Acide bromhydrique concentré ($\sim 8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 150 cm^3
- Butanol-2 : 24 g
- Solution à 5 % de NaHCO_3 : 25 cm^3
- Acide chlorhydrique concentré ($\sim 12 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 25 cm^3
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 250 cm³, introduire 24 g de butanol-2, 150 cm³ d'acide bromhydrique concentré et quelques grains de pierre ponce.
- Monter un appareillage pour distillation simple (figure 13.31) ; distiller lentement, en deux heures environ, jusqu'à ce que le volume du liquide ait diminué de moitié.
- Transvaser le distillat obtenu dans une ampoule à décanter, séparer la phase organique.
- Laver successivement la couche organique avec 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, avec 25 cm³ de solution à 5 % de NaHCO₃ et avec de l'eau.

Question 25.8

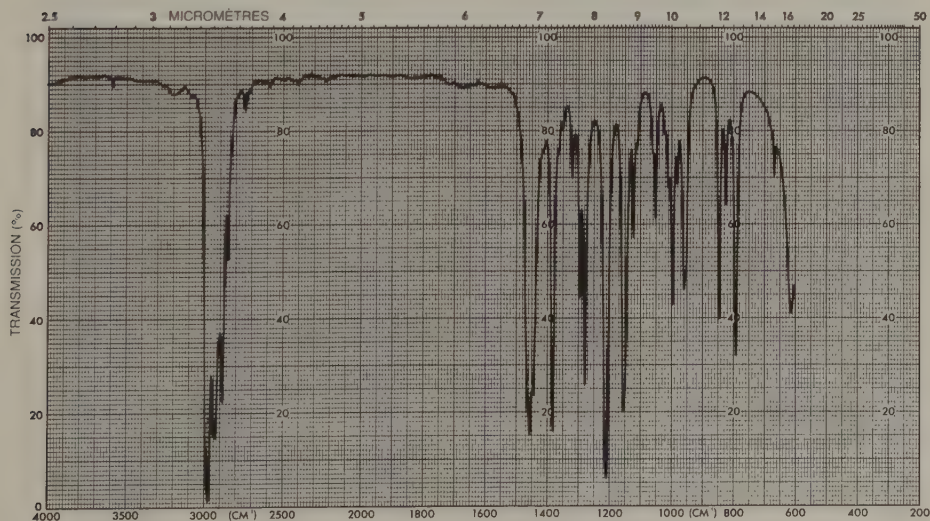
Quel est le but des lavages :

- a) avec l'acide chlorhydrique ?
- b) avec la solution de NaHCO₃ ?

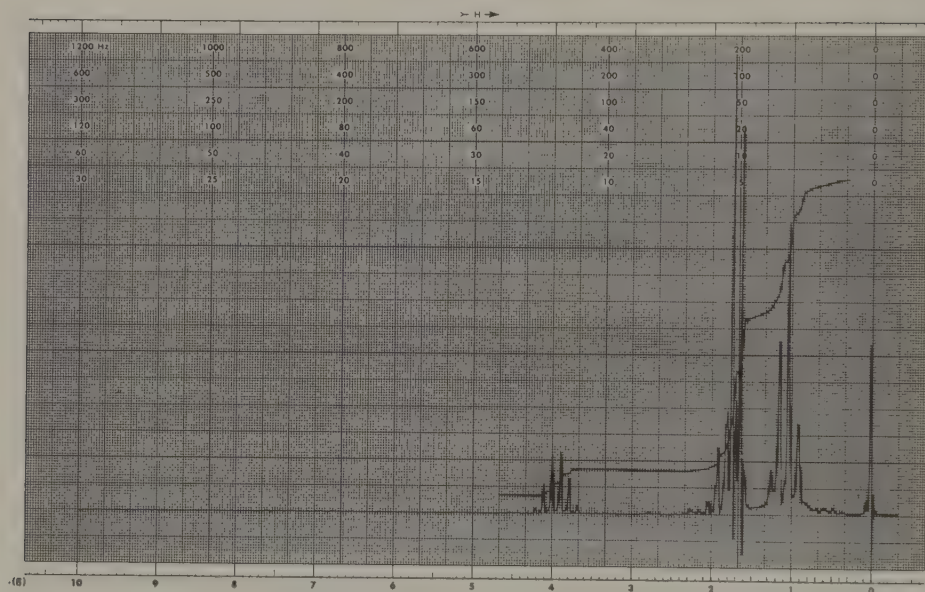
- Recueillir la phase organique et sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. Filtrer.
- Rectifier le bromo-2 butane ($t_{\text{éb}}$: 91°C).

Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase SE-30 peut convenir).



Spectre 25.3 Spectre IR du bromo-2 butane (liquide pur en film)



Spectre 25.4 Spectre de RMN du bromo-2 butane (solution dans CCl_4)

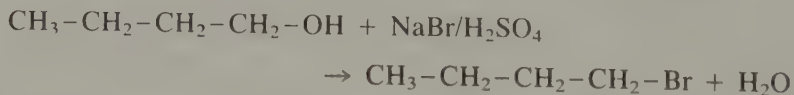
Question 25.9

Identifier sur le spectre de RMN du bromo-2 butane le triplet à 1.1 ppm et le sextuplet à 3.9 ppm ; justifier et expliquer leur déplacement chimique et leur couplage.

Résultats convenables

Un rendement de 70 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

25.2.3 Préparation du bromo-1 butane (bromure de n-butyle)



Question 25.10

Quels sont les produits secondaires prévisibles de cette réaction ?

Durée approximative : quatre heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - butanol-1 : inflammable, narcotique, provoque des irritations par contact ou inhalation ;
 - acide sulfurique : très corrosif, provoque de graves brûlures, réaction très exothermique avec l'eau ;
 - acide bromhydrique (produit par l'action de H_2SO_4 sur NaBr) : corrosif, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires ;
 - bromo-1 butane : très inflammable, narcotique à concentration élevée, provoque des irritations par contact ou inhalation.
- Risques associés à la réaction :
dégagement de gaz dangereux.

Matières premières

- Bromure de sodium : 40 g
- Butanol-1 : 24 g
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 65 cm^3
- Solution à 5 % de NaHCO_3 : 50 cm^3
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 250 cm^3 , relié à un dispositif d'absorption de bromure d'hydrogène et de dioxyde de soufre (figure 10.17) ou monté sous une hotte bien ventilée, introduire 40 g de bromure de sodium, 45 cm^3 d'eau et 24 g de butanol-1.
- Refroidir dans un bain de glace. Couler lentement 35 cm^3 d'acide sulfurique concentré ; agiter et refroidir pendant toute la coulée.
- Chauffer à reflux pendant 45 minutes.

Question 25.11

Deux phases se forment pendant le reflux. Quelle en est la raison ?

- Refroidir à la température ambiante. Monter un appareil pour distillation simple (figure 13.31). Distiller jusqu'à ce que le distillat ne contienne plus de bromo-1 butane et que la température en tête de colonne ait atteint environ 110°C .

Question 25.12

- a) Comment s'aperçoit-on que le distillat ne contient plus de bromo-1 butane ?
 - b) Expliquer l'augmentation régulière de la température en tête de colonne ?
-

- Transvaser le distillat dans une ampoule à décanter, laver avec 30 cm³ d'eau. Recueillir la phase organique.

Question 25.13

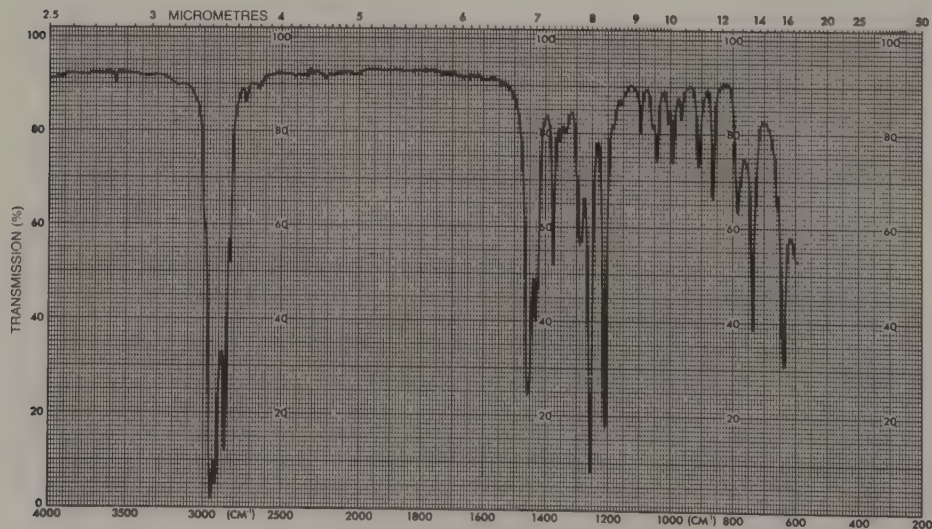
- a) La phase organique est-elle la couche supérieure ou inférieure ?
- b) Comment la reconnaître ?

- Réintroduire la couche organique dans l'ampoule à décanter bien asséchée, ajouter 30 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à environ 5°C et agiter vigoureusement. Laisser reposer environ 10 minutes, puis recueillir la couche organique.

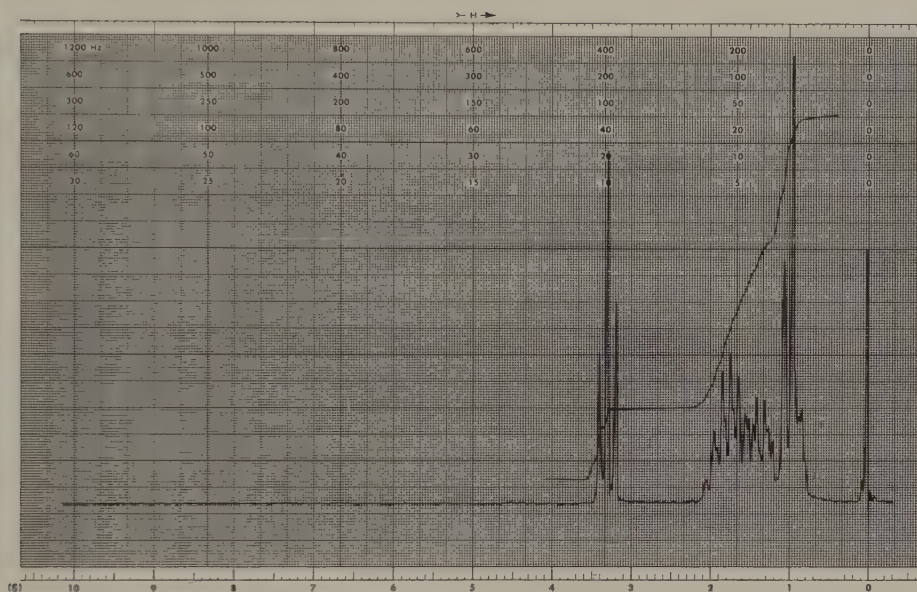
Question 25.14

- a) Comment le lavage à l'acide sulfurique permet-il d'éliminer l'alcool qui n'a pas réagi et les produits secondaires ? Écrire les équations des réactions.
- b) Où se situe maintenant la phase organique ?

- Laver la couche organique avec 50 cm³ d'une solution à 5 % de NaHCO₃, puis avec de l'eau.
- Recueillir la phase organique. Sécher 20 minutes avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. Filtrer.
- Rectifier le bromo-1 butane ($t_{\text{éb}}$: 102°C).



Spectre 25.5 Spectre IR du bromo-1 butane (liquide pur en film)



Spectre 25.6 Spectre de RMN du bromo-1 butane (solution dans CCl_4)

Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase SE-30 peut convenir).

Question 25.15

Identifier sur le spectre de RMN du bromo-1 butane le triplet à 3,3 ppm ; justifier et expliquer son déplacement chimique et son couplage.

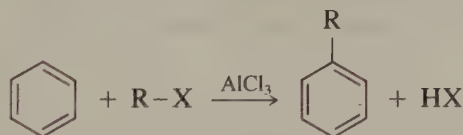
Résultats convenables

Un rendement de 71 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

RÉACTIONS DE FRIEDEL ET CRAFTS – ALKYLATION ET ACYLATION DES ARÈNES

26.1 INTRODUCTION

Dans sa forme initiale, la réaction de FRIEDEL et CRAFTS consistait à fixer une chaîne latérale hydrocarbonée sur un arène à l'aide d'un halogénoalcane (halogénure d'alkyle), chlorure ou bromure, $R-X$, en présence d'un catalyseur, le chlorure d'aluminium, $AlCl_3$, selon l'équation générale suivante :

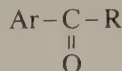


Actuellement, cette dénomination s'applique à un ensemble de substitutions électrophiles sur le cycle aromatique, regroupant deux types de réactions :

- l'alkylation : fixation d'un groupement hydrocarboné, R ;
- l'acylation : fixation d'un groupement acyle,



conduisant à une arylcétone,



dans laquelle R peut être aromatique.

Ces réactions ont lieu en présence de catalyseurs acides qui peuvent être selon le cas :

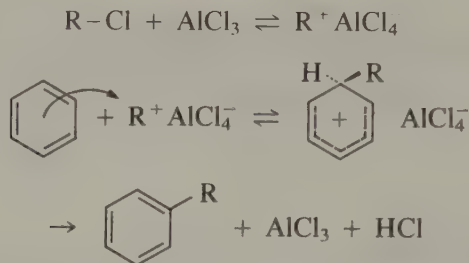
- des acides de LEWIS : $AlCl_3$, BF_3 , $FeCl_3$, $ZnCl_2$, ... ;
- des acides protoniques : H_2SO_4 , H_3PO_4 , ...

Les réactions de FRIEDEL et CRAFTS suivent les règles de HOLLEMAN.

Alkylation

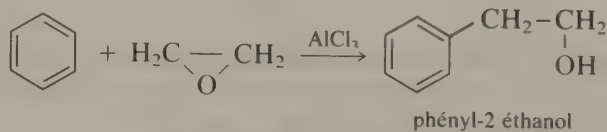
Le catalyseur facilite, à partir du réactif, la formation de carbocations (ions carbonium) qui sont les véritables agents de la substitution ; le mécanisme

simplifié est le suivant :



Outre les halogénoalcanes, d'autres agents d'alkylation peuvent être employés :

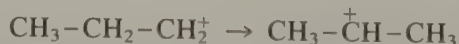
- les alcools, le plus souvent avec H_2SO_4 ou ZnCl_2 ;
- les alcènes, notamment pour les synthèses industrielles de l'éthylbenzène et de l'isopropylbenzène (cumène) avec l'éthène ou le propène en présence de H_3PO_4 ;
- certains époxydes selon l'exemple suivant :



Question 26.1

Expliquer l'action catalytique de l'acide protonique au cours de l'alkylation par un alcène. En déduire la structure de la chaîne latérale obtenue lorsque l'alcène utilisé possède plus de deux atomes de carbone.

Il est souvent difficile d'éviter les réactions de polyalkylation ainsi que l'isomérisation des carbocations primaires en ions secondaires ou tertiaires plus stables :

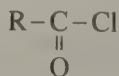


Question 26.2

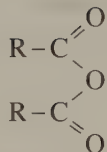
La seconde alkylation d'un arène est-elle plus facile que la première ? Justifier brièvement votre réponse. Si oui, comment peut-on l'éviter ?

Acylation

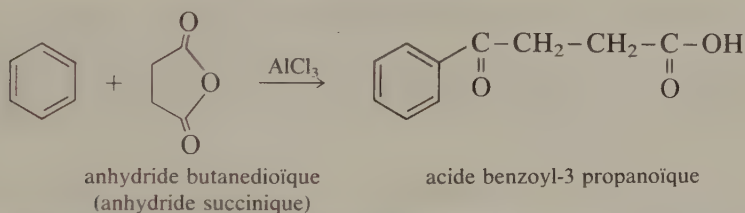
Les acylations sont réalisées à l'aide de chlorures d'acide,



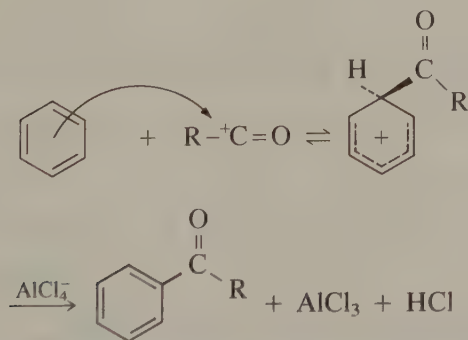
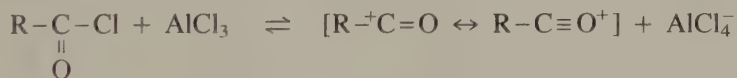
ou d'anhydrides d'acides.



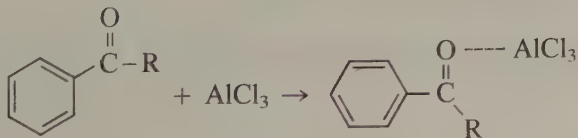
Ces derniers, d'emploi plus commode, sont souvent préférés en laboratoire. L'utilisation d'anhydrides cycliques provenant de diacides permet d'obtenir des acides cétoniques selon l'exemple suivant :



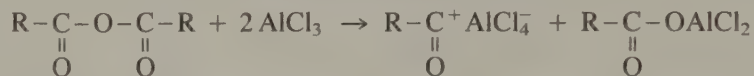
Le catalyseur le plus fréquemment employé est le chlorure d'aluminium dont le rôle consiste à permettre la formation d'un ion acylium qui est l'agent substituant :



L'acylation exige une grande quantité de catalyseur, celui-ci réagissant avec la cétone produite pour former un complexe qui n'est décomposé qu'au cours de l'hydrolyse finale :



L'emploi d'un anhydride d'acide comme agent acylant entraîne l'utilisation d'une quantité encore plus importante de catalyseur, la formation du cation acyle se produisant selon l'équation générale suivante :



La réaction se poursuit ensuite comme dans le cas de l'utilisation d'un chlorure d'acide, ce qui explique le dégagement de chlorure d'hydrogène. Ce dégagement ne serait pas mis en évidence par une écriture simplifiée de la réaction.

Contrairement à l'alkylation, l'acylation ne donne pas lieu à des polysubstitutions. En effet, lorsqu'un groupement acyle est fixé sur le cycle, il devient presque impossible d'en introduire un second. Enfin, les isomérisations qui accompagnent souvent l'alkylation n'ont pas lieu au cours de l'acylation.

Question 26.3

Expliquer pourquoi, contrairement à l'alkylation, l'acylation ne donne pas lieu à la polysubstitution.

Question 26.4

On veut préparer le n-propylbenzène. Pour cela, on opère en deux étapes :

- acylation du benzène par le chlorure de propanoyle ;
- réduction de la cétone obtenue par la méthode de CLEMMENSEN (Zn/HCl).

Quel est l'intérêt de cette façon de procéder par rapport à l'alkylation par le chloro-1 propane ?

Précautions et techniques expérimentales

- Le chlorure d'aluminium doit être tenu à l'abri de l'humidité.

Question 26.5

Que se passe-t-il si AlCl_3 est mis en présence d'eau ?

Sa pureté a souvent une grande influence sur le résultat de la préparation. En effet, des réactions secondaires peuvent être provoquées par la présence d'impuretés, telles que l'ion Fe^{3+} , par exemple.

- Les matières premières et l'appareillage doivent être rigoureusement secs.
- Dans la majorité des cas, il faut opérer sous hotte aspirante ou prévoir un dispositif absorbeur pour le chlorure d'hydrogène dégagé (chapitre 10).
- Ces réactions sont pour la plupart fortement exothermiques et, afin d'éviter

une réaction brutale, on a souvent intérêt à introduire lentement :

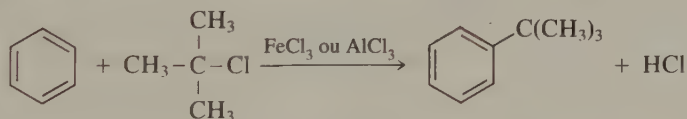
- soit le catalyseur dans le mélange réactionnel ;
 - soit un des réactifs dans le catalyseur en suspension ou en solution dans un mélange du solvant et de l'autre matière première.
- L'hydrocarbure en excès sert fréquemment de diluant, mais des solvants comme le sulfure de carbone ou le nitrobenzène sont parfois employés.
 - La température de la réaction doit être contrôlée en permanence.
 - En fin de réaction, le mélange est coulé dans l'eau glacée additionnée généralement d'une importante quantité d'acide chlorhydrique.

Question 26.6

Écrire les réactions de l'hydrolyse acide après une réaction d'acylation par l'anhydride acétique. Quel est l'intérêt pratique d'opérer avec un grand excès de solution d'acide chlorhydrique ?

26.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

26.2.1 Préparation du méthyl-2 phényl-2 propane (tertiobutylbenzène)



Deux méthodes sont proposées ; elles diffèrent par le catalyseur employé : le chlorure d'aluminium ou le chlorure de fer III, et par le mode opératoire.

Durées approximatives

- Méthode avec AlCl_3 : huit heures
- Méthode avec FeCl_3 : sept heures

Niveau de difficulté : 2

Remarque : l'application des deux méthodes peut permettre, dans le cadre de l'enseignement de la chimie industrielle, de sensibiliser les étudiants aux impératifs de la mise au point de procédés, en leur faisant comparer les deux méthodes du point de vue de l'appareillage nécessaire et des coûts.

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - benzène : très toxique par contact ou par inhalation (benzolisme, cancer), inflammable ;

- tertibutylbenzène : irritant pour la peau et les muqueuses, inflammable, peut réagir avec les agents oxydants ;
- éther diéthylique : extrêmement inflammable, explosif ;
- chlorure d'aluminium : dangereux en présence d'humidité.
- Risques associés à la réaction :
 - exothermicité ;
 - dégagement de chlorure d'hydrogène.

A. Méthode au chlorure d'aluminium

Matières premières

- Chlorure d'aluminium anhydre : 28 g
- Benzène sec : 120 cm³
- Chloro-2 méthyl-2 propane (chlorure de tertibutyle¹) : 28 g
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g
- Éther diéthylique : 40 cm³

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 500 cm³, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant ascendant relié à un dispositif d'absorption du chlorure d'hydrogène (chapitre 10) ou monté sous une hotte bien ventilée, introduire 28 g de chlorure d'aluminium anhydre et 120 cm³ de benzène sec.
- Refroidir dans un bain de glace. Additionner en deux heures environ, sous vive agitation, 28 g de chlorure de tertibutyle. Pendant toute la coulée, maintenir la température entre 0 et 5°C.
- Lorsque tout le réactif a été introduit, continuer l'agitation pendant 45 minutes. Ajouter alors, sans cesser d'agiter, 180 g de glace broyée.
- Équiper l'appareillage pour réaliser un entraînement à la vapeur. Effectuer cet entraînement.

Question 26.7

Comment s'aperçoit-on de la fin de l'entraînement ?

- Décanter le distillat obtenu, séparer la phase organique. Procéder à deux extractions sur la couche aqueuse, avec chaque fois 20 cm³ d'éther diéthylique. Réunir les phases organiques. Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. Filtrer.
- Distiller l'éther et le benzène à pression ambiante.

1. Le chlorure de tertibutyle peut être préparé selon la méthode décrite au chapitre 25.

- Rectifier le tertibutylbenzène ($t_{\text{éb},760}$: 169°C) à pression ambiante ou sous pression réduite ($t_{\text{éb},10}$: 51°C).

B. Méthode au chlorure de fer III

Matières premières

- Chlorure de fer III anhydre : 14 g
- Benzène sec : 120 cm³
- Chlorure de tertibutyle : 28 g
- Solution à 10 % d'acide chlorhydrique : 180 cm³
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g

Mode opératoire

- Dans le même appareillage que celui décrit à la méthode A, charger 14 g de chlorure de fer III anhydre et 120 cm³ de benzène sec.
- Refroidir à environ 10°C et couler en deux heures et demie environ, sous agitation, 28 g de chlorure de tertibutyle, sans que la température dépasse 15°C.
- Après cette addition, amener la masse réactionnelle à 25°C et maintenir à cette température jusqu'à ce que cesse le dégagement de chlorure d'hydrogène.
- Transvaser le mélange dans une ampoule à décanter contenant 120 cm³ de solution à 10 % d'acide chlorhydrique. Agiter, laisser reposer, séparer la phase organique. La laver deux fois avec 30 cm³ de la solution d'acide chlorhydrique, puis à l'eau jusqu'à neutralité.

Question 26.8

Quel est le but de ces lavages acides ?

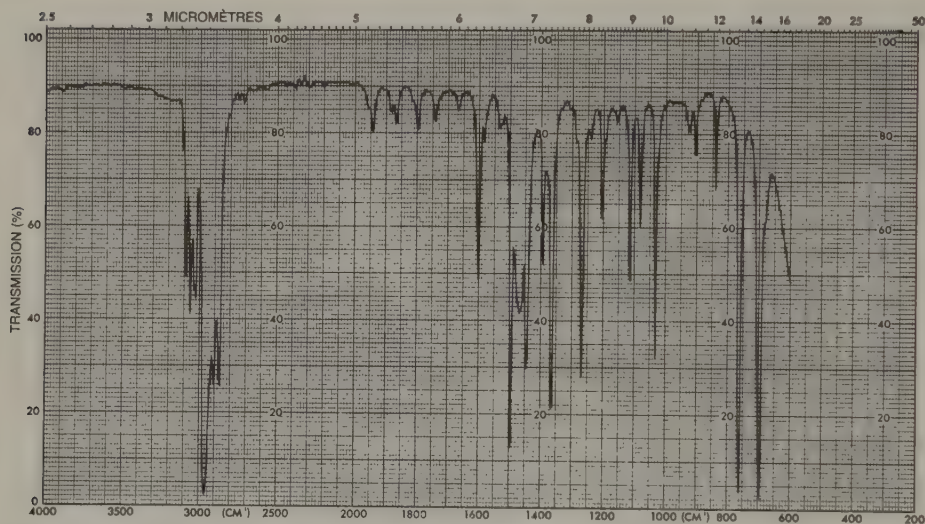
- Sécher avec du sulfate de sodium ou de magnésium anhydre.
- Concentrer et rectifier comme précédemment.

Analyses et spectres de référence

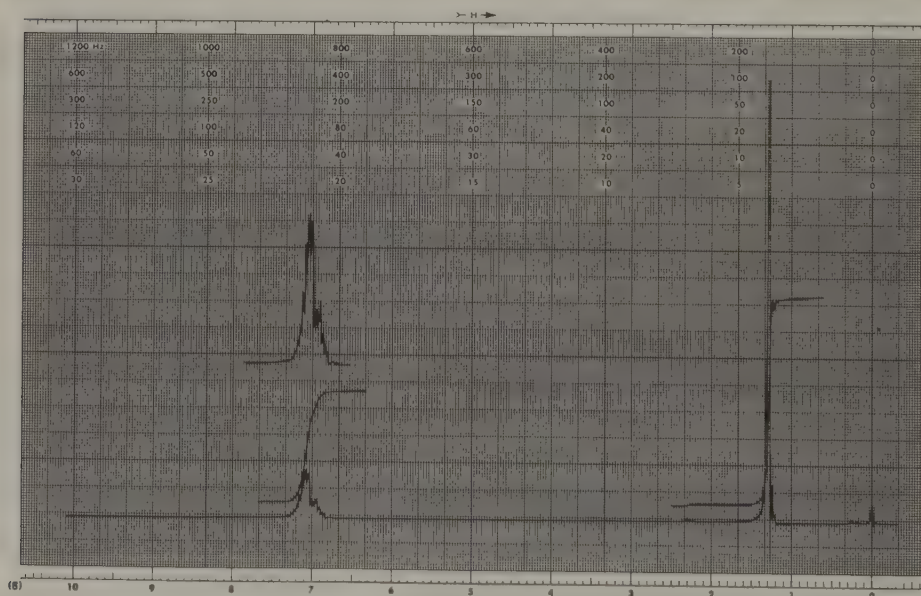
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase silicone SE-30 peut convenir).

Question 26.9

Quelles bandes d'absorption IR caractérisent la monosubstitution du noyau aromatique dans le tertibutylbenzène ?



Spectre 26.1 Spectre IR du tertiobutylbenzène (liquide pur en film)

Spectre 26.2 Spectre de RMN du tertiobutylbenzène (en solution dans CCl_4)**Question 26.10**

- Pourquoi les groupements méthyles donnent-ils un pic unique ?
- Comparer leur déplacement chimique dans le chlorure de tertiobutyle (spectre 25.2) et dans le tertiobutylbenzène.
- Par quelle mesure sur le spectre peut-on déterminer la pureté de ce dernier ?

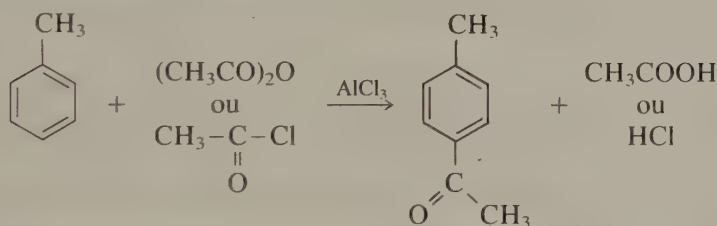
Résultats convenables

Des rendements respectifs de 65 % (méthode avec AlCl_3) et 60 % (méthode avec FeCl_3) en tertibutylbenzène de bonne pureté chromatographique sont satisfaisants.

26.2.2 Préparation de la méthyl-4 acétophénone (acétyl-4 toluène, p-méthylacétophénone)

La méthyl-4 acétophénone est utilisée en parfumerie. Deux méthodes d'acylation du toluène sont proposées :

- par l'anhydride éthanoïque (anhydride acétique) ;
- par le chlorure d'éthanoyle (chlorure d'acétyle).

*Durées approximatives*

- Méthode à l'anhydride acétique : six à sept heures
- Méthode au chlorure d'acétyle : six à sept heures

*Niveau de difficulté : 3**Sécurité*

L'étudiant doit effectuer un travail préliminaire de recherche des propriétés physiques et chimiques des composés utilisés et préparés, ainsi que des risques associés à l'utilisation de ces produits et aux techniques mises en œuvre. Il proposera au professeur une liste des précautions et des mesures de sécurité à prendre.

*A. Méthode à l'anhydride acétique**Matières premières*

- Chlorure d'aluminium anhydre : 75 g
- Toluène sec : 125 cm³, plus la quantité nécessaire aux extractions ;
- Anhydride acétique : 25,5 g
- Acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³) : 150 cm³
- Solution à 10 % d'hydroxyde de sodium.

Mode opératoire

- Assembler un réacteur de 500 cm³, équipé des accessoires habituels. L'ampoule de coulée est munie d'un tube de garde contenant un agent desséchant.
- Installer un dispositif absorbeur pour le chlorure d'hydrogène ou monter l'appareil sous hotte ventilée.
- Introduire 75 g de chlorure d'aluminium anhydre et 125 cm³ de toluène sec.
- Couler, sous vive agitation, 25,5 g d'anhydride acétique, sans dépasser 90°C (réaction exothermique).
- Maintenir à 80°C jusqu'à cessation du dégagement gazeux.
- Refroidir, couler la masse réactionnelle dans un mélange contenant environ 150 g de glace broyée et 150 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³). Cette hydrolyse est exothermique. Elle doit être effectuée sous bonne ventilation.
- Décanter, Épuiser la couche aqueuse avec un peu de toluène.
- Réunir les phases organiques, les laver avec une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité.

Question 26.11

Quelle est l'utilité du lavage à l'hydroxyde de sodium ? Comment vérifier qu'il a été suffisant ?

- Concentrer sous pression réduite.
- Rectifier sous pression réduite (1 à 15 mm Hg)

Question 26.12

Prévoir la température approximative d'ébullition de la méthyl-4 acétophénone, compte tenu de la pression dans l'appareil et des données suivantes :

$$t_{\text{éb},760} : 226^{\circ}\text{C} \quad t_{\text{éb},11} : 113^{\circ}\text{C}$$

B. Méthode au chlorure d'acétyle*Matières premières*

- Toluène sec : 125 cm³ plus la quantité nécessaire aux extractions
- Chlorure d'aluminium : 37 g
- Chlorure d'acétyle : 20 g
- Acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³) : 75 cm³
- Solution d'hydroxyde de sodium à 10 %

Question 26.13

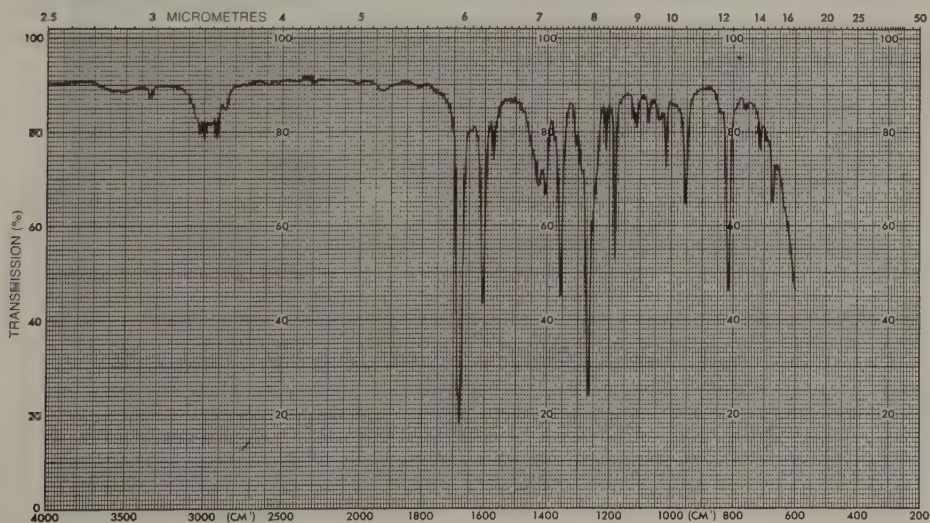
Comparer la quantité de chlorure d'aluminium à celle utilisée dans la méthode avec l'anhydride acétique. Expliquer cette différence.

Mode opératoire

- Prévoir le même appareillage que pour la préparation à partir de l'anhydride acétique.
- Charger dans le réacteur 37 g de chlorure d'aluminium anhydre et 125 cm³ de toluène sec.
- Sous vive agitation, introduire lentement 20 g de chlorure d'acétyle. La température ne doit pas dépasser 45°C.
- En fin d'addition, amener à 45-50°C et maintenir cette température jusqu'à cessation du dégagement gazeux.
- Refroidir, puis procéder à l'hydrolyse en versant la masse réactionnelle sur 100 g de glace broyée additionnée de 75 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³).
- Procéder ensuite comme au cours de la préparation avec l'anhydride acétique.

Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 1540 peut convenir).

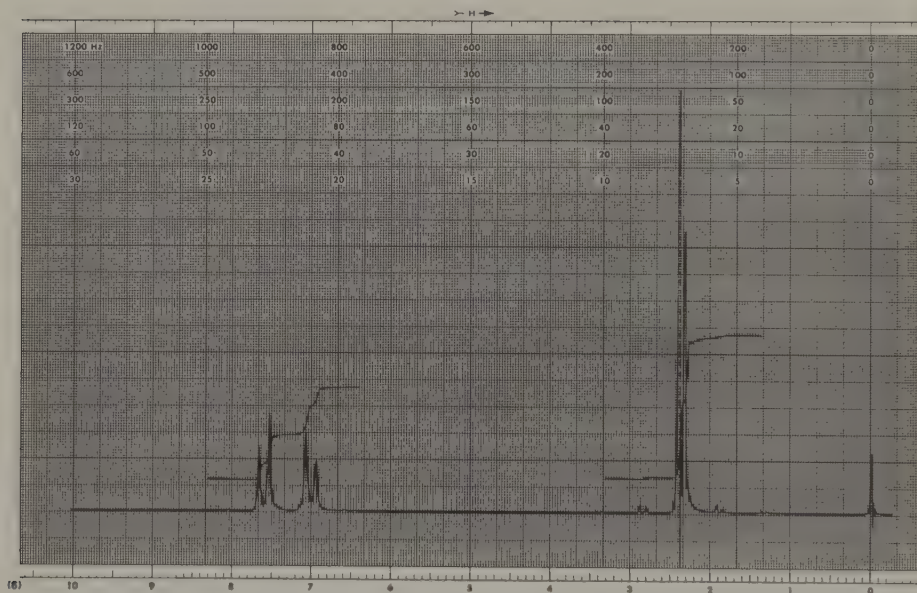


Spectre 26.3 Spectre IR de la méthyl-4 acétophénone (liquide pur en film)

- Spectrophotométrie UV (éthanol): λ_{max} 252 nm, $\lg \epsilon$ 4,18.
- Mise en évidence de la fonction carbonylée par un test chimique (section 24.4.2).

Question 26.14

Quelle bande d'absorption IR caractérise la disubstitution sur le cycle aromatique dans la méthyl-4 acétophénone.



Spectre 26.4 Spectre de RMN de la méthyl-4 acétophénone (en solution dans CCl_4)

Question 26.15

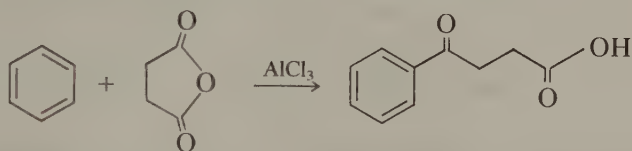
- Identifier sur le spectre de RMN la position des différents groupements.
- Justifier le choix entre les déplacements chimiques attribués aux différents groupements $-\text{CH}_3$.

Résultats convenables

Il est difficile d'obtenir de la méthyl-4 acétophénone chromatographiquement pure avec le matériel courant de rectification. Des rendements de 74 % (méthode à l'anhydride acétique) et de 76 % (méthode au chlorure d'acétyle) sont satisfaisants.

Question 26.16

On observe sur les chromatogrammes la présence fréquente de traces de deux composés : de plus, il est rare d'observer la cristallisation de la méthyl-4 acétophénone, bien que son point de fusion soit de 28°C. Quelle hypothèse peut-on faire sur la nature de ces impuretés ? Pourquoi sont-elles encore présentes après rectification ?

26.2.3 Préparation de l'acide benzoyl-3 propanoïque

Durée approximative : sept heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - benzène : très toxique par contact ou inhalation (benzolisme, cancer), inflammable ;
 - anhydride de l'acide butanedioïque (acide succinique) : irritant pour les yeux et les voies respiratoires ;
 - chlorure d'aluminium : dangereux en présence d'humidité ;
 - acide benzoyl-3 propanoïque : toxicité inconnue.
- Risques associés à la réaction :
 - réaction exothermique qui peut devenir difficilement contrôlable lorsqu'elle est effectuée avec de grandes quantités de réactifs ;
 - dégagement de chlorure d'hydrogène.

Matières premières

- Benzène sec : 52 g
- Anhydride de l'acide butanedioïque (acide succinique) : 10 g
- Chlorure d'aluminium en poudre : 30 g
- Acide chlorhydrique concentré : 35 cm³
- Carbonate de sodium : 12 g
- Solution à 10 % d'acide chlorhydrique : 30 cm³

Mode opératoire

- Équiper un réacteur de 250 cm³ avec un réfrigérant très efficace, un thermomètre et un agitateur mécanique étanche. Placer un dispositif d'absorption des vapeurs de HCl au-dessus du réfrigérant.

- Charger 10 g d'anhydride succinique, puis 52 g de benzène très sec (séché, par exemple, sur tamis moléculaires).
- Agiter, puis ajouter en une seule fois 30 g de chlorure d'aluminium.
- Laisser évoluer la température. Si la réaction s'emballe, refroidir avec un bain d'eau froide.
- Lorsque la température ne monte plus, chauffer prudemment jusqu'au reflux en restant vigilant vis-à-vis d'un éventuel emballement.
- Maintenir $\frac{1}{2}$ heure au reflux, puis refroidir à température ambiante.
- Équiper le réacteur avec une ampoule de coulée et un appareillage pour hydrodistillation (figure 13.46).
- Couler goutte à goutte 50 cm^3 d'eau sous très vive agitation, en refroidissant avec un bain glacé.

Question 26.17

Que doit-on observer dans le mélange réactionnel ?

- Couler ensuite 15 cm^3 de HCl concentré.

Question 26.18

Quel est le rôle de la solution de HCl ?

- Éliminer le benzène par hydrodistillation en ajoutant de l'eau si nécessaire.
- Refroidir dans un bain glacé sous agitation moyenne jusqu'à température ambiante.
- Filtrer le produit brut sur bûchner.
- Laver les cristaux avec 30 cm^3 de HCl 10 %, puis avec de l'eau.

Question 26.19

La suite des opérations consiste en une purification chimique. Expliquer son principe et écrire les équations réactionnelles.

- Remonter le réacteur et l'équipement utilisés pour la réaction.
- Charger le produit brut, 12 g de Na_2CO_3 et 75 cm^3 d'eau. Agiter.

Question 26.20

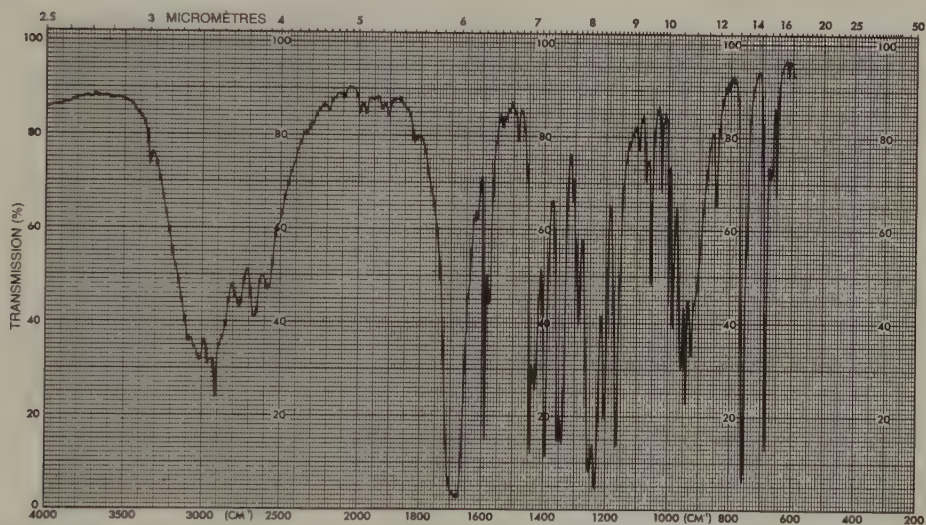
Que devrait-on observer ?

- Porter 10 minutes au reflux.
- Filtrer à chaud sur un bûchner sous faible dépression. Laver deux fois avec 10 cm^3 d'eau chaude.

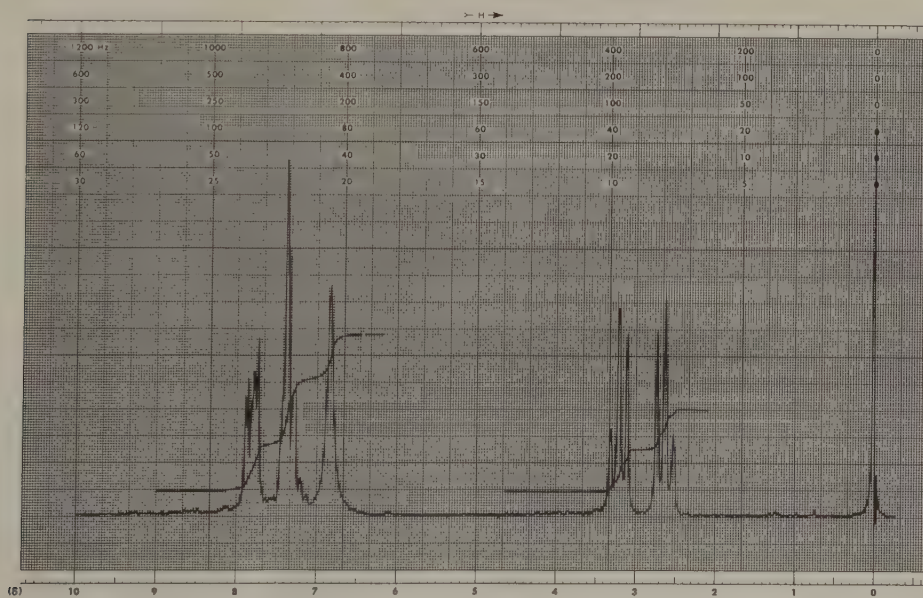
- Laisser refroidir le filtrat 5 minutes puis, en agitant, lui ajouter goutte à goutte 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³).
- Refroidir en dessous de 5°C. Filtrer, laver avec de l'eau froide et sécher.

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.



Spectre 26.5 Spectre IR de l'acide benzoyl-3 propanoïque (pastille de KBr)



Spectre 26.6 Spectre de RMN de l'acide benzoyl-3 propanoïque (solution dans CDCl₃-DMSO-6D 4/1)

- Chromatographie en couche mince sur gel de silice, avec un mélange éthanol-eau en parties égales comme éluant.
- Spectrophotométrie UV (méthanol) : λ_{max} 240 nm, $\lg \epsilon$ 3,9 ; λ_{max} 275 nm, $\lg \epsilon$ 2,3.

Question 26.21

Sur le spectre IR de l'acide benzoyl-3 propanoïque, quels sont les groupements correspondant à la bande intense située entre 1 650 et 1 700 cm^{-1} ?

Question 26.22

Sur le spectre de RMN, que représentent les bandes d'absorption situées entre 2.5 et 3,5 ppm ?

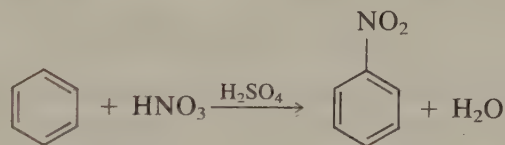
Résultats convenables

Un rendement de 90 % en produit purifié chimiquement, dont le point de fusion est conforme à une référence, est satisfaisant.

NITRATION EN SÉRIE AROMATIQUE

27.1 INTRODUCTION

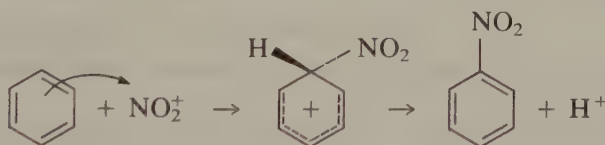
La nitration aromatique consiste à fixer un groupement nitro, NO_2 , sur un arène, par action de l'acide nitrique¹, le plus souvent en présence d'acide sulfurique. L'équation est la suivante :



Il s'agit d'une substitution électrophile dont le réactif est l'ion nitronium, NO_2^+ , produit par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide nitrique :



L'ion nitronium se fixe sur le noyau aromatique selon le mécanisme simplifié suivant :

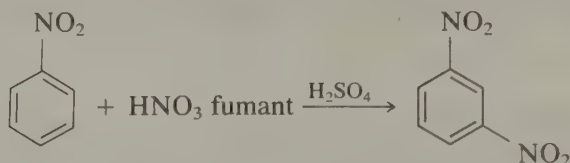


La nitration est généralement réalisée avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés à des températures inférieures à 50°C ; une température plus élevée provoque la polynitration et l'oxydation du noyau aromatique. Dans le cas des arènes substitués par un groupe désactivant orientant en méta², comme



1. L'acide nitrique peut exceptionnellement être remplacé par un nitrate, en présence d'acide sulfurique.
2. Lorsque le groupe désactivant est un halogène, l'orientation de la réaction est exceptionnellement en ortho et para.

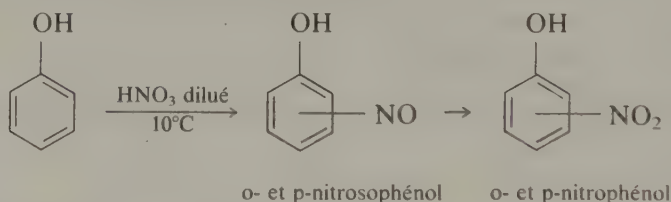
la nitration exige généralement une température plus élevée et l'emploi d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré :



La nitration des arènes dont les groupes substituants activent le noyau et orientent en ortho et para, tels que



requiert des conditions réactionnelles plus modérées : température d'environ 10°C ou l'emploi d'acide nitrique dilué. Dans ce dernier cas, le réactif électrophile est en fait l'ion nitrosonium, NO^+ ; il y a formation d'un dérivé nitrosé intermédiaire, oxydé ensuite en dérivé nitré :



Question 27.1

Expliquer pourquoi les groupes activants orientent la substitution en ortho et para.

Les composés nitrés aromatiques sont des intermédiaires d'une grande importance industrielle, car leur réduction permet de préparer des amines aromatiques.

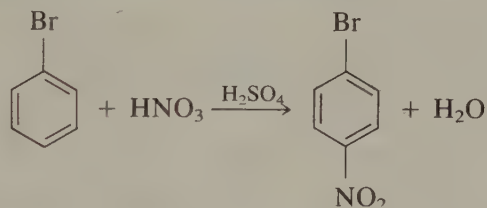
Précautions et techniques expérimentales

- Ces réactions sont fortement exothermiques et, afin d'éviter une réaction brutale ou une polynitration, on doit respecter les limites de température imposées et introduire lentement :
 - soit la matière première dans le mélange d'acides ;
 - soit le mélange d'acides sur la matière première, pure ou en solution dans l'acide sulfurique.
- Les composés nitrés aromatiques peuvent exploser s'ils sont fortement chauffés. Il faut, en particulier, laisser un résidu suffisant en fin de distillation.

- Ils sont très toxiques par contact ou inhalation des vapeurs ; le port de gants de protection est recommandé pour leur manipulation ; en cas de contact, nettoyer d'abord à l'éthanol, puis rincer abondamment à l'eau.

27.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

27.2.1 Préparation du bromo-4 nitrobenzène



La réaction forme également près de 40 % d'isomère ortho, éliminé du mélange réactionnel au moment de la recristallisation dans le méthanol dans lequel il est soluble à froid.

Question 27.2

Écrire l'équation de la bromation du nitrobenzène.

Durée approximative : trois heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - acide nitrique : très corrosif, provoque de graves brûlures ; vapeurs toxiques et très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires ;
 - acide sulfurique : très corrosif, provoque de graves brûlures, réaction très exothermique avec l'eau ;
 - bromobenzène : inflammable, provoque des irritations aux yeux et à la peau ;
 - bromo-4 nitrobenzène : très toxique par contact, provoque des irritations graves de la peau et des yeux ;
 - méthanol : très inflammable, toxique par inhalation et ingestion.
- Risques associés à la réaction : exothermicité.

Matières premières

- Acide nitrique concentré ($\sim 14 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 20 cm^3
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 20 cm^3

- Bromobenzène : 15,7 g
- Méthanol : environ 100 cm³

Mode opératoire

- Introduire 20 cm³ d'acide nitrique concentré dans un réacteur de 250 cm³ équipé d'un agitateur et d'une ampoule de coulée.
- Couler lentement, en agitant, 20 cm³ d'acide sulfurique concentré. Refroidir à la température ambiante.
- Additionner en quinze minutes environ, sous vive agitation, 15,7 g de bromobenzène. Pendant toute la coulée, la température ne doit pas dépasser 50°C ; refroidir si nécessaire.

Question 27.3

Quels composés se forment si la nitration est effectuée à une température supérieure à 50°C ?

- Lorsque tout le bromobenzène a été introduit et que la température n'augmente plus, équiper le réacteur d'un réfrigérant et chauffer 30 minutes au bain-marie.
- Couler rapidement le mélange réactionnel, chaud et liquéfié, sur 175 g d'eau et de glace broyée, en agitant vigoureusement.
- Filtrer sur büchner, laver avec beaucoup d'eau glacée et essorer.
- Recrystalliser dans le méthanol.

Question 27.4

Que contient le filtrat après la dernière filtration ?

Analyses et spectres de référence

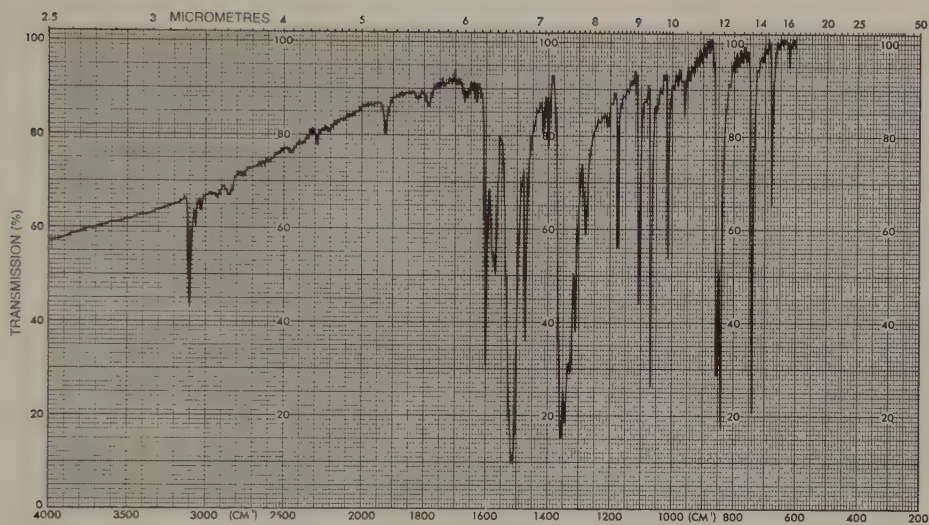
- Détermination du point de fusion.
- Spectrophotométrie UV (hexane) : $\lambda_{\max}$ 270 nm, $\lg \epsilon$ 4,6.

Question 27.5

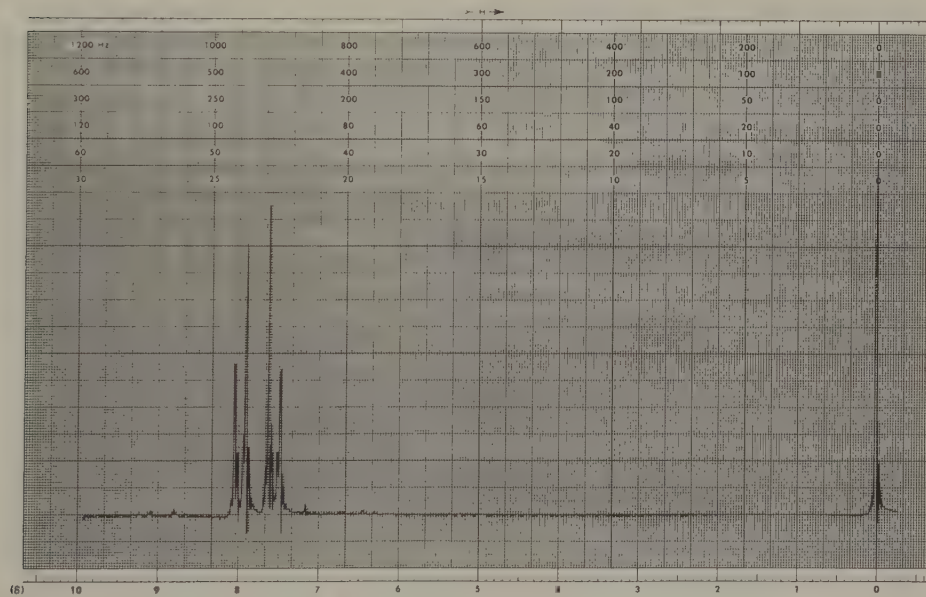
Identifier sur le spectre IR du bromo-4 nitrobenzène les bandes d'absorption de la liaison N–O du groupement NO₂.

Résultats convenables

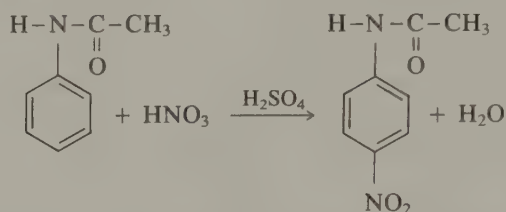
Un rendement de 45 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.



Spectre 27.1 Spectre IR du bromo-4 nitrobenzène (pastille de KBr)

Spectre 27.2 Spectre de RMN du bromo-4 nitrobenzène (solution dans CDCl_3)

27.2.2 Préparation du N-(nitro-4 phényl)- éthanamide (p-nitroacétanilide, nitro-4 acétanilide)



Cette réaction est généralement effectuée en vue de la préparation de la nitro-4 aniline par une hydrolyse ultérieure de la fonction amide (chapitre 31). En effet, la nitration directe de l'aniline conduit à l'obtention d'un mélange contenant des produits d'oxydation et les différents isomères de position.

Durée approximative : six heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - N-phényléthanamide (acétanilide) : toxique par ingestion et inhalation des poussières ; peut provoquer des dermatoses par contact cutané ;
 - acide éthanoïque (acide acétique) : inflammable, provoque de graves brûlures par contact ;
 - acide sulfurique : très corrosif, provoque de graves brûlures, réaction très exothermique avec l'eau ;
 - acide nitrique : très corrosif, provoque de graves brûlures, vapeurs toxiques et très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires ;
 - nitro-4 acétanilide : poison violent par ingestion ;
 - éthanol : inflammable.
- Risques associés à la réaction :
 - exothermicité ;
 - réactions accidentelles de polynitration qui peuvent entraîner la formation de composés explosifs ; une bonne agitation et un contrôle rigoureux de la température sont nécessaires pendant la première partie de la préparation pour éliminer ce risque.

Matières premières

- N-phényléthanamide (acétanilide)³ : 25,0 g
- Acide éthanoïque pur (acide acétique) : 25 cm³
- Acide nitrique (à 60 % minimum, 1,366 g·cm⁻³) : 15,5 g
- Acide sulfurique (à 96 % minimum, 1,835 g·cm⁻³) : 92 g + 12,5 g

3. L'acétanilide peut être préparé selon la méthode décrite au chapitre 30.

- Solution à 10 % d'hydrogénocarbonate de sodium : 40 cm³
- Éthanol : environ 300 cm³

Question 27.6

Comment, dans la pratique, doit-on mesurer les quantités nécessaires d'acides nitrique et sulfurique ? Exprimer ces quantités.

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 250 cm³, équipé d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée⁴ et d'un agitateur, introduire 25 cm³ d'acide éthanoïque et 25 g d'acétanilide.
- En agitant vivement, ajouter 50 cm³ d'acide sulfurique concentré.
- Refroidir la solution limpide obtenue dans un mélange de glace (3 parties) et de chlorure de sodium (1 partie).
- Dans le même temps, préparer un mélange de 11 cm³ d'acide nitrique et 7 cm³ d'acide sulfurique.

Question 27.7

Doit-on verser l'acide nitrique dans l'acide sulfurique, ou bien l'inverse ?

- Quand la température dans le réacteur atteint 0 à 2°C, commencer à introduire le mélange sulfonitrique. Cette introduction doit être lente, effectuée sous vive agitation, sans que la température n'atteigne 10°C.

Question 27.8

Que risque-t-il de se produire si, par suite d'une mauvaise agitation, il y a accumulation de mélange nitrant en un point du réacteur ?

- Lorsque tout le mélange nitrant a été introduit, enlever le bain réfrigérant. Laisser reposer une heure à température ambiante.
- Verser le mélange réactionnel dans un récipient contenant environ 250 g de glace broyée.
- Bien agiter, puis laisser reposer 15 minutes.
- Filtrer sur büchner, bien essorer.
- Effectuer un lavage avec de l'eau, puis avec 40 cm³ d'une solution à 10 % d'hydrogénocarbonate de sodium. Terminer par des lavages à l'eau.

4. Si le réacteur ne présente pas d'ouverture à l'air libre, il faut utiliser une ampoule de coulée à tubulure d'équilibrage de la pression.

Question 27.9

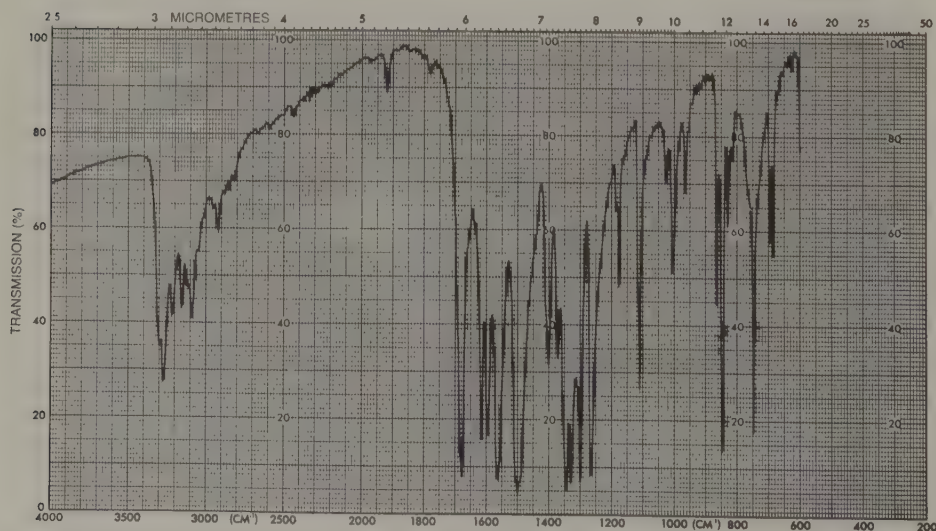
Comment contrôler les lavages ?

- Recristalliser dans le minimum d'éthanol, en procédant, si besoin, à une filtration chaude. L'isomère ortho, très soluble dans l'éthanol, reste dans le filtrat final.

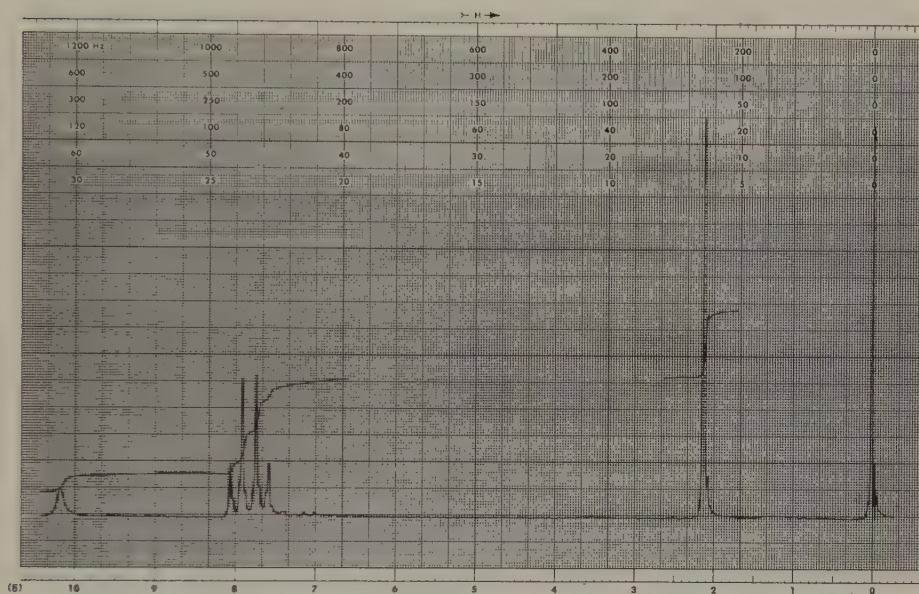
Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 222 nm, $\lg \varepsilon$ 4,12 ; $\lambda_{\max}$ 316 nm, $\lg \varepsilon$ 4,06.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice. L'échantillon (0,5 g) est dissous dans un mélange de propanone (10 cm³) et d'éthanol (15 cm³). L'élution peut être effectuée à l'aide de l'un des mélanges suivants :
 - éthanoate d'éthyle (6 parties), méthanol (1 partie), diéthylamine (1 partie) ;
 - toluène (4 parties), éthanoate d'éthyle (1 partie) ;
 - toluène (5 parties), méthanoate d'éthyle (4 parties), acide méthanoïque (1 partie).

La révélation peut être effectuée sous UV ou par l'iode. La comparaison avec les chromatogrammes obtenus dans les mêmes conditions, en opérant sur une solution d'acétanilide, une solution du produit obtenu avant recristallisation et sur le filtrat concentré de cette dernière, est intéressante à effectuer.



Spectre 27.3 Spectre IR de la nitro-4 acétanilide (pastille de KBr)

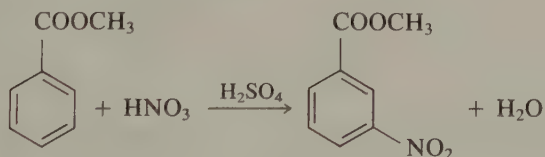


Spectre 27.4 Spectre de RMN de la nitro-4 acétanilide (solution dans un mélange DMSO-6D et CDCl_3)

Résultats convenables

Un rendement de 50 à 55 % en produit de point de fusion conforme à une référence est un minimum souhaitable.

27.2.3 Préparation du nitro-3 benzoate de méthyle



Dans cette préparation, l'acide sulfurique sert non seulement à faciliter la formation de l'ion nitronium, NO_2^+ , mais aussi à dissoudre le benzoate de méthyle. Dans ces conditions, la nitration est facilitée, même si le groupement ester désactive le noyau aromatique ; elle ne requiert pas l'emploi d'acide nitrique fumant.

Question 27.10

Pourquoi le benzoate de méthyle est-il soluble dans l'acide sulfurique concentré ?

Durée approximative : trois heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - acide nitrique : très corrosif, provoque de graves brûlures ; vapeurs toxiques et très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires ;
 - acide sulfurique : très corrosif, provoque de graves brûlures, réaction très exothermique avec l'eau ;
 - nitro-3 benzoate de méthyle : toxique par contact, provoque des irritations graves de la peau et des yeux ;
 - méthanol : très inflammable, toxique par inhalation et ingestion.
- Risques associés à la réaction : exothermicité.

Matières premières

- Benzoate de méthyle : 12,0 g
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 32 cm^3
- Acide nitrique concentré ($\sim 14 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 8 cm^3
- Méthanol : environ 12 cm^3

Mode opératoire

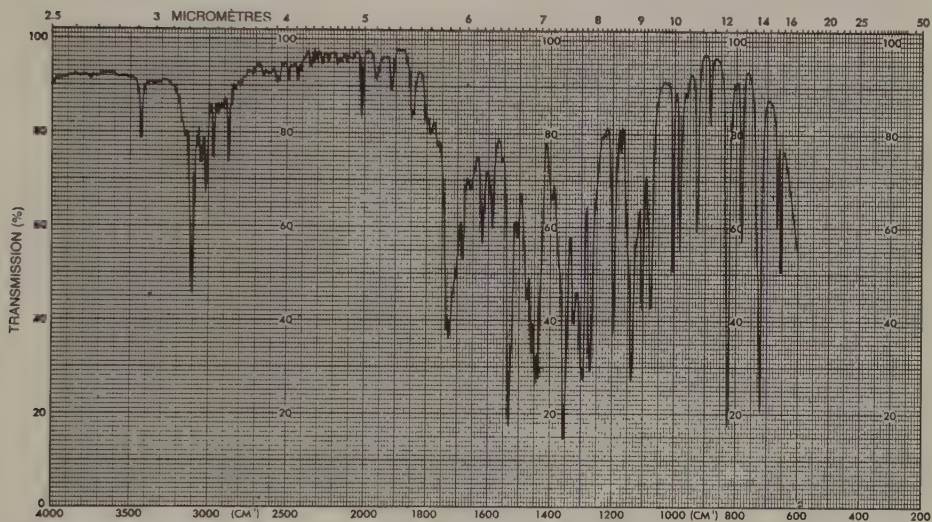
- Introduire 24 cm^3 d'acide sulfurique concentré dans un réacteur de 100 cm^3 équipé d'un agitateur.
- Refroidir à environ 0°C , puis couler 12,0 g de benzoate de méthyle.
- Refroidir de nouveau à environ 5°C . Additionner en 45 minutes environ, sous vive agitation, un mélange refroidi de 8 cm^3 d'acide sulfurique concentré et de 8 cm^3 d'acide nitrique concentré. Pendant la coulée, maintenir la température entre 5 et 15°C .
- Lorsque tout le réactif a été introduit, continuer l'agitation à la température ambiante pendant 15 à 20 minutes.
- Couler le mélange réactionnel sur 100 g de glace broyée, en agitant vigoureusement.
- Filtrer sur büchner, laver avec beaucoup d'eau glacée et essorer.
- Recristalliser dans le méthanol.

Analyses et spectres de référence

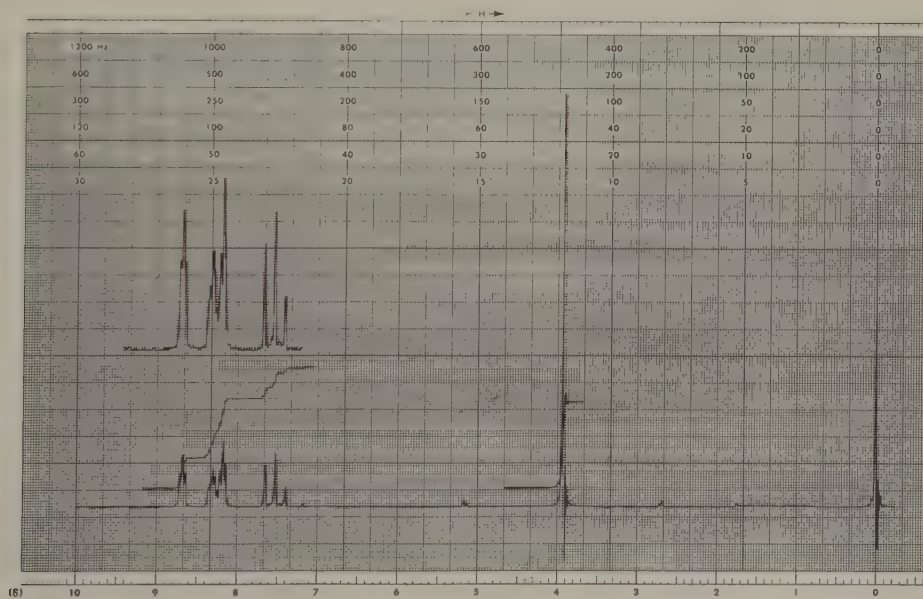
- Détermination du point de fusion.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{max} 219 nm, $\lg \varepsilon$ 4,37.

Question 27.11

Identifier sur le spectre IR du m-nitrobenzoate de méthyle les bandes d'absorption de la liaison N–O du groupement NO_2 .



Spectre 27.5 Spectre IR du nitro-3 benzoate de méthyle (fondu)



Spectre 27.6 Spectre de RMN du nitro-3 benzoate de méthyle (solution dans CDCl_3)

Question 27.12

Identifier sur le spectre de RMN la position des différents groupements. Justifier et expliquer.

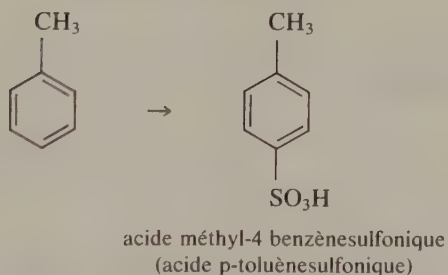
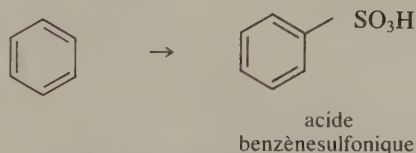
Résultats convenables

Un rendement de 70 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.

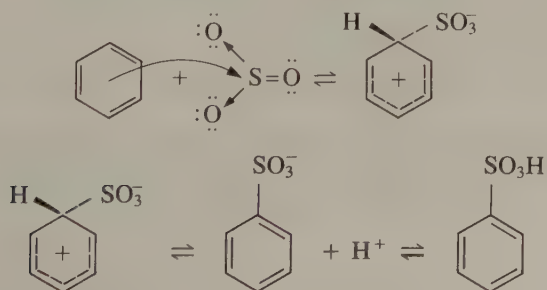
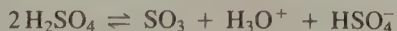
SULFONATION EN SÉRIE AROMATIQUE

28.1 INTRODUCTION

La réaction de sulfonation consiste à introduire un groupement acide sulfonique, $-\text{SO}_3\text{H}$, dans une chaîne organique. Parfois difficile en série aliphatique, où elle n'est pas toujours possible par voie directe, elle est beaucoup plus aisée en série aromatique. Elle permet, par l'intermédiaire d'un mécanisme de substitution électrophile obéissant aux règles de HOLLEMAN, la préparation des acides arylsulfoniques :

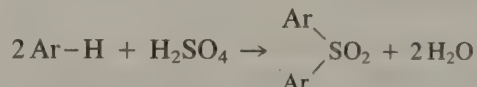


Elle a lieu, à température élevée, par action de l'acide sulfurique concentré sur l'hydrocarbure. À l'inverse des autres réactions de substitution électrophile, c'est une réaction réversible à haute température. Elle est plus facile si

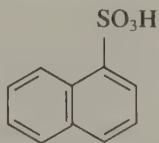


on utilise l'acide sulfurique fumant, ou oléum, solution de trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique. En réalité, l'agent sulfonant serait dans tous les cas le trioxyde de soufre, SO_3 , réactif électrophile actif, car l'atome de soufre y est déficitaire en électrons. La séquence réactionnelle avec l'acide sulfurique concentré est illustrée au bas de la page précédente.

À haute température, il peut se former une certaine quantité de sulfone comme impureté :

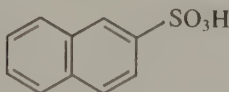


La sulfonation du naphthalène réalisée à environ 50°C conduit à l'acide naphthalène-1 sulfonique, ou acide α -naphthalènesulfonique :



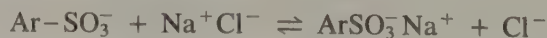
acide α -naphthalènesulfonique

Effectuée vers $160\text{--}170^\circ\text{C}$, elle conduit uniquement à l'isomère β , ou acide naphthalène-2 sulfonique :



acide β -naphthalènesulfonique

Les acides arylsulfoniques sont des acides très forts, comparables à l'acide sulfurique. Ils sont corrosifs, hygroscopiques et généralement solubles dans l'eau. On les isole le plus souvent sous la forme de leurs sels de sodium ou d'ammonium. Pour cela, en fin de réaction, après neutralisation du mélange d'acides par le carbonate de sodium, on sature la solution par du chlorure ou de l'acétate de sodium ou d'ammonium :



La forte concentration ionique obtenue entraîne la précipitation de l'arylsulfonate qui peut être recristallisé dans une solution saturée de chlorure de sodium.

Question 28.1

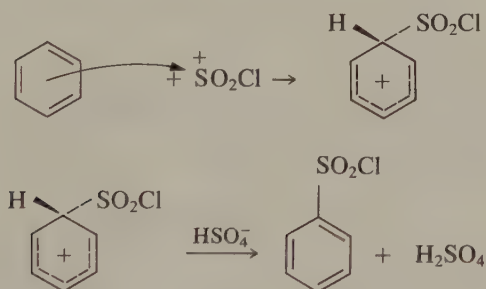
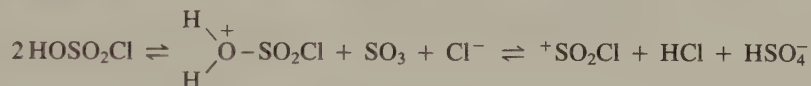
Quelles impuretés principales peut contenir l'arylsulfonate de sodium précipité et recristallisé selon la technique décrite ci-dessus ?

On peut souvent obtenir l'arylsulfonate pur par recristallisation, ou mieux, par extraction dans un appareil de Soxhlet, avec l'éthanol comme solvant.

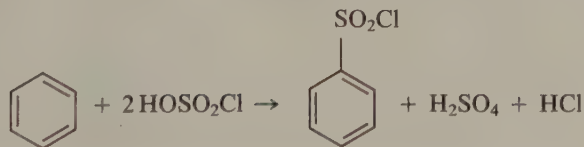
Question 28.2

Que reste-t-il dans la cartouche en fin d'extraction ?

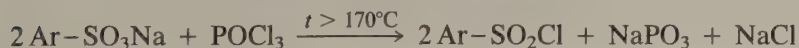
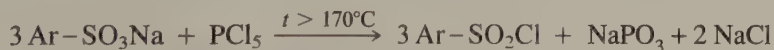
Pour de nombreuses applications, préparation d'esters ou de sulfonamides par exemple, on remplace les acides arylsulfoniques par leurs chlorures d'acides, $\text{Ar}-\text{SO}_2\text{Cl}$, d'emploi plus aisé. Ils sont obtenus en utilisant, comme agent sulfonant, l'acide chlorosulfonique, HOSO_2Cl , en grand excès :



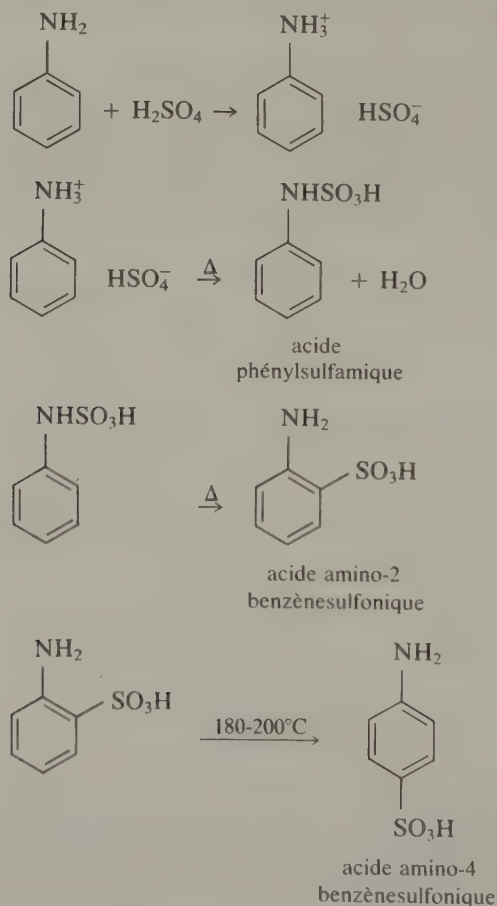
soit globalement :



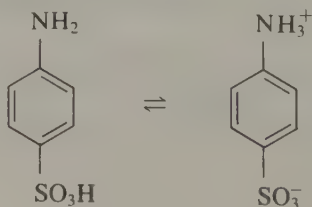
On peut également faire réagir le pentachlorure de phosphore, PCl_5 , ou l'oxychlorure, POCl_3 , sur un arylsulfonate de sodium :



La sulfonation des amines aromatiques, en vue de la préparation des acides aminoarylsulfoniques, a lieu selon un mécanisme réactionnel différent de celui décrit précédemment. Le sulfate d'ammonium, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'amine, se déshydrate par chauffage en acide sulfamique. Celui-ci, sous l'influence de la chaleur, s'isomérise en acide amino-2 arylsulfonique qui, à température élevée (180-200°C), se transpose en acide amino-4 sulfonique :



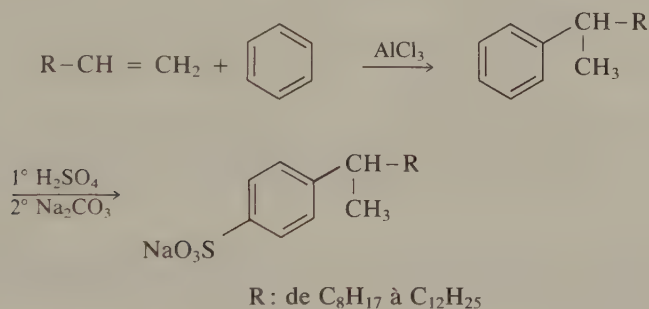
Les acides amino-4 arylsulfoniques se présentent sous la forme d'ions dipolaires (zwitterions) en solution aqueuse :



Applications des acides arylsulfoniques et des chlorures d'arylsulfonyles

Ce sont des produits industriels importants :

- les acides arylsulfoniques sont des matières premières dans la synthèse des phénols ;
- les dérivés de l'acide méthyl-4 benzènesulfonique (acide p-toluène-sulfonique) ou tosylates, sont très utilisés en synthèse ;
- les arylsulfonates de sodium obtenus selon la séquence :

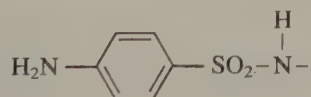


sont des détergents bio-dégradables lorsque R est un groupement linéaire ; leur action est supérieure à celle des savons ordinaires car, leurs sels de calcium ou de magnésium étant solubles, ils ne produisent pas de dépôts, même en eau très dure ;

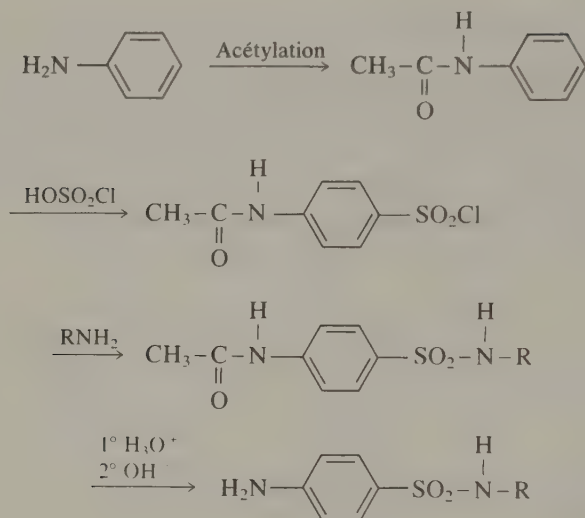
Question 28.3

À la fin de la préparation d'un acide arylsulfonique, comment pourrait-on éliminer facilement du milieu réactionnel l'acide sulfurique en excès ?

- les acides aminoarylsulfoniques interviennent dans la fabrication de nombreux colorants azoïques (chapitre 34) ;
- un certain nombre de sulfonamides forme une classe importante de médicaments anti-bactériens : les *sulfamides* ou *sulfanilamides* (chapitre 43) ; ils comportent tous l'enchaînement de base « sulfanilamido- » :



et sont obtenus selon le schéma de synthèse suivant :

**Question 28.4**

Quelle est l'utilité de la première étape (acétylation) ?

Précautions et techniques expérimentales

Les réactions de sulfonation et de chlorosulfonation sont dangereuses du fait de l'emploi d'acide sulfurique concentré à haute température, ou de la manipulation d'oléum ou d'acide chlorosulfonique. Ces deux derniers réactifs sont particulièrement dangereux :

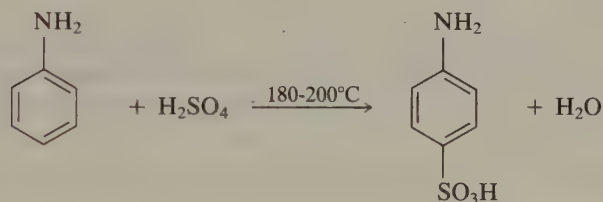
- ils émettent des vapeurs toxiques et irritantes ;
- ils sont extrêmement corrosifs et doivent absolument être manipulés avec des gants de protection ;
- ils réagissent avec l'eau de façon très violente. Les chlorosulfonations à l'aide d'acide chlorosulfonique requièrent l'usage d'un dispositif absorbeur pour le chlorure d'hydrogène qui se dégage. Il est vivement recommandé de manipuler sous une hotte aspirante.

Question 28.5

Écrire la réaction de l'acide chlorosulfonique avec l'eau.

28.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

28.2.1 Préparation de l'acide amino-4 benzènesulfonique (acide sulfanilique)



Cette réaction est la somme de plusieurs réactions intermédiaires décrites dans le paragraphe consacré aux généralités sur la sulfonation. L'acide sulfanilique est une matière première importante dans l'industrie des colorants azoïques (chapitre 34).

Durée approximative : huit heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - aniline : poison quand on respire les vapeurs, quand on l'absorbe et au contact de la peau ; effet cumulatif dangereux ; cancérigène : en cas de contact cutané, laver la peau avec de l'éthanol ou du méthanol, puis à l'eau savonneuse ;
 - acide sulfurique : très corrosif, provoque de graves brûlures, réaction très exothermique avec l'eau ;
 - acide sulfanilique : nocif par ingestion, inhalation des poussières ou contact avec la peau.
- Risques associés à la réaction :
 - chauffage d'acide sulfurique concentré à haute température.

Matières premières

- Aniline¹ : 23,4 g
- Acide sulfurique² : 28 g (environ 15,3 cm³)
- Carbonate de sodium : environ 22 g
- Acide chlorhydrique dilué (~6 mol·dm⁻³) : environ 100 cm³
- Noir de carbone : 1 à 2 g

1. L'aniline peut être préparée selon le mode opératoire décrit au chapitre 43.

2. L'acide sulfurique employé doit avoir une teneur d'au moins 96 % en acide pur, soit une masse volumique d'environ 1,835 g·cm⁻³.

Mode opératoire

- Monter un réacteur de 250 cm³ équipé d'un agitateur, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant à air et d'un thermomètre.
- Prévoir la possibilité de relier le haut du réfrigérant à une trompe à eau.
- Introduire dans le réacteur 23,4 g d'aniline.
- Couler goutte à goutte 28 g (environ 15,3 cm³) d'acide sulfurique concentré, en agitant vivement, de façon à ce que la masse solide qui se forme soit le plus homogène possible. Dès que la prise en masse est totale, l'agitation devient inutile.
- Attendre que l'exothermicité ait cessé pour mettre le réacteur sous pression réduite.
- Chauffer, de préférence à l'aide d'un bain métallique, et maintenir la température de la masse réactionnelle pendant trois heures entre 185 et 195°C, en prenant bien garde aux surchauffes qui pourraient entraîner sa carbonisation.
- Laisser refroidir avant de rétablir la pression normale.
- En agitant, introduire 175 cm³ d'eau. Chauffer légèrement pour faciliter la désagrégation de la masse solide.
- Ajouter avec beaucoup de précautions, par très petites fractions, la quantité de carbonate nécessaire à une solubilisation totale et à l'obtention d'un pH nettement alcalin.

Question 28.6

Écrire les réactions entre le carbonate de sodium et la masse réactionnelle.

- Équiper l'appareil pour un entraînement à la vapeur et entraîner l'aniline résiduelle.
- Lorsque cet entraînement est terminé, vérifier que le pH est toujours alcalin et filtrer à chaud.
- Refroidir la solution dans la glace.
- Ajouter lentement, en contrôlant le pH, la quantité nécessaire de solution d'acide chlorhydrique ($\sim 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pour obtenir la précipitation.
- Vérifier le pH qui doit être légèrement acide.
- Filtrer sur büchner, laver avec de l'eau froide, essorer soigneusement.

Question 28.7

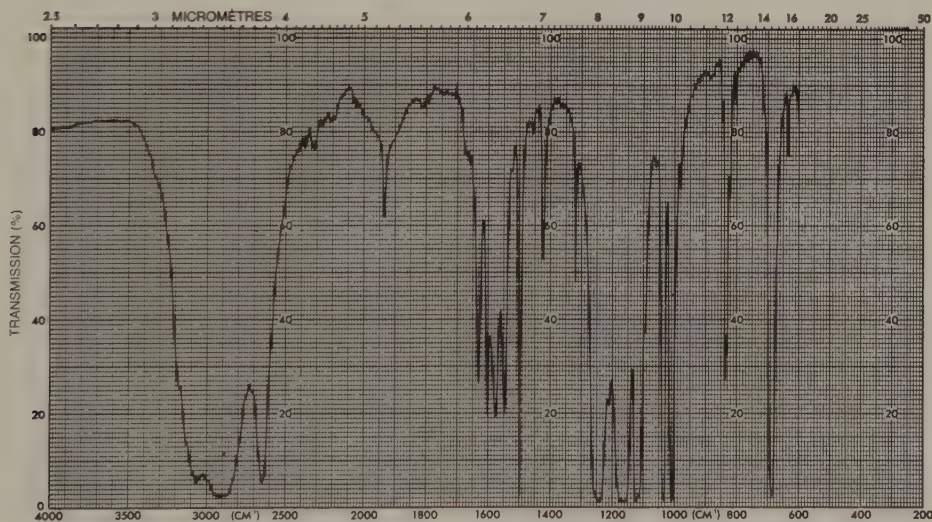
Comment vérifier que les lavages sont suffisants ?

- Recrystalliser dans l'eau, en traitant au noir de carbone si le produit est très coloré.

- Le produit recristallisé doit être séché à une température supérieure à 110°C si on veut obtenir l'acide anhydre. En dessous de cette température, on obtient un hydrate à une ou deux molécules d'eau, selon les conditions.

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion : elle est délicate car la fusion a lieu à haute température (288°C) et s'accompagne d'une décomposition.
- Dosage par réaction de diazotation avec une solution titrée de nitrite de sodium, ou par acidimétrie.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 250 nm, $\lg \epsilon$ 4,22.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice (Kieselgel G), développement par un mélange de : trichlorométhane, heptane, éthanol (1/1/1) ; révélation par pulvérisation d'un mélange d'une solution alcoolique à 1 % de diméthylamino-4 benzaldéhyde (99 parties) et d'acide chlorhydrique concentré (1 partie).



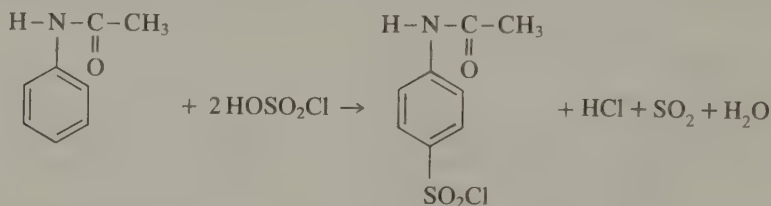
Spectre 28.1 Spectre IR de l'acide amino-4 benzènesulfonique (pastille de KBr)

L'acide amino-4 benzènesulfonique est insoluble dans les solvants habituellement utilisés en RMN. Son spectre est réalisable dans une solution d'acide deutérochlorhydrique (DCI-D₂O).

Résultats convenables

Le rendement habituellement obtenu se situe entre 60 et 65 % en produit de bonne pureté.

28.2.2 Préparation du chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle (chlorure de N-acétylsulfanilyle)



Le chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle est un intermédiaire de synthèse utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour la préparation de sulfamides.

Durée approximative : trois à quatre heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - N-phénylétanamide (acétanilide) : toxique par ingestion ou inhalation des poussières ; son contact peut provoquer des dermatoses ;
 - acide chlorosulfonique : très corrosif, réagit très violemment avec l'eau en libérant du chlorure d'hydrogène ; l'acétanilide employé ainsi que l'appareillage doivent être rigoureusement secs ;
 - chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle : se décompose au contact de l'eau et de l'humidité atmosphérique avec un dégagement de chlorure d'hydrogène ;
 - trichlorométhane (chloroforme) : toxique par contact ou par inhalation, potentiellement cancérigène.
- Risques associés à la réaction :
 - exothermicité ;
 - dégagement de chlorure d'hydrogène.

L'appareillage devra être étanche et équipé d'un dispositif d'absorption du chlorure d'hydrogène (chapitre 10). De plus, on devra opérer sous une hotte aspirante pendant la plus grande partie de la préparation.

Matières premières

- N-phénylétanamide (acétanilide)³ : 7,0 g
- Acide chlorosulfonique : 35 g ($\rho = 1,76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
- Trichlorométhane (chloroforme) : environ 100 cm³

3. L'acétanilide peut être préparé selon le mode opératoire indiqué au chapitre 30.

Question 28.8

Comment doit-on opérer pour mesurer la quantité nécessaire d'acide chlorosulfonique ?

Mode opératoire

- Dans un réacteur relié à un dispositif d'absorption du chlorure d'hydrogène, muni d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre, introduire 7,0 g d'acétanilide sec.
- Faire fondre l'acétanilide par chauffage puis refroidir lentement pour qu'en se solidifiant, il couvre le réacteur d'une mince pellicule. Refroidir ensuite pendant environ cinq minutes dans l'eau glacée.
- Couler rapidement 35 g d'acide chlorosulfonique. Refroidir si nécessaire.

Question 28.9

Pourquoi fait-on réagir l'acide sur un film solide d'acétanilide plutôt que sur la poudre avec laquelle le contact serait meilleur ?

- Lorsque tout le mélange réactionnel s'est liquéfié et que la réaction ralentit, chauffer au bain-marie 15 à 20 minutes. Refroidir à la température ambiante.
- En opérant sous une hotte aspirante, couler très lentement, sous vive agitation, la masse réactionnelle dans un mélange contenant environ 50 cm³ d'eau et 100 g de glace broyée. L'acide chlorosulfonique en excès réagissant très violemment avec l'eau, il faut opérer avec prudence.
- Rincer le réacteur avec un peu d'eau glacée et joindre les rinçages au mélange réactionnel.
- Continuer l'agitation quelques minutes, broyer les morceaux de produit pour obtenir une fine suspension.
- Filtrer sur büchner et laver avec de l'eau glacée.
- Bien essorer.
- En opérant sous la hotte, recristalliser le chlorure d'acétamido-4 benzène-sulfonyle dans le chloroforme. Il se peut que le produit brut ait retenu un peu d'eau qui se sépare de la solution chloroformique. Dans ce cas, transvaser celle-ci dans un décanteur préalablement chauffé et séparer rapidement les deux phases ; refroidir dans la glace en agitant.
- Filtrer sur büchner, laver avec du chloroforme froid, bien essorer.
- Sécher sous pression réduite.
- Ce produit doit être conservé dans un récipient étanche car il se décompose sous l'action de l'humidité de l'air.

Question 28.10

Écrire l'équation de réaction entre le chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle et l'eau.

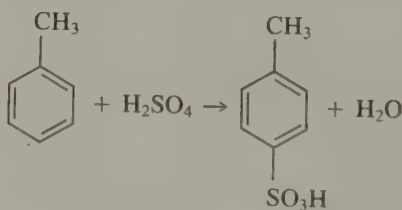
Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion qui ne doit pas être inférieur à 149°C.
- Spectrophotométrie UV (méthanol) : $\lambda_{\max}$ 259 nm, $\lg \varepsilon$ 4,25.

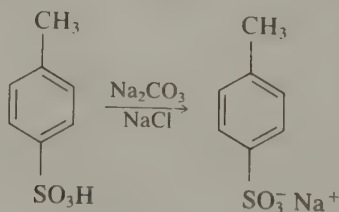
(Spectres 28.2 et 28.3, voir page suivante)

Résultats convenables

Un rendement de 55 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.

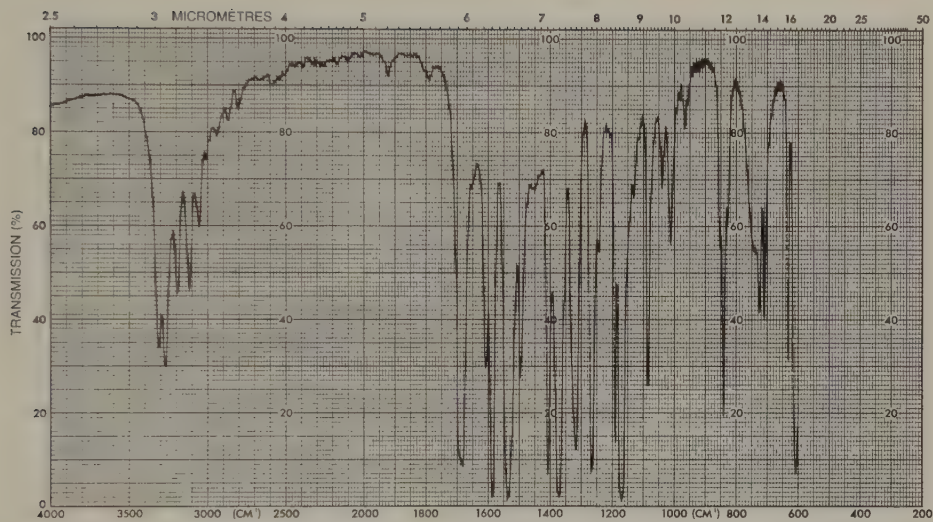
**28.2.3 Préparation du méthyl-4 benzènesulfonate de sodium
(p-toluènesulfonate de sodium)**


L'acide est isolé sous la forme de son sel sodique, par neutralisation partielle de sa solution aqueuse par du carbonate de sodium, puis saturation à l'aide de chlorure de sodium :

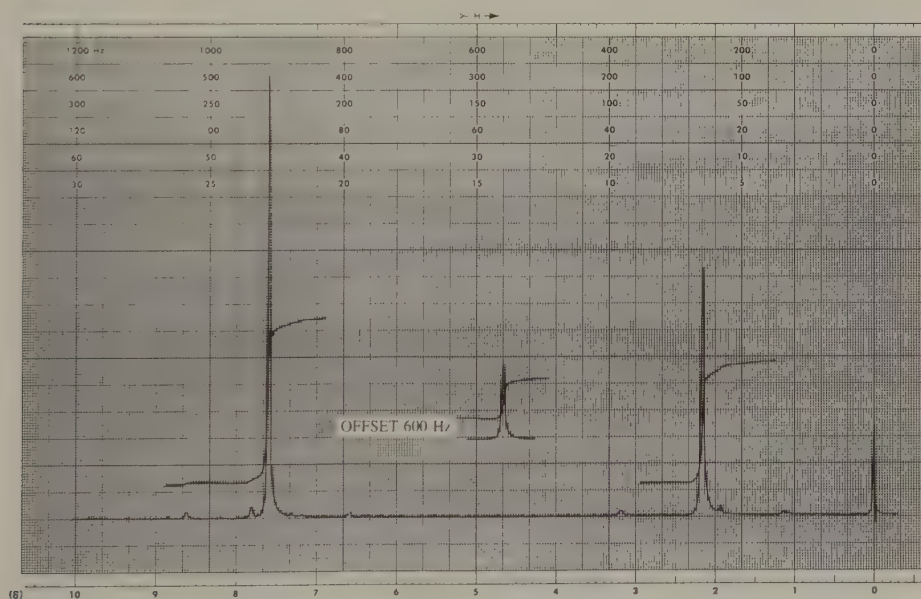


Durée approximative : six heures (cette durée peut être ramenée à quatre heures, si on ne recristallise pas le produit obtenu dans l'éthanol).

Niveau de difficulté : 1



Spectre 28.2 Spectre IR du chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle (pastille de KBr)



Spectre 28.3 Spectre de RMN du chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle (en solution dans CDCl_3 , DMSO- d_6 : 35/15)

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - toluène : inflammable, toxique par ingestion ou inhalation des vapeurs ;
 - acide sulfurique concentré : très corrosif, provoque de graves brûlures par contact, réaction très exothermique avec l'eau ;

- p-toluènesulfonate de sodium : les risques présentés par ce sel sont inconnus ; l'acide est irritant pour les yeux, les organes de la respiration et la peau ;
- éthanol : inflammable.
- Risques associés à la réaction :
si les précautions normales de sécurité sont observées, spécialement en ce qui concerne le chauffage du mélange toluène-acide sulfurique, cette réaction ne présente aucun risque particulier.

Matières premières

- Toluène : 30 g
- Acide sulfurique⁴ : 44 g (environ 24 cm³)
- Carbonate de sodium anhydre : 33 g
- Chlorure de sodium : 82 g
- Solution saturée de chlorure de sodium : 30 cm³
- Éthanol : en quantité variable selon la quantité de produit soumise à la recristallisation.

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 100 cm³, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant, introduire 30 g de toluène et 44 g (environ 24 cm³) d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer en agitant. Régler le chauffage de façon à obtenir un reflux goutte à goutte du toluène.

Question 28.11

Une réaction trop vive risque d'entraîner la formation d'un sous-produit. Lequel ?

- Arrêter l'agitation de temps en temps pour suivre la diminution de la couche toluénique.
- Après une heure d'ébullition, refroidir vers 70°C.
- Verser, avec précautions, le mélange dans un bécber de 600 cm³ contenant 110 cm³ d'eau froide.
- Refroidir. Si une couche de toluène subsiste, on peut la séparer par décantation avant de poursuivre.
- Ajouter, par petites fractions, en agitant, 33 g de carbonate de sodium anhydre. Faire très attention aux débordements que risque d'entraîner le dégagement gazeux.

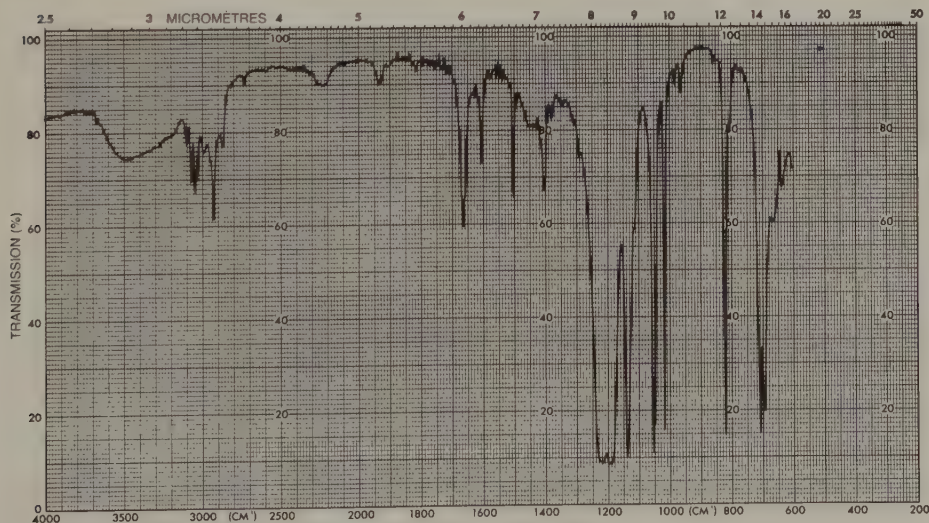
4. L'acide sulfurique employé doit avoir une teneur d'au moins 96 % en acide pur, ce qui correspond à une masse volumique d'environ 1,835 g·cm⁻³.

- Ajouter 41 g de chlorure de sodium.
- Chauffer à ébullition pour faire dissoudre complètement le chlorure de sodium. Si nécessaire, ajouter un peu d'eau.
- Refroidir dans la glace.
- Filtrer sur büchner, essorer, laver avec 15 cm³ d'une solution saturée de chlorure de sodium.
- La recrystallisation est opérée par dissolution dans 100 cm³ d'eau contenant 41 g de chlorure de sodium et par traitement au noir de carbone.
- Après filtration à chaud et refroidissement dans la glace, le précipité est traité comme précédemment, puis séché.

Le sel peut être purifié par recrystallisation dans l'éthanol⁵, après une filtration à chaud pour éliminer le chlorure de sodium qui peut être présent, ou par extraction dans un appareil de type Soxhlet.

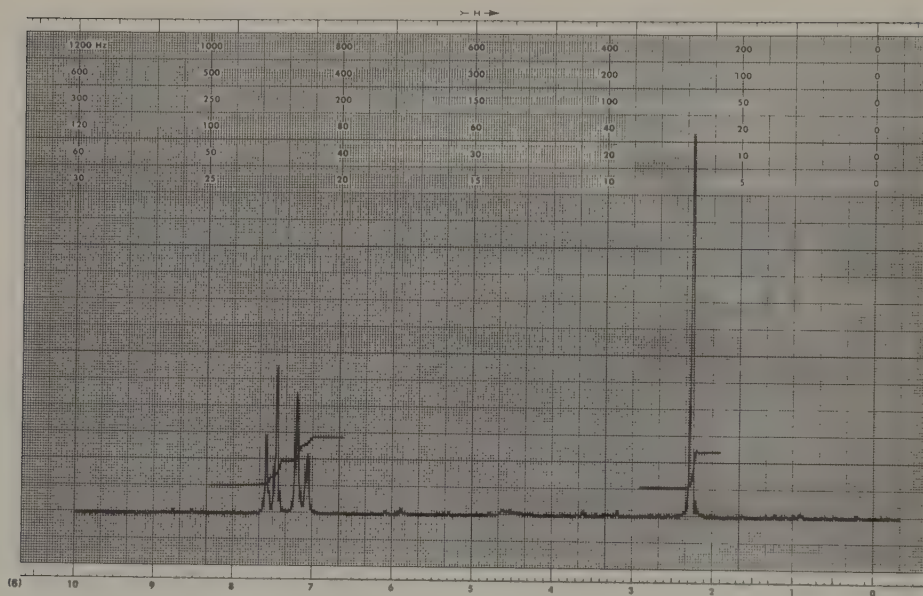
Analyses et spectres de référence

Aucun critère de pureté facile à vérifier ne peut être retenu. On peut déterminer le taux de chlorure de sodium contenu dans le produit, par séchage et pesée de la cartouche après extraction à l'éthanol dans l'appareil de Soxhlet.



Spectre 28.4 Spectre IR du méthyl-4 benzènesulfonate de sodium (en pastille de KBr)

5. Étant donné la grande quantité d'éthanol nécessaire, on a intérêt à opérer sur une partie aliquote et non sur la totalité du produit brut.



Spectre 28.5 Spectre de RMN du méthyl-4 benzènesulfonate de sodium (en solution dans D_2O)

Résultats convenables

Un rendement de 45 à 50 % en produit simplement recristallisé dans l'eau salée est satisfaisant. Le rendement après deux recristallisations, l'une dans l'eau salée puis l'autre dans l'éthanol, est voisin de 30 %.

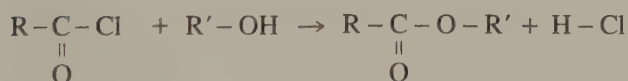
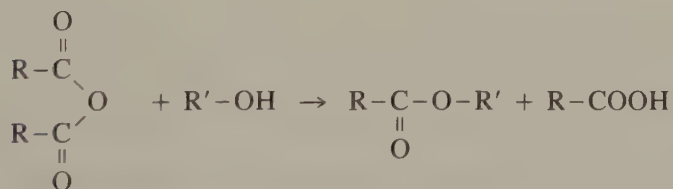
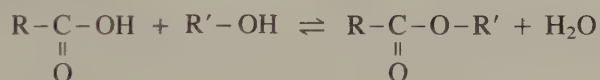
ESTÉRIFICATION

29.1 INTRODUCTION

L'estérification consiste à remplacer l'atome d'hydrogène labile d'une fonction alcool ou phénol par un groupement acyle :



Ce dernier provient d'un acide carboxylique, d'un anhydride d'acide ou d'un chlorure d'acide. La formation de l'ester est représentée par les équations générales suivantes :



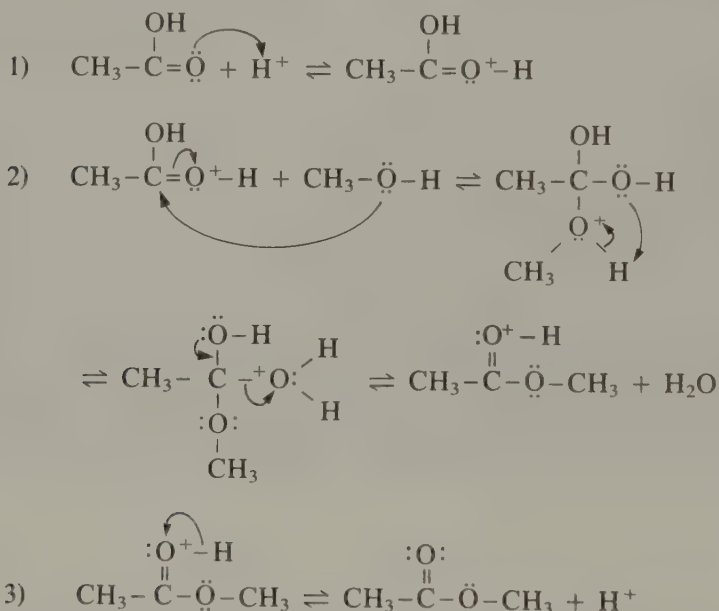
R peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique ; il en est de même pour R', sauf lorsque l'agent d'estérification est un acide carboxylique. Dans ce cas, R' ne peut être aromatique.

L'estérification conduit à un équilibre dont la composition dépend très peu de la température.

Estérification directe à l'aide d'acide carboxylique

L'estérification par un acide, habituellement très lente, requiert généralement l'emploi de catalyseurs acides, comme H₂SO₄ ou HCl anhydre, pour atteindre l'équilibre après quelques heures de chauffage à reflux. Parmi les différents mécanismes proposés dans les ouvrages théoriques, celui le plus fréquemment retenu consiste en une addition nucléophile de l'alcool sur le groupement carbonyle de l'acide, après protonation de son atome d'oxygène. À titre

d'exemple, l'équation suivante représente le mécanisme de l'estérification du méthanol par l'acide éthanoïque (acide acétique) :



Question 29.1

Expliquer pourquoi l'addition d'acide protonique catalyse la réaction générale d'estérification.

Question 29.2

À la première étape du mécanisme, pourquoi le proton se fixe-t-il sur l'oxygène du groupement carbonyle plutôt que sur celui du groupement hydroxyle de la fonction carboxylique ?

La méthode habituelle d'estérification au laboratoire consiste à chauffer à reflux un mélange d'acide carboxylique et d'alcool, l'un ou l'autre pouvant être en excès, en présence d'un acide protonique ; dans ces conditions, le rendement est satisfaisant avec les alcools primaires et secondaires. L'une des modifications suivantes apportée à cette méthode améliore sensiblement le rendement, en particulier pour préparer des esters de diacides :

- chauffage à reflux du mélange réactionnel en solution dans le benzène ou le toluène ; après les extractions et les lavages habituels, distillation du benzène ou de toluène et de l'alcool en excès, suivie de celle de l'ester ;

- distillation lente du mélange réactionnel dissous dans le benzène ou le toluène, ce qui élimine d'abord l'eau contenue dans le mélange azéotrope ternaire (alcool, solvant, eau), ensuite le solvant et l'alcool, puis finalement l'ester.

Question 29.3

Expliquer comment l'élimination de l'eau par distillation facilite l'estérification.

Estérification à l'aide de chlorures d'acides et d'anhydrides d'acides

Outre les acides carboxyliques, les substances suivantes peuvent être employées comme agent d'estérification :

- les chlorures d'acides ;
 - sans catalyseur, pour préparer des esters d'alcools primaires ou secondaires ;
 - en présence d'une base organique, pour préparer des esters d'alcools tertiaires, afin de prévenir la déshydratation ou la formation de chlorures d'alkyles ;
 - en présence d'hydroxyde de sodium ou de pyridine, pour préparer des esters phénoliques, qu'il est impossible d'obtenir à partir des acides carboxyliques.

Question 29.4

Montrer comment l'estérification du méthyl-2 propanol-2 par le chlorure d'acétyl peut produire les produits secondaires suivants :

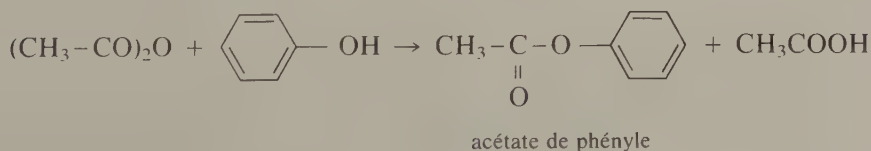
- un alcène ;
 - un halogénoalcane.
-

- les anhydrides d'acides, en présence de H_2SO_4 , ZnCl_2 ou de pyridine.

Question 29.5

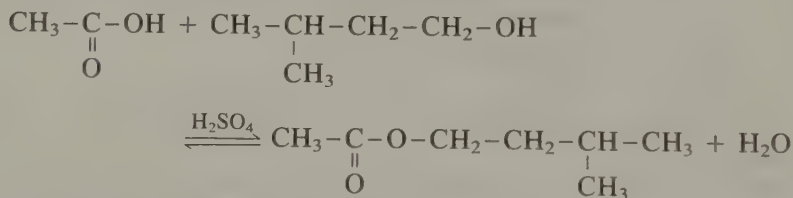
Décrire le mécanisme de l'estérification du propanol-1 par l'anhydride éthanique (anhydride acétique), en présence de H_2SO_4 .

L'emploi d'un anhydride d'acide est également courant pour préparer des esters phénoliques (chapitre 30) :



Question 29.6

Pourquoi l'estérification directe d'un phénol ne peut pas se faire par un acide carboxylique ?

29.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE**29.2.1 Préparation de l'éthanoate de méthyl-3 butyle (acétate de méthyl-3 butyle ou acétate d'isopentyle)**

L'éthanoate de méthyl-3 butyle est utilisé en parfumerie et comme ingrédient de saveur dans l'alimentation ; il constitue l'essence artificielle de banane. Il est aussi un des composants des phéromones de l'abeille domestique.

Durée approximative : quatre heures

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - acide sulfurique : très corrosif, provoque de graves brûlures, réaction très exothermique avec l'eau ;
 - acide éthanoïque (acétique) pur : inflammable, provoque de graves brûlures par contact ;
 - méthyl-3 butanol-1 : inflammable, vapeurs irritantes ;
 - acétate de méthyl-3 butyle : inflammable, vapeurs irritantes pour les voies respiratoires.
- Risques associés à la réaction :

si les conditions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Méthyl-3 butanol-1 : 17,8 g
- Acide acétique pur : 26,2 g
- Acide sulfurique concentré : 5 cm³
- Solution à 5 % de NaHCO₃ : 50 cm³
- Chlorure de sodium : environ 15 g
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 250 cm³ équipé d'un agitateur, introduire 17,8 g de méthyl-3 butanol-1 et 26,2 g d'acide acétique pur.

Question 29.7

Quel procédé, autre que celui qui consiste à employer l'un des réactifs en excès, favoriserait aussi le déplacement de l'équilibre vers la formation de l'ester ?

- Couler lentement, en agitant, 5 cm³ d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer deux heures à reflux, en agitant.¹
- Refroidir à la température ambiante, couler sur 100 cm³ d'eau glacée dans une ampoule à décanter. Agiter, puis séparer la couche organique.²

Question 29.8

Expliquer comment l'addition de NaCl facilite la séparation des deux phases.

- Laver la couche organique successivement avec 50 cm³ d'eau, 50 cm³ d'une solution à 5 % de NaHCO₃, et finalement 50 cm³ d'eau.

Question 29.9

Écrire les équations des réactions entre NaHCO₃ et

- l'acide sulfurique ;
- l'acide acétique.

Expliquer comment ces réactions permettent d'éliminer ces acides de la phase organique.

Question 29.10

Pourquoi est-il plus facile d'extraire du mélange réactionnel l'excès d'acide acétique que l'excès de méthyl-3 butanol-1 ?

- Recueillir la phase organique et sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. Filtrer.
- Rectifier l'éthanoate de méthyl-3 butyle (t_{eb} : 142°C).

1. L'emploi de seulement 1 cm³ d'acide sulfurique et le prolongement du chauffage à reflux jusqu'à cinq heures améliore le rendement.
2. Si la phase organique ne se sépare pas rapidement, ajouter environ 10 cm³ d'une solution saturée de NaCl (ou 3 g de NaCl, puis agiter jusqu'à dissolution). Le même procédé peut être employé pour les extractions et les lavages suivants.

Question 29.11

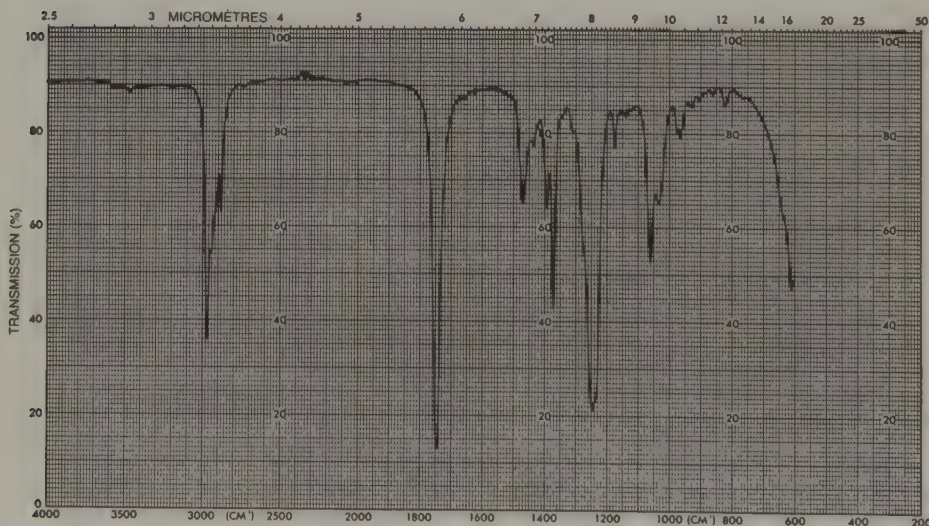
La constante d'équilibre, K , de la réaction entre l'acide acétique et le méthyl-3 butanol-1 est égale à 4,2 et est représentée par l'expression suivante :

$$K = \frac{[\text{acétate d'isopentyle}][\text{eau}]}{[\text{acide acétique}][\text{méthyl-3 butanol-1}]}$$

- Calculer la masse théorique d'acétate d'isopentyle formé lorsque 0,20 mol de méthyl-3 butanol-1 réagit avec la même quantité d'acide acétique.
- Calculer la masse théorique d'acétate d'isopentyle formé lorsque 0,20 mol de méthyl-3 butanol-1 réagit avec la quantité d'acide acétique employé dans cette préparation.

Analyses et spectres de référence

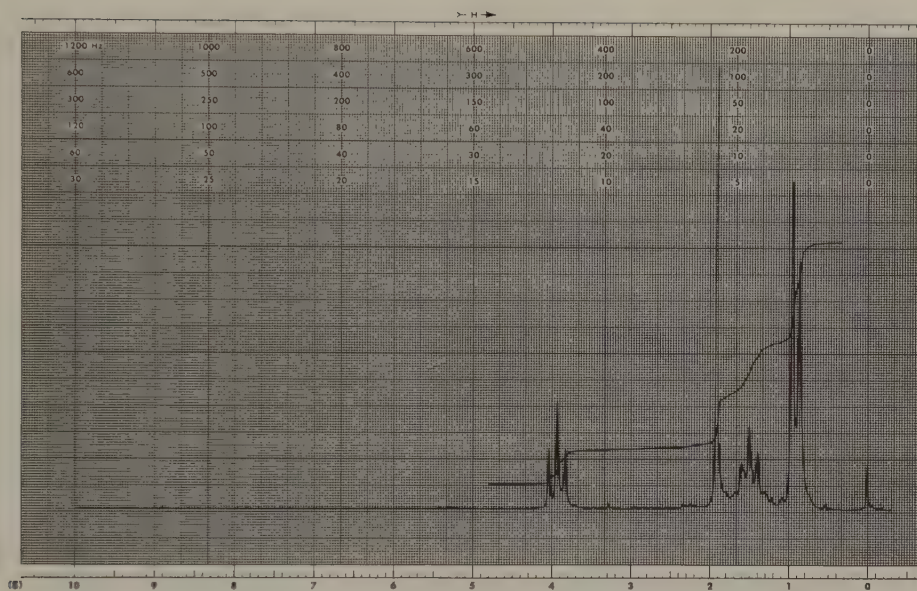
- Mise en évidence de la fonction ester (chapitre 24).
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 1540 peut convenir).



Spectre 29.1 Spectre IR de l'acétate de méthyl-3 butyle (liquide pur en film)

Question 29.12

Quelles bandes d'absorption permettent d'identifier la fonction ester ?



Spectre 29.2 Spectre de RMN de l'acétate de méthyl-3 butyle (solution dans CCl_4)

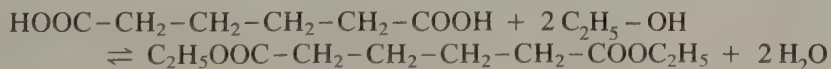
Question 29.13

Attribuer les déplacements chimiques aux différents groupements de l'acétate de méthyl-3 butyle et justifier ce choix (spectre 29.2).

Résultats convenables

Un rendement de 60 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

29.2.2 Préparation de l'hexanedioate d'éthyle (adipate d'éthyle)



L'équilibre est déplacé par distillation d'un mélange azeotrope ternaire d'eau, d'éthanol et de toluène.

La préparation de l'acide hexanedioïque (adipique) est l'objet d'une synthèse décrite au chapitre 32.

Durée approximative : trois heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - toluène : facilement inflammable ; dangereux pour la santé quand on le respire ;
 - éthanol : facilement inflammable ;
 - acide sulfurique : très corrosif, provoque de graves brûlures par contact ; réaction très exothermique avec l'eau.
- Risques associés à la réaction :
si les conditions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Acide adipique : 87,6 g
- Éthanol pur : 216 cm³
- Toluène : 108 cm³
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 0,5 cm³

Mode opératoire

- Équiper un réacteur de 1 dm³ avec un thermomètre, un agitateur mécanique étanche et un montage pour distillation. Ce dernier est composé d'une colonne vide, d'un rétrogradateur (analyseur) avec thermomètre et d'un réfrigérant. Aspirer les vapeurs issues du récepteur.
- Charger dans l'ordre : 87,6 g d'acide adipique, 216 cm³ d'éthanol pur, 108 cm³ de toluène et 0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré.
- Agiter et chauffer.
- Maintenir au reflux total jusqu'à ce que la température en tête de colonne soit stabilisée.

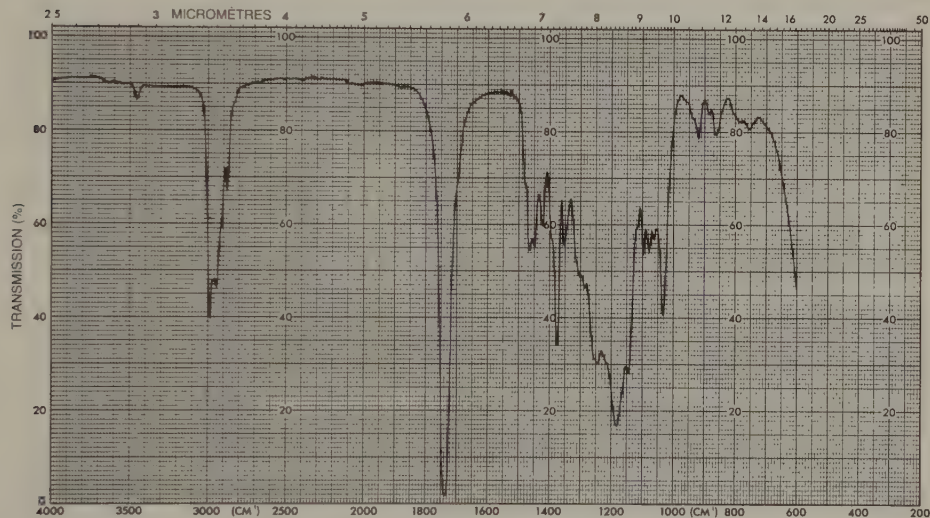
Question 29.14

Dans le cas d'une séparation idéale, quelle devrait être la température et la composition des vapeurs en tête de colonne ? (Consulter un ouvrage de constantes azéotropiques).

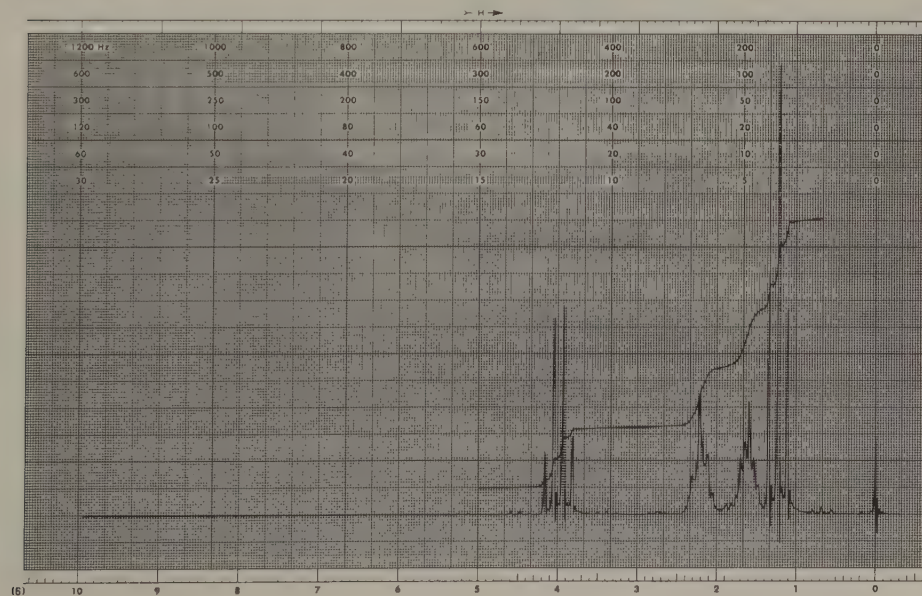
- Prélever lentement le distillat jusqu'à 80°C en tête de colonne. Selon la puissance du moyen de chauffage et la nature de l'appareil à distiller, il est possible que la distillation cesse d'elle-même avant d'atteindre 80°C.
- Refroidir, puis transvaser le contenu du réacteur dans un bouilleur pour distillation.
- Rectifier sous pression réduite inférieure à 5 mm Hg. Prélever l'adipate d'éthyle pur en se référant à $\ln p = f(1/T)$ ou en contrôlant régulièrement le distillat par chromatographie gaz-liquide ou par son indice de réfraction.

Analyses et spectres de référence

- Mise en évidence de la fonction ester (chapitre 24).
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie gaz-liquide (une phase Carbowax 20 M peut convenir).
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 210 nm, $\lg \varepsilon$ 2,0.



Spectre 29.3 Spectre IR de l'hexanedioate d'éthyle (liquide pur en film)



Spectre 29.4 Spectre de RMN de l'hexanedioate d'éthyle (en solution dans CCl₄)

Question 29.15

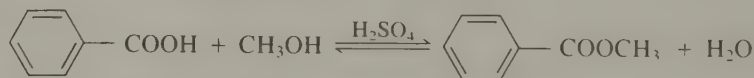
Repérer sur le spectre IR les principales bandes caractéristiques de la fonction ester.

Résultats convenables

Un rendement de 75 % en produit rectifié sans impuretés chromatographiques est satisfaisant. Le rendement de la synthèse peut être amélioré en récupérant le distillat obtenu lors de la réaction, en le séchant avec K_2CO_3 anhydre, puis en le recyclant dans le réacteur. On agite, on chauffe et on distille de nouveau en suivant le mode opératoire.

Question 29.16

Expliquer comment le recyclage du distillat améliore le rendement de la synthèse.

29.2.3 Préparation du benzoate de méthyle

Le benzoate de méthyle est utilisé en parfumerie. Ce composé peut être employé comme produit de départ pour préparer le nitro-3 benzoate de méthyle (chapitre 27) et le triphénylméthanol (chapitre 38).

Durée approximative : quatre heures

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - méthanol : très inflammable, toxique par inhalation et ingestion ;
 - acide sulfurique : très corrosif, provoque de graves brûlures, réaction très exothermique avec l'eau ;
 - éther diéthylique : extrêmement inflammable, explosif.
- Risques associés à la réaction :
si les conditions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Acide benzoïque : 20,0 g
- Méthanol : 39,6 g
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 6 cm^3
- Éther diéthylique : 50 cm^3
- Solution à 5 % de NaHCO_3 : 50 cm^3

- Solution saturée de NaCl : 50 cm³
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g

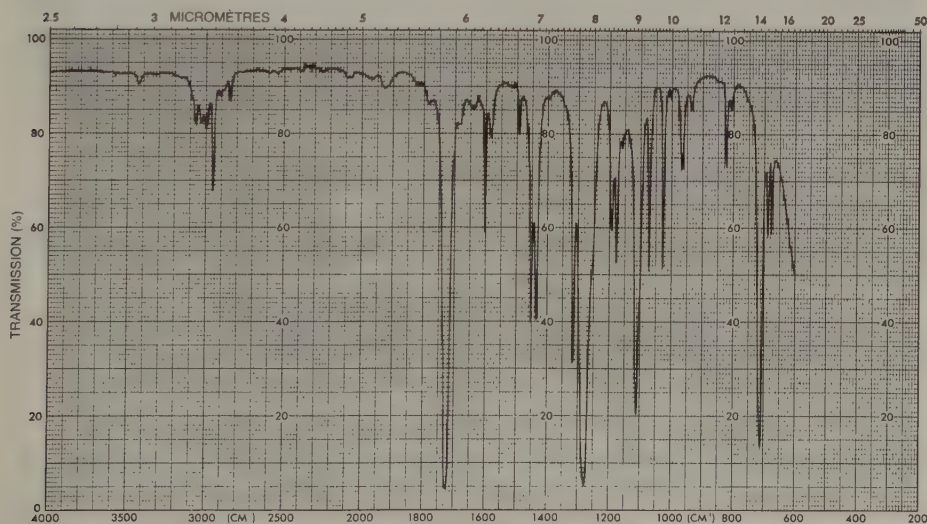
Mode opératoire

- Introduire 20,0 g d'acide benzoïque et 39,6 g de méthanol dans un réacteur de 250 cm³.
- Couler lentement, en agitant, 6 cm³ d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer à reflux pendant deux heures, en agitant.
- Refroidir à la température ambiante, couler sur 50 cm³ d'eau dans une ampoule à décanter.
- Ajouter 50 cm³ d'éther diéthylique dont une partie sert à rincer le réacteur. Agiter.
- Séparer la couche aqueuse et laver successivement la couche organique avec 50 cm³ d'eau, 50 cm³ de solution à 5 % de NaHCO₃ et 50 cm³ d'une solution saturée de NaCl.

Question 29.17

Quelle est l'utilité des lavages avec la solution de NaHCO₃ et avec celle de NaCl ?

- Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre.
- Distiller l'éther et le méthanol.
- Rectifier le benzoate de méthyle à pression ambiante ($t_{\text{éb},760}$: 200°C) ou à pression réduite ($t_{\text{éb},24}$: 97°C).



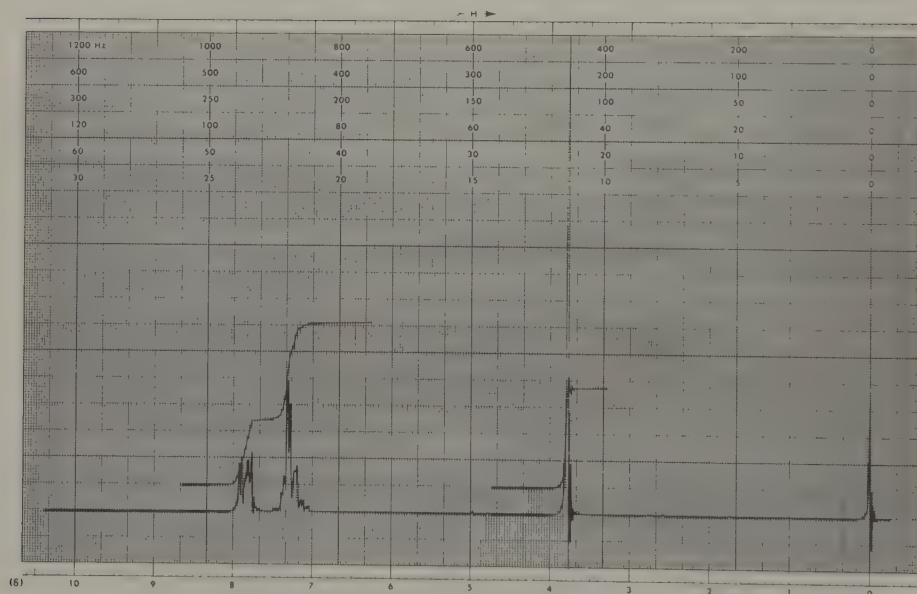
Spectre 29.5 Spectre IR du benzoate de méthyle (liquide pur en film)

Analyses et spectres de référence

- Mise en évidence de la fonction ester par un test chimique (chapitre 24).
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{max} 227 nm, $\lg \epsilon$ 4,1.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 20 M peut convenir).

Question 29.18

Quelles bandes d'absorption permettent d'identifier la fonction ester du benzoate de méthyle ?

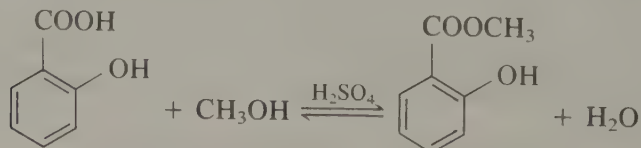


Spectre 29.6 Spectre de RMN du benzoate de méthyle (solution dans CCl_4)

Résultats convenables

Un rendement de 60 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

29.2.4 Préparation de l'hydroxy-2 benzoate de méthyle (salicylate de méthyle)



Le salicylate de méthyle (essence de *wintergreen*) est employé en parfumerie et comme arôme dans l'alimentation. Il possède des propriétés analgésiques et antipyrétiques.

Question 29.19

Les propriétés médicinales du salicylate de méthyle proviennent probablement de son hydrolyse dans l'estomac en acide salicylique, lui-même un bon analgésique. Écrire l'équation de cette hydrolyse.

L'acide hydroxy-2 benzoïque (acide salicylique) est aussi utilisé pour préparer l'aspirine (chapitre 30).

Durée approximative : quatre heures et demie

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - acide sulfurique : très corrosif, provoque de graves brûlures, réaction très exothermique avec l'eau ;
 - méthanol : très inflammable, toxique par inhalation et ingestion ;
 - hexane : très inflammable.
- Risques associés à la réaction :
si les conditions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Méthanol : 71,2 g
- Acide salicylique : 20,7 g
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) : 16 cm^3
- Hexane : 50 cm^3
- Solution à 5 % de NaHCO_3 : 50 cm^3
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 250 cm^3 équipé d'un agitateur, introduire 71,3 g de méthanol et 20,7 g d'acide salicylique.
- Couler lentement, en agitant, 16 cm^3 d'acide sulfurique concentré ; pendant l'addition, refroidir s'il y a ébullition de l'alcool.
- Chauffer deux heures à reflux, en agitant.
- Refroidir à la température ambiante, couler sur 100 cm^3 d'eau glacée dans une ampoule à décanter. Agiter, puis séparer la couche organique.
- Procéder à deux extractions sur la couche aqueuse, avec chaque fois 25 cm^3 d'hexane.

- Réunir les phases organiques, laver avec 50 cm³ d'une solution à 5 % de NaHCO₃, puis avec 50 cm³ d'eau.

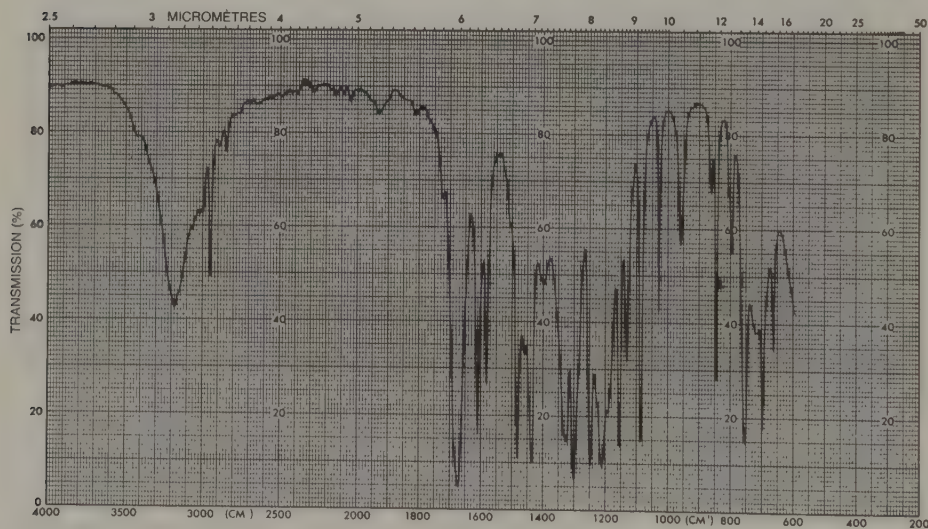
Question 29.20

Quel est le but du lavage avec la solution de NaHCO₃ ?

- Recueillir la phase organique et sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. Filtrer.
- Distiller le méthanol et l'hexane.
- Rectifier le salicylate de méthyle à pression ambiante ($t_{\text{éb},760}$: 223°C) ou à pression réduite ($t_{\text{éb},14}$: 105°C).

Analyses et spectres de référence

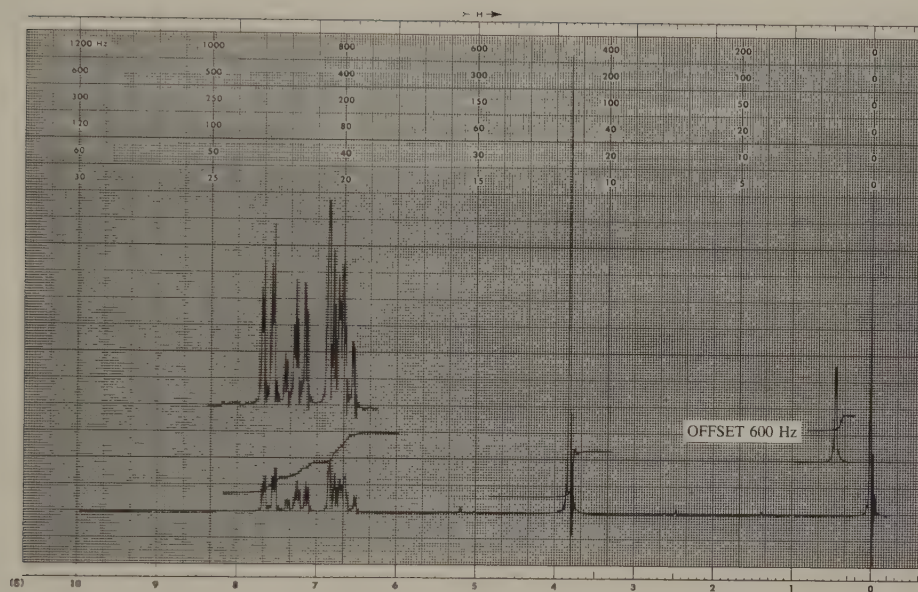
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Spectrophotométrie UV (méthanol) : λ_{max} 237 nm, $\lg \epsilon$ 4,0.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase SE-30 peut convenir).



Spectre 29.7 Spectre IR du salicylate de méthyle (liquide pur en film)

Question 29.21

Quelles bandes d'absorption permettent d'identifier la fonction ester du salicylate de méthyle ?



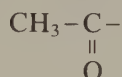
Spectre 29.8 Spectre de RMN du salicylate de méthyle (solution dans CCl₄)

Résultats convenables

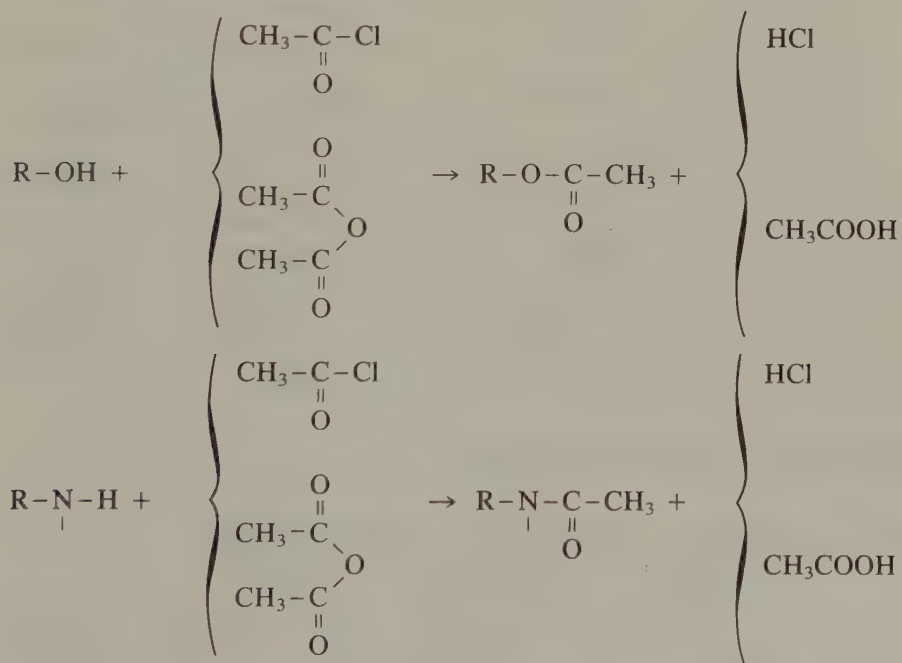
Un rendement de 70 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

30.1 INTRODUCTION

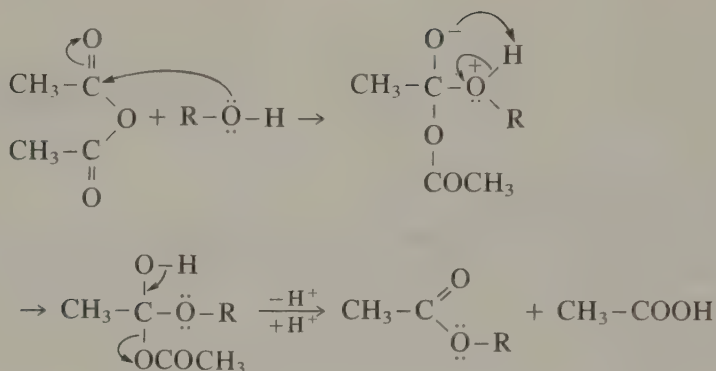
L'acétylation consiste à remplacer l'atome d'hydrogène mobile d'une fonction hydroxylée, alcool ou phénol, ou d'une fonction amine par le groupement acétyle :



Ce dernier est obtenu à partir de l'anhydride éthanoïque (anhydride acétique) ou du chlorure d'éthanoyle (chlorure d'acétyle). Ces réactions sont représentées par les équations générales suivantes :



dans lesquelles R peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. Au cours de ces réactions, le doublet électronique de la fonction hydroxyle ou amine agit comme réactif nucléophile attaquant le carbone du groupement carbonyle ; l'équation suivante représente le mécanisme simplifié de l'acétylation d'un alcool par l'anhydride :

**Question 30.1**

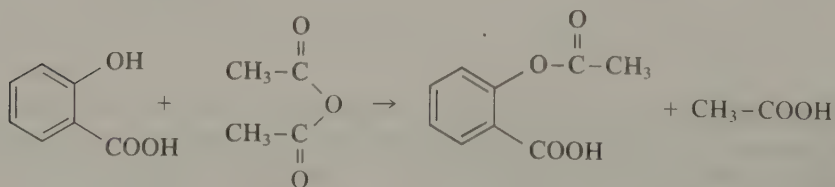
Décrire le mécanisme simplifié de l'acétylation d'une amine par l'anhydride acétique.

Question 30.2

Décrire le mécanisme simplifié de l'acétylation par le chlorure d'éthanoyle.

Au laboratoire, l'anhydride, plus commode d'emploi, est préféré au chlorure.

L'intérêt de la réaction d'acétylation réside dans le fait qu'elle permet, d'une part, de préparer des esters acétiques de phénols non accessibles par réaction directe entre l'acide et le phénol et, d'autre part, de protéger une fonction alcool ou amine. De plus, avec les amines aromatiques, elle conduit à des composés dont la réactivité du cycle est diminuée, ce qui permet la réalisation sélective de substitutions électrophiles sur le noyau, souvent suivies de la régénération de la fonction amine par hydrolyse (chapitre 31).

30.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE**30.2.1 Préparation de l'acide acétoxy-2 benzoïque (acide acétysalicylique ou aspirine)**

L'acide hydroxy-2 benzoïque (acide salicylique) est un analgésique puissant.

Toutefois son emploi direct est contre-indiqué du fait d'une acidité élevée. La transformation en dérivé acétylé permet une meilleure tolérance par l'organisme dans lequel l'agent actif est libéré lentement sous l'action des acides gastriques.

Question 30.3

Écrire l'équation de l'hydrolyse de l'aspirine.

Durée approximative : trois heures et demie

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - anhydride acétique : inflammable, corrosif par contact ; vapeurs très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires ;
 - acide phosphorique : provoque de graves brûlures ;
 - éthanol : inflammable.
- Risques associés à la réaction :
si les précautions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Acide salicylique : 4,7 g
- Anhydride acétique : 5,4 g
- Acide phosphorique : 5 gouttes
- Éthanol : 10 cm³

Mode opératoire

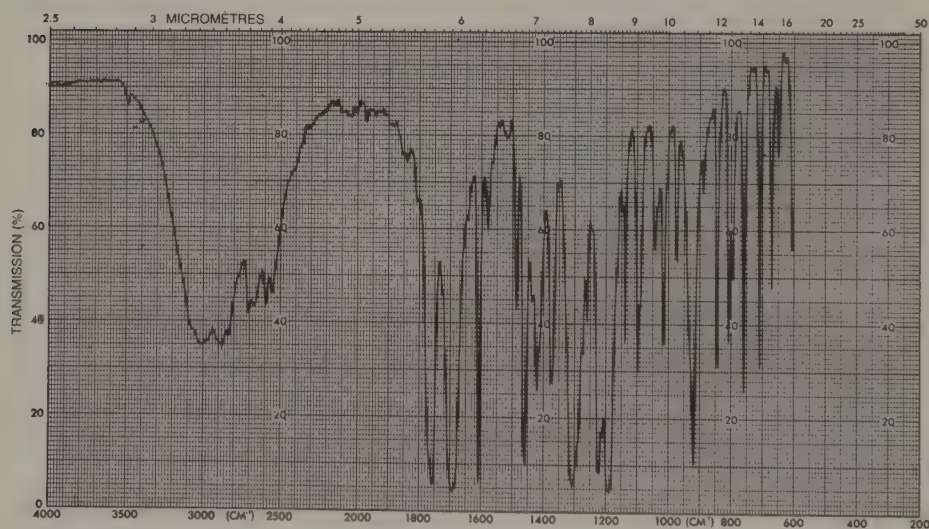
- Introduire 4,7 g d'acide salicylique dans un erlenmeyer de 125 cm³ (pour une préparation en plus grande quantité, utiliser un réacteur équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant). Ajouter 5,4 g d'anhydride acétique et 5 gouttes d'acide phosphorique.
- Boucher l'erlenmeyer avec un tampon de coton hydrophile et chauffer au bain-marie de 20 à 30 minutes en agitant par intermittence.
- Ajouter lentement, en agitant vigoureusement, 25 cm³ d'eau glacée. Continuer l'agitation 10 à 15 minutes tout en refroidissant dans un bain d'eau glacée.
- Filtrer sur büchner et laver à l'eau froide jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage indique que tout l'acide acétique a été éliminé. Essorer.
- Recristalliser l'acide acétylsalicylique dans un mélange éthanol-eau. Pour cela, dissoudre dans 10 cm³ d'éthanol chaud, puis ajouter progressivement de l'eau chaude jusqu'à ce que la solution devienne légèrement trouble.

Rechauffer jusqu'à dissolution totale. Refroidir lentement à la température ambiante, puis dans un bain de glace.

- Filtrer sur büchner, laver avec de l'eau glacée et sécher.

Analyses et spectres de référence

- Mise en évidence de la fonction phénol de l'acide salicylique par un test chimique (chapitre 24) et vérification de sa disparition sur le produit obtenu.
- Détermination du point de fusion.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice avec l'acétate d'éthyle comme éluant.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 275 nm, $\lg \epsilon$ 3,11.



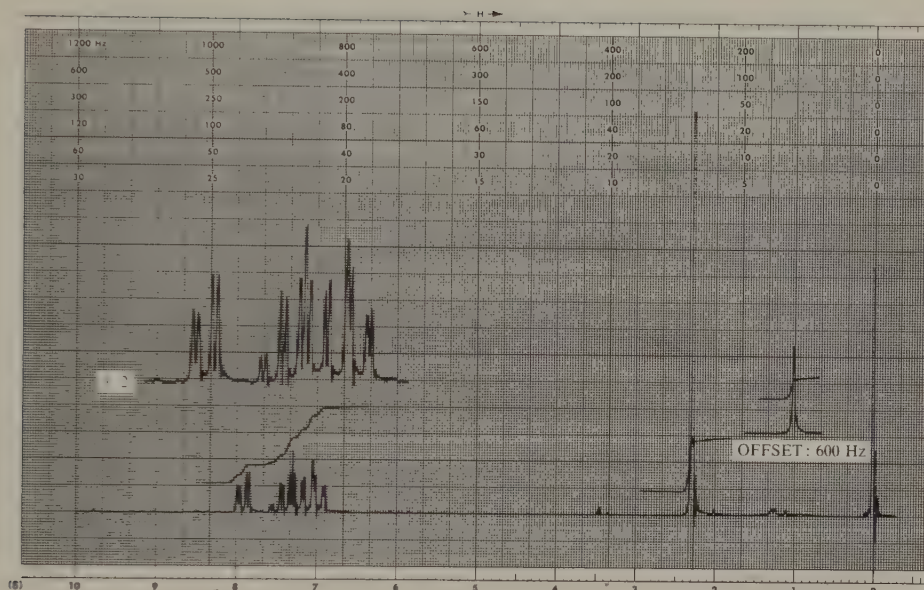
Spectre 30.1 Spectre IR de l'acide acétylsalicylique (pastille de KBr)

Question 30.4

Identifier et justifier les deux bandes d'absorption du spectre IR dans la région $1650\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$.

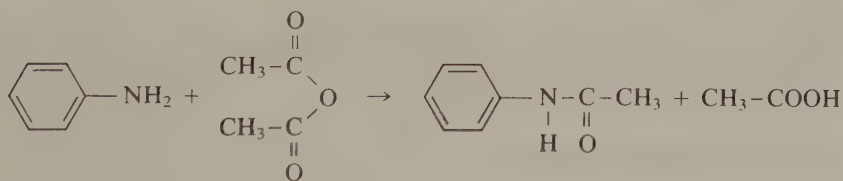
Résultats convenables

Un rendement de 50 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.

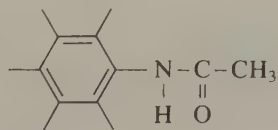


Spectre 30.2 Spectre de RMN de l'acide acétylsalicylique (solution dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}-\text{CDCl}_3$, 20/80)

30.2.2 Préparation de la N-phényléthanamide (Acétanilide)



L'acétanilide et ses dérivés sont des intermédiaires importants de l'industrie pharmaceutique ; le groupement



est présent dans un grand nombre de composés employés comme analgésiques. En outre, l'acétylation de l'aniline est souvent pratiquée pour protéger la fonction amine ou pour diminuer la réactivité des substitutions électrophiles sur le noyau ; la fonction amine est ensuite facilement régénérable (chapitres 27 et 31).

Question 30.5

Expliquer pourquoi l'acétanilide est moins réactif que l'aniline au cours des substitutions électrophiles sur le noyau aromatique.

Deux méthodes d'acétylation de l'aniline sont proposées : l'une en milieu aqueux, légèrement plus rapide et exigeant moins de précautions, l'autre en milieu anhydre.

Durées approximatives :

- méthode en milieu aqueux : deux heures et demie
- méthode en milieu anhydre : trois heures

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - aniline : inflammable, très toxique par contact ou inhalation, effet cumulatif dangereux ; cancérigène ;
 - anhydride acétique : inflammable, corrosif par contact ; vapeurs très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires ;
 - acétanilide : toxique par ingestion ou inhalation des poussières ; peut provoquer des dermatoses ;
 - acide acétique : inflammable, provoque de graves brûlures par contact ;
 - acide chlorhydrique : corrosif, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires.
- Risques associés à la réaction :

si les précautions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

A. Méthode en milieu aqueux

Matières premières

- Aniline : 10,2 g
- Acide chlorhydrique concentré ($\sim 12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) : 9,5 cm³
- Noir de carbone : environ 1 g
- Acétate de sodium trihydraté : 17,5 g
- Anhydride acétique : 17,3 g
- Méthanol : environ 10 cm³

Mode opératoire

- Dans un bécher de 600 cm³, dissoudre 9,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans 300 cm³ d'eau. Ajouter 10,2 g d'aniline en agitant jusqu'à dissolution complète.

Question 30.6

Écrire l'équation de la réaction entre l'aniline et l'acide chlorhydrique. Quel est l'intérêt de cette réaction ?

- Ajouter environ 1 g de noir de carbone, agiter cinq minutes par intermittence. Filtrer sur filtre plissé.
- Préparer une solution de 17,5 g d'acétate de sodium trihydraté dans 60 cm³ d'eau.
- Chauffer la solution de chlorure d'anilinium à environ 50°C. Ajouter 17,3 g d'anhydride acétique, agiter quelques instants puis additionner la solution d'acétate de sodium¹.

Question 30.7

Quel est le rôle de l'acétate de sodium dans cette réaction ?

- Refroidir le mélange réactionnel dans un bain d'eau glacée en agitant vigoureusement, filtrer sous vide, laver avec un peu d'eau glacée et essorer.
- Recristalliser en dissolvant le produit obtenu dans le minimum d'eau en ébullition. Pour éviter la formation d'une phase huileuse, ajouter en fin de dissolution une faible quantité (5 à 10 cm³) de méthanol.
- Refroidir lentement à la température ambiante, puis dans un bain de glace.
- Filtrer sur büchner, laver à l'eau glacée et sécher.

B. Méthode en milieu anhydre*Matières premières*

- Aniline : 10,2 g
- Acide acétique pur : 21,0 g
- Anhydride acétique : 16,2 g
- Poudre de zinc : 0,1 g
- Méthanol : environ 10 cm³

Mode opératoire

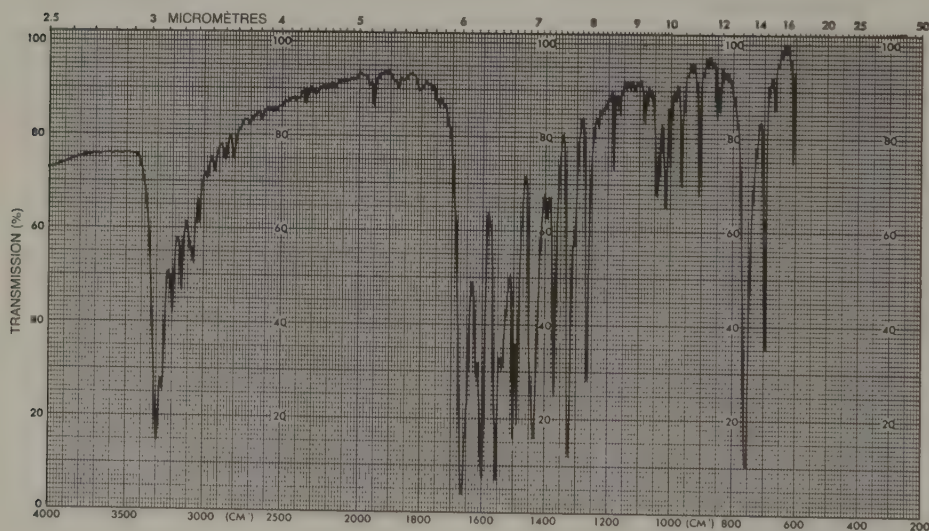
- Dans un réacteur de 100 cm³ équipé des accessoires habituels et d'un agitateur, dissoudre 10,2 g d'aniline dans 21,0 g d'acide acétique glacial.
- Ajouter 0,1 g de poudre de zinc et quelques grains de pierre ponce. Le zinc réduit les impuretés colorées, ce qui évite le traitement ultérieur au noir de carbone lors de la recristallisation.
- Couler lentement, en agitant, 16,2 g d'anhydride acétique.

1. L'hydrolyse de l'anhydride acétique étant plus lente que la réaction d'acétylation, son emploi se justifie, même en milieu aqueux.

- Chauffer doucement à reflux une trentaine de minutes.
- Refroidir le mélange réactionnel à la température ambiante, filtrer sur filtre plissé.
- Couler lentement dans 100 cm³ d'eau glacée. Refroidir dans un bain de glace en agitant vigoureusement pendant plusieurs minutes. Laisser reposer.
- Filtrer l'acétanilide sous vide, laver avec un peu d'eau froide et essorer.
- Recristalliser selon le procédé décrit dans le mode opératoire précédent.

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 242 nm, $\lg \varepsilon$ 4,16.



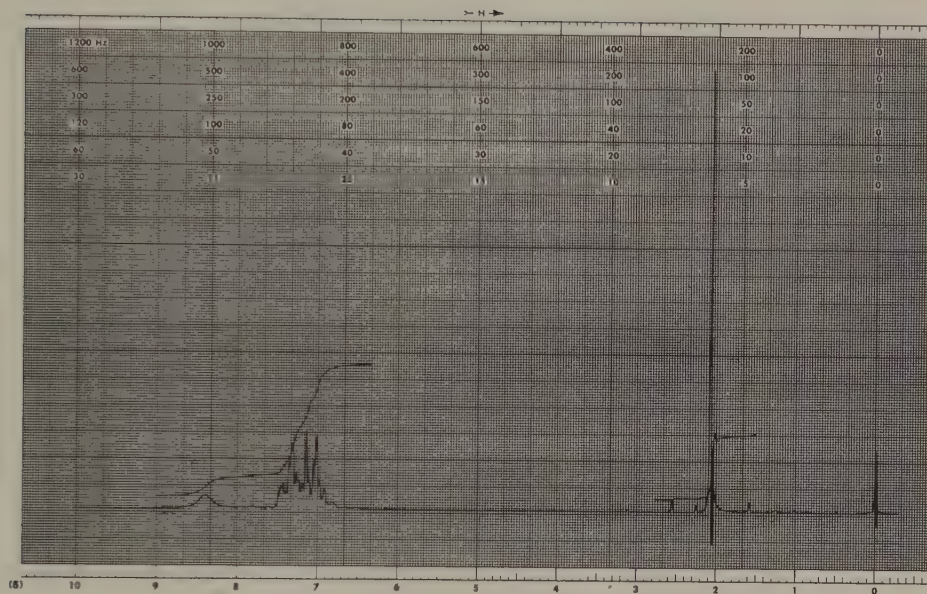
Spectre 30.3 Spectre IR de l'acétanilide (pastille de KBr)

Question 30.8

Comparer la position et le nombre des bandes d'absorption des vibrations de valence N-H (3500-3300) de l'acétanilide avec celles de l'aniline (spectre 43.1). Expliquer.

Résultats convenables

Des rendements de 55 % environ en produit de point de fusion conforme à une référence sont satisfaisants.



Spectre 30.4 Spectre de RMN de l'acétanilide (solution dans CDCl_3)

31.1 INTRODUCTION

Une hydrolyse consiste à scinder une molécule en présence d'eau, cette dernière réagissant sous sa forme neutre, H_2O , ou sous ses formes ioniques, H_3O^+ ou OH^- .

Question 31.1

Comparer les termes suivants :

- hydrolyse ;
 - hydratation ;
 - déshydratation.
-

Un modèle simple d'équation de réaction avec l'eau est le suivant :



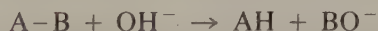
Les réactions avec l'eau sont généralement effectuées en présence d'acide protonique qui peut avoir une ou plusieurs fonctions parmi les suivantes :

- catalyseur, en faisant intervenir un proton, H^+ , dans le mécanisme réactionnel ;
- agent de déplacement de l'équilibre, en transformant un produit réactionnel en composé ionique insoluble dans la phase organique (une solution basique peut être parfois utilisée dans ce but) :



- agent de solubilisation des sels ou hydroxydes métalliques dans la phase aqueuse, lorsque les composés hydrolysés sont organométalliques.

En milieu fortement basique, l'eau n'intervient que rarement en tant que réactif ; elle est le solvant des ions hydroxyle, OH^- , qui sont le véritable réactif :



Les composés organiques ou organométalliques hydrolysables sont nombreux ; une liste non exhaustive en est présentée au tableau 31.1. Cependant, l'hydrolyse d'un petit nombre seulement d'entre eux est pratiquée en synthèse organique industrielle ou de laboratoire ; parmi ces composés, nous n'étudierons que les plus fréquemment utilisés.

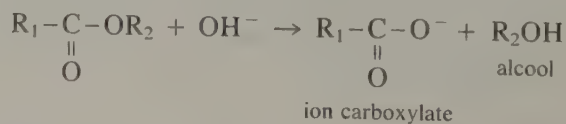
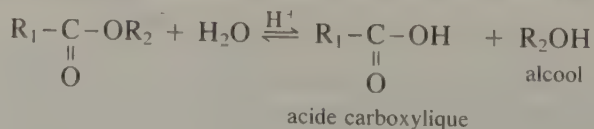
Tableau 31.1 Réactions d'hydrolyse de composés organiques et organométalliques.

$R-X + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$R-OH + HX$
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR' + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH + R'OH$
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-X + H_2O$	$\rightarrow$	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH + HX$
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R + H_2O$	$\rightarrow$	$2R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N\diagup + H_2O$	$\rightarrow$	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH + HN\diagdown$
$R-C\equiv N + 2 H_2O$	$\rightarrow$	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH + NH_3$
$Ar-N=N^+ + H_2O$	$\rightarrow$	$Ar-OH + H^+ + N_2$
$\diagup C=N-R + H_2O$	$\rightarrow$	$\diagup C=O + R-NH_2$
$\diagup C \begin{matrix} O-R \\ O-R' \end{matrix} + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$\diagup C=O + \begin{matrix} R-OH \\ R'-OH \end{matrix}$
$R-O-SO_3H + H_2O$	$\rightarrow$	$R-OH + H_2SO_4$
$R_3B + 3 H_2O$	$\rightarrow$	$3 R-H + B(OH)_3$
$R MgX + H_2O$	$\rightarrow$	$RH + MgXOH$
$RO MgX + H_2O$	$\rightarrow$	$ROH + MgXOH$
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-AlCl_2 + 3 H_2O$	$\rightarrow$	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH + 2 HCl + Al(OH)_3$
$R-O^-Na^+ + H_2O$	$\rightarrow$	$ROH + Na^+ + OH^-$

Pour simplifier leur présentation, toutes les réactions sont écrites en faisant intervenir la forme neutre de l'eau.

Hydrolyse des esters

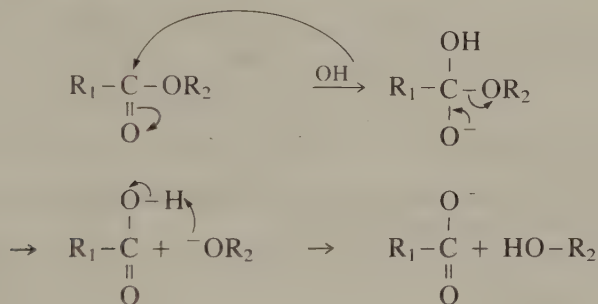
Elle est presque toujours effectuée avec une solution acide ou une solution basique :



Question 31.2

Par analogie avec la réaction d'estérification présentée au chapitre 29, décrire le mécanisme de la réaction d'hydrolyse d'un ester en milieu acide.

La réaction avec OH^- est appelée *saponification* : son mécanisme le plus probable est le suivant :

**Question 31.3**

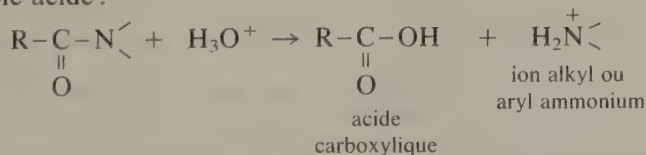
Quelles sont les formules de résonance de l'ion carboxylate ?

Du fait de la stabilisation de l'ion carboxylate par résonance, la réaction de saponification ne présente aucune réversibilité. Son taux de transformation étant voisin de 100 %, elle est utilisée pour le dosage des esters et est la méthode la plus employée au laboratoire pour leur hydrolyse.

Hydrolyse des amides

Entre autres applications, un amide peut être préparé pour protéger une fonction amine contre l'action de certains réactifs. Dans ce cas, l'amine est ensuite régénérée par hydrolyse de l'amide :

– soit par voie acide :

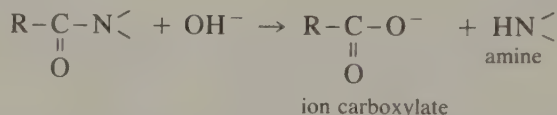
**Question 31.4**

Par analogie avec l'hydrolyse acide d'un ester, décrire le mécanisme de celle d'un amide.

Question 31.5

Écrire l'équation réactionnelle de préparation de l'amine à partir de l'ion alkyl ou aryl ammonium. En supposant que le mélange réactionnel contienne une solution d'ion aryl ammonium primaire dans l'acide chlorhydrique, proposer une méthode permettant de préparer et d'isoler l'amine primaire aromatique correspondante.

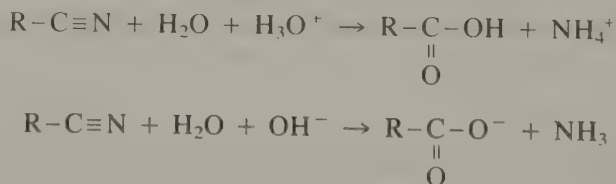
– soit par voie basique :

**Question 31.6**

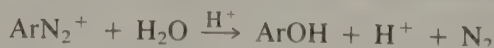
Par analogie avec le mécanisme proposé pour la saponification des esters, décrire celui de l'hydrolyse basique des amides.

Hydrolyse des nitriles

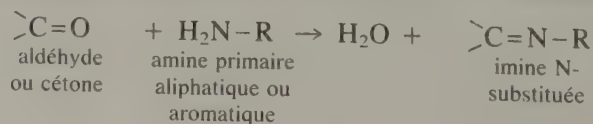
L'hydrolyse d'un nitrile, obtenu par exemple par substitution ou addition nucléophile de l'ion cyanure, CN^- , peut constituer une des voies d'accès à la fonction acide carboxylique. La réaction, passant par la formation intermédiaire d'un amide, donne des composés analogues à ceux obtenus par hydrolyse d'un amide :

*Hydrolyse des sels de diazonium*

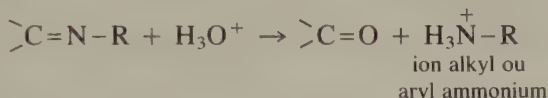
L'hydrolyse d'un sel d'aryldiazonium est une des voies d'accès à la fonction phénol (chapitre 34). Cette réaction est effectuée en milieu acide :

*Hydrolyse des imines*

La préparation d'une imine est une des méthodes de protection de la fonction amine ou du groupement carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone :

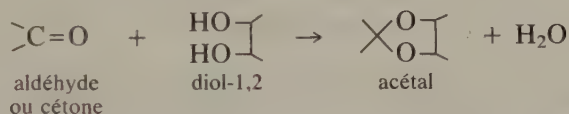


Les fonctions d'origine sont régénérées par hydrolyse de l'imine avec une solution acide :

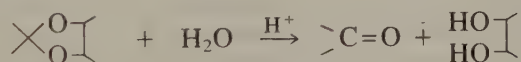


Hydrolyse des acétals

Les acétals sont généralement préparés pour protéger le groupement carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone ou, dans la chimie des sucres, pour protéger deux groupements hydroxyles vicinaux :



Les fonctions d'origine sont régénérées par hydrolyse de l'acétal avec une solution acide :



Hydrolyse des composés organométalliques

Certains milieux réactionnels contiennent un ou parfois plusieurs composés organométalliques pouvant être :

- soit le produit réactionnel recherché ;
- soit un complexe formé à partir d'un catalyseur.

L'hydrolyse permet d'obtenir, d'une part, un produit de caractère entièrement organique et, d'autre part, des composés inorganiques. Pour cela, on utilise généralement une solution acide afin de solubiliser totalement les composés inorganiques dans la phase aqueuse. Le produit organique est souvent dissous dans un solvant non miscible à l'eau.

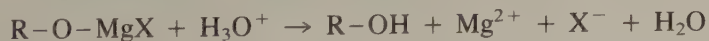
Question 31.7

Si les sels inorganiques ne sont pas totalement solubilisés, quelles seront les complications rencontrées lors du traitement ultérieur du mélange réactionnel ?

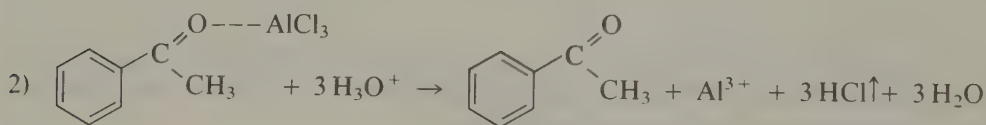
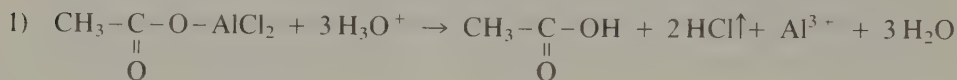
Au cas où cette solubilisation ne puisse être totale, proposer des techniques de traitement pouvant éventuellement convenir.

Deux exemples d'application fréquente de cette réaction sont les suivants :

- hydrolyse de l'alcoolate obtenu par condensation d'un réactif organomagnésien sur un groupement carbonyle (chapitre 38) :



– hydrolyse des complexes d'aluminium obtenus lors d'une réaction de FRIEDEL et CRAFTS avec l'anhydride acétique (chapitre 26) :



Précautions et techniques expérimentales

L'hydrolyse des esters, amides, nitriles, imines et acétals est effectuée en les portant au reflux en présence de la solution acide ou basique. La durée du reflux, comprise entre quelques minutes et plusieurs heures, varie selon la nature du composé hydrolysé. Les précautions sont celles relatives à l'usage des solutions acides ou basiques bouillantes et des composés organiques concernés (amines aromatiques, par exemple).

L'hydrolyse des composés organométalliques est très exothermique et souvent brutale. Dans certains cas, la réaction peut être rendue moins violente en n'hydrolysant pas avec une solution acide, mais avec de l'eau ; l'acide est ajouté ensuite pour solubiliser les composés inorganiques. Le mélange des réactifs peut être réalisé selon l'une des deux méthodes suivantes :

- couler lentement l'eau ou la solution d'acide protonique dans le mélange organométallique préalablement refroidi avec un bain glacé, en agitant et en maintenant le refroidissement pendant toute la durée de la réaction ;
- verser lentement le mélange organométallique sur de la glace broyée, éventuellement additionnée de solution concentrée d'acide protonique.

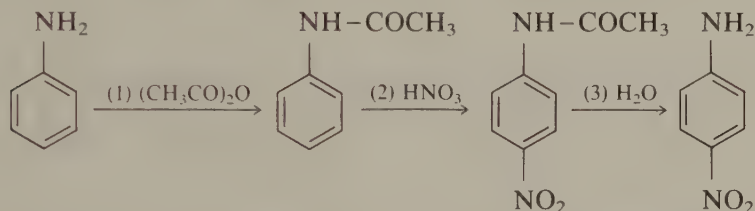
Quelle que soit la méthode employée, si l'hydrolyse est accompagnée d'un dégagement gazeux dangereux, opérer sous aspiration.

31.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

31.2.1 Préparation de la nitro-4 aniline

Les nitroanilines sont des intermédiaires de synthèse présentant un intérêt industriel. Une de leurs principales applications est la préparation de colorants par copulation du sel de diazonium dérivé de la fonction amine (chapitre 34).

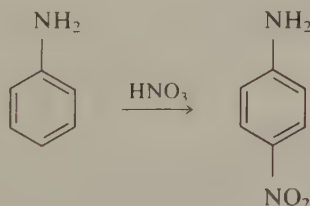
La synthèse de la nitro-4 aniline à partir de l'aniline peut être effectuée selon la voie suivante :



Les réactions 1 et 2 sont présentées respectivement aux chapitres 30 et 27. La réaction 3 est l'objet de la présente préparation.

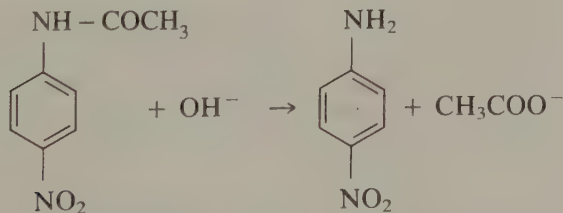
Question 31.8

Pourquoi ne réalise-t-on pas directement la réaction :

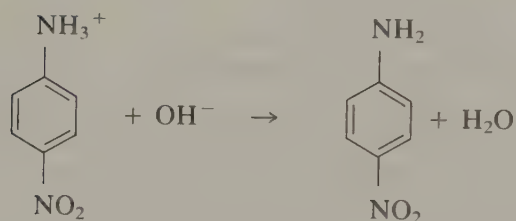
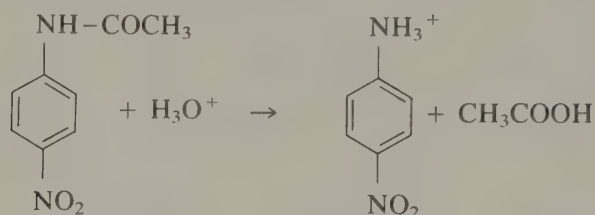


Deux méthodes de préparation de la nitro-4 aniline à partir du nitro-4 acétanilide sont proposées :

– par hydrolyse basique directe :



– par hydrolyse acide, en deux étapes :



Durées approximatives : quatre heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

● Risques inhérents aux produits :

- nitro-4 aniline : poison quand on en respire les vapeurs, quand on l'absorbe et au contact avec la peau ; quoique solide à la température ambiante, sa tension de vapeur est élevée, ce qui accroît sa toxicité par les voies respiratoires ;
- nitro-4 acétanilide : bien que ses propriétés ne soient pas décrites dans les ouvrages de sécurité, on peut présumer, comme pour l'ensemble des dérivés nitrés aromatiques, une toxicité élevée par inhalation des vapeurs, par absorption et par contact avec la peau ;
- solution concentrée d'hydroxyde de sodium : corrosive pour les yeux et la peau ;
- solution concentrée d'acide chlorhydrique : corrosive pour les yeux et la peau ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires ;
- solution concentrée d'acide sulfurique : très corrosive, provoque de graves brûlures ; réaction très exothermique avec l'eau ;
- éthanol : facilement inflammable.

● Risques associés aux réactions :

pas de risques particuliers si les précautions normales de sécurité sont observées.

A. Méthode par hydrolyse basique

Matières premières

- Nitro-4 acétanilide : 18 g
- Solution à $2,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ d'hydroxyde de sodium : 80 cm^3
- Solution à environ 10 % d'acide chlorhydrique : environ 40 cm^3
- Éthanol : environ 50 cm^3

Mode opératoire

- Équiper un réacteur cylindrique de 500 cm^3 avec un agitateur mécanique, un réfrigérant ascendant et une ampoule de coulée.
- Charger 18 g de nitro-4 acétanilide et 80 cm^3 de solution à $2,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ d'hydroxyde de sodium.
- Agiter et porter au reflux 45 minutes.
- Refroidir à température ambiante, puis couler une solution à 10 % d'acide chlorhydrique jusqu'à pH 7. Bien veiller à ne pas avoir un pH inférieur à 7.

Question 31.9

Quelle serait la réaction obtenue à un pH inférieur à 7 ?

Quelle en serait la conséquence ?

- Refroidir en dessous de 10°C , filtrer, laver avec de l'eau froide et bien essorer.
- Recrystalliser le produit brut humide dans un mélange d'eau et d'éthanol. La quantité et les proportions du mélange eau-éthanol ont une grande influence sur le rendement de la préparation ; ils devront donc être déterminés avec précision.

Question 31.10

Entre l'eau et l'éthanol, quel est *a priori* le réactif solubilisant ?

En cas de chute excessive de rendement lors de la recrystallisation, comment peut-on récupérer une partie du produit perdu ?

B. Méthode par hydrolyse acide

Matières premières

- Nitro-4 acétanilide : 18 g
- Solution à 70 % d'acide sulfurique : 90 cm^3
- Solution commerciale d'hydroxyde de sodium (environ $10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : environ 170 cm^3
- Éthanol : environ 50 cm^3

Question 31.11

Calculer et expliquer le mode de dilution permettant d'obtenir 90 cm³ de solution d'acide sulfurique à 70 % à partir d'acide sulfurique commercial à 98 %.

Mode opératoire

- Équiper un réacteur de 250 cm³ avec un agitateur mécanique et un réfrigérant ascendant.
- Charger 18 g de nitro-4 acétanilide et 90 cm³ de solution à 70 % d'acide sulfurique.
- Agiter et porter au reflux 30 minutes.
- Verser lentement, en agitant, le mélange réactionnel chaud dans environ 500 cm³ d'un mélange en quantités à peu près égales d'eau et de glace broyée (un bécher de 1 dm³ ou 2 dm³ peut convenir).

Question 31.12

Quelles sont les précautions essentielles de sécurité à observer pendant cette opération ?

- Ajouter une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (environ 10 mol·dm⁻³) jusqu'à l'obtention d'un pH basique. Ne pas dépasser pH 10.
- Refroidir en dessous de 10°C, filtrer, laver avec de l'eau froide jusqu'à pH 7 et bien essorer.
- Recristalliser le produit brut humide dans un mélange d'eau et d'éthanol comme il est indiqué dans la méthode précédente.

Analyses et spectres de références

- Détermination du point de fusion.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice (éluant : éthanoate d'éthyle 80 %, méthanol 10 % et diéthylamine 10 %) : cette méthode est suffisamment sensible pour mettre en évidence la présence de traces de nitro-2 aniline.

Question 31.13

Expliquer la présence éventuelle de nitro-2 aniline ?

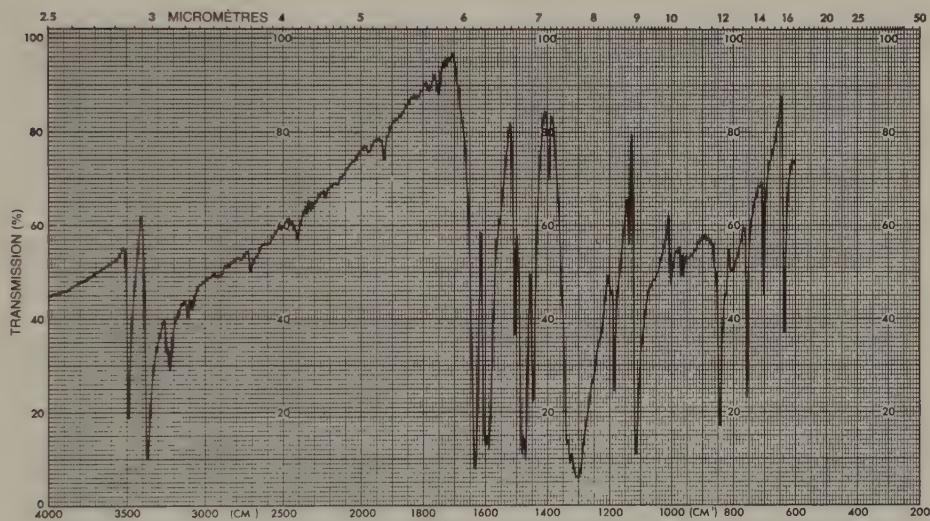
- Spectrophotométrie UV (méthanol) : $\lambda_{\max}$ 227 nm, $\lg \epsilon$ 3,86 ; $\lambda_{\max}$ 375 nm, $\lg \epsilon$ 4,19.

Question 31.14

Sur le spectre 31.1 :

- situer les vibrations d'allongement des liaisons N–H du groupement amine ;

- à quels groupements correspond l'ensemble des bandes situées entre $1\,550$ et $1\,650\text{ cm}^{-1}$ (ne pas essayer d'attribuer chaque bande à un groupement déterminé).



Spectre 31.1 Spectre IR de la nitro-4 aniline (pastille de KBr)



Spectre 31.2 Spectre de RMN de la nitro-4 aniline (solution dans CDCl_3 , $\text{DMSO-}6\text{D}$, 3/2)

Question 31.15

Interpréter le spectre de RMN de la nitro-4 aniline.

Résultats convenables

La nitro-4 aniline est jaune clair. La présence de nitro-2 aniline lui confère une coloration plus orangée.

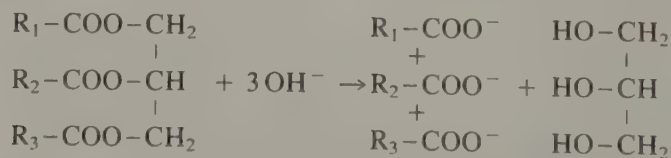
Le produit recristallisé doit avoir un point de fusion conforme à une référence et doit être apparemment pur en CCM. Les rendements pouvant être obtenus sont les suivants :

- méthode par hydrolyse basique : 90 %
- méthode par hydrolyse acide : 85 %

31.2.2 Préparation d'un savon

Un savon est formé de molécules composées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. Cette double propriété des molécules leur confère un pouvoir émulsifiant et détergent. La partie hydrophile leur assure une certaine solubilité dans l'eau, alors que la partie hydrophobe est rejetée sous forme de bulles vers l'extérieur de la solution aqueuse et dissout les traces de matières organiques avec lesquelles elle est en contact.

Les sels alcalins des acides gras, $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$ et $\text{RCOO}^- \text{K}^+$, sont des savons, car leur chaîne hydrocarbonée est hydrophobe, tandis que l'ion carboxylate est hydrophile. Ils peuvent être préparés par saponification des triglycérides¹ constituant les huiles et graisses naturelles animales ou végétales :



Les sels de sodium des acides gras donnent des savons durs, alors que les sels de potassium sont employés pour la confection de savons mous ou liquides.

La présente manipulation a pour but de préparer un savon dur par saponification d'une graisse végétale avec une solution d'hydroxyde de sodium. Bien que

1. Les triglycérides naturels sont des triesters du glycérol (propanetriol-1,2,3) et de divers acides gras saturés ou éthyléniques, compris entre C_{12} et C_{18} . Les corps gras naturels sont souvent constitués d'un mélange de triglycérides différents. D'autre part, les groupements R_1 , R_2 et R_3 d'une même molécule sont rarement identiques.

le savon obtenu soit constitué d'un mélange de différents sels organiques de sodium, nous le considérerons comme un corps pur et lui attribuerons la formule moyenne suivante :



qui sera utilisée pour le calcul du rendement de la préparation.

Question 31.16

L'acide gras de formule $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ est-il saturé ou insaturé ?

Durée approximative : une heure et demie

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - hydroxyde de sodium : solution corrosive pour les yeux et la peau ;
 - éthanol : facilement inflammable.
- Risques associés à la réaction :
si les précautions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Graisse végétale : 10 g
- Hydroxyde de sodium : 10 g
- Éthanol : environ 18 cm³
- Chlorure de sodium : 50 g

Mode opératoire

- Introduire 10 g de graisse végétale dans un réacteur de 100 cm³ surmonté d'un réfrigérant et équipé d'un agitateur.
- Additionner une solution de 10 g d'hydroxyde de sodium dans 35 cm³ d'un mélange équivolumique d'eau et d'éthanol.
- Agiter et chauffer au reflux pendant 45 minutes.
- Couler rapidement le mélange réactionnel chaud sur une solution de 50 g de chlorure de sodium dans 150 cm³ d'eau, en maintenant une vive agitation.
- Après l'addition, continuer à agiter environ 5 minutes. Laisser reposer.
- Filtrer sur bûchner en coulant d'abord le plus possible de liquide. Laver avec de l'eau glacée et sécher.

Question 31.17

Pourquoi est-il préférable de verser en premier le maximum de liquide clair sur le büchner ?

Analyses

Aucune des analyses habituellement utilisées pour contrôler les produits préparés dans cet ouvrage ne peut être appliquée directement.

Question 31.18

Justifier l'absence de moyens analytiques directs.

Une caractérisation des différents composés constituant le savon pourrait être envisagée après transformation chimique du mélange en acides gras ou esters gras méthanoliques. Les produits obtenus devraient pouvoir être caractérisés et dosés par une méthode chromatographique.

Résultats convenables

Un rendement de 95 % en savon sec est satisfaisant.

32.1 INTRODUCTION

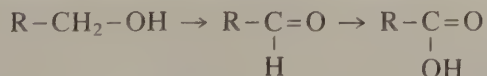
L'oxydation d'un composé organique consiste à augmenter le nombre de ses atomes d'oxygène ou à diminuer celui de ses atomes d'hydrogène. Les principales méthodes d'oxydation utilisées dans les procédés industriels ou au laboratoire sont les suivantes :

- l'oxydation directe par l'air ou l'oxygène pur ; cette réaction peut être effectuée par catalyse hétérogène ou homogène, par voie biologique ou sans catalyseur ;
- la déshydrogénation catalytique à haute température, l'hydrogène éliminé étant éventuellement brûlé avec de l'air ;
- l'oxydation par des composés inorganiques autres que l'oxygène ; les plus utilisés sont le mélange de dichromate de sodium et d'acide sulfurique (mélange sulfochromique), le permanganate de potassium en milieu neutre, acide ou basique, l'acide nitrique concentré, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, certains oxydes ou peroxydes métalliques et certains sels oxygénés ;
- l'oxydation par des composés organiques tels que, par exemple, les hydroperoxydes ou les peracides.

Les applications industrielles et de laboratoire des réactions d'oxydation sont nombreuses et variées. Nous nous limiterons dans ce chapitre à l'étude de l'oxydation des alcools et des chaînes latérales de composés aromatiques par des oxydants inorganiques.

Oxydation des alcools primaires

Un alcool primaire est oxydé en aldéhyde ou en acide carboxylique :



L'aldéhyde est obtenu par action d'une solution de dichromate alcalin dans l'acide sulfurique dilué.

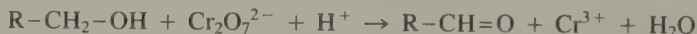
Pour éviter les réactions parasites sur l'aldéhyde formé, il est préférable de l'éliminer au fur et à mesure de sa production. Les principales réactions parasites sont :

- l'oxydation de l'aldéhyde en acide ; pour limiter cette oxydation, l'oxydant est introduit lentement dans l'alcool, de manière à ce que ce dernier soit en excès stœchiométrique ;

- la formation d'hémiacétal, favorisée par l'acidité du milieu, oxydé ensuite en ester.
- la formation probable d'ester entre l'alcool non transformé et l'acide produit par une oxydation excessive.

Question 32.1

Déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction d'oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde par l'ion dichromate :



En déduire la masse minimale de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et le volume minimal d'acide sulfurique $2,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nécessaires pour oxyder une mole d'alcool.

Question 32.2

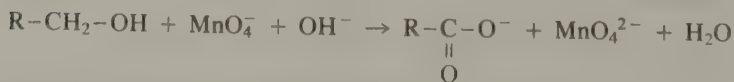
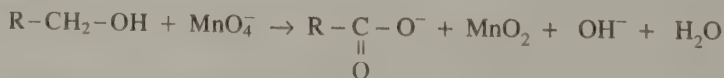
Écrire les réactions de formation de l'hémiacétal et de son oxydation.

L'acide carboxylique est obtenu soit par action d'une solution faiblement basique de permanganate de potassium, soit par action d'une solution de dichromate alcalin dans l'acide sulfurique dilué.

L'agent basique utilisé avec le permanganate de potassium est généralement une solution de carbonate de sodium. Dans ce cas, la réaction conduit à la formation de l'ion carboxylate et d'un mélange de dioxyde de manganèse et d'ion manganate ; l'acide carboxylique est obtenu par acidification de la solution d'ion carboxylate.

Question 32.3

Déterminer les coefficients stœchiométriques des deux équations réactionnelles suivantes :



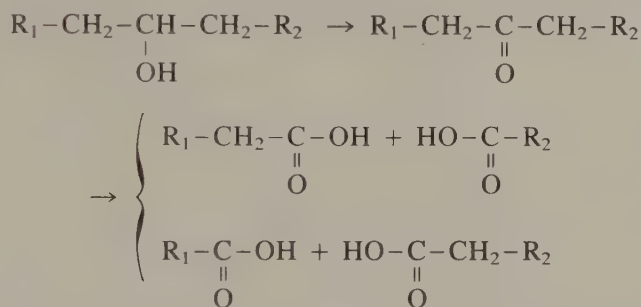
L'emploi d'une solution sulfochromique conduit à la formation parasite d'ester et, de ce fait, donne habituellement un moins bon rendement que celui obtenu avec une solution basique de permanganate. Cependant, le rendement peut être amélioré en isolant l'ester et en l'hydrolysant.

Question 32.4

Écrire l'équation de la réaction d'oxydation d'un alcool primaire en acide carboxylique par l'ion dichromate en milieu acide.

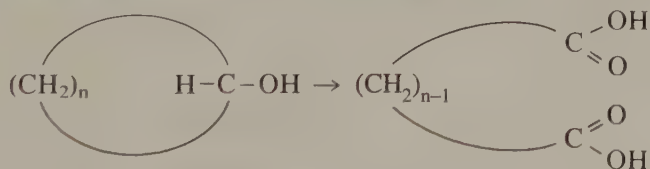
Oxydation des alcools secondaires

L'oxydation d'un alcool secondaire conduit à une cétone ; si l'oxydant est suffisamment fort, la cétone est à son tour oxydée et donne des acides de dégradation :



La cétone est obtenue par action d'une solution de dichromate alcalin dans l'acide sulfurique dilué. Bien que le risque de réactions parasites soit moindre que pour l'oxydation d'un alcool primaire, il est souhaitable, chaque fois que c'est possible, d'éliminer la cétone au fur et à mesure de sa formation.

L'oxydation dégradative en acides est surtout utilisée pour la préparation d'acide dicarboxylique à partir d'un alcool secondaire cyclique :



Elle est réalisée avec une solution concentrée d'acide nitrique dans laquelle on introduit lentement l'alcool.

Question 32.5

En supposant que HNO_3 soit réduit en NO , écrire l'équation de la réaction d'oxydation d'un alcool secondaire cyclique en diacide, par une solution concentrée de HNO_3 .

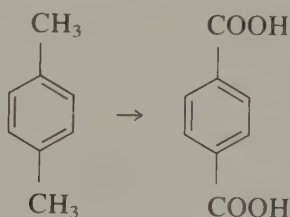
En déduire le volume minimum d'acide, de concentration massique 50 % et de masse volumique $1,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, nécessaire à l'oxydation d'une mole d'alcool.

Oxydation des chaînes latérales aromatiques

L'oxydation des chaînes latérales hydrocarbonées aromatiques conduit à la formation d'acide carboxylique juxta-nucléaire :



Le groupement méthyle, CH_3 , est la chaîne latérale le plus fréquemment oxydée. Cependant, la réaction est possible avec des groupements contenant plusieurs atomes de carbone : éthyle, isopropyle, etc. ; la dégradation de ces derniers donne du dioxyde de carbone et, comme avec le groupement méthyle, un acide carboxylique juxta-nucléaire. Lorsque le noyau aromatique est substitué par plusieurs chaînes latérales hydrocarbonées, toutes sont oxydées :

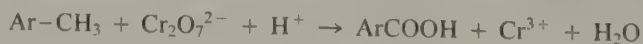


Cette réaction est réalisée aisément avec des composés aromatiques dont le noyau n'est pas substitué par des groupements différents de ceux oxydables (toluène, xylènes, etc.) ou est substitué par des groupements désactivants (nitrotoluène, chlorotoluène, etc.). Par contre, elle n'est pas applicable aux composés dont le noyau est activé car, dans ce cas, l'oxydation peut conduire à l'ouverture du cycle.

Au laboratoire, l'oxydation est habituellement effectuée avec une solution de dichromate alcalin dans l'acide sulfurique concentré ou avec une solution de permanganate de potassium dans l'eau.

Question 32.6

Compléter les réactions suivantes :



Calculer les quantités minimales de réactifs nécessaires pour transformer une mole de composé organique :

- pour la première réaction, les masses de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et d'acide sulfurique à 98 % ;
 - pour la deuxième réaction, la masse de KMnO_4 .
-

Précautions et techniques expérimentales

Les oxydants minéraux cités ci-dessus (mélange sulfochromique, permanganate de potassium et acide nitrique concentré) sont tous très corrosifs et peuvent occasionner des lésions graves. HNO_3 concentré et chaud est le plus corrosif et le plus violent¹ des trois ; il est souhaitable de l'utiliser dans un

1. Les oxydations nitriques sont souvent dangereuses et, parfois, explosives. Une telle réaction ne doit pas être réalisée sans une bonne connaissance bibliographique ou expérimentale préalable.

appareil situé derrière un écran transparent, tel que la vitre d'une hotte par exemple. De plus, sa réaction entraînant un dégagement d'oxydes d'azote, il est nécessaire de prévoir une bonne aspiration ou un système efficace de piégeage des vapeurs à la sortie du réfrigérant.

Les réactions d'oxydation sont exothermiques ; elles présentent donc des dangers liés à la température du mélange réactionnel :

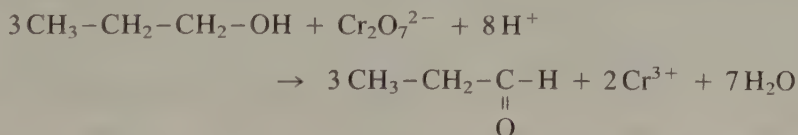
- une température trop élevée accroît la vitesse de réaction et, par conséquent, le dégagement de chaleur ; il en résulte un risque d'emballement de la réaction pouvant provoquer un débordement des réactifs, un décollement des rodages ou, dans les cas extrêmes, une explosion ;
- une température trop basse ralentit ou annule la vitesse ; il peut alors y avoir une accumulation de réactifs qui, lorsque la vitesse augmentera (à l'occasion d'une élévation de température par exemple), provoquera un emballement de la réaction.

Il faut donc contrôler et régler rigoureusement la température réactionnelle, en intervenant à la fois sur la vitesse d'introduction des réactifs et sur le moyen de chauffage ou de refroidissement du réacteur. Lorsque la réaction est fortement exothermique, le dernier réactif introduit doit être ajouté lentement et réagir instantanément, au fur et à mesure de son addition. L'ordre d'introduction des réactifs varie selon la nature de la réaction ; il n'y a pas de règle générale en ce domaine. Il faut cependant savoir que KMnO_4 ne doit jamais être mélangé directement avec H_2SO_4 concentré, car le mélange des deux composés est explosif.

32.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

32.2.1 Préparation du propanal (propionaldéhyde)

Le propanal (ou propionaldéhyde) est préparé par oxydation sulfochromique du propanol-1. Il est distillé au fur et à mesure de sa formation.



Question 32.7

Quelles réactions secondaires cherche-t-on à éviter par distillation de l'aldéhyde au fur et à mesure de sa formation ?

Durée approximative : quatre heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - propanol-1 : modérément toxique et irritant, inflammable ;
 - propanal : irritant, toxique par ingestion ou inhalation, inflammable ;
 - dichromate de sodium : très toxique par ingestion ou inhalation des poussières, irritant pour la peau et les muqueuses, peut provoquer des ulcérations.
 - sels de chrome III : risques identiques à ceux présentés par le dichromate de sodium ;
 - acide sulfurique concentré : très corrosif, provoque de graves brûlures par contact, réaction très exothermique avec l'eau.

Note : L'association du dichromate de sodium avec l'acide sulfurique conduit à un mélange (mélange sulfochromique) dangereux, pouvant causer des lésions cutanées graves.

- Risques associés à la réaction :
 - manipulation dangereuse du mélange sulfochromique (très corrosif) ;
 - exothermicité ;
 - distillation de produits inflammables.

Matières premières

- Propanol-1 : 50 g
- Dichromate de sodium dihydraté : 84,5 g
- Acide sulfurique ($\sim 18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) : 65 cm^3
- Sulfate de sodium anhydre : environ 3 g

Mode opératoire

- Équiper un réacteur de 1000 cm^3 d'une ampoule de coulée, d'un thermomètre, d'un agitateur, ainsi que des accessoires nécessaires à une distillation : colonne à garnissage, tête de colonne simple, réfrigérant et récepteur de 100 cm^3 que l'on refroidira dans la glace.
- Introduire dans le réacteur 50 g de propanol-1.
- Préparer une solution de 84,5 g de dichromate de sodium dihydraté dans 500 cm^3 d'eau et lui ajouter avec précautions 65 cm^3 d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer l'alcool jusqu'à ébullition.
- Sous vive agitation², introduire lentement, en 30 minutes environ, la solution oxydante. Régler le chauffage en tenant compte de l'exothermicité de la réaction, de façon à ce que le mélange soit en constante ébullition et que l'aldéhyde distille en continu.

2. Le rendement en propanal dépend beaucoup de l'efficacité de l'agitation.

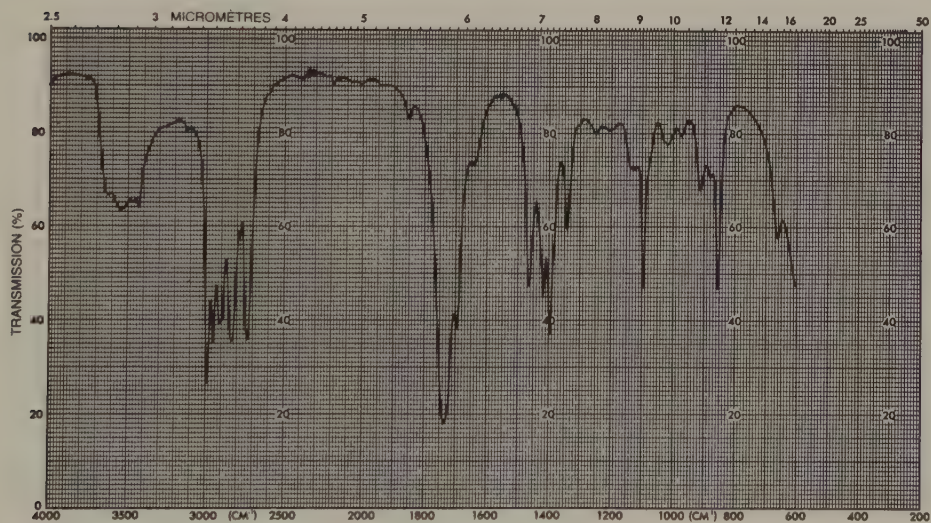
Question 32.8

Pourquoi coule-t-on l'oxydant dans l'alcool et non l'inverse ?

- Lorsque toute la solution oxydante a été introduite, poursuivre le chauffage pendant environ 15 minutes, jusqu'à ce qu'il ne distille plus d'aldéhyde.
- Sécher le distillat avec du sulfate de sodium anhydre. Ce séchage est absolument nécessaire, le propanal et l'eau formant un azéotrope à 2 % d'eau dont le point d'ébullition est de 47,5°C.
- Rectifier le propanal : $t_{\text{eb},760}$: 49°C.

Analyses et spectres de référence

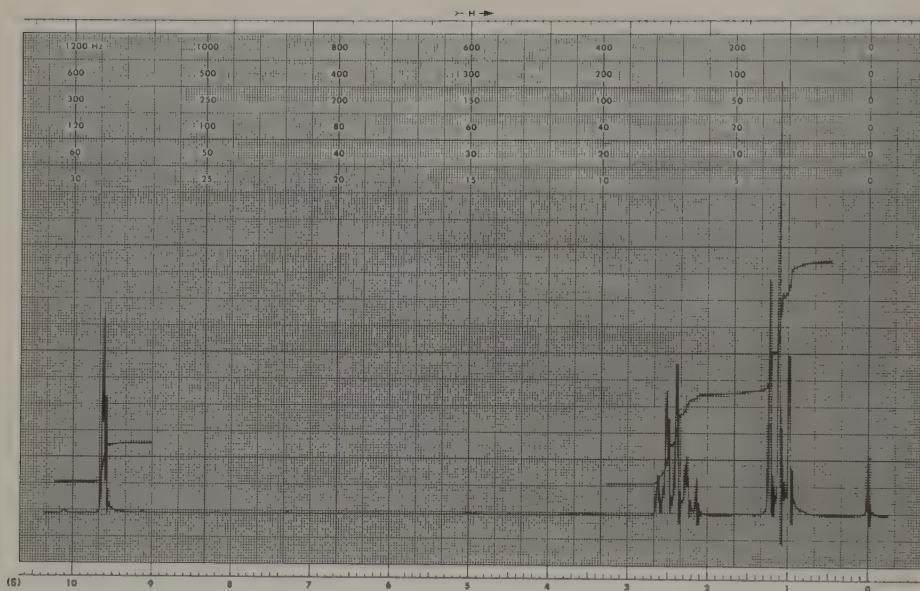
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 400 peut convenir).
- Mise en évidence de la fonction aldéhyde par des tests chimiques (chapitre 24).



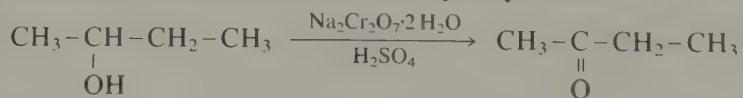
Spectre 32.1 Spectre IR du propanal (liquide pur en film)

Résultats convenables

La quantité obtenue est habituellement faible ; un rendement de 45 % en produit exempt d'humidité et de bonne pureté chromatographique est très satisfaisant.

Spectre 32.2 Spectre de RMN du propanal (en solution dans CCl_4)

32.2.2 Préparation de la butanone (méthyléthylcétone)

**Question 32.9**

Écrire l'équation complète de la réaction avec les coefficients stœchiométriques.

La butanone est éliminée au fur et à mesure de sa formation, par distillation de son mélange azeotrope aqueux.

La butanone est utilisée industriellement comme intermédiaire en synthèse organique et comme solvant pour les peintures et les résines.

Durée approximative : cinq heures

Niveau de difficulté : 3

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :

les rechercher dans des ouvrages spécialisés. Le résultat des recherches dont, en particulier, les risques inhérents à la préparation et à l'utilisation de la solution sulfurique de dichromate de sodium, doit être soumis au professeur avant le début du travail pratique.

- Risques associés à la réaction :
réaction exothermique, avec risque de débordement des réactifs si l'addition du mélange oxydant n'est pas contrôlée.

Matières premières

- Butanol-2 : 60 g
- Dichromate de sodium dihydraté : 125 g
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 100 cm^3
- Chlorure de sodium en poudre : environ 10 g
- Sulfate de magnésium anhydre : environ 5 g
- Éventuellement, tamis moléculaires : environ 35 cm^3 (volume apparent)

Mode opératoire

- Chercher dans les tables de constantes azéotropiques :
 - les points d'ébullition du butanol-2 et de la butanone ;
 - les températures d'ébullition et les compositions des mélanges azéotropes suivants :
 - eau – butanone ;
 - eau – butanol-2.

Question 32.10

Quel est le nombre approximatif minimum de plateaux théoriques permettant de séparer le butanol-2 de la butanone par distillation (chapitre 13) ?

Quelle est la conclusion pratique de ce résultat ?

- Préparer une solution de 125 g de dichromate de sodium dihydraté dans 155 cm^3 d'eau et 100 cm^3 d'acide sulfurique concentré.

Question 32.11

Dans quel ordre et avec quelles précautions doivent être mélangés les trois réactifs ci-dessus ?

- Équiper un réacteur de 1 dm^3 avec un thermomètre, un agitateur mécanique étanche, une ampoule de coulée et un montage pour distillation. Ce dernier est composé d'une colonne à rectifier, d'un rétrogradateur avec thermomètre et d'un réfrigérant³. Aspirer les vapeurs issues du récepteur ; placer ce dernier dans un bain glacé.
- Charger 60 g de butanol-2 et 150 cm^3 d'eau.
- Agiter et porter au reflux total.

3. La colonne devant être verticale, il peut être nécessaire d'incliner l'agitateur et le réacteur si les tubulures de ce dernier ne sont pas parallèles.

- Couler le plus rapidement possible la solution sulfurique de dichromate de sodium dans le mélange bouillant, tout en veillant à ne pas emballer la réaction. Pendant la coulée, suivre l'évolution de la température en tête de colonne.
- Dès que la température en tête de colonne est celle de la composition azéotrope eau-butanone, prélever lentement le distillat. Il est possible que cette température ne puisse être atteinte ; dans ce cas, prélever dès que la température est stabilisée.

Question 32.12

Quelles seront les conséquences d'un prélèvement du distillat à une température en tête de colonne supérieure à celle du point d'ébullition du mélange azéotrope eau-butanone ?

Question 32.13

Pour quelles raisons la température en tête de colonne peut être supérieure à celle de la composition azéotrope eau-butanone ?

Indiquer plusieurs moyens permettant de l'abaisser avant le prélèvement du distillat.

- Tout en poursuivant la coulée de la solution sulfochromique, régler le débit de prélèvement du distillat, de manière à prélever le minimum de butanol-2.
- Lorsque la température en tête de colonne atteint 87°C, arrêter le prélèvement du distillat et, si elle n'est pas encore achevée, l'addition de la solution sulfochromique.

Question 32.14

Quelles sont les compositions possibles du distillat à cette température ?

Peut-on cesser le prélèvement à une température différente ?

- Relarguer le distillat avec du chlorure de sodium, puis sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.
-

Question 32.15

Pourquoi un relargage est-il nécessaire ?

- Après filtration du sulfate de magnésium, il est conseillé de procéder à un deuxième séchage en ajoutant des tamis moléculaires⁴.

4. 35 cm³ de tamis moléculaires sont suffisants si l'opération précédente de relargage-séchage a été effectuée correctement. Après les avoir filtrés, ne pas jeter les tamis moléculaires car ils pourront être régénérés (chapitre 16).

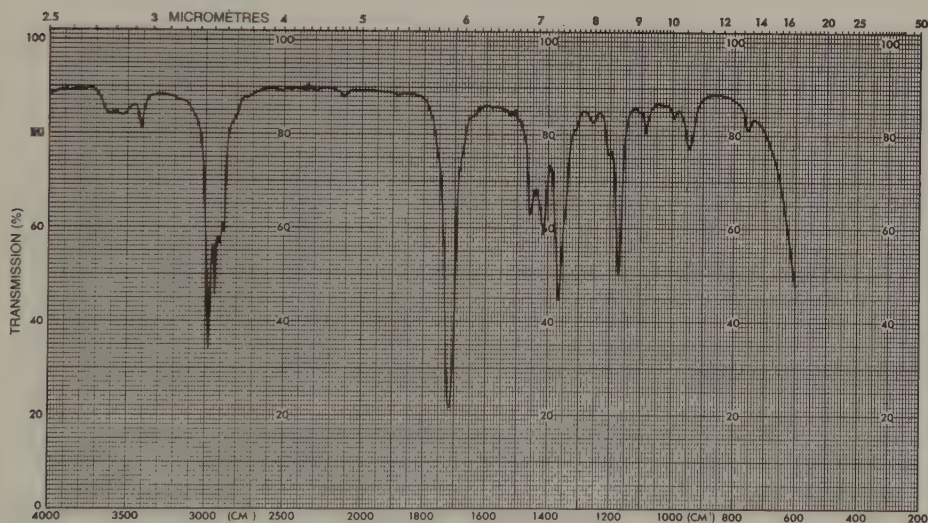
Question 32.16

Quelle est la conséquence d'un séchage insuffisant ?

- Rectifier à la pression ambiante.

Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie gaz-liquide (une phase Carbowax 20 M peut convenir).
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 273,5 nm, $\lg \varepsilon$ 1,24.
- Mise en évidence de la fonction cétone à l'aide d'un test chimique (chapitre 24).



Spectre 32.3 Spectre IR de la butanone (liquide pur en film)

Question 32.17

Justifier l'existence de la bande d'absorption entre 1 700 et 1 750 cm^{-1} .

Le spectre de RMN de la butanone est présenté au chapitre 23 (spectre 23.3).

Question 32.18

Sur le spectre de RMN 23.3, quel est le déplacement chimique correspondant à chaque groupe hydrogéné ?

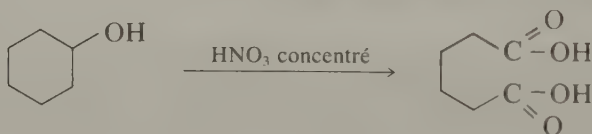
Justifier la réponse et expliquer les couplages.

Résultats convenables

Il est difficile d'obtenir de la butanone exempte de butanol-2. Un rendement de 65 % en produit rectifié exempt d'humidité et de pureté chromatographique supérieure à 95 %, est satisfaisant.

Question 32.19

Quelle est la nature de l'impureté principale repérée en chromatographie gazeuse ? Confirmer sa présence sur le spectre IR.

32.2.3 Préparation de l'acide hexanedioïque (acide adipique)**Question 32.20**

Écrire l'équation réactionnelle complète avec les coefficients stoechiométriques, en supposant que HNO_3 est réduit uniquement en NO .

L'acide adipique est un intermédiaire industriel important de la synthèse des polyamides.

Durée approximative : six heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - cyclohexanol : dangereux pour la santé par inhalation et absorption ; irrite les organes de la respiration et la peau ; éviter le contact avec les yeux ;
 - acide nitrique concentré : très corrosif, provoque de graves brûlures ; vapeurs toxiques et très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires.
- Risques associés à la réaction :
 - réaction très exothermique, pouvant devenir explosive s'il y a accumulation de réactif ;
 - dégagement de vapeurs nitreuses très corrosives pour les yeux et les voies respiratoires ;
 - mélange réactionnel contenant de l'acide nitrique bouillant très corrosif.

Matières premières

- Cyclohexanol : 20 g

- Solution concentrée d'acide nitrique⁵ ($\rho = 1,36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) : 110 cm^3 .

Question 32.21

Déterminer, à l'aide d'un dictionnaire de constantes, la concentration en $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ d'une solution d'acide nitrique dont la masse volumique est $1,36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Mode opératoire

- Monter un réacteur cylindrique de 250 cm^3 à rodage plat, équipé d'un agitateur mécanique étanche, d'un réfrigérant très efficace, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre. L'idéal est de placer l'appareil sous une hotte aspirante, derrière un écran protecteur. Cependant, si l'appareil est parfaitement étanche et si l'opération est conduite très prudemment, la synthèse peut être effectuée sans écran protecteur, avec une bonne aspiration au-dessus du réfrigérant.
- Charger 80 cm^3 d'acide nitrique concentré ($\rho = 1,36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) dans le réacteur.
- Agiter et porter à reflux modéré.
- Couler goutte à goutte 20 g de cyclohexanol dans le mélange agité bouillant. La vitesse de coulée doit être réglée de manière à ce que chaque goutte réagisse avant l'arrivée de la goutte suivante, sans que la durée de l'addition n'excède une heure et demie⁶.

Question 32.22

Quelle est la nature des vapeurs rousses émises lors de la réaction ?

Pourquoi la limite supérieure du reflux s'élève-t-elle ?

Quel serait le risque encouru si la section du réfrigérant était insuffisante ?

- Maintenir encore 10 minutes à l'ébullition après la fin de la coulée.
- Refroidir jusqu'à ce que la température soit inférieure à 5°C .
- Filtrer, puis laver soigneusement avec de l'eau glacée jusqu'à $\text{pH } 3$.

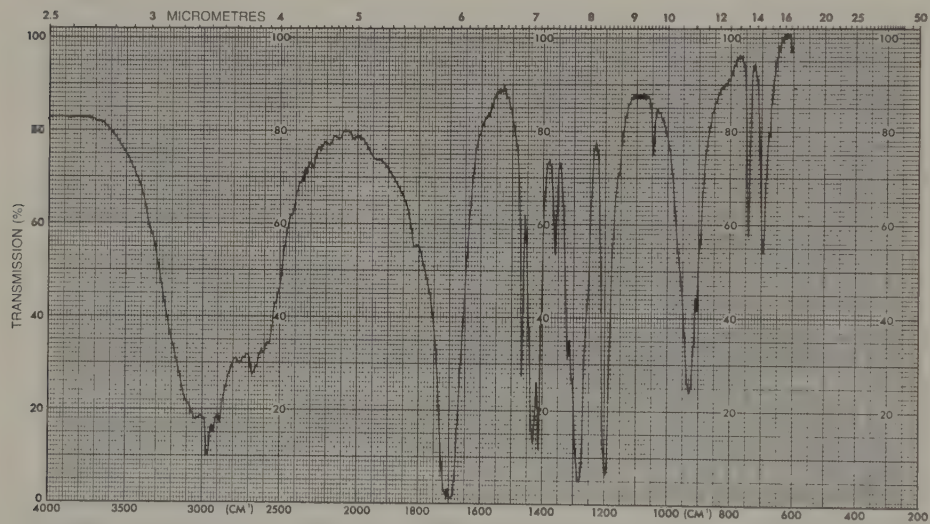
Question 32.23

Quel est le rôle des lavages ?

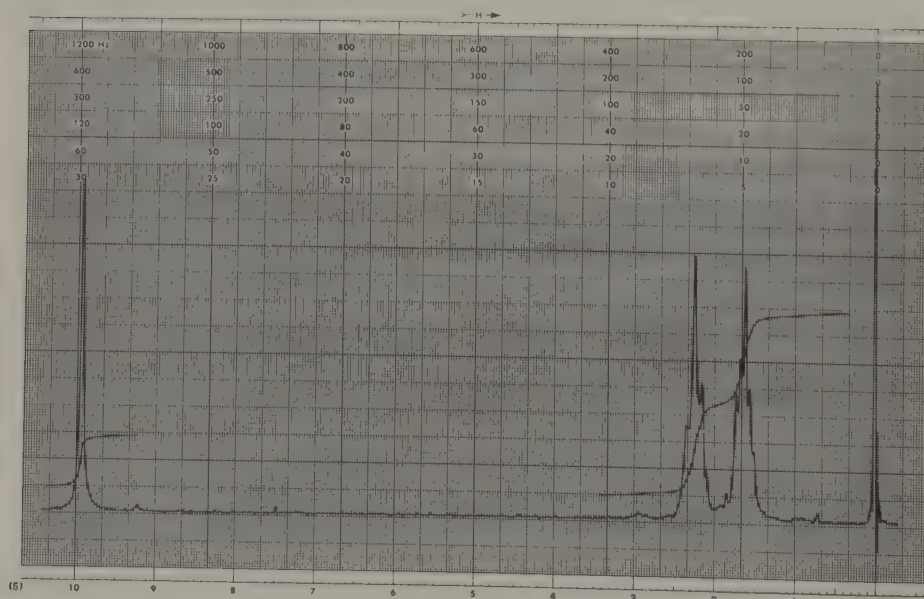
Il est impossible d'obtenir un pH des eaux de lavages, supérieur à 3 ; quelle en est la raison ?

-
5. On peut, sans inconvénient, utiliser le même volume d'une solution de masse volumique comprise entre $1,32$ et $1,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
6. Une goutte qui réagit émet un surplus de vapeurs rousses, accompagné d'un crissement et de la montée de la limite supérieure du reflux dans le réfrigérant.

- Sécher, puis recristalliser dans 30 cm³ d'acide nitrique concentré ($\rho = 1.36 \text{ g cm}^{-3}$). Refroidir au-dessous de 5°C, filtrer et laver avec de l'eau glacée.



Spectre 32.4 Spectre IR de l'acide adipique (pastille de KBr)



Spectre 32.5 Spectre de RMN de l'acide adipique (en solution dans CDCl_3 -DMSO- d_6 , 3/1)

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Dosage acidimétrique (dosage « en retour » ou dosage « à rebours »).

Question 32.24

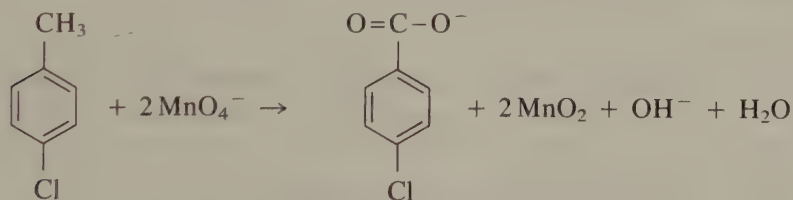
Interpréter le domaine du spectre 32.4, compris entre 1 500 et 4 000 cm^{-1} .

Résultats convenables

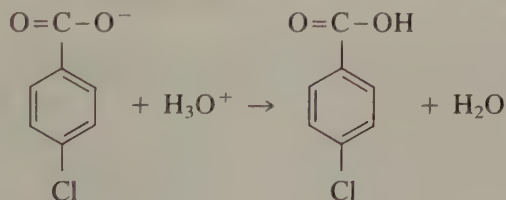
Un rendement de 35 % en produit recristallisé, de point de fusion conforme à une référence, est satisfaisant.

32.2.4 Préparation de l'acide chloro-4 benzoïque (acide p-chlorobenzoïque)

Le groupement méthyle du chloro-4 toluène est oxydé par le permanganate de potassium selon l'équation réactionnelle suivante :



L'acide est précipité par l'action d'une solution d'acide fort :



Durée approximative : douze heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

● Risques inhérents aux produits :

- chloro-4 toluène : vapeurs toxiques, le manipuler sous ventilation ; éviter le contact avec la peau et les yeux ;
- permanganate de potassium : irritant et toxique ; peut s'enflammer spontanément au contact de certains polyols ;
- acide chlorhydrique concentré : corrosif, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires ;

- acide chloro-4 benzoïque : aucun risque particulier n'est signalé dans les ouvrages de sécurité ;
- éthanol : facilement inflammable.
- Risques associés à la réaction :
conduite dans les conditions indiquées, cette réaction n'est pas dangereuse. Elle pourrait être violente si la quantité de permanganate nécessaire était chargée en une seule fois au lieu d'être fractionnée comme il est prescrit dans le mode opératoire.

Matières premières

- Chloro-4 toluène⁷ : 12,7 g
- Permanganate de potassium : 31,7 g
- Hydrogénosulfite de sodium : quantité variable
- Acide chlorhydrique concentré ($\sim 11 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : environ 20 cm^3
- Mélange éthanol-eau (80-20) : environ 160 cm^3
- Noir de carbone : environ 0,5 g

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 500 cm^3 équipé d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, charger 12,7 g de chloro-4 toluène et 250 cm^3 d'eau.
- Ajouter 18,7 g de permanganate de potassium.
- En agitant, chauffer à reflux pendant deux heures.
- Laisser refroidir, puis ajouter 6,5 g de permanganate de potassium.
- Chauffer à reflux pendant deux heures.
- Laisser refroidir, puis ajouter une nouvelle fraction de 6,5 g de permanganate de potassium,
- Chauffer trois heures à reflux.
- Équiper l'appareil pour un entraînement à la vapeur d'eau ou une hydrodistillation.
- Entraîner à la vapeur ou hydrodistiller le chloro-4 toluène qui n'est pas transformé. On a intérêt à maintenir l'agitation pendant la distillation, pour éviter les soubresauts causés par la présence de l'abondant précipité de dioxyde de manganèse.
- Lorsque l'entraînement est terminé, filtrer sur büchner.
- Laver avec de l'eau chaude jusqu'à neutralité. Pour cela, plutôt que de laver le précipité sur le filtre, on a intérêt à le transvaser dans un erlenmeyer et à le mettre en suspension dans l'eau.

7. Le chloro-4 toluène peut être préparé selon l'un des modes opératoires décrits au chapitre 34.

- Refroidir le filtrat.
- Faire disparaître la coloration violette éventuelle du permanganate résiduel par addition de la quantité nécessaire d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium.
- Faire précipiter l'acide chloro-4 benzoïque par addition de la quantité suffisante d'acide chlorhydrique concentré (environ $11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pour obtenir un pH nettement acide. Pendant cette addition, il est nécessaire de bien agiter.
- Filtrer l'acide chloro-4 benzoïque sur büchner. Laver avec de l'eau.

Question 32.25

Quel test de fin de lavage préconiser ? Justifier le choix qui est fait.

- Essorer et sécher éventuellement le produit brut.
- Le produit brut obtenu peut être recristallisé dans un mélange éthanol-eau, en procédant, si nécessaire, à un traitement décolorant au noir de carbone.

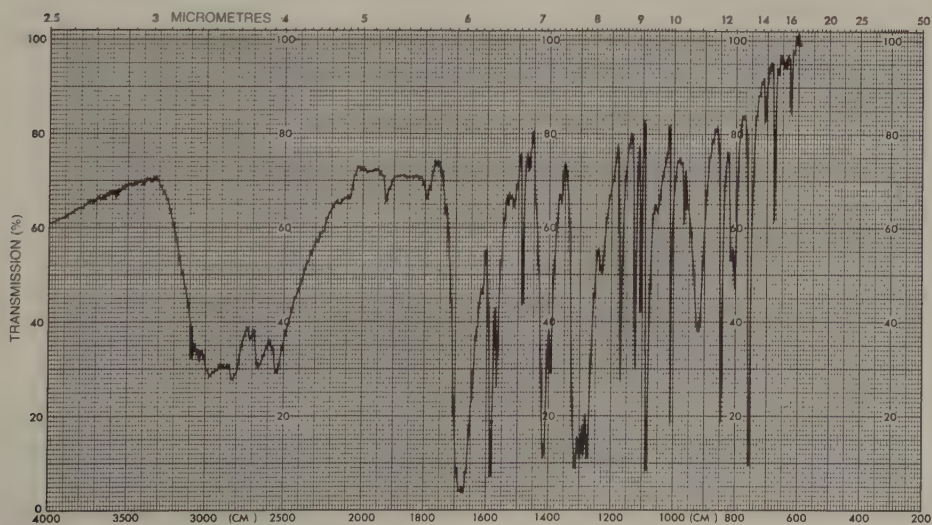
Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Dosage acidimétrique.

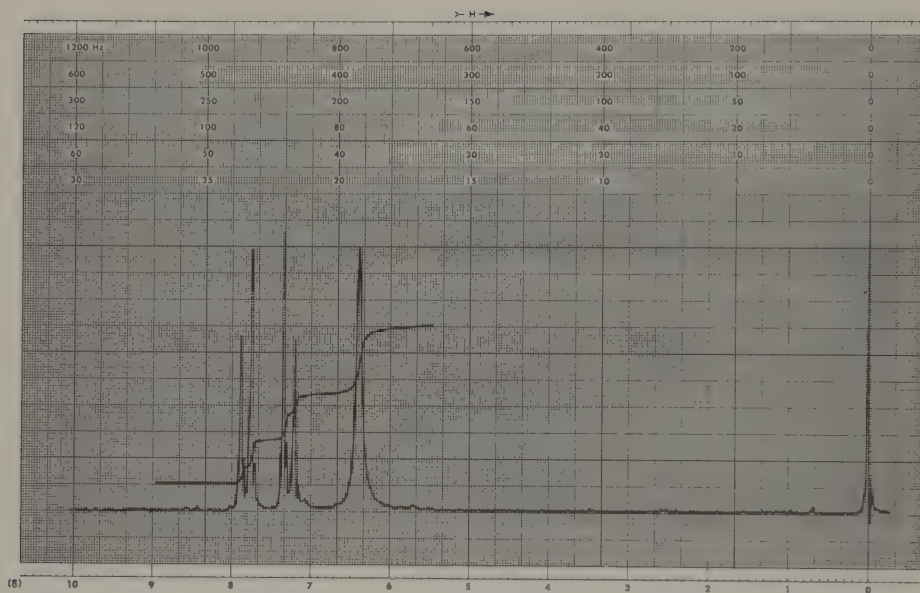
Question 32.26

Proposer un mode opératoire pour réaliser le dosage (pK_a 3,98).

- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 234 nm, $\lg \epsilon$ 4,18.



Spectre 32.6 Spectre IR de l'acide chloro-4 benzoïque (pastille de KBr)



Spectre 32.7 Spectre de RMN de l'acide chloro-4 benzoïque (en solution dans CDCl_3 -DMSO- d_6 3/2)

Résultats convenables

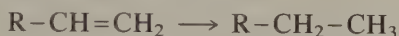
Sans tenir compte du chloro-4 toluène récupéré, un rendement de 75 % en acide chloro-4 benzoïque recristallisé est un minimum souhaitable.

Question 32.27

Dans une préparation industrielle, quelle correction apporterait-on au calcul du rendement ?

33.1 INTRODUCTION

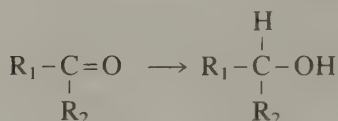
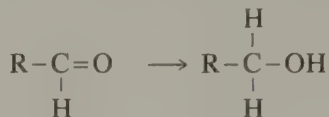
La réduction d'un composé organique consiste à accroître le nombre de ses atomes d'hydrogène ou à diminuer celui de ses atomes d'oxygène. Ainsi, les équations suivantes, dans lesquelles R peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique, représentent des réductions :



Il existe une grande variété d'agents réducteurs dont le choix dépend, soit de la nature du composé à réduire, soit du degré de la réduction. Par exemple, la réduction d'un groupement carbonyle en alcool peut s'effectuer par hydrogénation catalytique, alors que sa transformation en groupement méthylène est possible par traitement en milieu acide par un amalgame de zinc (méthode de CLEMMENSEN). Les réducteurs les plus couramment employés au laboratoire sont :

- l'hydrogène, H_2 , en présence de catalyseur comme Pd, Pt ou Ni. Ce réactif est de loin le plus important ; il permet par exemple de réduire les liaisons doubles et triples des alcènes et des alcynes, la double liaison $\text{C}=\text{O}$ des aldéhydes et des cétones ou le groupement nitré, NO_2 , en amine, NH_2 ;
- l'hydrure de lithium et d'aluminium, LiAlH_4 , ou le borohydrure de sodium, NaBH_4 , dont l'emploi est de plus en plus répandu en laboratoire. Outre qu'ils soient des agents réducteurs puissants, les hydrures métalliques sont généralement sélectifs : par exemple, ils réduisent en alcool la fonction carbonyle d'un composé, sans transformer la liaison double ou triple carbone-carbone de la même substance ;
- l'étain, le fer ou le zinc avec l'acide chlorhydrique ; ces réactifs sont fréquemment employés pour réduire un groupement nitré en amine ;
- le sodium dans l'éthanol ou l'aluminium dans le propanol-2 (réduction de MEERWEIN-PONDORF-VERLEY).

La réduction couvre un ensemble très diversifié de composés. Nous nous limiterons dans ce chapitre, à celle d'un aldéhyde ou d'une cétone en alcool, par un hydrure métallique, et à celle d'un composé nitré en amine, par un métal en présence d'acide chlorhydrique. Nous avons choisi ces réductions parce qu'elles sont faciles à réaliser, n'exigeant pas l'appareillage complexe d'une hydrogénation catalytique.

Réduction des aldéhydes et des cétones par LiAlH_4 ou NaBH_4 

L'hydrure de lithium et d'aluminium doit être employé dans un milieu totalement anhydre ; sa manipulation exigeant beaucoup de précautions, on y recourt seulement pour la réduction de faibles quantités de produits. Ce réactif transforme en alcools : les aldéhydes et les cétones, les chlorures d'acides, les esters et les acides carboxyliques ; il réduit en amines les nitriles et les composés nitrés. Sa sélectivité est telle que généralement, il ne réduit pas la double liaison carbone-carbone.

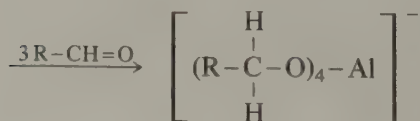
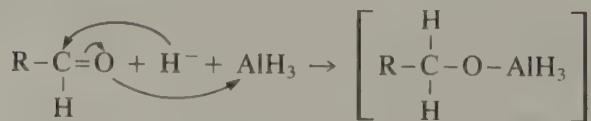
Le borohydrure de sodium est un réducteur plus sélectif, puisqu'il ne transforme en alcools que les aldéhydes et les cétones. Comme l'hydrure de lithium et d'aluminium, il ne réduit pas la double liaison d'un alcène :



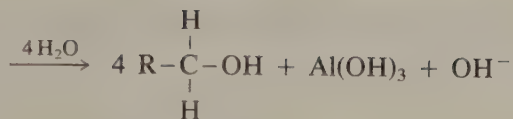
Il est stable en milieu aqueux alcalin et dans un solvant comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol-2.

Au cours de ces réactions, l'ion hydrure, H^- , est le réactif nucléophile attaquant le carbone du groupement carbonyle. À titre d'exemple, l'équation réactionnelle suivante représente le mécanisme simplifié de la réduction d'un aldéhyde en alcool par l'hydrure de lithium et d'aluminium, LiAlH_4 , existant sous la forme ionique, $\text{Li}^+ \text{AlH}_4^-$.

– formation d'un ion alcoxy aluminium :



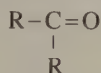
– hydrolyse :



Le mécanisme de la réaction montre que pour chaque mole d'hydrure, quatre moles d'aldéhyde ou de cétone sont transformées en alcool.

Question 33.1

Décrire le mécanisme de la réduction d'une cétone,



par le borohydrure de sodium en solution aqueuse faiblement alcaline.

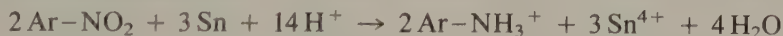
Réduction des composés nitrés par un métal dans l'acide chlorhydrique

Une méthode usuelle de réduction d'un dérivé nitré consiste à le mélanger avec un métal, habituellement de l'étain ou du fer, et à ajouter de l'acide chlorhydrique.

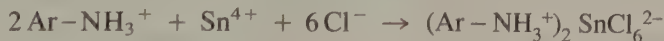
Question 33.2

Quel est le facteur qui oriente le choix entre le fer et l'étain ?

Dans cette réaction, représentée par l'équation suivante, l'étain métallique est oxydé en ion stannique, Sn^{4+} :



En fait, il se forme un sel complexe entre le chlorure d'étain IV et l'amine. Cette dernière est ensuite libérée par un traitement alcalin :



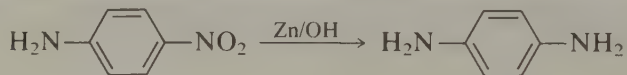
Question 33.3

Écrire l'équation de la réduction du nitrobenzène par le fer, lorsque celui-ci se transforme en :

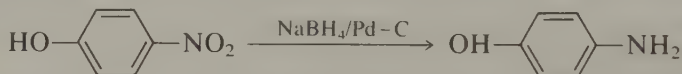
- ion ferreux, Fe^{2+} ;
- ion ferrique, Fe^{3+} .

La réduction de composés nitrés polyfonctionnels s'effectue, selon le cas :

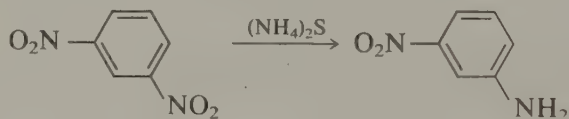
- par le zinc en excès, dans une solution d'hydroxyde de sodium :



- par le borohydrure de sodium en solution dans le méthanol, en présence de palladium sur noir de carbone :



- par le sulfure d'ammonium ou d'un métal alcalin :



Dans ce dernier cas, un seul groupement NO_2 est réduit en amine.

Précautions et techniques expérimentales

Réaction avec NaBH_4

Le borohydrure de sodium réagit violemment avec l'eau acidulée. Lorsque l'excès d'hydruure est décomposé en milieu acide, opérer sous hotte aspirante.

Question 33.4

Écrire l'équation de la réaction entre NaBH_4 et l'eau acidulée. Quel est le risque associé à cette réaction ?

Réaction avec LiAlH_4

- matières premières et appareillage doivent être rigoureusement secs ;
- la décomposition par l'eau du tétraalcoolate d'aluminium et de l'excès d'hydruure est très exothermique et brutale : on a intérêt à opérer sous hotte aspirante, à ajouter l'eau goutte à goutte et à refroidir le réacteur dans la glace ;

Question 33.5

Écrire l'équation de la réaction entre LiAlH_4 et l'eau. Quel est le risque associé à cette réaction ?

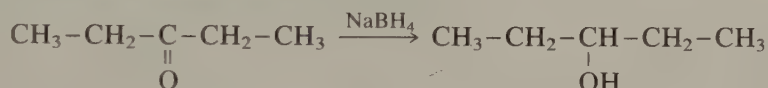
- les risques associés à la manipulation de LiAlH_4 sont élevés ; on a intérêt à opérer avec de faibles quantités seulement.

Réduction avec un métal en milieu acide

Ces réactions fortement exothermiques sont accompagnées de dégagement d'hydrogène très inflammable.

33.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

33.2.1 Préparation du pentanol-3



Le produit peut aussi être préparé par addition du propanal sur le bromure d'éthylmagnésium (chapitre 38).

Durée approximative : six heures

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - borohydrure de sodium : très caustique par contact, réaction brutale avec l'eau acidulée ;
 - éthanol : inflammable ;
 - pentanone-3 : inflammable ;
 - éther diéthylique : extrêmement inflammable, explosif ;
 - hydroxyde de sodium : solution corrosive pour la peau et les yeux ;
 - pentanol-3 : inflammable, vapeurs irritantes pour les yeux et les voies respiratoires.
- Risques associés à la réaction :
si les conditions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Borohydrure de sodium : 3,0 g
- Solution à 10 % de NaOH : 50 cm³
- Pentanone-3 : 16,3 g
- Éthanol : 40 cm³
- Éther diéthylique : 75 cm³
- Carbonate de sodium anhydre : 20 g
- Solution saturée de chlorure de sodium : 50 cm³
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g

Mode opératoire

- Introduire 3,0 g de borohydrure de sodium et 50 cm³ d'une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium dans un réacteur de 250 cm³ équipé d'un agitateur et d'une ampoule de coulée.
- Ajouter lentement, en 30 minutes environ, une solution de 16,3 g de pentanone-3 dans 40 cm³ d'éthanol ; maintenir la température entre 25 et 30°C pendant la coulée.
- Agiter pendant 45 minutes à la température ambiante.

Question 33.6

Suggérer un test chimique simple permettant de vérifier que la réaction est terminée.

- Ajouter, par petites portions et en agitant vigoureusement, 20 g de carbonate de potassium.
-

Question 33.7

Quel est le but de l'addition de carbonate de potassium ?

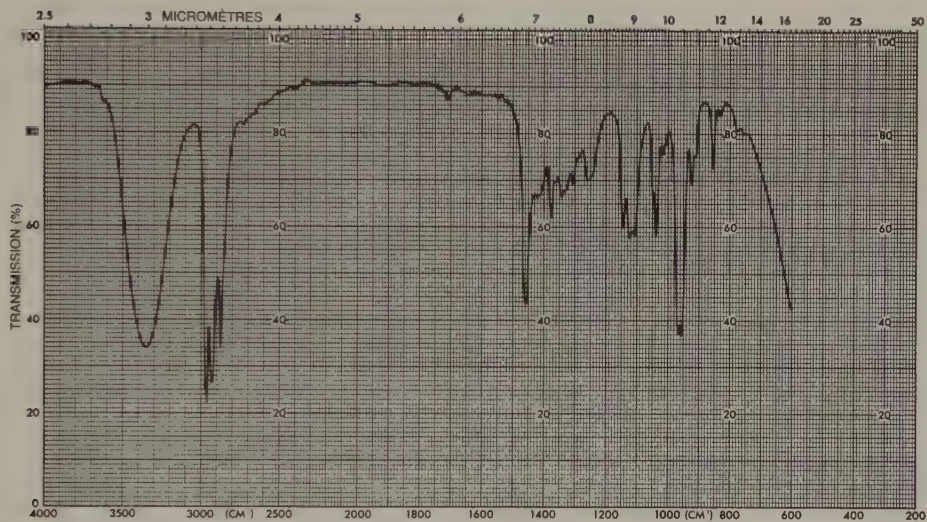
- Transvaser dans une ampoule à décanter, recueillir la couche organique. Procéder à trois extractions sur la couche aqueuse, avec chaque fois 25 cm³ d'éther diéthylique.
- Réunir les phases organiques, les laver deux fois avec 25 cm³ d'eau saturée de chlorure de sodium.
- Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. Filtrer.
- Distiller l'éther et l'éthanol.
- Rectifier le pentanol-3 ($t_{\text{éb}}$: 116°C).

Analyses et spectres de référence

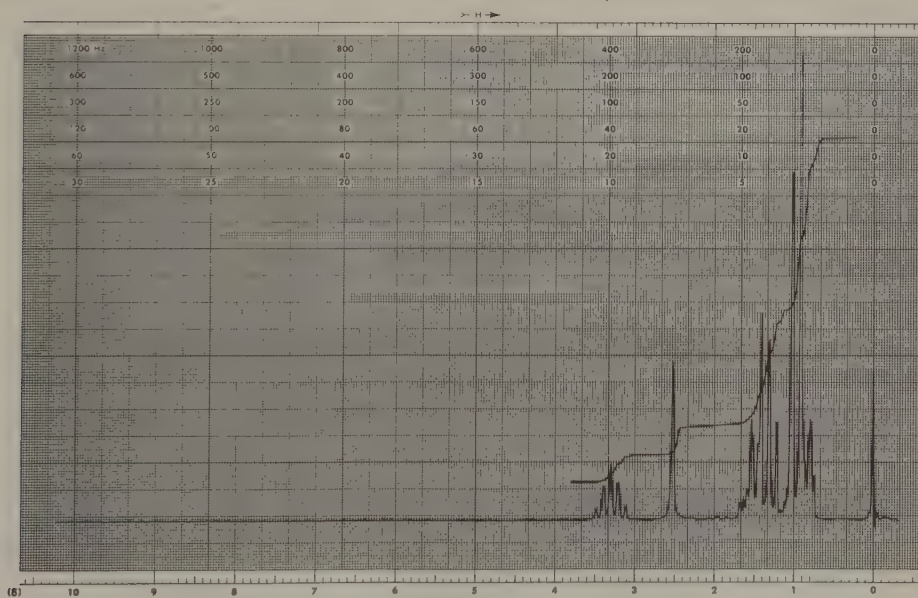
- Mise en évidence de la fonction alcool (chapitre 24).
 - Détermination de l'indice de réfraction.
 - Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 1540 peut convenir).
 - Préparation d'un dérivé cristallisé (chapitre 24).
-

Question 33.8

- Identifier sur le spectre IR du pentanol-3 la bande d'absorption de la liaison C-O. Comparer la position de cette bande avec celle d'un alcool primaire et tertiaire (voir les spectres 37.1 et 38.1).
 - Le spectre du pentanol-3 peut avoir une faible bande d'absorption vers 1700 cm⁻¹. Quelle en est la cause ?
-



Spectre 33.1 Spectre IR du pentanol-3 (liquide pur en film)

Spectre 33.2 Spectre de RMN du pentanol-3 (solution dans CCl_4)**Question 33.9**

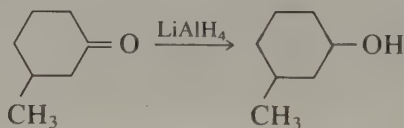
Identifier sur le spectre de RMN le quintuplet à 3,3 ppm et le triplet à 0,90 ppm ; justifier et expliquer leur déplacement chimique et leur couplage.

Résultats convenables

Un rendement de 65 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

Question 33.10

Il est difficile d'obtenir du pentanol-3 chromatographiquement pur avec le matériel courant de rectification. Suggérer une méthode chimique pour débarrasser le pentanol-3 de sa principale impureté, la pentanone-3.

33.2.2 Préparation du méthyl-3 cyclohexanol

Les isomères cis et trans du méthyl-3 cyclohexanol sont formés au cours de la réaction.

Question 33.11

Dessiner les conformations chaise du méthyl-3 cyclohexanol cis et trans. Prévoir quel isomère est formé en prédominance, sachant que l'attaque de l'ion H^- sur le carbone du carbonyle est surtout axiale.

Durée approximative : six heures

Niveau de difficulté : 3

Sécurité

L'étudiant doit effectuer un travail préliminaire de recherche des propriétés physiques et chimiques des composés employés, ainsi que des risques associés à l'utilisation de ces produits et aux techniques mises en œuvre. Il proposera au professeur une liste des précautions et des mesures de sécurité à prendre.

Matières premières

- Hydrure de lithium et d'aluminium : 2 g
- Éther diéthylique anhydre : 120 cm^3
- Méthyl-3 cyclohexanone sèche : 6,4 g
- Solution à 10 % de H_2SO_4 : environ 75 cm^3
- Solution à 5 % de NaHCO_3 : 50 cm^3
- Solution saturée de NaCl : 100 cm^3
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 5 g
- Éther diéthylique : 150 cm^3

Mode opératoire

- Assembler un réacteur de 250 cm³ équipé des accessoires habituels et d'une ampoule de coulée surmontée d'un tube de garde contenant un agent desséchant.
- Introduire 2 g d'hydruure de lithium et d'aluminium et 40 cm³ d'éther diéthylique anhydre.
- Couler goutte à goutte, en 20 minutes environ et sous vive agitation, 6,4 g de méthyl-3 cyclohexanone en solution dans 80 cm³ d'éther anhydre.
- Chauffer à reflux pendant une heure.
- Refroidir, ajouter goutte à goutte, en agitant vigoureusement, 5 cm³ d'eau. Cette hydrolyse étant très exothermique, elle doit être effectuée en gardant le réacteur dans la glace.
- Ajouter lentement une solution glacée à 10 % d'acide sulfurique jusqu'à dissolution des matières solides ; refroidir et agiter vigoureusement pendant l'addition.
- Décanter. Procéder à trois extractions sur la couche aqueuse avec de l'éther diéthylique.
- Réunir les phases organiques, les laver avec une solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium, puis avec de l'eau saturée de chlorure de sodium jusqu'à neutralité.

Question 33.12

Quel est le but de ces lavages avec la solution d'hydrogénocarbonate de sodium et l'eau saturée de chlorure de sodium ?

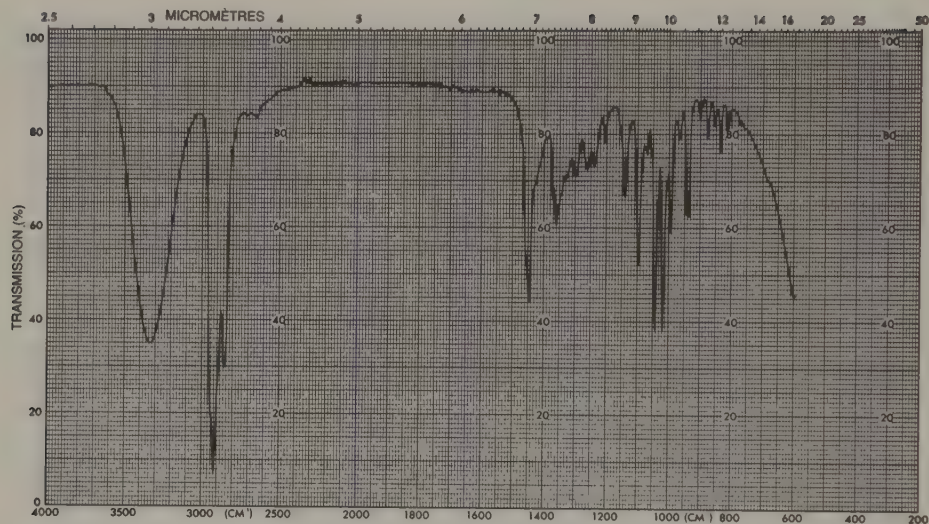
- Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre.
- Évaporer l'éther.
- Rectifier le méthyl-3 cyclohexanol à pression ambiante ($t_{\text{éb},760}$: 174°C) ou à pression réduite ($t_{\text{éb},12}$: 94°C).

Analyses et spectres de référence

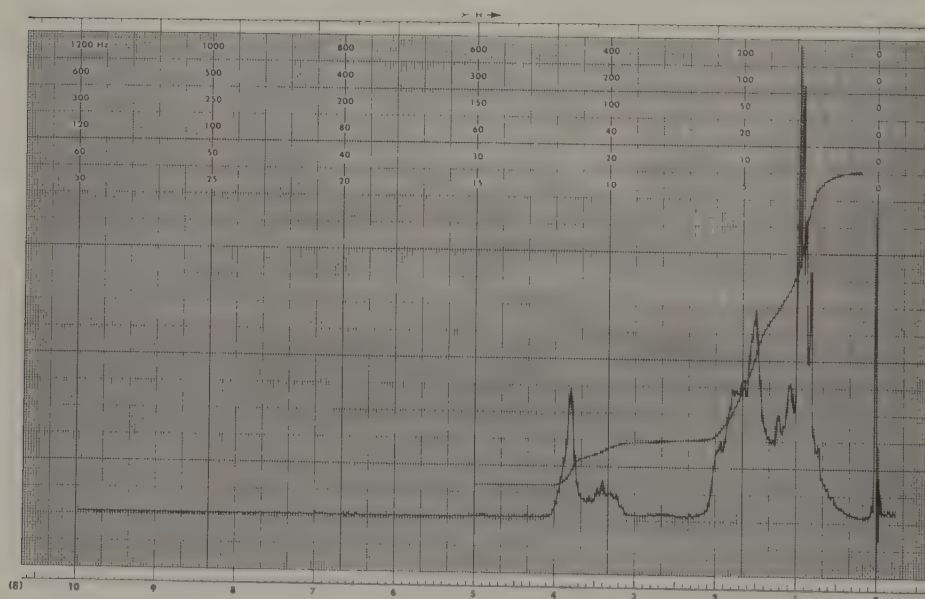
- Mise en évidence de la fonction alcool (chapitre 24).
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 1540 peut convenir). Le chromatogramme montre deux pics, le premier est l'isomère trans (~16 %) et le second est l'isomère cis (~84 %).

Question 33.13

Le spectre IR du méthyl-3 cyclohexanol obtenu peut présenter une faible bande d'absorption vers 1700 cm⁻¹. Quelle en est la cause ?



Spectre 33.3 Spectre IR du méthyl-3 cyclohexanol (liquide pur en film)



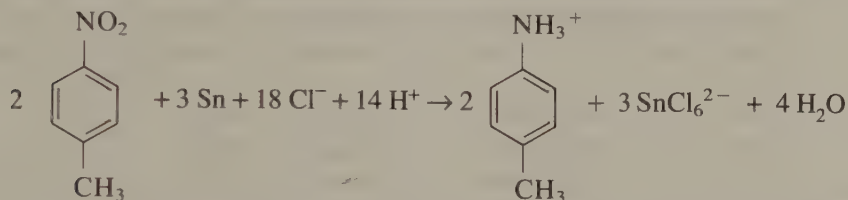
Spectre 33.4 Spectre de RMN du méthyl-3 cyclohexanol (solution dans CCl_4)

Résultats convenables

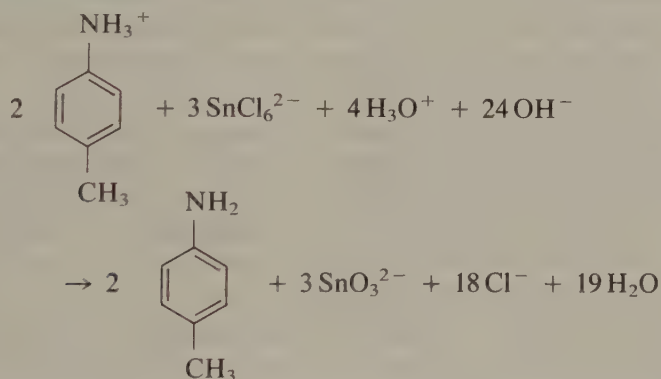
Un rendement de 75 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

33.2.3 Préparation de l'amino-4 toluène (p-toluidine)

L'amino-4 toluène est préparé par réduction du nitro-4 toluène avec l'étain en milieu chlorhydrique, selon la réaction suivante :



La masse réactionnelle est traitée par un excès d'hydroxyde de sodium, de façon à libérer l'amine de son sel complexe :



Durée approximative : huit à dix heures selon la technique de purification appliquée.

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - nitro-4 toluène : toxique par ingestion, diffusion à travers la peau et inhalation des vapeurs ;
 - amino-4 toluène : présente les mêmes risques que le nitro-4 toluène ; danger d'effets cumulatifs, potentiellement cancérigène ;
 - acide chlorhydrique concentré : corrosif, provoque des irritations graves de la peau et des yeux, vapeurs irritantes pour les voies respiratoires ;
 - hydroxyde de sodium : solution corrosive.
- Risques associés à la réaction :
 - exothermicité ;
 - manipulation à chaud d'acide chlorhydrique concentré ;
 - entraînement à la vapeur d'un produit facilement cristallisable, avec des risques de bouchage du réfrigérant et donc de surpression dans l'appareil.

Matières premières

- Nitro-4 toluène : 30 g
- Étain en grenaille : 59 g
- Acide chlorhydrique concentré ($\sim 11 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 140 cm^3
- Solution concentrée d'hydroxyde de sodium ($\sim 10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : environ 250 cm^3
- Chlorure de sodium : 20 à 40 g

Si l'on procède à la purification par voie chimique, il faut prévoir :

- solution à 10 % d'acide chlorhydrique : environ 100 cm^3
- solution à 10 % d'hydroxyde de sodium : environ 110 cm^3 .

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 500 cm^3 équipé d'un agitateur, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, introduire 30 g de nitro-4 toluène et 59 g de grenaille d'étain.
- Sous forte agitation, couler par fractions d'environ 10 cm^3 , 140 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. Après chaque introduction d'acide, la réaction, très exothermique, peut devenir violente. On la contrôle en refroidissant avec un bain de glace, juste assez pour l'empêcher de s'emballer. Entre chaque introduction, attendre que la réaction ralentisse nettement avant de procéder à une nouvelle addition d'acide.
- Lorsque tout l'acide est introduit, chauffer entre 80 et 90°C pendant 30 à 60 minutes.
- Avant de cesser de chauffer, vérifier que quelques gouttes de mélange réactionnel donnent dans l'eau une solution limpide.
- Refroidir et ajouter lentement, en agitant et en refroidissant en permanence, une quantité de solution concentrée d'hydroxyde de sodium suffisante pour que le précipité qui se forme initialement soit totalement redissous et que le pH soit nettement alcalin.
- Monter un appareil pour réaliser un entraînement à la vapeur ou une hydrodistillation. On a intérêt à alimenter le réfrigérant avec de l'eau chauffée vers 40 à 50°C pour éviter la cristallisation de l' amino-4 toluène (P.F. : 44°C).
- Procéder à l'entraînement à la vapeur ou à l'hydrodistillation.
- Ajouter au distillat 20 g de chlorure de sodium par fraction de 100 cm^3 .

Question 33.14

Quel est le but de cette addition de chlorure de sodium ?

- Refroidir dans la glace et filtrer l' amino-4 toluène sur büchner. Laver avec un peu d'eau glacée.

- Sécher à l'air, ou mieux, dans un dessicateur sous pression réduite et à température ambiante.

L'amino-4 toluène obtenu est suffisamment pur pour la plupart des usages. Néanmoins, si cela s'avère nécessaire, on peut parfaire sa purification selon l'une des deux méthodes suivantes :

- rectification sous pression réduite ($t_{\text{éb},10}$: 82°C) ; cette opération est délicate du fait de sa température de cristallisation ;
- par voie chimique, en appliquant le mode opératoire suivant :
- Dans un ballon de 500 cm³ équipé d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur, dissoudre l'amino-4 toluène brut dans un léger excès (10 %) de solution à 10 % d'acide chlorhydrique. Il peut être nécessaire de chauffer pour obtenir la dissolution totale. Lorsque celle-ci est réalisée, diluer avec le même volume d'eau.
- Ajouter environ 1 g de noir de carbone.

Question 33.15

Quelle précaution faut-il observer avant d'ajouter le noir de carbone ?

- Chauffer à l'ébullition pendant dix minutes.
- Filtrer la solution.
- Refroidir, puis en agitant, additionner une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium jusqu'à l'obtention d'un pH nettement alcalin.
- Refroidir dans la glace et filtrer sur büchner.
- Laver à l'eau glacée.
- Sécher comme précédemment.

Question 33.16

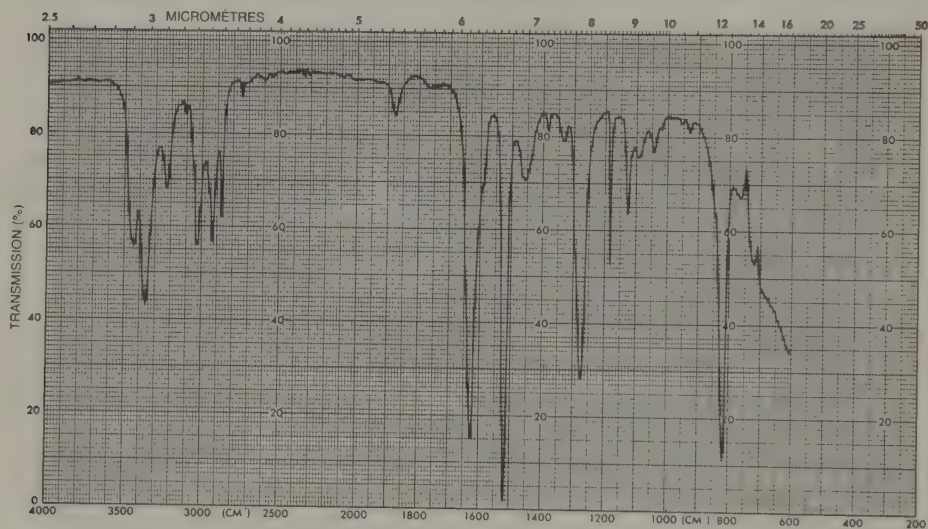
Écrire les réactions mises en œuvre au cours de cette purification.

Analyses et spectres de référence

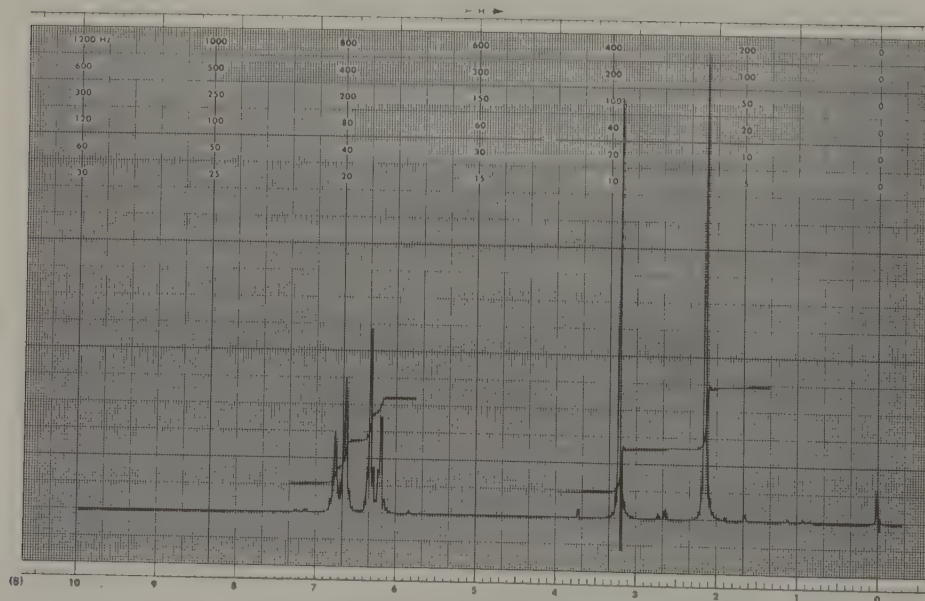
- Spectrophotométrie UV (isooctane) : λ_{max} 237 nm, $\lg \varepsilon$ 3,98 ; λ_{max} 293 nm, $\lg \varepsilon$ 3,28.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice avec pour éluant un mélange de composition suivante : éther dibutylique (50 parties), éthanoate d'éthyle (50 parties), acide éthanoïque (5 parties). La révélation est opérée de la façon suivante : pulvérisation sur la plaque d'une solution à 5 % de nitrite de sodium dans l'acide chlorhydrique 0,2 mol·dm⁻³ (à utiliser dès sa préparation), séchage à 50°C, puis pulvérisation d'une solution à 5 % de naphthol-1 dans le méthanol.

Question 33.17

Quelles sont les réactions chimiques qui se produisent sur la plaque au cours de cette révélation ?



Spectre 33.5 Spectre IR de l'amino-4 toluène (pur, fondu)



Spectre 33.6 Spectre de RMN de l'amino-4 toluène (solution dans CCl_4)

Résultats convenables

Un rendement compris entre 70 et 75 % en produit de bonne pureté est satisfaisant.

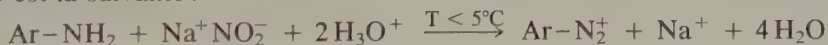
RÉACTIONS DES SELS D'ARYLDIAZONIUM

34.1 INTRODUCTION

34.1.1 Préparation des sels d'aryldiazonium

Les sels d'aryldiazonium (ou d'arènediazonium), $\text{Ar}-\text{N}_2^+ \text{X}^-$, sont des composés très réactifs, intermédiaires dans la synthèse de nombreux dérivés aromatiques. On les prépare par réaction des arylamines primaires, $\text{Ar}-\text{NH}_2$, avec l'acide nitreux, HNO_2 , produit *in situ* à partir de nitrite de sodium. Cette préparation est effectuée habituellement en solution aqueuse, chlorhydrique ou sulfurique. Pour éviter la décomposition du sel d'aryldiazonium formé, il est nécessaire d'opérer à une température inférieure à 5°C .

Cette réaction, communément appelée diazotation, est suffisamment quantitative pour être appliquée au dosage de ce type d'amines. Son équation générale est la suivante :

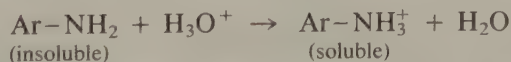


Question 34.1

Qu'observe-t-on par action de l'acide nitreux sur une amine primaire aliphatique ?

En fait, la diazotation s'effectue en plusieurs étapes réactionnelles :

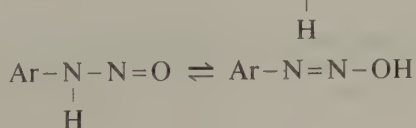
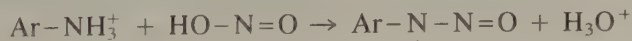
- dissolution de l'amine par salification en solution aqueuse, chlorhydrique ou sulfurique :



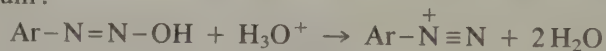
- formation de l'acide nitreux :



- obtention d'une N-nitrosoamine et de sa forme tautomère hydroxyazoïque :



- réaction de la forme hydroxyazoïque avec un proton pour former le cation aryldiazonium :



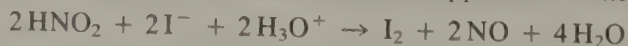
Cet ensemble de réactions est lent et légèrement exothermique. Les sels d'aryldiazonium sont le plus souvent solubles dans l'eau, dans laquelle ils sont totalement dissociés, et insolubles dans les solvants organiques usuels. Isolés et séchés, ils présentent une sensibilité aux chocs et à la chaleur, susceptible de provoquer des explosions. Bien que leurs solutions en milieu acide fort soient stables à une température inférieure à 5°C, leur conservation est difficile ; ils sont normalement préparés au moment de l'emploi.

Conditions expérimentales de la diazotation

L'amine est mise en solution dans une grande quantité d'eau contenant de l'acide chlorhydrique ou sulfurique (deux fois et demie à trois fois la quantité théorique). Un chauffage est parfois nécessaire pour compléter la dissolution. La solution obtenue est ensuite refroidie jusqu'à une température voisine de 0°C¹. Souvent, un peu de sel d'amine précipite ; il sera dissous au fur et à mesure de la réaction avec l'acide nitreux.

À la solution froide, est ajoutée lentement une solution aqueuse préalablement refroidie de nitrite de sodium. Pendant l'addition, *la température doit être maintenue entre 0 et 5°C*. Pour cela, il est nécessaire de refroidir en permanence.

En fin d'addition, après avoir laissé réagir quelques minutes, il faut vérifier la présence d'un très léger excès d'acide nitreux². Pour cela, on dispose une goutte de mélange réactionnel sur une bande de papier filtre imprégné d'iodure de potassium et d'amidon (papier iodo-amidonné) ; une coloration bleue violacée, due à l'oxydation de l'iodure en iode, doit apparaître immédiatement :



34.1.2 Utilisation des sels d'aryldiazonium

Leurs réactions sont nombreuses et seules les plus usuelles seront décrites. Dans la plupart des cas, la nature de l'anion accompagnant le cation diazonium ne sera pas précisée, sauf si elle peut affecter les résultats obtenus. De même, la nature de l'amine de départ ne sera explicitée que lorsqu'elle permet de mettre en évidence une particularité de ces méthodes de synthèse.

1. Une température trop basse risque d'entraîner une vitesse de réaction trop lente, d'où une accumulation de réactif qui pourrait se traduire par une réaction brutale accompagnée d'un réchauffement et de la décomposition du sel de diazonium.

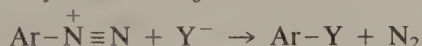
2. Cet excès doit être le plus faible possible.

On distingue deux groupes de réactions :

- les réactions de substitution du groupement diazonium avec départ d'azote ;
- les réactions sans départ d'azote.

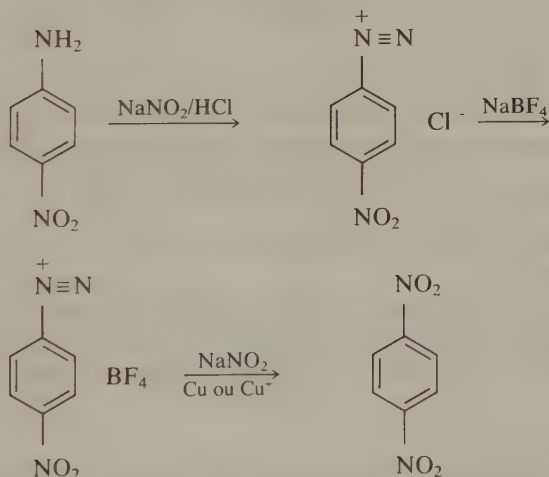
A. Réactions de substitution avec départ d'azote

Le résultat de ces réactions s'apparente à celui d'une substitution nucléophile dans laquelle le sel d'aryldiazonium joue le rôle de substrat :



Ces réactions permettent, souvent avec d'excellents rendements, d'accéder à des composés difficiles à préparer par d'autres méthodes.

EXEMPLE :



Question 34.2

Quel composé obtiendrait-on par dinitration directe du benzène ?

Substitution par I

L'addition d'une solution d'iodure de potassium à une solution de sel d'aryldiazonium, suivie d'un chauffage vers $50-60^\circ\text{C}$ jusqu'à la fin du dégagement d'azote, permet l'obtention des iodoarènes (iodures d'aryle) avec un bon rendement :



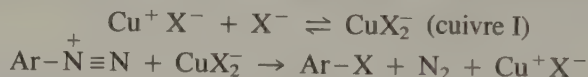
Cette réaction constitue la méthode la plus simple de préparation de ces composés.

Substitution par Cl, Br, C≡N : réaction de SANDMEYER

Les sels d'aryldiazonium sont transformés en chloro ou bromoarènes par chauffage de leurs solutions avec un excès d'acide halogéné en présence de l'halogénure de cuivre I correspondant.

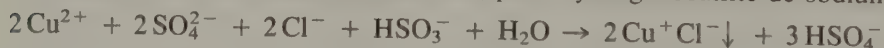
La préparation des nitriles s'opère en utilisant le cyanure de cuivre I en solution avec du cyanure de sodium ou de potassium.

Il est probable que les anions CuX_2^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{C}\equiv\text{N}$) soient les agents de la substitution :



Les sels de cuivre I sont utilisés en quantité équimoléculaire par rapport au sel de diazonium. Devant être exempts de toute trace d'oxydation, ils sont généralement préparés au moment de l'emploi et manipulés à l'abri de l'air. Les halogénures sont obtenus :

- soit par réduction de l'halogénure de cuivre II par le cuivre ;
- soit, plus facilement, par réduction du sulfate de cuivre II, en solution avec du chlorure ou du bromure de sodium, par l'hydrogénosulfite de sodium.

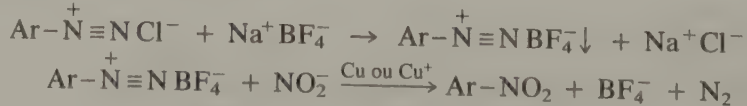


Le cyanure est préparé de manière analogue à partir du cyanure de sodium et du sulfate de cuivre II.

Une variante de ces réactions, due à GATTERMANN, consiste à remplacer le sel de cuivre I par du cuivre métallique fraîchement préparé. Ce dernier est obtenu en réduisant le sulfate de cuivre II par la poudre de zinc.

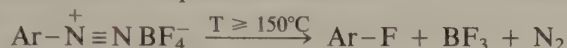
Substitution par le groupement NO₂

Les dérivés nitrés sont obtenus par l'intermédiaire des fluoroborates d'aryldiazonium. Ces derniers sont précipités par addition d'acide fluoroborique, HBF_4 , ou de fluoroborate de sodium, NaBF_4 , à une solution de chlorure. Ils sont ensuite isolés, mis en suspension dans l'eau, puis traités par une solution aqueuse de nitrite de sodium en présence de cuivre métallique ou d'ions cuivre I :

*Substitution par F : réaction de SCHIEMANN*

Les fluoroborates d'aryldiazonium, $\text{Ar}-\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$, préparés comme précédemment, peuvent être, contrairement aux autres sels de diazonium, isolés, séchés

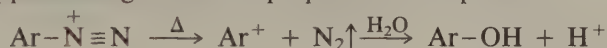
et manipulés à l'état solide sans danger. Chauffés avec précaution vers 150°C, ils se décomposent selon l'équation suivante :



Le trifluorure de bore qui se dégage est absorbé par barbotage dans une solution d'hydroxyde de sodium.

Substitution par OH

Le chauffage des solutions aqueuses de sels d'aryldiazonium est une méthode simple et d'application générale de préparation des phénols :



On doit opérer en milieu fortement acide, de préférence sulfurique, pour éviter une réaction de copulation entre le phénol formé et le sel d'aryldiazonium qui n'est pas encore décomposé.

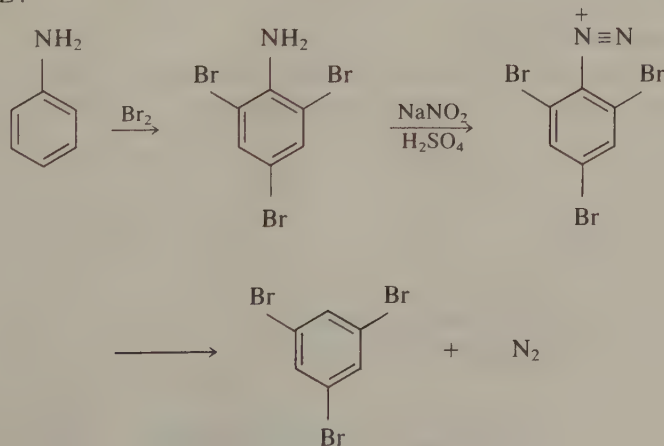
Question 34.3

Si on opère en milieu chlorhydrique, la formation du phénol s'accompagne de celle d'une petite quantité d'un sous-produit. Lequel ?

Substitution par H

Ces réactions, dont le résultat est une désamination, consistent à remplacer, par l'intermédiaire des sels d'aryldiazonium, le groupement amine des arylamines primaires par un atome d'hydrogène.

EXEMPLE :

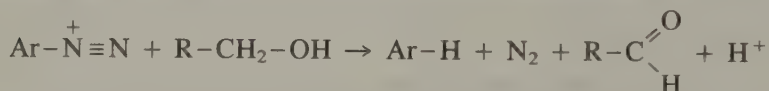


Question 34.4

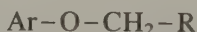
Quel serait l'isomère prédominant obtenu par tribromation du benzène ?

Ces réactions peuvent être réalisées selon différents procédés, parmi lesquels :

- le chauffage du sel d'aryldiazonium en milieu alcoolique³

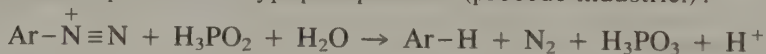


Ce procédé présente l'inconvénient de fournir une quantité plus ou moins importante d'éther,



selon la nature de l'alcool et des substituants portés par le cycle ;

- le traitement par l'acide hypophosphoreux (procédé industriel) :



cette réaction est lente, mais peut être catalysée par les ions cuivre I.

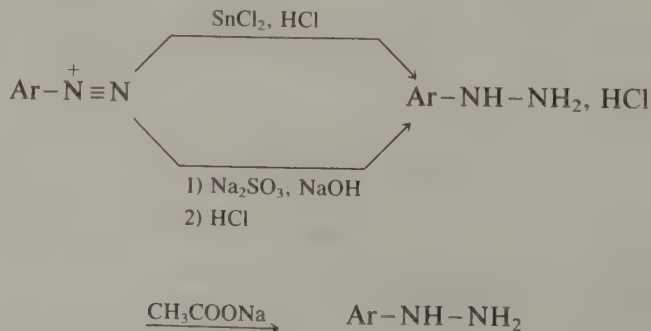
B. Réactions sans départ d'azote

Les deux plus importantes réactions de ce type sont :

- la réduction en arylhydrazines ;
- la condensation sur les noyaux aromatiques activés, appelée *réaction de copulation*.

Réduction en arylhydrazines

Le groupe diazonium est réduit par le chlorure d'étain II, SnCl_2 , en solution chlorhydrique ou par le sulfite de sodium, Na_2SO_3 :

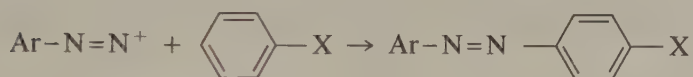


3. La diazotation est alors effectuée en solution dans un mélange de benzène et d'alcool.

Cette méthode ne peut être appliquée à la préparation de la dinitro-2,4 phénylhydrazine, car les amines polynitrées ne subissent que difficilement la réaction de diazotation.

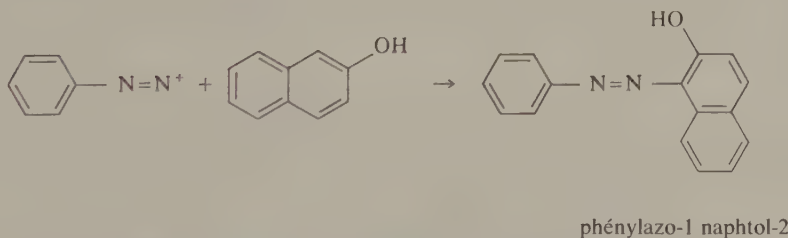
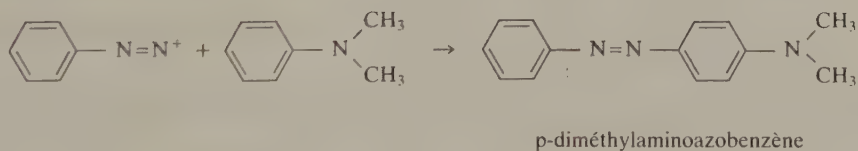
Réactions de copulation

Au cours de ces réactions, les sels d'aryldiazonium se comportent en réactifs électrophiles faibles. Ils attaquent un cycle aromatique activé par un groupe-ment donneur d'électrons, pour former un composé *azoïque* :



La substitution s'effectue normalement en para du groupement activant, si cette position est disponible. Dans le cas contraire, elle a lieu en ortho et, si aucune de ces positions n'est libre, elle ne se produit pas.

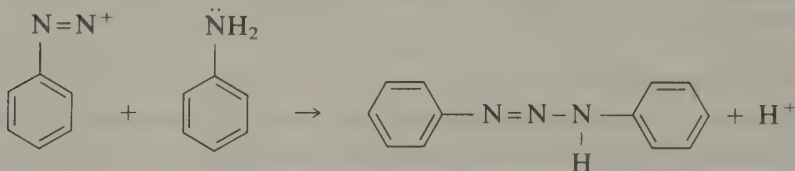
EXEMPLES :



Les réactions de copulation sont sensibles au pH du milieu réactionnel. Elles sont habituellement réalisées :

- avec les amines : en milieu tamponné par l'acétate de sodium ;
- avec les phénols : en milieu basique.

Les arylamines primaires réagissent avec les sels d'aryldiazonium pour former des composés aminodiazoïques, aisément transposables en azoïques :



diazoaminobenzène



p-aminoazobenzène

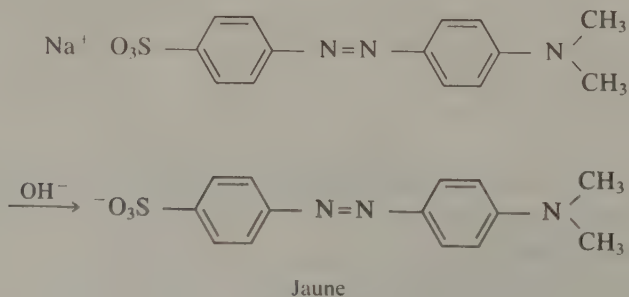
Les composés azoïques constituent la plus importante et l'une des plus anciennes familles de colorants synthétiques. Pour cet usage, ils sont souvent rendus solubles dans l'eau par la présence d'un groupement acide sulfonique libre, $-\text{SO}_3\text{H}$, ou salifié, $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$.

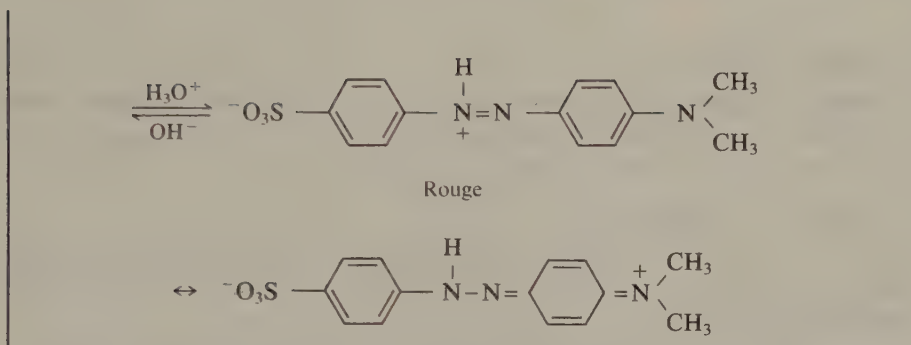
Selon la nature des substituants présents sur les cycles, ils peuvent être :

- des colorants directs acides ou basiques ;
- des colorants développables ; dans ce cas, la réaction de copulation est effectuée directement sur le support ;
- des colorants pour mordants : ils forment un complexe avec le métal dont un oxyde a été déposé préalablement sur le textile.

Certains colorants azoïques, comme l'hélianthine (méthyl orange), le rouge de méthyle, le rouge Congo, etc., sont utilisés comme indicateurs de pH.

EXEMPLE : l'hélianthine

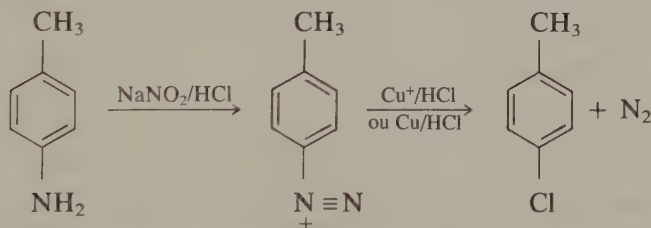




En dehors de leur emploi en synthèse organique, les réactions de copulation sont aussi utilisées en analyse qualitative fonctionnelle pour mettre en évidence les fonctions phénol ou arylamine primaire, par obtention de composés colorés.

34.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

34.2.1 Préparation du chloro-4 toluène (p-chlorotoluène)



Deux méthodes sont proposées : réaction de SANDMEYER et réaction de GATTERMANN

Durées approximatives : sept heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :

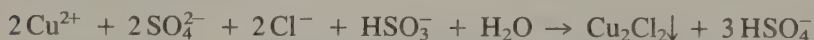
- amino-4 toluène (p-toluidine) : toxique par ingestion et inhalation des poussières ; le port d'un masque au cours du broyage est recommandé ;
- nitrite de sodium : peu de risques particuliers, peut s'enflammer par friction s'il est au contact de produits organiques ;
- chloro-4 toluène : ses vapeurs sont toxiques, le manipuler sous ventilation ;
- acide chlorhydrique concentré : corrosif, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires ;
- hydrogénosulfite de sodium : en milieu acide, il émet du dioxyde de soufre, irritant et toxique ;
- éther diéthylique : extrêmement inflammable, explosif.

● Risques associés aux réactions :

si les précautions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

A. Méthode de Sandmeyer

Le chlorure de cuivre I utilisé comme catalyseur est préparé par réduction du sulfate de cuivre II à l'aide d'hydrogénosulfite de sodium en présence de chlorure de sodium :



Matières premières

Diazotation

- Amino-4 toluène⁴ (p-toluidine) : 26,8 g
- Acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³) : 65 cm³
- Nitrite de sodium : 17,5 g
- Papier iodo-amidoné.

Préparation du catalyseur

- Sulfate de cuivre pentahydraté : 78 g
- Chlorure de sodium : 20,5 g
- Hydrogénosulfite de sodium : 18,6 g⁵
ou
- Métabisulfite de sodium : 17,2 g
- Acide chlorhydrique concentré : 130 cm³.

Traitement après l'halogénéation

- Solution à 10 % d'hydroxyde de sodium : 50 cm³
- Éther diéthylique : 50 cm³
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 5 g.

Mode opératoire

La préparation du catalyseur et la réaction de diazotation peuvent être menées simultanément.

4. L' amino-4 toluène peut être préparé selon la méthode décrite en 33.2.3.

5. Cette quantité (théorie $\times 1,15$) varie selon le taux de pureté du produit employé qui peut être vérifié par iodométrie. Le métabisulfite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, est plus couramment commercialisé à un taux de pureté convenable. Il peut remplacer avantageusement l'hydrogénosulfite:



Préparation du catalyseur

- Cette préparation peut être effectuée dans un bécher ou un erlenmeyer. Il est cependant préférable d'opérer dans un réacteur de 500 cm³ qui sera utilisé ensuite pour la réaction avec le sel de diazonium. Il est équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée.
- Dissoudre 78 g de CuSO₄·5 H₂O et 20,5 g de NaCl dans 275 cm³ d'eau. Chauffer pour obtenir une dissolution complète.
- À la solution chaude, ajouter en agitant une solution de 18,6 g d'hydrogénosulfite de sodium (ou 17,2 g de métabisulfite) dans 200 cm³ d'eau.
- Refroidir dans la glace, laisser reposer pour obtenir une bonne séparation du précipité.
- Éliminer la plus grande partie possible de la couche aqueuse, sans que le précipité soit au contact de l'air.
- Laver avec de l'eau (100 cm³) additionnée d'un peu d'hydrogénosulfite, laisser reposer, éliminer le plus d'eau possible, toujours sans mettre le précipité au contact de l'air. Faire trois lavages.
- Dissoudre le précipité dans 130 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.
- Conserver dans la glace.

Diazotation

Bien que cette réaction puisse être effectuée dans un erlenmeyer ou un bécher, il est plus commode d'opérer dans un réacteur de 250 cm³ équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée.

- Dissoudre 26,8 g d' amino-4 toluène finement broyé dans 65 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 65 cm³ d'eau. Chauffer jusqu'à l'obtention d'une solution limpide.
- Refroidir entre 0 et 5°C ; un peu de chlorure de p-toluidinium précipite. Il sera dissous au fur et à mesure de la diazotation.
- Couler lentement une solution préalablement refroidie, de 17,5 g de NaNO₂ dans 45 cm³ d'eau.
- Pendant toute la coulée, la température doit être maintenue entre 0 et 5°C à l'aide d'un refroidissement permanent.

Question 34.5

Quelle réaction peut-on prévoir si la température s'élève ?

- En fin de coulée, laisser réagir 5 minutes et faire un test avec du papier iodo-amidoné. Celui-ci doit bleuir instantanément. Dans le cas contraire, ajouter un peu de solution de NaNO₂ et vérifier à nouveau la présence d'un léger excès de HNO₂.

- Conserver la solution de sel de diazonium dans la glace.

Halogénéation

- Couler lentement, en agitant, la solution froide de sel de diazonium dans la solution refroidie de cuivre I.
- En fin d'addition, laisser revenir lentement à la température ambiante.

Question 34.6

Par quel moyen peut-on suivre la vitesse de réaction ?

- Lorsque la réaction ralentit, chauffer vers 60°C et maintenir cette température jusqu'à ce qu'elle soit terminée.

Traitement et isolement du parachlorotoluène

- Équiper l'appareillage pour effectuer l'entraînement à la vapeur.
- Lorsque l'entraînement est terminé, séparer la couche organique.
- Procéder à deux extractions sur la couche aqueuse avec chaque fois 25 cm³ d'éther diéthylique.
- Réunir les phases organiques, les laver deux fois avec 25 cm³ de solution à 10 % d'hydroxyde de sodium.

Question 34.7

Quelle impureté éventuelle élimine-t-on par ces lavages ?

- Laver avec de l'eau jusqu'à neutralité.
- Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre.
- Distiller l'éther à pression ambiante.
- Rectifier le p-chlorotoluène à pression ambiante ($t_{\text{éb},760}$: 162°C) ou sous pression réduite ($t_{\text{éb},40}$: 73,5°C).

B. Méthode de Gattermann

Le cuivre utilisé comme catalyseur est obtenu par réduction du sulfate de cuivre II en solution par la poudre de zinc:



Matières premières

Diazotation

- Amino-4 toluène : 26,8 g
- Acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³) : 125 cm³

- Nitrite de sodium : 17,5 g
- Papier iodo-amidonné.

Préparation de la poudre de cuivre

- Sulfate de cuivre II pentahydraté : 64 g
- Zinc en poudre : 21 g
- Solution à 2 % d'acide chlorhydrique : 200 cm³

Traitement après l'halogénéation

- Solution à 10 % d'hydroxyde de sodium : 50 cm³
- Éther diéthylique : 50 cm³
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 5 g.

Mode opératoire

La préparation de la poudre de cuivre et la réaction de diazotation peuvent être menées simultanément.

Préparation de la poudre de cuivre

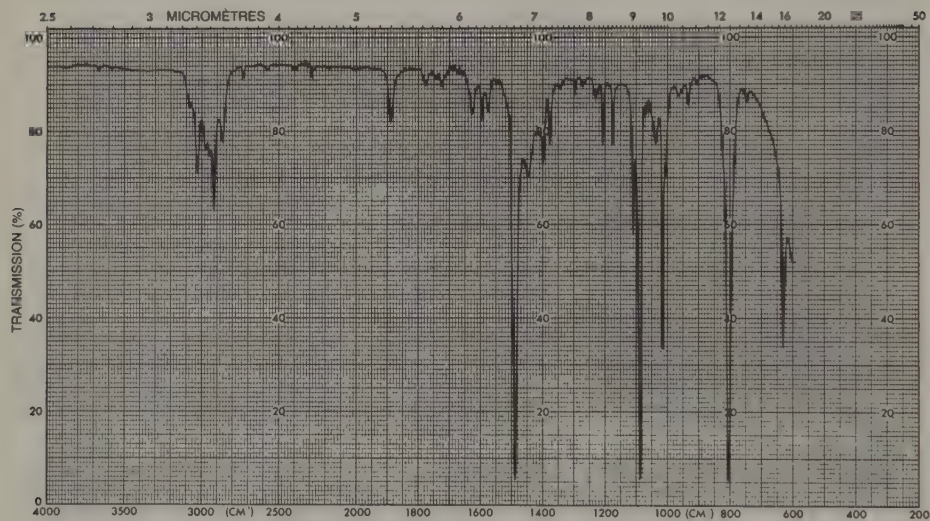
- Comme pour la préparation précédente, on a intérêt à préparer le catalyseur dans le réacteur de 500 cm³ qui sera utilisé pour l'halogénéation proprement dite. Il est équipé d'un agitateur et d'un thermomètre.
- Dissoudre 64 g de CuSO₄·5 H₂O dans 175 cm³ d'eau. Chauffer pour obtenir une dissolution complète.
- Ajouter par petites portions, en agitant continuellement, 21 g de poudre de zinc. Ne pas dépasser 40°C. Il peut être nécessaire de refroidir. Lorsque tout le zinc a été ajouté, la solution ne doit être que très faiblement colorée en bleu.
- Refroidir et laisser reposer.
- Procéder à deux lavages de la poudre de cuivre avec chaque fois 100 cm³ de solution à 2 % d'acide chlorhydrique ; laver ensuite avec de l'eau. Ne jamais mettre le cuivre au contact de l'air.
- Conserver la poudre de cuivre sous une petite couche d'eau pour éviter son oxydation.

Diazotation

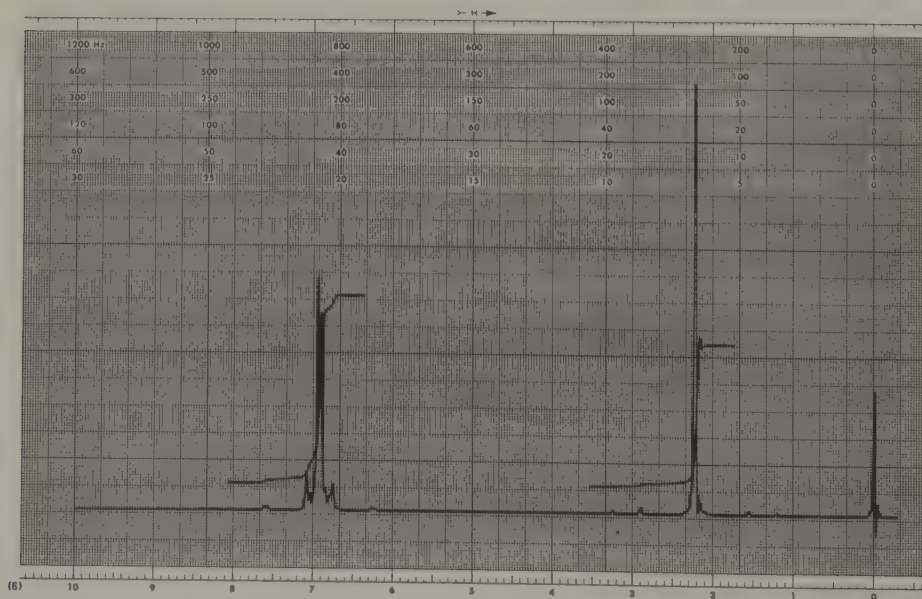
- Opérer comme il a été décrit pour la méthode de SANDMEYER, mais dissoudre les 26,8 g d'amino-4 toluène dans 125 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 125 cm³ d'eau.
- L'halogénéation, le traitement et l'isolement du chloro-4 toluène sont effectués selon le mode opératoire décrit pour la méthode de SANDMEYER.

Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse sur phase Apiezon L ou SE-30.



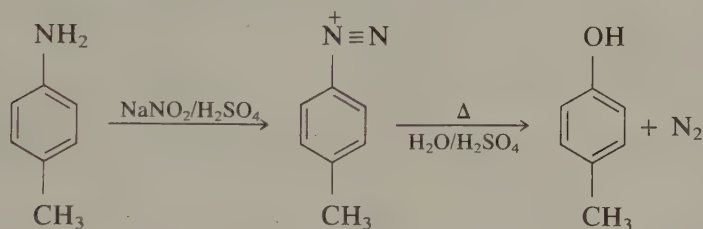
Spectre 34.1 Spectre IR du chloro-4 toluène (liquide pur en film)



Spectre 34.2 Spectre de RMN du chloro-4 toluène (en solution dans CCl_4)

Résultats convenables

Des rendements respectifs de 58 % (SANDMEYER) et de 53 % (GATTERMANN) en chloro-4 toluène de bonne pureté chromatographique peuvent être considérés comme satisfaisants.

34.2.2 Préparation du méthyl-4 phénol (p-crésol)

Durée approximative : six à sept heures

Niveau de difficulté : 3

Sécurité

- L'étudiant doit effectuer un travail préliminaire de recherche des risques associés à la manipulation des matières premières et des produits préparés, ainsi qu'aux techniques mises en œuvre. Il proposera au professeur une liste des précautions et des mesures de sécurité à respecter. De même, pour chacune des phases de la préparation, l'étudiant déterminera le matériel nécessaire et proposera un appareillage tenant compte de la sécurité et de la technique opératoire.

Matières premières

- Amino-4 toluène⁶ (p-toluidine) : 21,5 g
- Nitrite de sodium : 14 g
- Acide sulfurique concentré : 75 cm³
- Éther diéthylique : 90 cm³
- Papier iodo-amidoné
- Sulfate de magnésium anhydre : environ 4 g.

Mode opératoire

- Diluer avec précautions 30 cm³ d'acide sulfurique concentré dans 250 cm³ d'eau.

6. L' amino-4 toluène peut être préparé selon la méthode décrite en 33.2.3.

- Dissoudre totalement 21,5 g d' amino-4 toluène finement broyé dans l'acide dilué. Il peut être nécessaire de chauffer.
- Refroidir dans la glace.
- Ajouter lentement une solution froide de 14 g de nitrite de sodium dans 150 cm³ d'eau en maintenant la température entre 0 et 5°C.
- Contrôler l'excès d'acide nitreux.
- Dans un appareillage approprié, porter à ébullition une solution de 45 cm³ d'acide sulfurique dans 170 cm³ d'eau.
- Ajouter goutte à goutte la solution de sel de diazonium en distillant en continu.
- Poursuivre la distillation jusqu'à l'obtention d'environ 350 à 400 cm³ de distillat.
- Refroidir le distillat, séparer la couche organique.
- Procéder à trois extractions sur la couche aqueuse, avec chaque fois 30 cm³ d'éther diéthylique.
- Réunir les couches organiques et les sécher avec environ 4 g de sulfate de magnésium⁷.
- Distiller l'éther à pression ambiante.
- Rectifier le p-crésol sous pression réduite ($t_{\text{éb},15}$: 93–95°C).

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de congélation.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice avec un mélange benzène-méthanol (95/5) comme éluant et l'iode comme révélateur.
- Spectrophotométrie UV (cyclohexane) : λ_{max} 280 nm, $\lg \epsilon$ 3,23.

Question 34.8

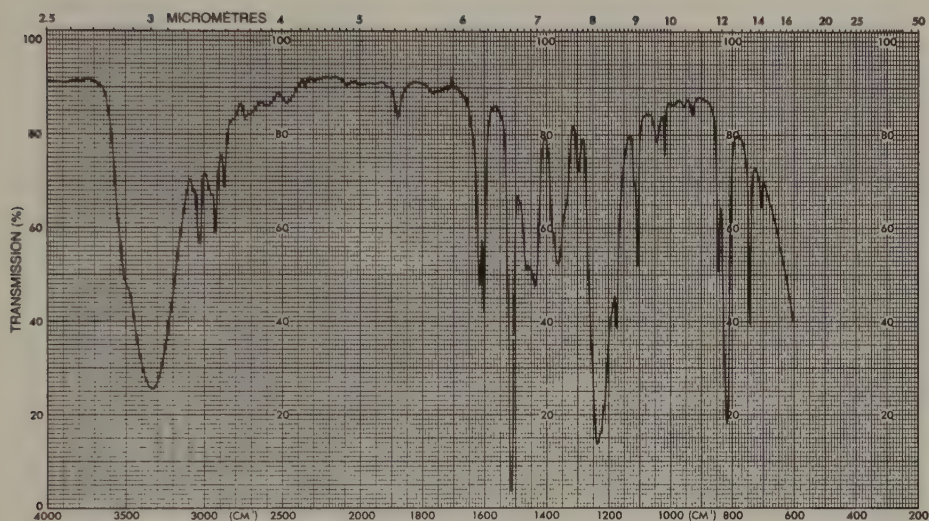
Sur le spectre IR du p-crésol, quelles caractéristiques présente la bande d'allongement du groupement OH ?

Comment reconnaît-on la disubstitution 1,4 ?

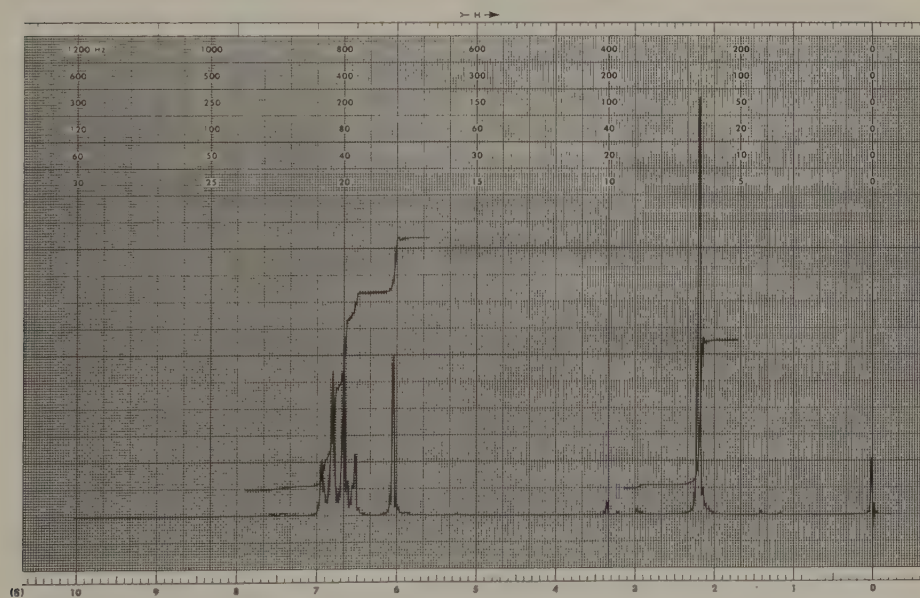
Résultats convenables

Un rendement de 75 à 80 % est un minimum souhaitable.

7. Le p-crésol retenant fortement l'eau, il est nécessaire d'utiliser un agent desséchant très efficace.



Spectre 34.3 Spectre IR du p-crésol (fondu en film)

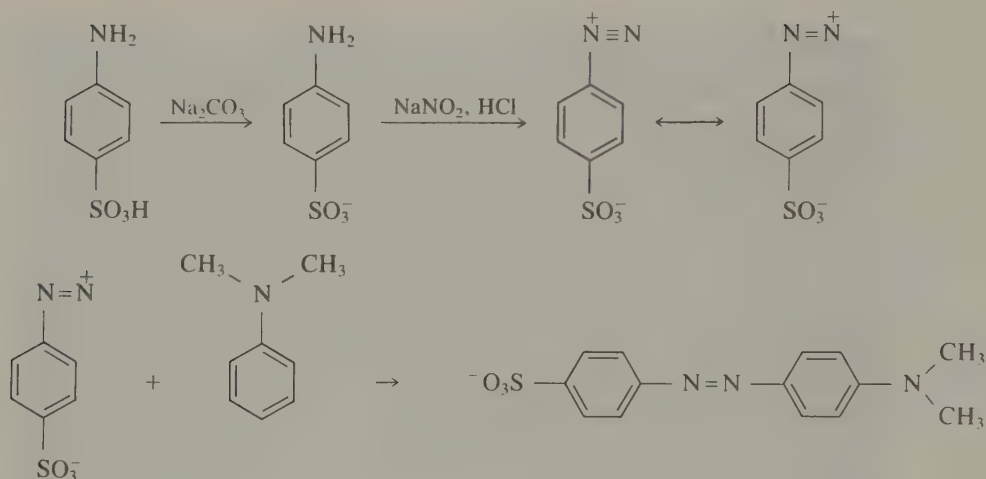


Spectre 34.4 Spectre de RMN du p-crésol (en solution dans CDCl_3)

34.2.3 Préparation de l'hélianthine (méthylorange)

Durée approximative : quatre heures

Niveau de difficulté : 1



Sécurité

- Risques inhérents aux produits chimiques employés :
 - acide amino-4 benzènesulfonique : nocif par ingestion, inhalation des poussières ou contact avec la peau ;
 - N,N-diméthylaniline : toxique par ingestion, inhalation des vapeurs ou diffusion à travers la peau ;
 - acide chlorhydrique concentré : corrosif, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires ;
 - acide éthanóïque (acide acétique) : irritant pour la peau et les muqueuses par contact ou inhalation ;
 - solution d'hydroxyde de sodium : corrosive.
- Risques associés à la réaction :
aucun risque particulier.

Matières premières

- Acide amino-4 benzènesulfonique⁸ (acide sulfanilique) :
 - anhydre : 5,2 g
 - dihydraté : 6,3 g
- N,N-diméthylaniline : 3,7 g
- Carbonate de sodium anhydre : 1,6 g
- Nitrite de sodium : 2,3 g
- Acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³) : 6,5 cm³
- Acide éthanóïque pur : 2 cm³
- Solution d'hydroxyde de sodium à 20 % : 25 cm³

8. Il peut être préparé selon la méthode décrite à l'expérience 28.2.1.

- Chlorure de sodium : 10 g
- Papier iodo-amidoné.

Mode opératoire

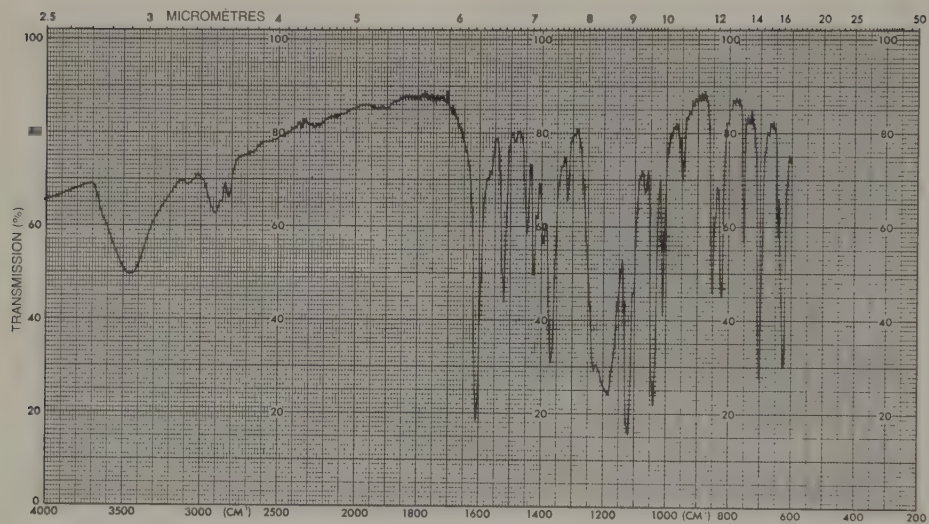
Bien que cette préparation puisse être effectuée dans un erlenmeyer, il est cependant plus commode d'utiliser un réacteur de 250 cm³ équipé d'un agitateur et d'une ampoule de coulée.

- Dissoudre 5,2 g d'acide amino-4 benzènesulfonique anhydre, ou 6,3 g de son dihydrate, dans une solution de 1,6 g de carbonate de sodium dans 60 cm³ d'eau.
- Refroidir vers 15°C.
- Ajouter une solution de 2,3 g de nitrite de sodium dans 5 cm³ d'eau.
- Refroidir vers 5°C.
- Ajouter goutte à goutte 6,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, dilués dans le même volume d'eau. Cette addition doit être effectuée en agitant et en veillant à ce que la température ne dépasse pas 5°C.
- Attendre quinze minutes avant d'effectuer un test au papier iodo-amidoné.
- Ajouter, en agitant vivement, une solution de 3,7 g de N,N-diméthylaniline dans 2 cm³ d'acide éthanoïque pur.
- Laisser reposer 10 minutes.
- Ajouter lentement, sous vive agitation, 25 cm³ de solution à 20 % d'hydroxyde de sodium.
- En maintenant l'agitation, chauffer jusqu'au voisinage de l'ébullition, de façon à obtenir une dissolution complète des cristaux.
- Ajouter 10 g de chlorure de sodium, vérifier qu'il est totalement dissous.
- Laisser refroidir lentement sans agiter, d'abord au contact de l'air ambiant, puis dans la glace.
- Filtrer sur büchner en évitant une aspiration trop forte qui pourrait entraîner un colmatage du filtre.
- Laver avec un peu d'eau glacée.
- Recristalliser dans le minimum d'eau chaude (environ 90 cm³).

Analyses et spectre de référence

- Spectrophotométrie UV-visible (éthanol): $\lambda_{\max}$ 260 nm, $\lg \epsilon$ 4,2; $\lambda_{\max}$ 305 nm, $\lg \epsilon$ 3,9; $\lambda_{\max}$ 420 nm, $\lg \epsilon$ 4,6.

L'hélianthine ne présente pas d'autres critères de pureté bien définis. On pourra vérifier à l'aide d'un pH-mètre et de solutions acides et basiques, son domaine de changement de coloration du rouge au jaune, qui a lieu normalement entre pH 3,2 et 4,4.



Spectre 34.5 Spectre IR de l'hélianthine (pastille de KBr)

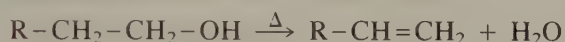
Résultats convenables

Un rendement compris entre 75 et 80 % est satisfaisant.

DÉSHYDRATATION

35.1 INTRODUCTION

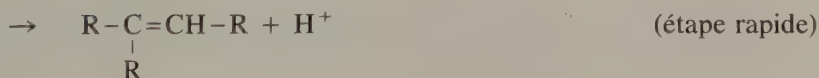
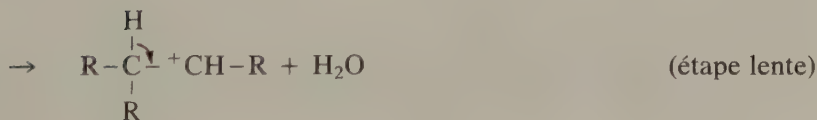
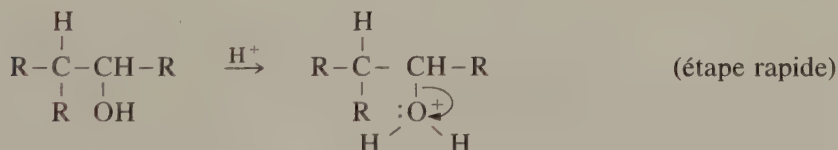
La déshydratation est la réaction d'élimination d'une molécule d'eau ; elle a généralement lieu entre le groupement hydroxyle d'un alcool et l'hydrogène d'un carbone adjacent, par chauffage et sous l'action d'un acide. Son équation générale est la suivante :



dans laquelle R peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique.

La réaction, facile sur les alcools secondaires ou tertiaires, s'effectue le plus souvent en présence d'un acide protonique, H_3PO_4 ou H_2SO_4 . La déshydratation des alcools primaires exige une température élevée et s'accomplit plutôt en présence d'acides de LEWIS, comme Al_2O_3 ; son application est surtout limitée au domaine industriel.

Le mécanisme de la réaction, essentiellement de type E_1 pour les alcools secondaires et tertiaires, est le suivant :



Question 35.1

Pourquoi est-il plus facile de déshydrater un alcool tertiaire qu'un alcool secondaire ?

Au laboratoire, l'acide phosphorique est préféré à l'acide sulfurique qui entraîne une carbonisation et une oxydation importantes. Cependant, pour procéder assez rapidement à la déshydratation d'un alcool secondaire, on peut employer de l'acide sulfurique.

Précautions et technique expérimentale

- L'alcène est éliminé par distillation au fur et à mesure de sa formation.
- Le chauffage doit être contrôlé pour que la température en tête de colonne ne dépasse pas trop la température d'ébullition de l'alcène.

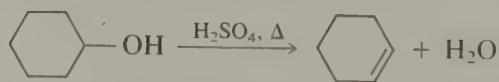
Question 35.2

Prévoir et expliquer l'évolution probable de la température en tête de colonne pendant la réaction.

- Si l'alcène est très volatil, on le recueille dans un récipient refroidi dans un bain d'eau glacée, pendant la distillation et la rectification.

35.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

35.2.1 Préparation du cyclohexène¹



Durée approximative : trois heures

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- **Risques inhérents aux produits** :
 - acide sulfurique : très corrosif, provoque de graves brûlures, réaction très exothermique avec l'eau ;
 - cyclohexanol : inflammable, provoque des irritations par contact ou inhalation ;
 - hydroxyde de sodium : solution corrosive pour la peau et les yeux ;
 - cyclohexène formé : facilement inflammable, provoque des irritations par contact ou inhalation.
- **Risques associés à la réaction** :
si les conditions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

1. La méthode proposée suggère l'emploi de l'acide sulfurique ; si on dispose d'une durée d'environ quatre heures, l'acide phosphorique est recommandé, car il donne un meilleur rendement.

Matières premières

- Cyclohexanol : 40 g
- Acide sulfurique ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 7 cm^3
- Hydroxyde de sodium (solution à 10 %) : environ 20 cm^3
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g.

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 100 cm^3 , introduire 40 g de cyclohexanol et quelques grains de pierre ponce.
- Couler lentement, en agitant, 7 cm^3 d'acide sulfurique concentré.
- Monter un appareil pour distillation fractionnée (figure 13.34a). Chauffer graduellement jusqu'à ce que le débit de distillat soit négligeable. Le point d'ébullition en tête de colonne ne doit pas dépasser 90°C .

Question 35.3

Décrire la composition des deux phases qui forment le distillat.

- Transvaser le distillat dans une ampoule à décanter, laver avec 20 cm^3 d'une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium, puis avec de l'eau jusqu'à neutralité.

Question 35.4

Quelle est l'utilité du lavage à l'hydroxyde de sodium ?

- Recueillir la phase organique et sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. Filtrer.
- Rectifier le cyclohexène (t_{eb} : 83°C).

Analyses et spectres de référence

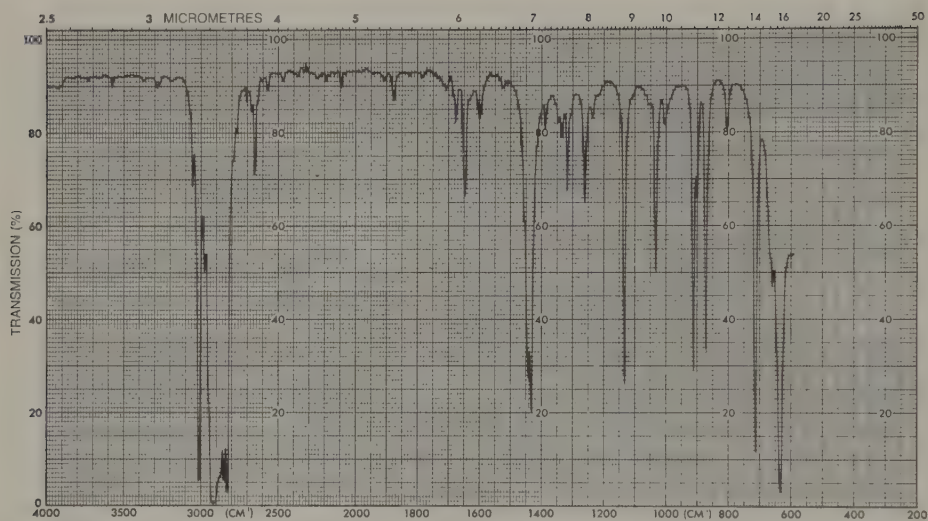
- Mise en évidence de la fonction alcène par un test chimique (chapitre 24).
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase silicone SE-30 peut convenir).

Question 35.5

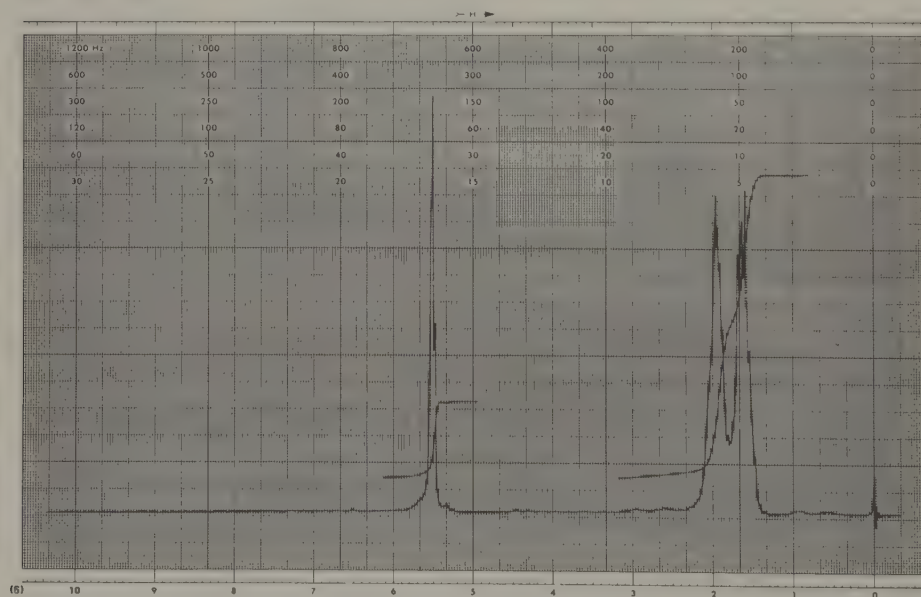
Quelles bandes permettent d'identifier la double liaison dans le cyclohexène ?

Question 35.6

Identifier sur le spectre de RMN du cyclohexène le singulet à 5,5 ppm ; justifier et expliquer son déplacement chimique.



Spectre 35.1 Spectre IR du cyclohexène (liquide pur en film)

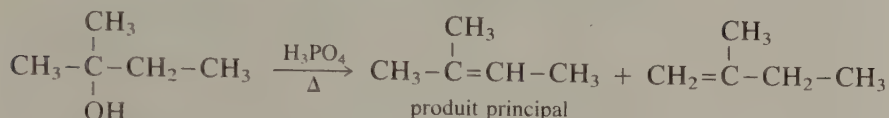


Spectre 35.2 Spectre de RMN du cyclohexène (solution dans CCl_4)

Résultats convenables

Un rendement de 60 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

35.2.2 Préparation du méthyl-2 butène-2 (mélangé avec un peu de méthyl-2 butène-1)



Cette réaction permet de vérifier la règle de SAYTZEFF qui indique que l'alcène le plus substitué, le méthyl-2 butène-2, se forme en prédominance.

Durée approximative : trois heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

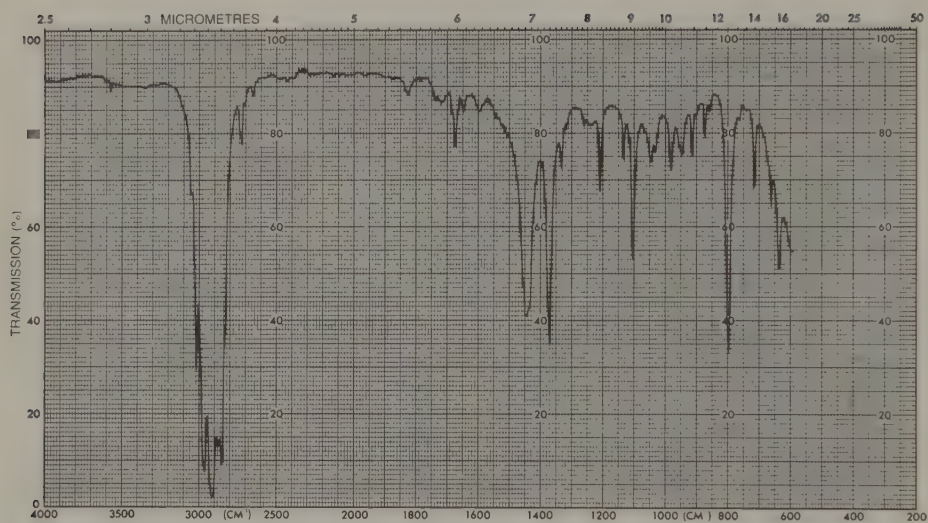
- Risques inhérents aux produits :
 - méthyl-2 butanol-2 : inflammable, provoque des irritations par contact ou inhalation ;
 - acide phosphorique : corrosif, provoque de graves brûlures ;
 - hydroxyde de sodium : solution corrosive pour la peau et les yeux ;
 - méthyl-2 butène-2 formé : très inflammable.
- Risques associés à la réaction :
si les conditions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

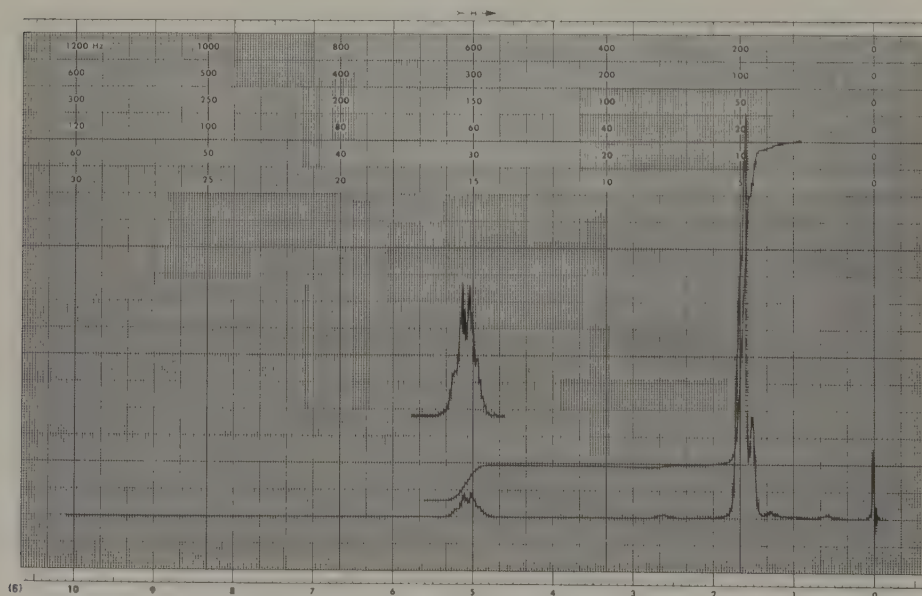
- Méthyl-2 butanol-2 : 35,5 g
- Acide phosphorique ($\sim 14,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) : 10 cm^3
- Hydroxyde de sodium (solution à 10 %) : environ 20 cm^3
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g.

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 100 cm^3 , introduire 35,5 g de méthyl-2 butanol-2 et quelques grains de pierre ponce.
- Couler lentement en agitant, 10 cm^3 d'acide phosphorique concentré.
- Monter un appareil pour distillation fractionnée (figure 13.34a). Chauffer graduellement jusqu'à ce que le débit de distillat soit négligeable. Le point d'ébullition en tête de colonne ne doit pas dépasser 55°C .
- Décanner. Laver avec une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium, puis avec de l'eau jusqu'à neutralité.
- Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre.
- Rectifier le méthyl-2 butène-2 ($t_{\text{éb}}$: 38°C).



Spectre 35.3 Spectre IR du méthyl-2 butène-2 (liquide pur en film)



Spectre 35.4 Spectre de RMN du méthyl-2 butène-2 (solution dans CCl_4)

Analyses et spectres de référence

- Mise en évidence de la fonction alcène par un test chimique (chapitre 24).
- Détermination de l'indice de réfraction.

- Chromatographie en phase gazeuse (une phase silicone SE-30 de 4 m peut convenir) : le chromatogramme sur colonne capillaire montre deux pics très rapprochés, le premier est le méthyl-2 butène-1 (14 %) et le second le méthyl-2 butène-2 (86 %).
- Spectrophotométrie UV en phase vapeur du méthyl-2 butène-2 : $\lambda_{\max}$ 205 nm, $\lg \epsilon$ 2,93.

Question 35.7

Expliquez la présence, sur le spectre IR, de deux bandes de faible intensité à environ 1645 et 1670 cm^{-1} alors que le spectre de référence n'en montre qu'une dans cette région.

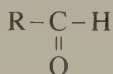
Résultats convenables

Un rendement de 70 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

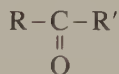
CONDENSATIONS DES COMPOSÉS CARBONYLÉS

36.1 INTRODUCTION

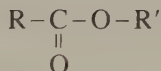
Les réactions de condensations des composés ayant un groupement carbonyle, $>C=O$, et particulièrement celles qui mettent en œuvre les aldéhydes,



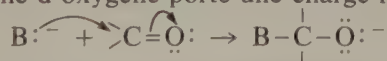
les cétones,



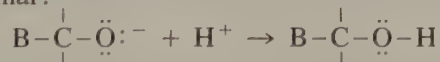
et les esters,



sont nombreuses et importantes en synthèse organique. Elles font intervenir, dans leur étape déterminante, l'attaque de l'atome de carbone du carbonyle par un réactif nucléophile, ce qui entraîne la formation d'un intermédiaire tétraédrique dans lequel l'atome d'oxygène porte une charge négative :



Dans un grand nombre de cas, cet intermédiaire est ensuite protoné pour donner le produit final :



L'agent de protonation est souvent l'eau, soit formée *in situ*, soit ajoutée au milieu réactionnel.

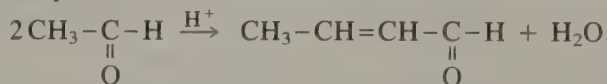
Ces réactions sont fréquemment catalysées par les bases fortes, OH^{-} , RO^{-} , NH_2^{-} , mais aussi parfois par les acides protoniques.

La structure des composés carbonylés influe beaucoup sur leur réactivité vis-à-vis des entités nucléophiles. En règle générale, plus l'encombrement stérique autour du carbonyle est important, plus sa réactivité est faible. De même, plus les substituants de l'atome de carbone sont donneurs d'électrons, plus sa polarisation positive est atténuée et, par conséquent, sa réactivité diminuée.

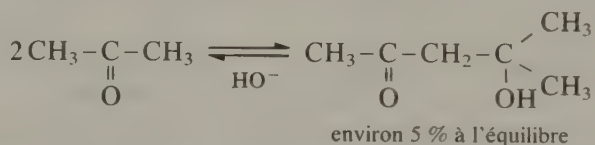
Question 36.2

Écrire la réaction d'aldolisation du butanal.

Si la condensation est effectuée en milieu acide, on obtient directement le produit de déshydratation :



Dans le cas des cétones, comme la propanone par exemple, l'autocondensation par catalyse basique est fortement défavorisée :

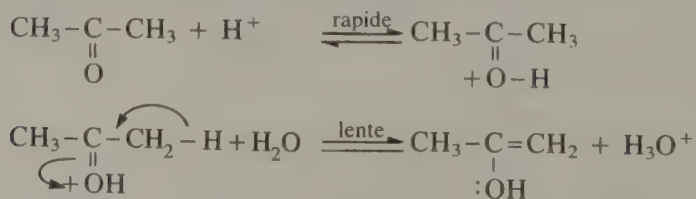


On peut cependant la réaliser facilement, en plaçant le catalyseur, habituellement $\text{Ba}(\text{OH})_2$, dans la cartouche d'un extracteur de type soxhlet. La propanone est portée à l'ébullition et les vapeurs condensées refluent à travers la cartouche dans laquelle s'établit l'équilibre. Un mélange de propanone et de cétole retourne dans le bouilleur. Le point d'ébullition du cétole (164°C) étant très supérieur à celui de la propanone (56°C), seule celle-ci sera vaporisée et recyclée dans la cartouche.

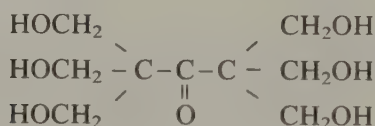
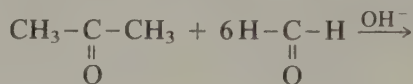
Question 36.3

Écrire la réaction de cétole de la cyclopentanone.

Si on procède à la condensation par catalyse acide, on peut obtenir directement la cétone $\alpha-\beta$ insaturée avec un bon rendement. Dans ce cas, l'énol est l'espèce réactive. Sa formation a lieu en deux étapes, dont l'une, lente, fait intervenir un accepteur de proton, souvent l'eau :



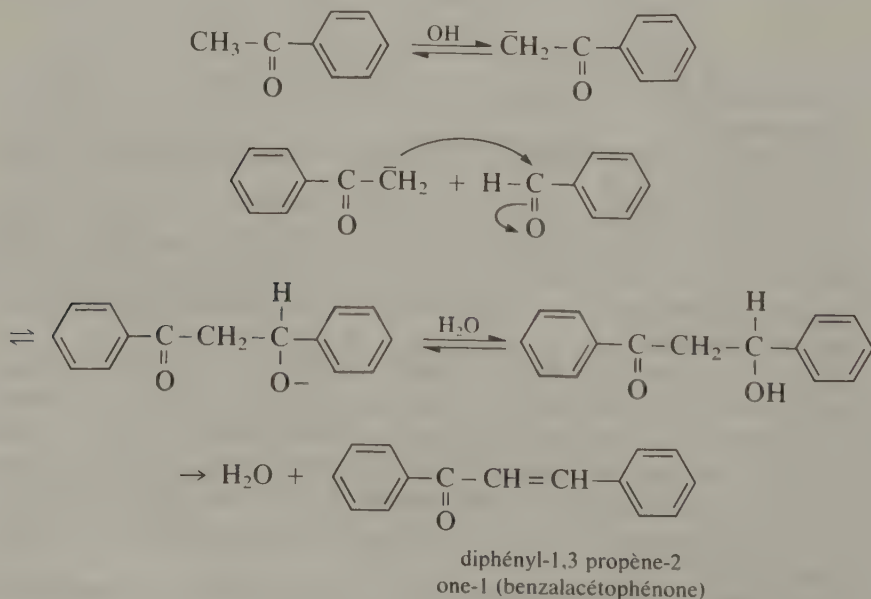
Parmi ces additions mixtes, celles que subissent le méthanal et le benzaldéhyde sont les plus utilisées. Les réactions du méthanal doivent être soigneusement contrôlées si l'on veut éviter les polyadditions :



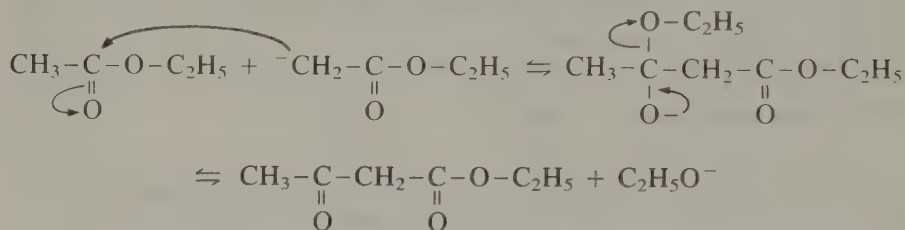
Question 36.6

Quelle précaution pratique doit-on prendre pour réaliser une monocondensation de la propanone sur le méthanal ?

Les condensations mixtes du benzaldéhyde avec les cétones, connues sous le nom de réactions de CLAISEN SCHMIDT, ont lieu par catalyse basique, dans les conditions de concentration en base qui permettent la déshydratation du produit d'addition en composé insaturé :



Cette addition est suivie de l'élimination d'un ion éthylate :



Question 36.8

Pourquoi l'ion hydroxyde ne convient-il pas pour cette réaction ?

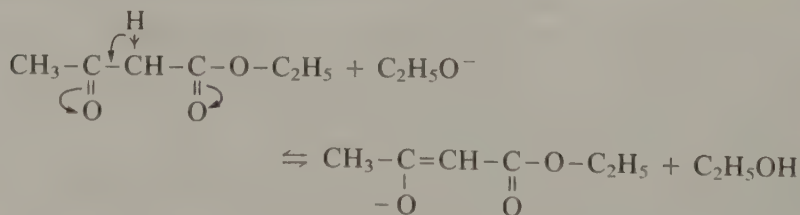
Question 36.9

Peut-on opérer en milieu non totalement anhydre ?

Question 36.10

Pourquoi utilise-t-on le plus fréquemment les esters éthyliques et l'éthylate de sodium comme réactifs ?

L'ensemble de ces étapes est constitué d'une suite de réactions réversibles, défavorable à la formation du β -céto-ester. Ces équilibres peuvent être déplacés, soit en éliminant l'alcool au fur et à mesure de sa formation, soit le plus souvent, en formant l'anion énolate du céto-ester par réaction avec un excès de sodium ou d'éthylate de sodium :



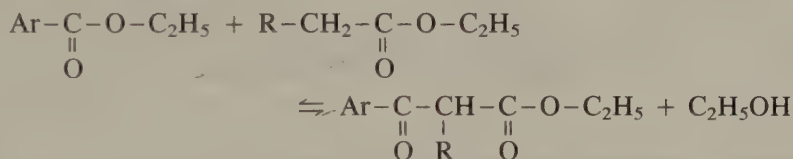
Pour obtenir le céto-ester, on hydrolyse ensuite avec une solution diluée d'acide faible, habituellement d'acide éthanoïque.

Question 36.11

Écrire la réaction de condensation du butanoate d'éthyle sur lui-même.

Cette réaction est générale pour tous les esters ayant un groupe méthylène activé. Lorsqu'un seul atome d'hydrogène est porté par le carbone en α du carbonyle, on peut parfois la réaliser en faisant appel, pour former l'énolate, à des bases plus fortes que l'alcoolate, telle que le triphénylméthylsodium.

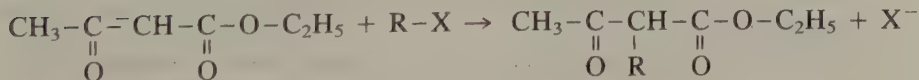
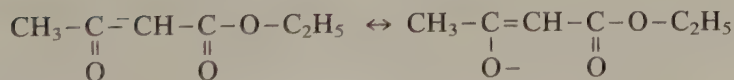
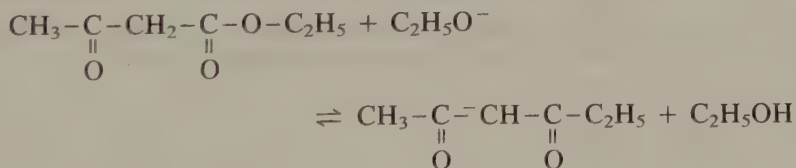
Comme dans le cas de l'aldolisation, on peut pratiquer des condensations mixtes, c'est-à-dire condenser des esters différents. Les seules réactions intéressantes sont celles qui mettent en jeu un ester possédant un groupement méthylène activé et un autre ester qui en est dépourvu, comme les esters d'acides aromatiques :



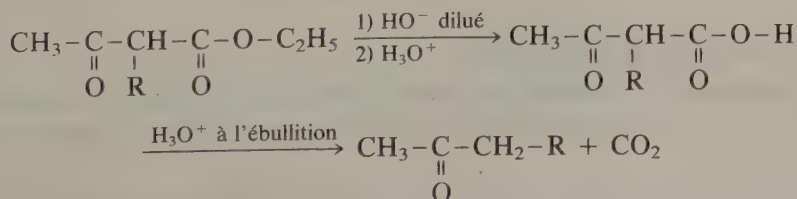
Question 36.12

- Combien de produits pourrait-on obtenir en condensant deux esters possédant un méthylène activé ?
- Écrire le résultat prévisible de la réaction de condensation entre le propanoate et l'éthanoate d'éthyle.

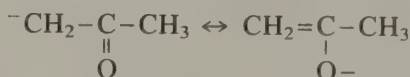
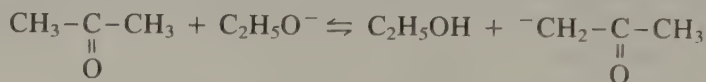
Les β -céto-esters sont des intermédiaires de synthèse importants. Ils subissent facilement les réactions d'alkylation en présence de base forte :



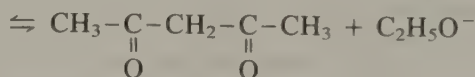
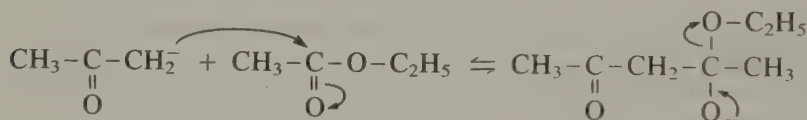
Ces β -céto-esters ramifiés peuvent, après passage à l'acide correspondant, être décarboxylés aisément en cétones :



Une variante de la condensation de CLAISEN consiste à utiliser l'anion énolate provenant d'une cétone mise en présence d'éthylate ou d'amidure de sodium :

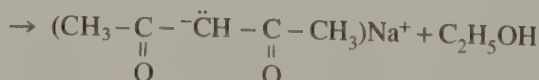
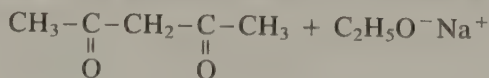


Cet anion est condensé sur une molécule d'ester.



pentanedione-2,4
(acétylacétone)

Comme dans le cas de la condensation entre esters, le dernier équilibre est déplacé par la formation facile de l'énolate de sodium qui précipite :



Question 36.13

Écrire la réaction de condensation entre la propanone et l'oxalate de diéthyle.

Les β-dicétones obtenues présentent, comme les β-céto-esters, des réactions d'alkylation faciles en présence de bases fortes.

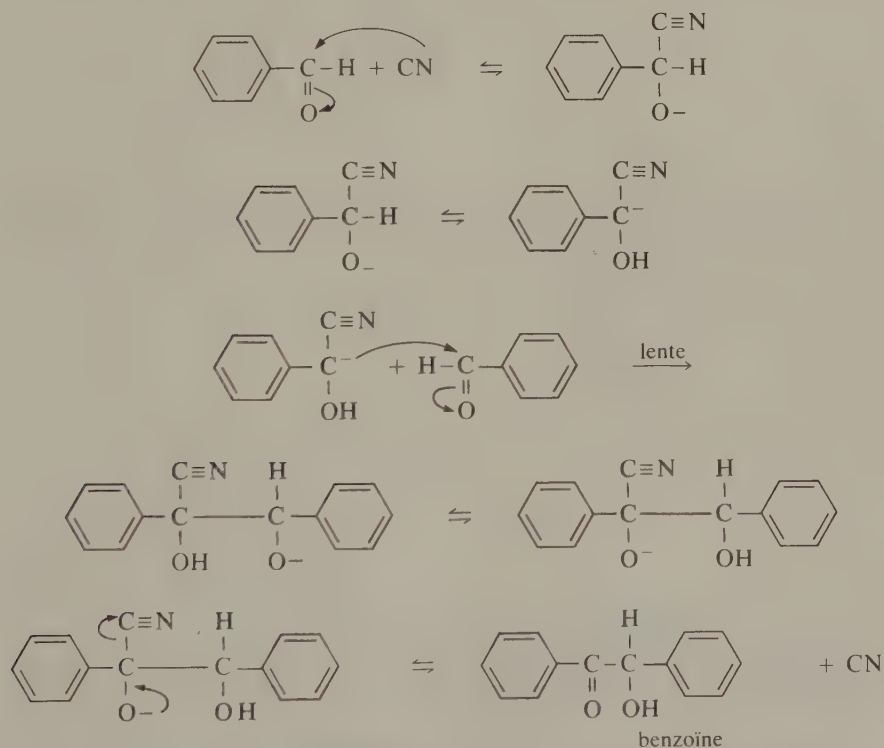
36.1.3 Réaction de benzoination

Contrairement aux réactions précédentes, elle ne met pas en jeu d'ion énolate. Elle consiste en une condensation bimoléculaire des aldéhydes aromatiques⁴,

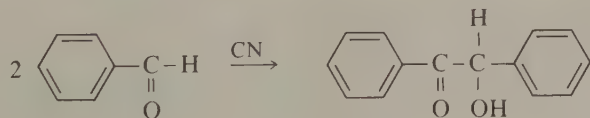
4. Bien que considérée comme une réaction caractéristique des aldéhydes aromatiques, elle peut être réalisée avec d'autres aldéhydes non énolesables.

catalysée par les ions cyanure. Ceux-ci sont obtenus à partir de cyanure de sodium ou de potassium en milieu hydroalcoolique.

La première étape de la réaction est une addition de l'ion cyanure sur le carbonyle de l'aldéhyde. L'anion oxygéné qui en résulte se transforme en carbanion stabilisé par conjugaison. Ce carbanion peut s'additionner à une deuxième molécule d'aldéhyde. Après un réarrangement intramoléculaire et le départ de l'ion cyanure, on obtient une α -hydroxycétone nommée *benzoïne*. Ce mécanisme peut être représenté, dans le cas du benzaldéhyde, par l'ensemble de réactions suivant :

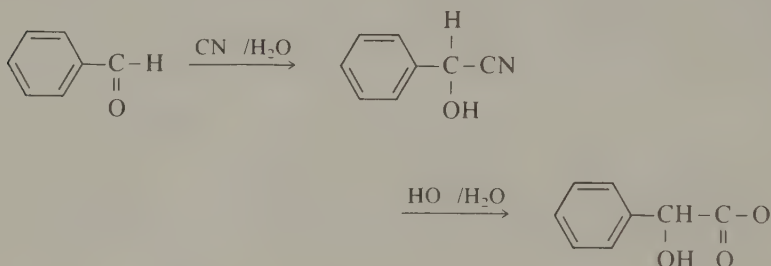


On peut résumer ce mécanisme par la réaction simplifiée suivante :

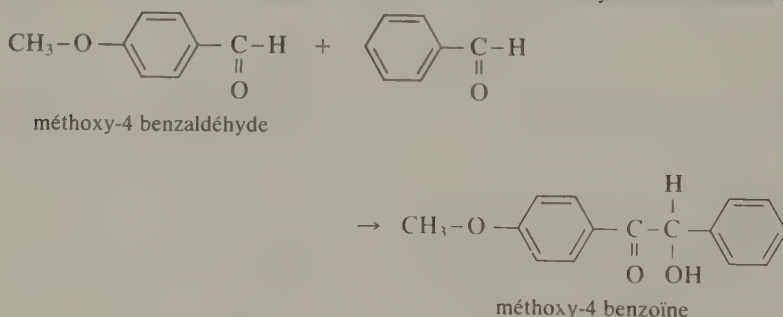


Souvent la benzoïnation s'accompagne de la formation de sous-produits dus :

- à la réaction de CANNIZZARO (chapitre 37) ;
- à la formation de cyanhydrine, hydrolysée ensuite en sel de l'acide hydroxylé :

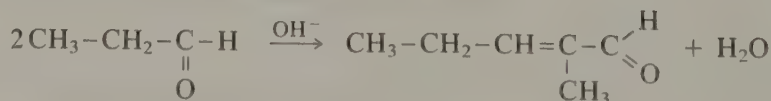


Des benzoïnaitions mixtes produisant des benzoïnes dissymétriques peuvent être réalisées en faisant réagir mole à mole deux aldéhydes différents :



36.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

36.2.1 Préparation du méthyl-2 pentène-2 al



Durée approximative : trois heures

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :

- propanal : toxicité élevée par inhalation, inflammable ;
- hydroxyde de sodium : solution corrosive pour la peau et les yeux ;

- éther diéthylique : extrêmement inflammable, explosif ;
- méthyl-2 pentène-2 al : inflammable, provoque des irritations par contact ou par inhalation.
- Risques associés à la réaction :
si les précautions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Propanal⁵ : 23,2 g
- Hydroxyde de sodium : 10 cm³ d'une solution à 5 %
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g
- Éther diéthylique : 50 cm³

Mode opératoire

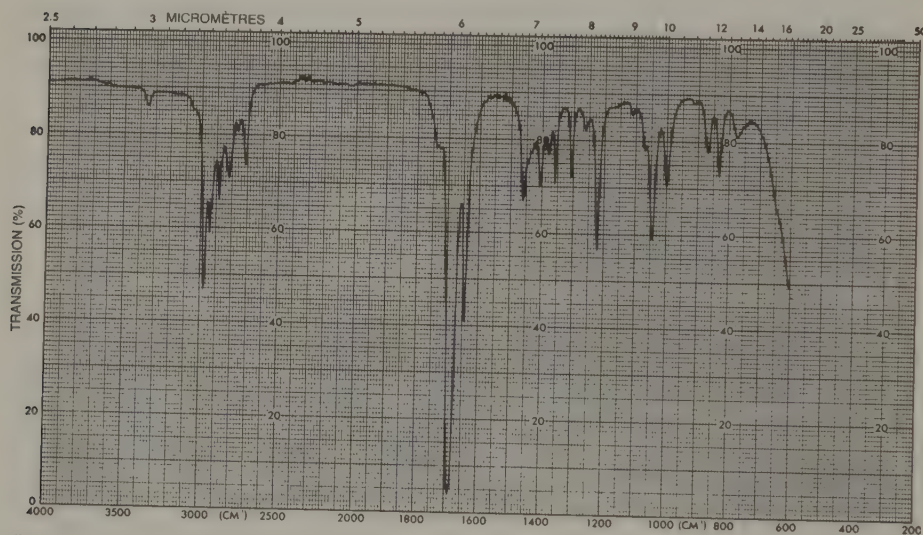
- Introduire 10 cm³ d'une solution à 5 % d'hydroxyde de sodium dans un réacteur de 100 cm³ équipé d'un agitateur, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant.
- Additionner en 15 minutes environ, sous vive agitation, 23,2 g de propanal.
- Lorsque tout l'aldéhyde a été introduit, continuer l'agitation pendant 20 minutes.
- Transvaser dans une ampoule à décanter, séparer la phase organique. Procéder à deux extractions sur la couche aqueuse, avec chaque fois 25 cm³ d'éther diéthylique.
- Réunir les phases organiques. Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. Filtrer.
- Évaporer l'éther.
- Rectifier le méthyl-2 pentène-2 al à pression ambiante ($t_{\text{éb},760}$: 136°C) ou à pression réduite ($t_{\text{éb},18}$: 38°C).
Note : le liquide a tendance à former une mousse abondante pendant l'ébullition ; pour contrôler sa formation, on doit effectuer l'une des opérations suivantes :
 - n'augmenter le chauffage que très lentement ;
 - introduire un produit anti-moussant ;
 - distiller dans un ballon dont le volume est trois fois celui du liquide.

Analyses et spectres de référence

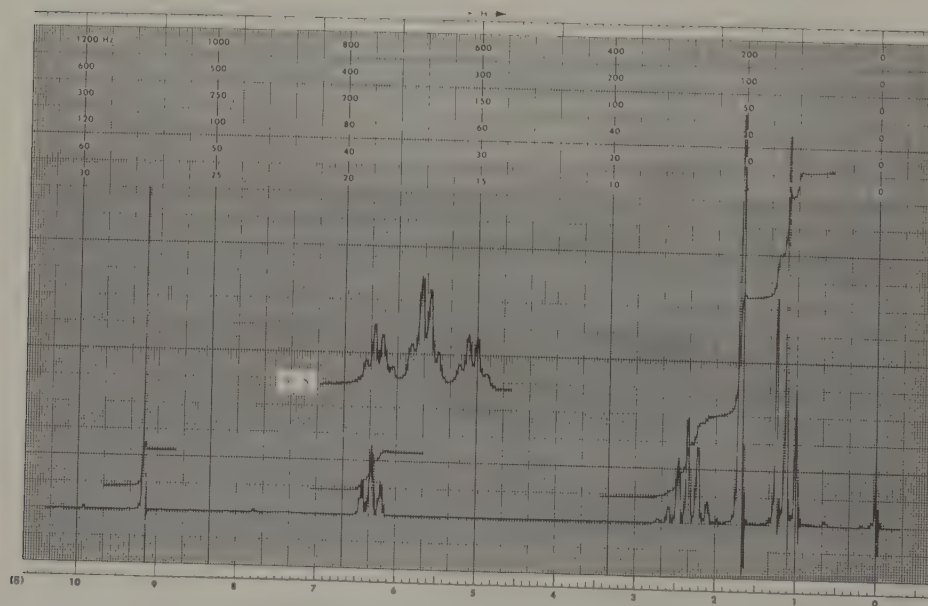
- Mise en évidence de l'insaturation et de la fonction aldéhyde par un test chimique (chapitre 24).
- Détermination de l'indice de réfraction.

5. Le propanal peut être préparé selon l'expérience 32.1.

- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 1540 peut convenir).
- Préparation d'un dérivé cristallisé (chapitre 24).
- Spectrophotométrie UV (méthanol) : λ_{max} 222 nm ; $\lg \epsilon$ 4,14.



Spectre 36.1 Spectre IR du méthyl-2 pentène-2 al (liquide pur en film)



Spectre 36.2 Spectre de RMN du méthyl-2 pentène-2 al (en solution dans CCl_4)

Question 36.14

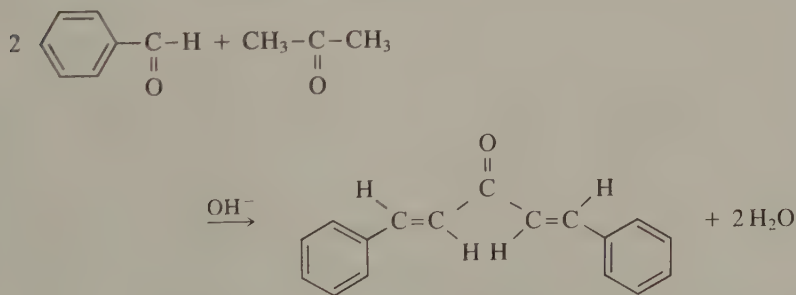
- Comparer les bandes d'absorption du groupement C=O du propanal (spectre 32.1) et du méthyl-2 pentène-2 al (spectre 36.1).
- Identifier sur le spectre de ce dernier les bandes d'absorption de :
 - la double liaison carbone-carbone ;
 - la liaison C-H du groupement CHO.

Question 36.15

- Comparer le spectre de RMN du propanal (spectre 32.2) avec le spectre 36.2.
- Justifier le choix entre les déplacements chimiques attribués aux groupements CH₃.

Résultats convenables

Un rendement de 65 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

**36.2.2 Préparation de la diphenyl-1,5 pentadiène-1,4 one-3
(cinnamone ou dibenzalacétone)**
**Question 36.16**

La réaction ci-dessus se déroule en fait en plusieurs étapes. Lesquelles ?

Durée approximative : quatre heures.

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - benzaldéhyde : toxique par ingestion, éviter le contact avec la peau ;
 - propanone : très inflammable, peut provoquer des explosions au contact d'une flamme ;

- hydroxyde de sodium : solution corrosive pour la peau et les yeux ;
 - éthanol : inflammable ;
 - éthanoate d'éthyle : facilement inflammable, ne pas respirer les vapeurs ;
 - diphenyl-1,5 pentadiène-1,4 one-3 : cause des irritations locales par contact avec la peau.
- Risques associés à la réaction :
cette préparation ne présente aucun risque particulier, si les précautions normales de sécurité sont respectées.

Matières premières

- Benzaldéhyde purifié⁶ : 13,25 g
- Propanone : 3,7 g
- Hydroxyde de sodium : 12,5 g
- Éthanol : 100 cm³, compte non tenu de la quantité éventuellement nécessaire à la recristallisation.
- Éthanoate d'éthyle : quantité suffisante pour la recristallisation (environ 40 cm³).

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 500 cm³ équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre, préparer une solution de 12,5 g d'hydroxyde de sodium dans 125 cm³ d'eau et 100 cm³ d'éthanol. Il est préférable d'ajouter l'éthanol à la solution aqueuse, après refroidissement.
- Préparer un mélange de 13,25 g de benzaldéhyde et 3,7 g de propanone.
- À la solution d'hydroxyde de sodium, maintenue entre 20 et 25°C, ajouter, en agitant vigoureusement, la moitié du mélange benzaldéhyde-propanone.
- Attendre 15 minutes, puis ajouter le reste du mélange.
- Continuer l'agitation pendant 30 minutes après la fin de l'addition.
- Filtrer le précipité sur büchner et laver avec de l'eau glacée. Contrôler les lavages avec du papier indicateur de pH.
- Sécher le produit brut.
- Recristalliser dans l'éthanol ou l'éthanoate d'éthyle.

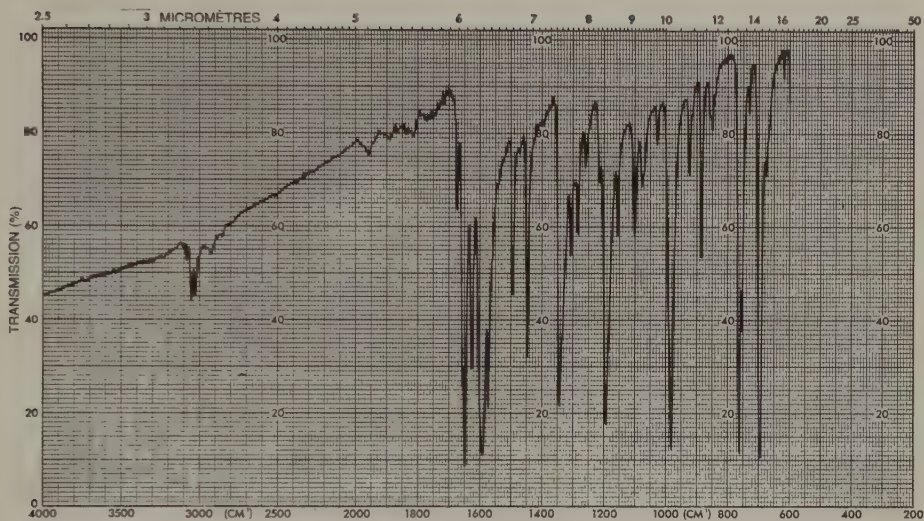
Question 36.17

Quel est le rôle de l'éthanol au cours de la préparation ?

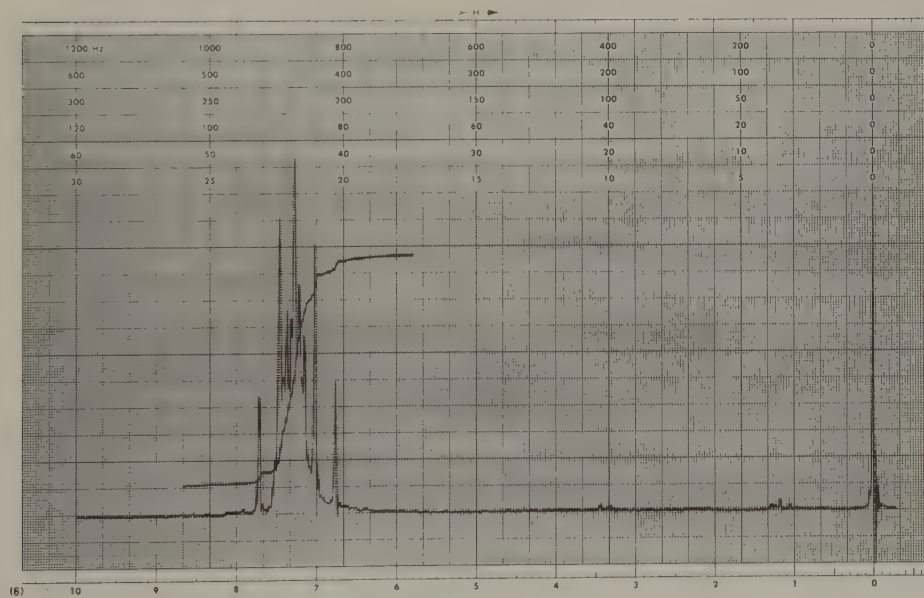
Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 331 nm, $\lg \epsilon$ 4,55.

6. Le benzaldéhyde peut être purifié selon la technique décrite au chapitre 15.



Spectre 36.3 Spectre IR de la diphenyl-1,5 pentadiène-1,4 one-3 (pastille de KBr)



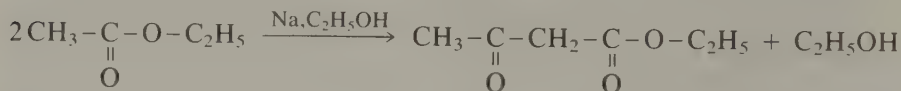
Spectre 36.4 Spectre de RMN de la diphenyl-1,5 pentadiène-1,4 one-3 (en solution dans CCl_4)

Résultats convenables

Il est habituel d'obtenir un rendement d'au moins 75 % en produit de point de fusion conforme à une référence.

36.2.3 Préparation de l'oxo-3 butanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle)

C'est un intermédiaire important en synthèse organique, obtenu par autocondensation de CLAISEN de l'éthanoate d'éthyle.



Durée approximative : neuf heures

Niveau de difficulté : 3

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
ils seront recherchés par les étudiants dans des ouvrages spécialisés. Le résultat des recherches, en particulier les risques inhérents à l'emploi du sodium, devront être soumis au professeur avant le début du travail pratique.
- Risques associés à la réaction :
 - réaction fortement exothermique pouvant entraîner un engorgement du réfrigérant ; celui-ci doit être prévu très efficace ;
 - prévoir un bain d'eau glacée pour refroidir rapidement si nécessaire ;
 - au cas où la réaction ne serait pas maîtrisée, il peut se produire un débordement des réactifs avec évacuation du sodium à l'extérieur du réacteur.

Matières premières

- Éthanoate d'éthyle sec : 250 g
- Éthanol : 5 cm³
- Sodium : 23 g
- Éther diéthylique très sec : environ 100 cm³
- Solution d'acide éthanoïque à 40 % : environ 175 cm³
- Chlorure de sodium en poudre : environ 50 g
- Chlorure de calcium anhydre : environ 10 g

Mode opératoire

- Équiper un réacteur de 1000 cm³ d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée.
- Charger 5 cm³ d'éthanol et 250 g d'éthanoate d'éthyle séché si nécessaire sur tamis moléculaires.

- Ajouter 23 g de sodium en fils ou en lamelles très fines⁷ dont la pesée est effectuée selon la méthode suivante :
 - tarer un bécher de 250 cm³ contenant environ 100 cm³ d'éther diéthylique séché sur sodium ou tamis moléculaires, le recouvrir d'un verre de montre et le laisser sur la balance ;
 - y introduire les lamelles de sodium au fur et à mesure de leur production, jusqu'à l'obtention de la masse désirée (23 g) ;
 - filtrer rapidement le sodium sur büchner, sous très faible dépression, en agitant ;
 - utiliser le sodium immédiatement.

Question 36.18

Pour quelle raison limite-t-on l'exposition à l'air du sodium ?

- Agiter vigoureusement. La réaction doit avoir lieu spontanément, sinon on la provoque en chauffant modérément.

Question 36.19

Comment constate-t-on que la réaction a lieu ?

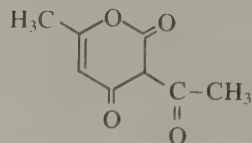
- Lorsque la température décroît, chauffer au reflux jusqu'à réaction complète du sodium. Une agitation vigoureuse est nécessaire pour maintenir le mélange réactionnel homogène et éviter la formation de mousses.
- Refroidir à la température ambiante.
- Ajouter une solution aqueuse à 40 % d'acide éthanoïque jusqu'à pH 5. Le mélange doit être limpide. Si ce n'est pas le cas, ajouter de l'eau jusqu'à dissolution totale.

Question 36.20

- Quelle est la réaction effectuée lors de l'addition de la solution d'acide éthanoïque ?
- Pourquoi cette réaction n'est-elle pas réalisée avec une solution d'acide fort ?
- Saturer la phase aqueuse avec du chlorure de sodium.
- Décanter, sécher la phase organique avec environ 10 g de chlorure de calcium anhydre.
- Rectifier sous pression réduite ($t_{\text{éb},760}$: 180°C ; $t_{\text{éb},14}$: 74°C) ; la colonne ne doit pas être garnie d'éléments métalliques qui risqueraient de catalyser la décomposition du produit.

7. La conservation du sodium, son découpage en lamelles et la destruction de ses déchets sont décrits au chapitre 16.

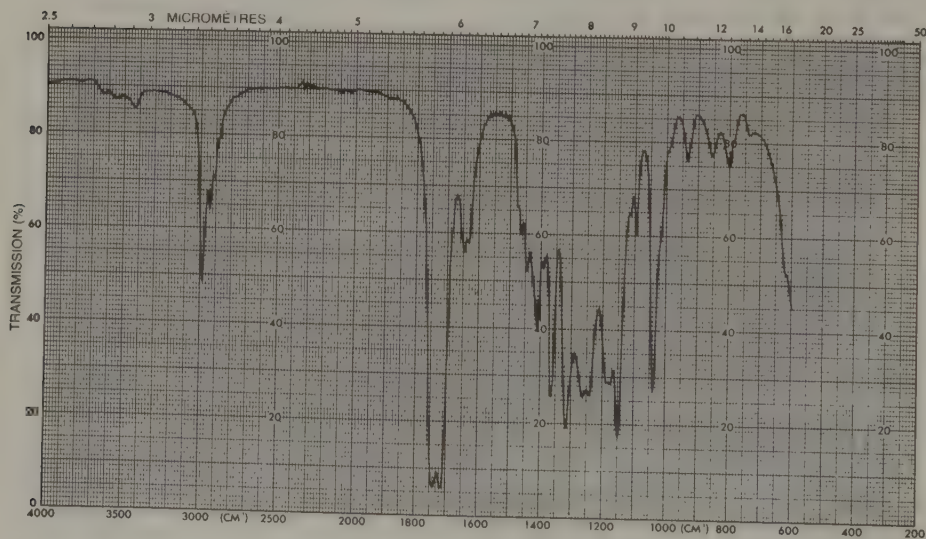
En cours de distillation, une masse visqueuse, partiellement cristallisée, d'acide déhydroacétique, $C_8H_8O_4$, se forme dans le bouilleur :



Selon son importance, il peut être utile d'interrompre la distillation pour filtrer le résidu et le transvaser dans un appareillage de capacité inférieure. La quantité d'acide déhydroacétique formée est d'autant plus grande que la température de distillation est plus élevée. Il est souhaitable de fractionner en contrôlant régulièrement la composition du distillat par chromatographie en phase gazeuse.

Analyses et spectres de référence

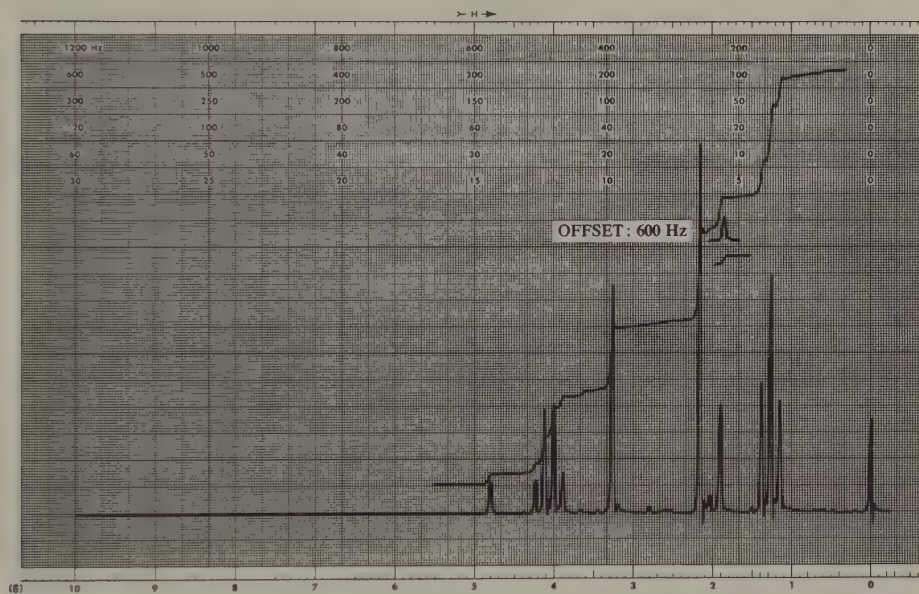
- Détermination de l'indice de réfraction ;
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 20 M peut convenir) ;
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 248 nm, $\lg \epsilon$ 3,2.



Spectre 36.5 Spectre IR de l'acétylacétate d'éthyle (liquide pur en film)

Question 36.21

Écrire et justifier la formule de la forme énolique de l'acétylacétate d'éthyle.
Est-elle perceptible sur le spectre IR ?



Spectre 36.6 Spectre de RMN de l'acétylacétate d'éthyle (en solution dans CCl_4)

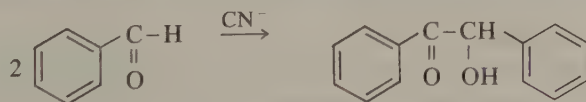
Résultats convenables

On ne peut obtenir un produit parfaitement pur, étant donné :

- la séparation difficile des constituants du mélange ;
- la légère décomposition de l'acétylacétate d'éthyle lorsqu'il est chauffé.

Des résultats en accord avec les limites suivantes sont satisfaisants :

- rendement de 40 %, avec une pureté chromatographique d'environ 85 % ;
- rendement de 25 %, avec une pureté chromatographique d'environ 95 %.

36.2.4 Préparation de l' α -hydroxybenzylphénylcétone (benzoïne)

Durée approximative : sept heures (incluant la purification du benzaldéhyde)

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - benzaldéhyde : toxique par ingestion, éviter le contact avec la peau ;
 - cyanure de potassium : poison violent quand on le respire, quand on l'absorbe et au contact de la peau. Au contact des acides, dégage de l'acide cyanhydrique fortement toxique ;
 - éthanol : facilement inflammable ;
 - benzoïne : ne présente pas de risque particulier.
- Risques associés à la réaction :
si les précautions normales de sécurité sont observées, cette réaction ne présente pas de risques particuliers.

Matières premières

- Benzaldéhyde⁸ : 60 g
- Éthanol à 95 % : 250 cm³
- Cyanure de potassium : 3 g

Question 36.22

Quelle est l'impureté principale que peut contenir le benzaldéhyde ? Expliquer sa formation.

Mode opératoire

- Équiper un réacteur de 250 cm³ avec un réfrigérant, un thermomètre et un agitateur. Veiller à l'étanchéité de l'appareillage.
- Charger dans le réacteur 40 cm³ d'éthanol à 95 %, 30 g de benzaldéhyde et une solution de 3 g de cyanure de potassium dans 30 cm³ d'eau.
- Chauffer 30 minutes au reflux.
- Refroidir dans un bain d'eau glacée.
- Filtrer, laver soigneusement avec de l'eau froide, sécher.

Question 36.23

- Quel est le rôle essentiel des lavages avec l'eau ?
 - Comment peut-on contrôler la fin des lavages ?
-

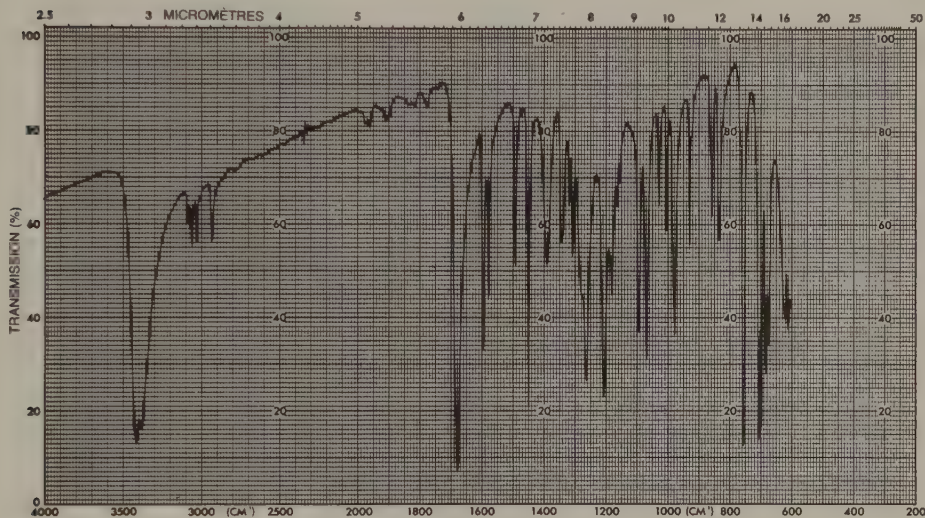
- Recristalliser dans l'éthanol.

Analyses et spectres de référence

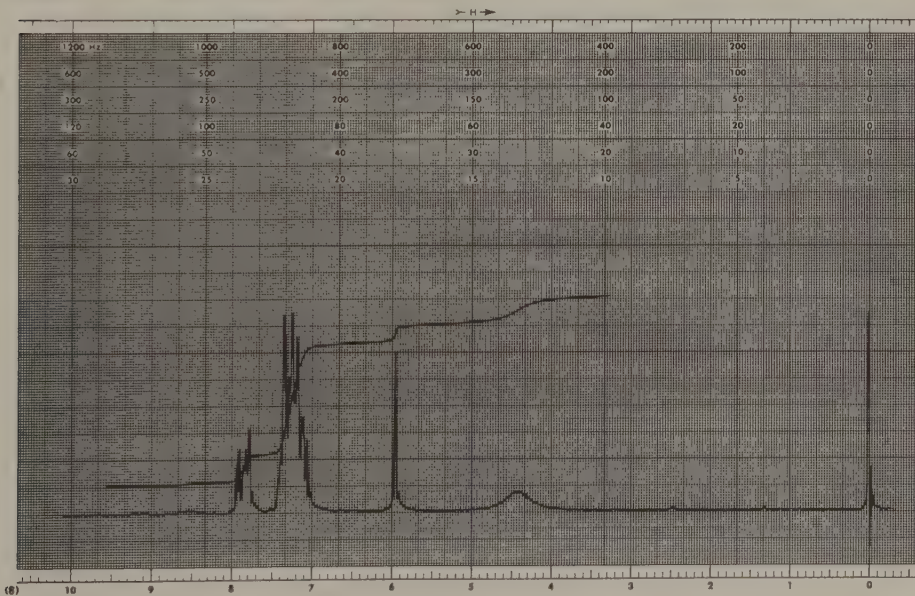
- Détermination du point de fusion.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice avec l'éthanol comme éluant.

8. Le benzaldéhyde peut être purifié selon la technique décrite au chapitre 15.

— Spectrophotométrie UV (éthanol): $\lambda_{\max}$ 248 nm, $\lg \varepsilon$ 4,1.



Spectre 36.7 Spectre IR de la benzoïne (pastille de KBr)



Spectre 36.8 Spectre de RMN de la benzoïne (en solution dans un mélange CDCl_3 – $\text{DMSO-}d_6$ 1/1)

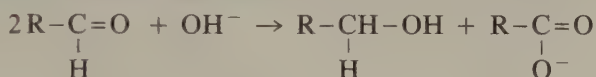
Résultats convenables

Un rendement de 80 % en produit recristallisé de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.

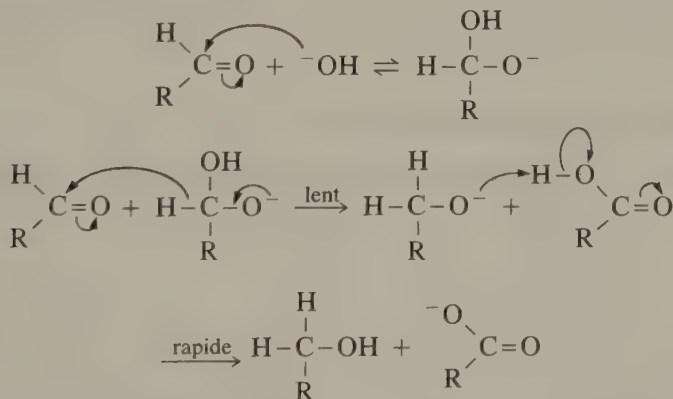
RÉACTION DE CANNIZZARO

37.1 INTRODUCTION

La réaction de CANNIZZARO est une oxydoréduction, en présence d'un hydroxyde alcalin, entre deux molécules d'aldéhyde ne possédant pas d'atome d'hydrogène en α du groupement carbonyle. Une molécule est réduite en alcool, alors que l'autre est oxydée en ion carboxylate :



Le mécanisme est le suivant :



La réaction de CANNIZZARO n'a pas lieu si l'aldéhyde possède un atome d'hydrogène en α du groupement carbonyle. Dans ce dernier cas, elle est remplacée par une réaction d'aldolisation (chapitre 36) ou, plus rarement, d'estérification.

Précautions et techniques expérimentales

La réaction se fait par chauffage de l'aldéhyde en présence d'une solution très concentrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium. Lorsque l'objectif de cette réaction est la préparation de l'alcool, il faut limiter la réaction concurrente d'oxydation radicalaire de l'aldéhyde en acide ; le mieux, dans ce cas, est d'opérer sous atmosphère inerte.

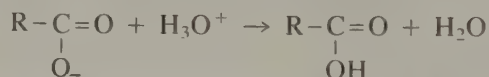
Question 37.1

Proposer un montage permettant de réaliser une réaction de CANNIZZARO dans un réacteur agité, sous atmosphère d'azote.

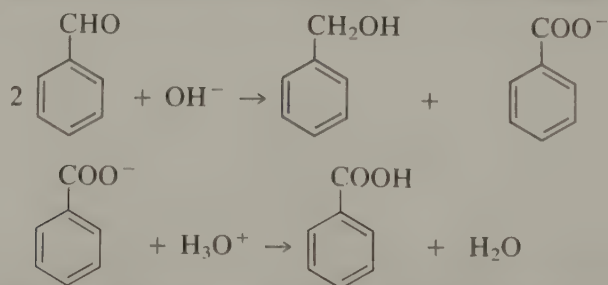
Question 37.2

En admettant que la réaction ait lieu en présence d'air, quels sont les paramètres sur lesquels il faut agir, pour limiter la réaction concurrente d'oxydation directe ?

Lorsque l'on désire récupérer l'acide carboxylique, on dissout l'ion carboxylate dans l'eau, alors que l'alcool et les autres composés organiques sont extraits avec un solvant. L'acide est cristallisé par acidification de la solution aqueuse :



Les précautions de sécurité sont celles relatives à l'usage des solutions acides ou basiques concentrées et des composés organiques utilisés ou préparés.

37.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE**37.2.1 Préparation de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque**

Durée approximative : huit heures (12 heures s'il faut purifier le benzaldéhyde)

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

● Risques inhérents aux produits :

- hydroxyde de potassium : corrosif pour les yeux et la peau ;
- toluène : facilement inflammable, toxique par inhalation ;
- benzaldéhyde : nocif en cas d'ingestion ;
- alcool benzylique : nocif par inhalation des vapeurs et par absorption.
- hydroquinone : nocif par inhalation des vapeurs et par absorption ; éviter le contact avec les yeux et la peau ;
- solution concentrée d'acide chlorhydrique : corrosive, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires.

- Risques associés à la réaction :
cette préparation ne présente pas de risques particuliers si les conditions normales de sécurité sont respectées.

Matières premières

Pour la synthèse

- Benzaldéhyde pur : 42 g
- Hydroxyde de potassium en pastilles : 35 g
- Toluène : 150 cm³
- Solution concentrée d'acide chlorhydrique ($\sim 11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) : environ 60 cm³
- Éthanol : environ 30 cm³

Pour la purification du benzaldéhyde

- Benzaldéhyde : 80 g
- Solution à 10 % de carbonate de sodium : 35 cm³
- Sulfate de sodium anhydre : 10 à 15 g
- Hydroquinone : quelques grammes

Question 37.3

Quelle est l'impureté majeure contenue dans le benzaldéhyde ? En expliquer la formation.

Mode opératoire

- Si nécessaire¹, purifier le benzaldéhyde selon le procédé décrit au chapitre 15.

Question 37.4

Quel est le rôle de l'hydroquinone utilisée pour la conservation du benzaldéhyde ?

- Équiper un réacteur de 500 cm³ avec un agitateur mécanique étanche, une ampoule de coulée et un réfrigérant. Le haut du réfrigérant est relié à un tube de verre plongeant dans quelques centimètres d'eau. Le récipient contenant l'eau doit être placé à au moins 50 cm au-dessous du sommet du réfrigérant.
- Charger 35 g d'hydroxyde de potassium en pastilles et 20 cm³ d'eau.
- Agiter et chauffer.

1. Le benzaldéhyde s'altérant rapidement à l'air, il est conseillé de purifier systématiquement le contenu d'un flacon dont la première ouverture n'est pas récente.

Question 37.5

Pour quelle raison réalise-t-on ce montage annexe ? Pourquoi le récipient contenant l'eau doit-il être situé bien en dessous du réfrigérant ? Quelle précaution faut-il prendre en fin de réaction ?

- Lorsque l'hydroxyde de potassium est dissous, couler rapidement 42 g de benzaldéhyde purifié.
 - Porter au reflux pendant une heure, puis refroidir à température ambiante.
 - Ajouter la quantité d'eau nécessaire à la dissolution totale de la phase solide.
-

Question 37.6

Quelle est la nature du solide ?

- Transvaser dans une ampoule à décanter. Rincer le réacteur avec un peu d'eau, puis avec 50 cm³ de toluène.
- Décanter, puis procéder à deux extractions sur la phase aqueuse avec, chaque fois, 50 cm³ de toluène. Réunir les trois phases organiques et conserver la solution aqueuse.

Traitement de la solution organique

- Laver la solution organique avec de l'eau jusqu'à pH 7.
- Éliminer le toluène et les traces d'eau par distillation simple sous pression réduite ou à l'aide d'un évaporateur rotatif.
- Rectifier l'alcool benzylique brut sous pression réduite inférieure à 10 mm Hg. Si le benzaldéhyde est entièrement transformé, un appareil équipé d'une colonne contenant environ 5 cm d'anneaux de RASCHIGS et d'une tête de colonne simple a un pouvoir séparateur suffisant, tout en limitant les pertes par retenue. Si le produit brut ne contient pas de benzaldéhyde, le prélèvement de l'alcool benzylique pur peut être effectué à l'estime ; sinon, contrôler régulièrement le distillat par chromatographie gazeuse.

Traitement de la solution aqueuse

- Dans un bécher, ajouter à la solution aqueuse une solution concentrée d'acide chlorhydrique jusqu'à pH 1.
- Refroidir en dessous de 10°C dans un bain glacé.
- Filtrer, laver avec de l'eau froide et essorer.
- Recristalliser les cristaux humides d'acide benzoïque brut dans une solution aqueuse d'éthanol (un volume d'éthanol avec cinq volumes d'eau).

*Analyses et spectres de référence***Alcool benzylique**

- Détermination de l'indice de réfraction ;
- Chromatographie gaz-liquide (une phase Carbowax 20 M peut convenir) ;
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 243 nm, $\lg \varepsilon$ 1,91 ; $\lambda_{\max}$ 258,5 nm ; $\lambda_{\max}$ 268 nm, $\lg \varepsilon$ 1,95.

Question 37.7

Si une impureté chromatographique apparaît avant le pic de l'alcool benzylique, quelle peut être sa nature ? Comment la reconnaître sur le spectre IR ?

Acide benzoïque

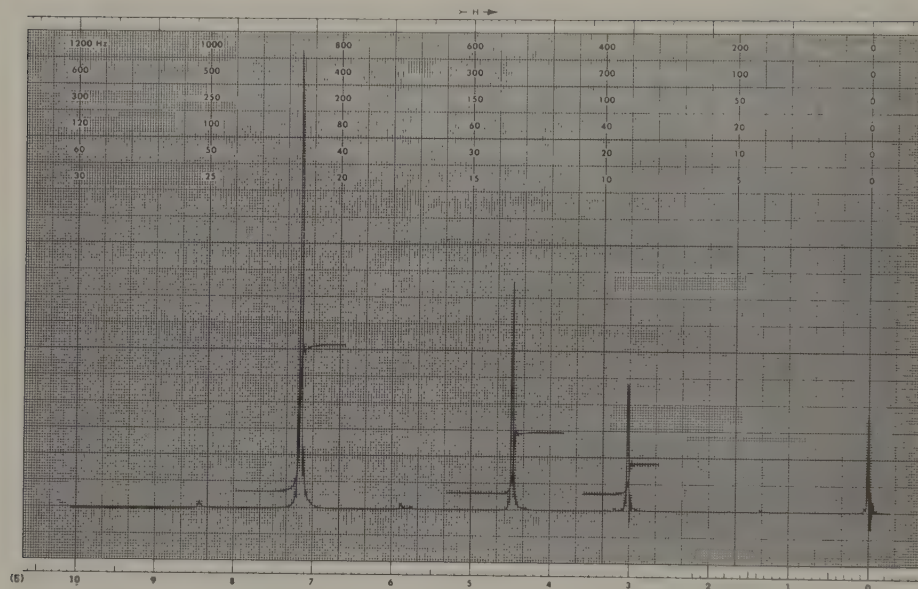
- Détermination du point de fusion ;
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice (éluant : 20 cm³ de chloroforme, 30 cm³ de méthanol, 2 gouttes d'acide acétique) ;
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 227 nm, $\lg \varepsilon$ 4,06.



Spectre 37.1 Spectre IR de l'alcool benzylique (liquide pur en film)

Question 37.8

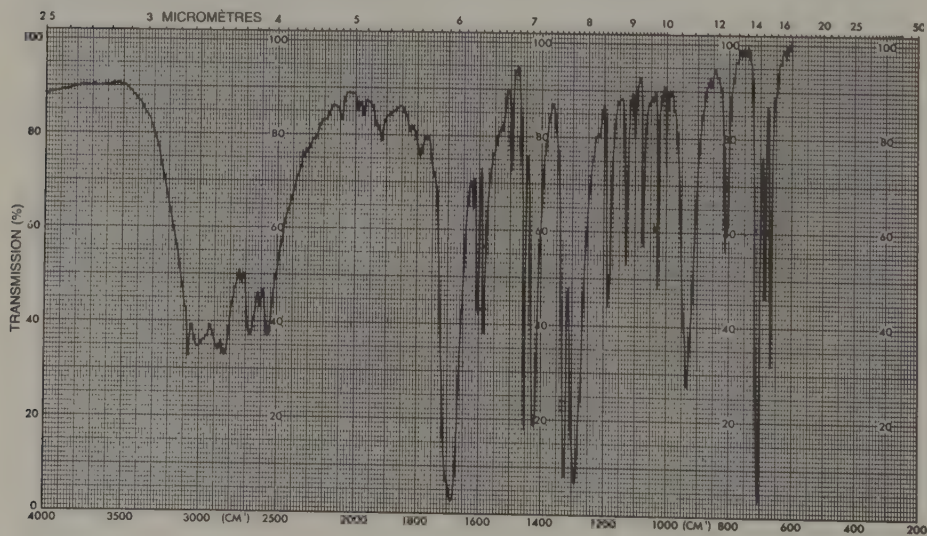
Attribuer les bandes du spectre IR de l'alcool benzylique situées entre 2 500 cm⁻¹ et 4 000 cm⁻¹.



Spectre 37.2 Spectre de RMN de l'alcool benzylique (en solution dans CDCl_3)

Question 37.9

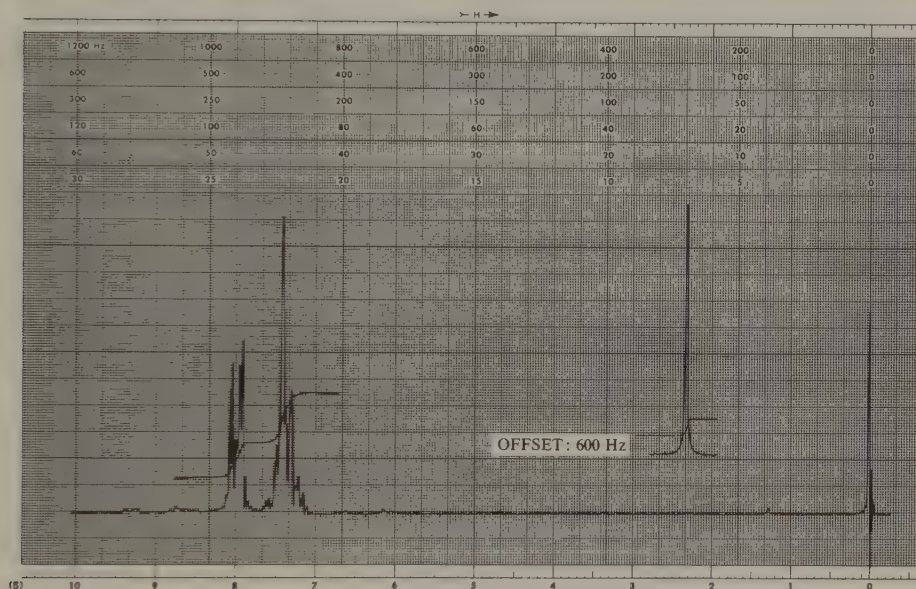
Interpréter le spectre de RMN de l'alcool benzylique.



Spectre 37.3 Spectre IR de l'acide benzoïque (pastille de KBr)

Question 37.10

Caractériser les bandes du spectre IR de l'acide benzoïque situées entre 1 500 et 2 000 cm^{-1} .

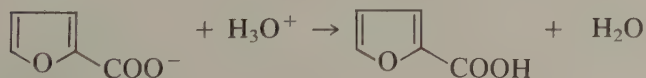
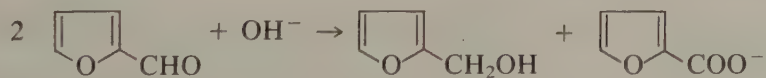


Spectre 37.4 Spectre de RMN de l'acide benzoïque (en solution dans CDCl_3)

Résultats convenables

Les rendements suivants sont satisfaisants :

- 50 % en alcool benzylique rectifié de bonne pureté chromatographique ;
- 80 % en acide benzoïque recristallisé de point de fusion conforme à une référence.

37.2.2 Préparation de l'alcool furfurylique et de l'acide furoïque

Durée approximative : neuf heures (11 heures s'il faut rectifier le furfural)

Niveau de difficulté : 3

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
ils sont recherchés par les étudiants dans les ouvrages spécialisés. Les résultats des recherches, et en particulier les risques inhérents à l'emploi du furfural, doivent être soumis au professeur avant le début du travail pratique.
- Risques associés à la réaction :
réaction fortement exothermique, mais sans risques si le mode opératoire est respecté.

Matières premières

- Furfural fraîchement rectifié : 50 g
- Hydroxyde de sodium en pastille : 29 g
- Éther diéthylique : environ 150 cm³
- Solution concentrée d'acide chlorhydrique ($\sim 11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) : environ 60 cm³
- Sulfate de magnésium anhydre : environ 10 g
- Urée : environ 2 g
- Noir décolorant : environ 5 g
- Chlorure de sodium pour bain réfrigérant

Mode opératoire

- Si nécessaire, rectifier du furfural, de manière à disposer d'au moins 50 g de réactif incolore et pur en chromatographie gaz-liquide.
- Dans un réacteur de 250 cm³, normalement équipé et refroidi avec un bain de glace et de chlorure de sodium, charger 50 g de furfural fraîchement rectifié.
- Agiter et refroidir à 10°C.
- En maintenant la température à 10°C (températures extrêmes autorisées : 5°C et 15°C), ajouter goutte à goutte une solution de 29 g d'hydroxyde de sodium dans 35 cm³ d'eau.

Question 37.11

Quelles sont les réactions secondaires possibles lorsque la température s'élève ?
Quel est le risque lié à une température trop basse ?

- Après la fin de la coulée, agiter encore 15 minutes à 10°C.
- Ajouter de l'eau (à température ambiante) en quantité suffisante pour dissoudre la phase solide.

Question 37.12

Quelle est la nature du solide ?

- Transvaser dans un décanteur. Rincer le réacteur avec un peu d'eau, puis avec 75 cm³ d'éther diéthylique.
- Décanter. Extraire avec un peu d'éther diéthylique. Réunir les solutions éthérées et conserver la solution aqueuse.

Traitement de la solution éthérée

- Sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Distiller l'éther diéthylique.
- Rectifier l'alcool furfurylique brut sous pression réduite (20 à 50 mm Hg).
- Stocker l'alcool furfurylique rectifié en présence d'environ 1 % d'urée.

Question 37.13

Quel est le rôle de l'urée ?

Traitement de la solution aqueuse

- Dans un bécher, ajouter lentement à la solution aqueuse, une solution concentrée d'acide chlorhydrique jusqu'à pH 1.

Question 37.14

Quelles sont les réactions réalisées lors de cette acidification ?

- Refroidir en dessous de 10°C.
- Filtrer, laver avec de l'eau froide et essorer.
- Recristalliser les cristaux humides d'acide furoïque brut dans le minimum d'eau. Procéder simultanément à un traitement décolorant avec du noir de carbone.

Analyses et spectres de référence

Alcool furfurylique

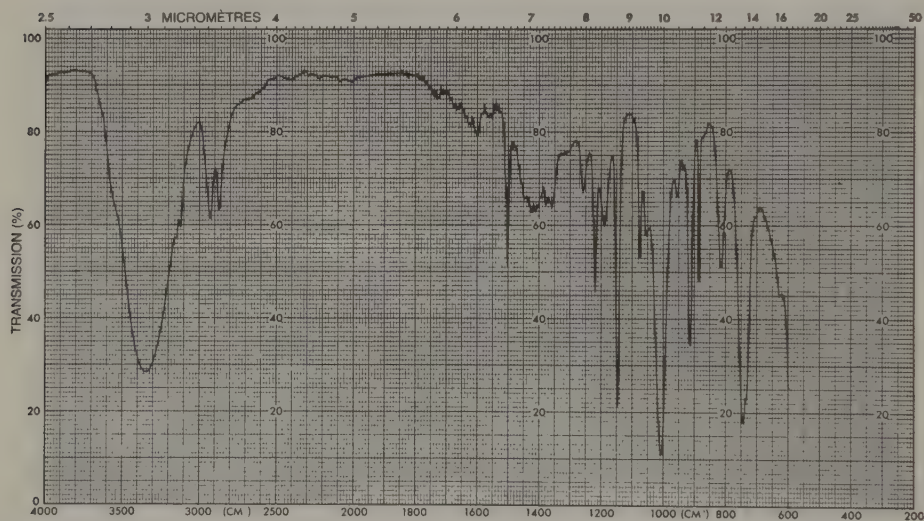
- Détermination de l'indice de réfraction ;
- Chromatographie gaz-liquide (une phase Carbowax 20 M peut convenir) ;
- Spectrophotométrie UV (eau) : $\lambda_{\max}$ 217 nm, $\lg \varepsilon$ 3,9 ;

Question 37.15

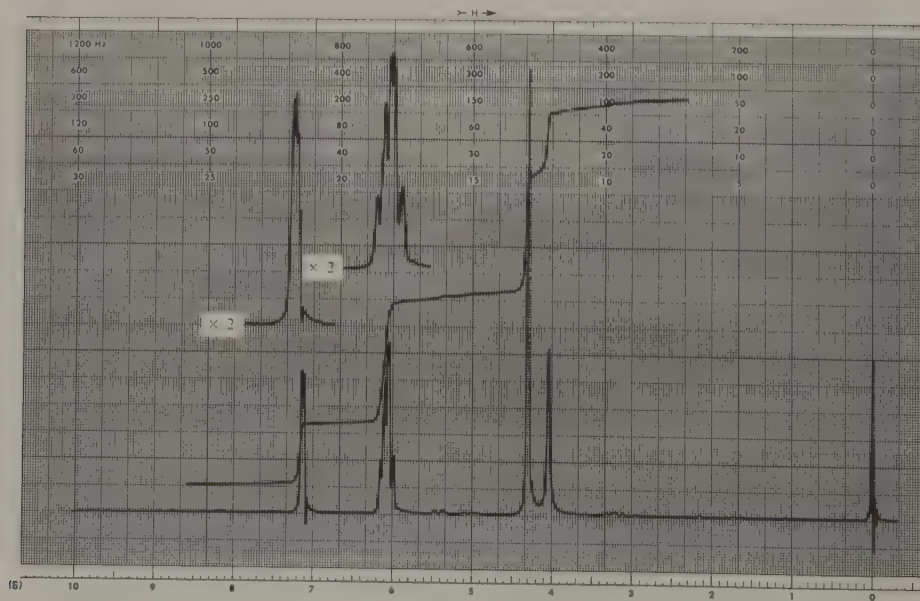
Si une impureté chromatographique apparaît avant le pic de l'alcool furfurylique, quelle peut être sa nature ? Comment la reconnaître sur le spectre IR ?

Acide furoïque

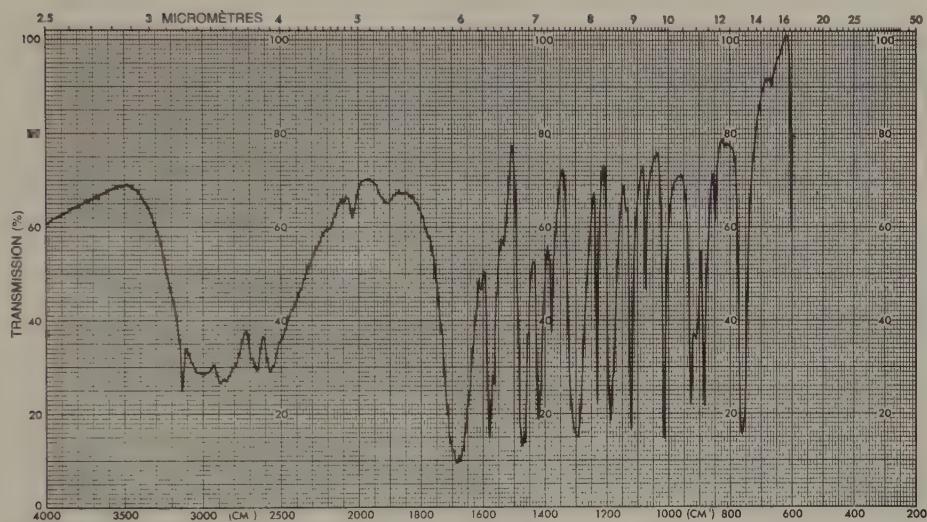
- Détermination du point de fusion ;
- Chromatographie en couche mince (déterminer les conditions expérimentales) ;
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 214 nm, $\lg \varepsilon$ 3,58 ; $\lambda_{\max}$ 242,5 nm, $\lg \varepsilon$ 4,03 ;



Spectre 37.5 Spectre IR de l'alcool furfurylique (liquide pur en film)



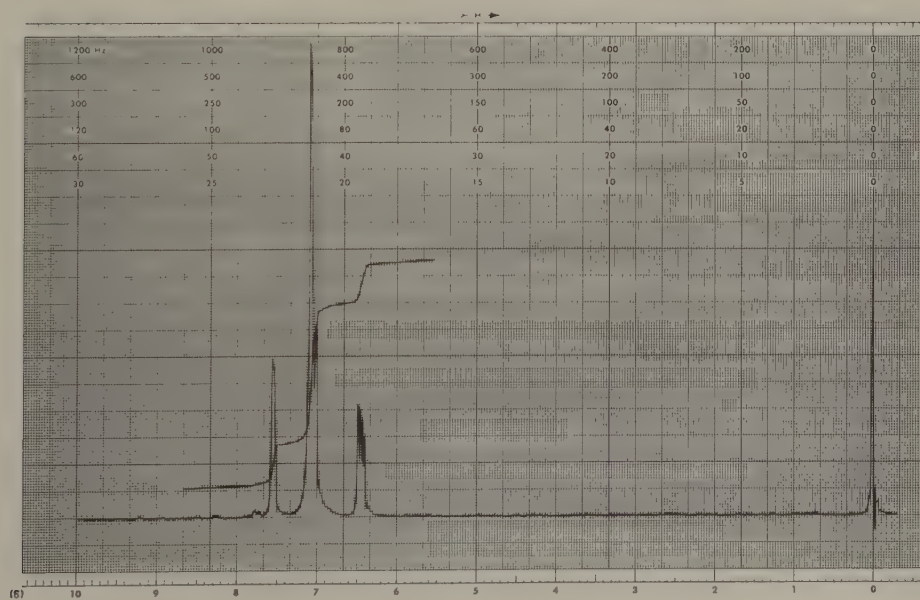
Spectre 37.6 Spectre de RMN de l'alcool furfurylique (en solution dans CCl_4)



Spectre 37.7 Spectre IR de l'acide furoïque (pastille KBr)

Question 37.16

Identifier les bandes d'absorption du spectre 37.7 entre 1 500 et 1 800 cm^{-1}

Spectre 37.8 Spectre de RMN de l'acide furoïque (en solution dans CDCl_3 -DMSO-6D 2/3)

Résultats convenables

Les rendements suivants sont satisfaisants :

- 50 % en alcool furfurylique rectifié de pureté chromatographique supérieure à 95 % ;
- 60 % en acide furoïque recristallisé incolore et de point de fusion conforme à une référence.

RÉACTIONS DE GRIGNARD

38.1 INTRODUCTION

Les *réactions de GRIGNARD*, appelées aussi synthèses de GRIGNARD ou *synthèses magnésiennes*, sont des réactions de condensation faisant intervenir un halogénure d'organomagnésium. Ce composé, appelé réactif de GRIGNARD ou simplement magnésien, a pour formule générale :

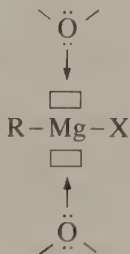


dans laquelle R est un groupement hydrocarboné aliphatique, alicyclique ou aromatique et X un atome de chlore, de brome ou d'iode.

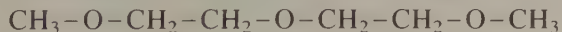
Un magnésien est préparé dans un éther anhydre (parfois aussi dans le diméthyl sulfoxyde), en faisant réagir du magnésium en copeaux avec le dérivé halogéné correspondant :



Les dérivés bromés et iodés réagissent plus facilement que les dérivés chlorés. La présence d'un éther est indispensable ; il permet de stabiliser la molécule organomagnésienne, en formant un complexe par liaison de coordination :



L'éther diéthylique est le plus employé au laboratoire, car son action est efficace, il est bon marché, il est facile à éliminer par distillation et sa peroxydation est peu dangereuse à la température d'utilisation. Les risques attachés à sa volatilité lui font préférer dans l'industrie le tétrahydrofurane (THF), dont le point d'ébullition est plus élevé. Des polyéthers très réactifs, tels que ceux obtenus à partir de l'éthanediol-1,2 (glycol), sont parfois utilisés ; parmi eux, citons le trioxa-2,5,8 nonane (diglyme) :



Question 38.1

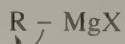
Expliquer pourquoi la réaction de préparation d'un magnésien est plus aisée dans le diglyme que dans l'éther diéthylique.

La durée de conservation d'un magnésien est courte (quelques heures à quelques jours suivant sa nature) ; pour cette raison, il est généralement utilisé immédiatement après sa préparation.

La forte polarisation de sa molécule,



permet de l'employer pour réaliser des réactions d'addition ou de substitution nucléophile. Le mécanisme de son action n'est pas connu avec certitude ; bien qu'il soit prouvé qu'il n'y ait pas formation d'un carbanion intermédiaire, R^- , il est commode de prévoir le comportement réactionnel d'un magnésien, en imaginant la coupure hétérolytique suivante :

*Réaction avec les composés à H mobile*

Le réactif de GRIGNARD est détruit par les composés présentant une acidité, même très faible, tels que l'eau, les acides inorganiques, les alcools, les acides carboxyliques, les alcynes vrais, etc. :



Avec l'eau, la réaction est rapide et très exothermique :



Étant généralement plus rapide que les réactions de synthèse magnésienne, elle peut avoir lieu lorsque l'appareillage ou les réactifs ne sont pas suffisamment secs.

Parmi les réactions avec les composés à hydrogène mobile, celle avec les alcynes vrais est la seule qui présente une utilité en synthèse organique ; elle constitue la méthode habituelle de préparation de l'organomagnésien de formule générale $\text{R-C}\equiv\text{C-MgX}$:

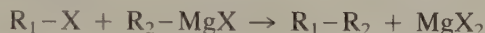


Ce nouveau réactif de GRIGNARD est ensuite utilisé pour réaliser une deuxième synthèse magnésienne.

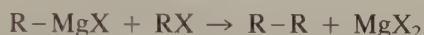
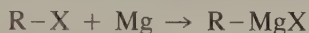
Dans la suite de ce chapitre, nous nous limiterons à la présentation de réactions de synthèse choisies parmi les plus courantes.

Réaction avec les dérivés halogénés

Les dérivés halogénés sont l'objet d'une substitution nucléophile qui accroît la dimension du substrat :



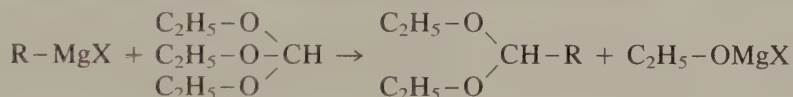
Cette réaction est parfois parasite lors de la préparation d'un magnésien, ce dernier étant éliminé par le dérivé halogéné utilisé pour la synthèse :



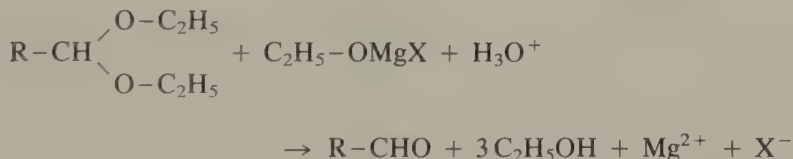
Elle peut être limitée par un abaissement de la température et une diminution de la concentration du dérivé halogéné.

Réaction avec le triéthoxyméthane (orthoformiate d'éthyle)

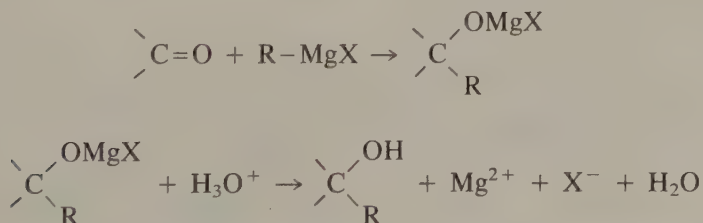
Il s'agit d'une substitution nucléophile qui forme un acétal :



L'hydrolyse des produits réactionnels donne un aldéhyde et de l'éthanol :

*Réaction avec les aldéhydes et les cétones*

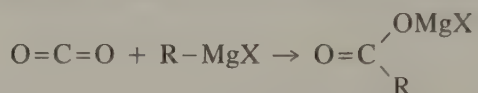
L'addition nucléophile du réactif de GRIGNARD sur un aldéhyde ou une cétone conduit à un alcoolate d'halogénomagnésium qui, après hydrolyse acide (chapitre 31), produit un alcool :



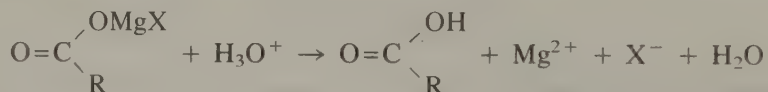
Le méthanal donne ainsi un alcool primaire, les autres aldéhydes, des alcools secondaires, et les cétones, des alcools tertiaires.

Réaction avec le dioxyde de carbone

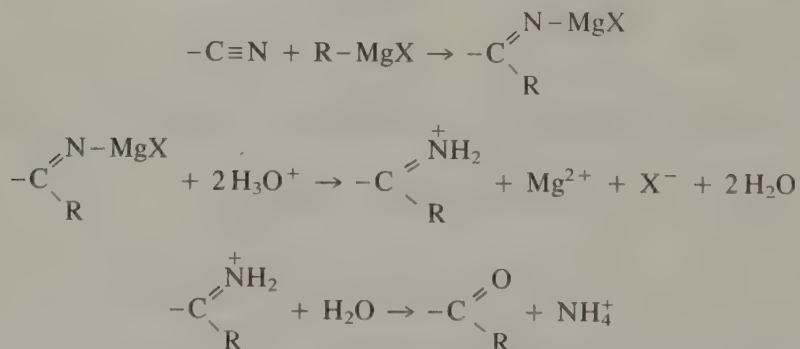
La réaction de CO_2 est analogue à celle d'un aldéhyde ou d'une cétone :



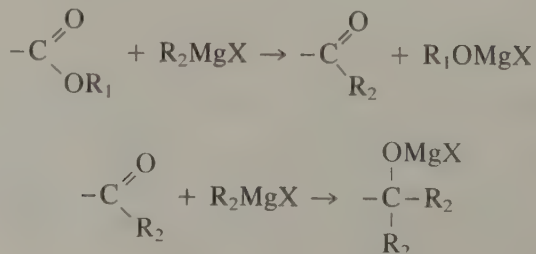
L'hydrolyse acide du carboxylate d'halogénomagnésium forme un acide carboxylique :

*Réaction avec les nitriles*

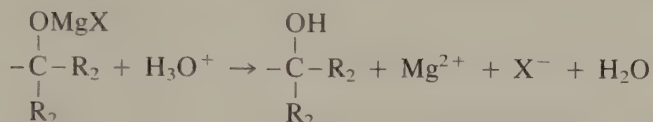
La réaction d'addition nucléophile avec un nitrile conduit, après hydrolyse, à une imine (ou, en milieu acide, au cation correspondant), puis à une cétone :

*Réaction avec les esters*

Il y a d'abord substitution nucléophile au niveau du carbonyle, donnant une cétone intermédiaire non isolée ; cette dernière réagit ensuite avec une deuxième molécule de magnésien :



L'hydrolyse acide du mélange réactionnel produit un alcool tertiaire :

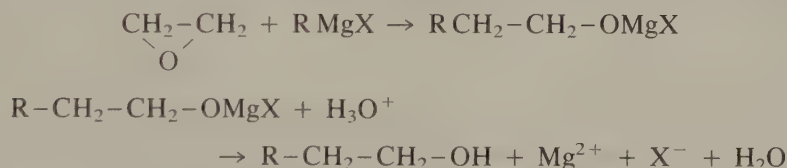


Question 38.2

À partir de quel ester peut-on obtenir un alcool secondaire symétrique ?

Réaction avec l'oxyde d'éthylène

L'addition d'un magnésien sur l'oxyde d'éthylène, suivie d'une hydrolyse acide, permet l'obtention d'un alcool primaire :



Précautions et techniques expérimentales

● Préparation du réactif de GRIGNARD

L'amorçage et le contrôle de la réaction de préparation du magnésien sont souvent délicats. Les réactifs et l'appareillage doivent être rigoureusement secs. Le séchage des réactifs liquides peut être effectué à l'aide de tamis moléculaires ou de métaux alcalins ; celui du magnésium et de l'appareillage est réalisé dans une étuve dont la température est supérieure à 100°C. Selon sa qualité¹, il est parfois utile, avant de le sécher, de dégraisser le magnésium par lavage avec de l'éther. Les ouvertures de l'appareil sont munies de tubes de garde remplis d'un desséchant atmosphérique (chlorure de calcium anhydre, par exemple).

L'amorçage de la réaction est réalisé en recouvrant partiellement le magnésium avec une fraction du mélange d'éther et de dérivé halogéné, sous agitation lente ou nulle. Un léger chauffage et l'introduction de quelques cristaux d'iode est souvent utile². Dès que la réaction s'amorce, le mélange se trouble et la température augmente. La réaction, très exothermique, s'entretient ensuite d'elle-même pendant l'addition du reste des réactifs. La température doit être

1. Le remplacement des copeaux de magnésium par de la poudre, donne de mauvais résultats.
 2. Bien que le mode d'action de l'iode ne soit pas clairement défini, on peut supposer qu'il active la surface du métal.

maintenue de manière à ce qu'elle ne soit pas trop élevée (risque de vaporisation excessive de l'éther diéthylique ou d'emballement de la réaction) ni trop faible (risque d'arrêt de la réaction) : une température comprise entre 30 et 40°C convient pour la plupart des magnésiens.

- **Condensation du réactif de GRIGNARD**

La réaction de condensation qui suit la préparation du magnésien est aussi exothermique. Lorsque le réactif est liquide, après avoir été le plus souvent dilué avec de l'éther diéthylique anhydre, il est ajouté lentement dans le magnésien fraîchement préparé. Lorsqu'il est solide, on procède inversement (c'est le cas du dioxyde de carbone, généralement employé à l'état de glace ou de neige).

- **Hydrolyse du mélange organométallique**

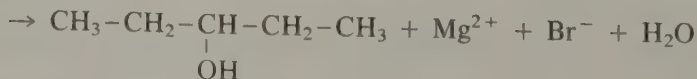
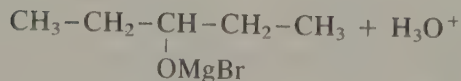
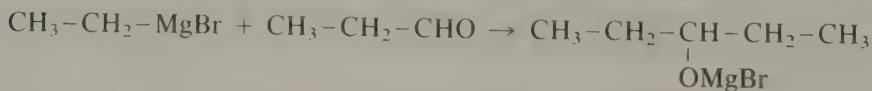
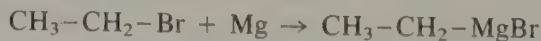
La réaction d'hydrolyse finale est très fortement exothermique. Sa conduite est décrite au chapitre 31.

- **Précautions générales**

Les précautions de sécurité sont celles relatives à la conduite de réactions exothermiques et à l'utilisation des éthers. L'emploi d'éther diéthylique nécessite une étanchéité parfaite de l'appareillage et un réfrigérant efficace. Tous les éthers présentent un risque dû à leur peroxydation éventuelle. Avant utilisation, on doit vérifier l'absence de peroxyde (chapitre 15) ; si le test est positif, les peroxydes sont éliminés par un traitement approprié (chapitre 15).

38.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

38.2.1 Préparation du pentanol-3



Le pentanol-3 peut aussi être préparé par réduction de la pentanone-3 à l'aide de l'hydruure de bore et de sodium (chapitre 33).

Durée approximative : six heures (sept heures s'il faut sécher les réactifs)

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - magnésium : métal combustible ; en cas d'incendie, ne pas utiliser l'eau pour éteindre ;
 - éther diéthylique : extrêmement inflammable ; explosif ;
 - bromoéthane : nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion ;
 - propanal : très inflammable ; irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau ;
 - pentanol-3 : inflammable ; nocif par inhalation.
- Risques associés aux réactions :
exothermicité élevée lors de la préparation du bromure d'éthylmagnésium, de l'addition du propanal et de l'hydrolyse.

Matières premières

- Éther diéthylique anhydre : 140 cm³
- Bromoéthane sec : 38 g
- Magnésium sec en tournures : 8,5 g
- Propanal sec : 20 g
- Solution à 10 % d'acide chlorhydrique ($\sim 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) : environ 75 cm³
- Solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium : 50 cm³
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 5 g
- Éther diéthylique usuel : 100 cm³

Mode opératoire

- Introduire 8,5 g de magnésium en copeaux dans un réacteur de 500 cm³ équipé d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée surmontés d'un tube de garde contenant un agent desséchant.
- Ajouter environ 10 cm³ d'une solution de 38 g de bromoéthane dans 100 cm³ d'éther diéthylique anhydre.
- Lorsque la réaction est amorcée, couler goutte à goutte, en une heure environ, le reste de la solution. Ajuster le débit de la coulée pour que le reflux soit régulier. Mettre l'agitateur en marche lorsque le tiers environ de la solution a été introduit.
- Chauffer à reflux pendant 20 minutes, puis refroidir dans un bain de glace.
- Couler goutte à goutte et sous vive agitation, en 30 minutes environ, une solution de 20 g de propanal sec dans 40 cm³ d'éther diéthylique anhydre. Pendant toute la coulée, garder le réacteur dans le bain de glace.

Question 38.3

Par quelle impureté le propanal risque-t-il d'être contaminé s'il n'est pas fraîchement distillé ? Pourquoi doit-on éliminer cette impureté avant l'addition du propanal au réactif de Grignard ?

- Chauffer au reflux pendant 30 minutes³.
 - Ajouter lentement, goutte à goutte au début, 75 cm³ d'eau. Agiter vigoureusement et refroidir dans de la glace pendant l'addition.
 - Ajouter une solution à 10 % d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète des sels de magnésium.
 - Transvaser dans une ampoule à décanner, recueillir la phase organique. Procéder à deux extractions sur la couche aqueuse avec chaque fois 50 cm³ d'éther diéthylique.
 - Réunir les phases organiques. Laver avec 50 cm³ d'une solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium, puis avec de l'eau.
-

Question 38.4

Quel est le but du lavage avec NaHCO₃ ?

- Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre.
- Distiller l'éther diéthylique.
- Rectifier le pentanol-3 à la pression ambiante.

Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 1540 peut convenir).
- Mise en évidence de la fonction alcool par des tests qualitatifs (chapitre 24).
- Préparation d'un dérivé cristallisé (chapitre 24).

Les spectres de référence du pentanol-3 figurent au chapitre 33 (spectres 33.1 et 33.2).

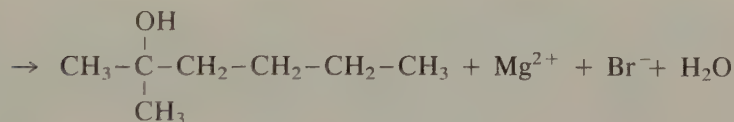
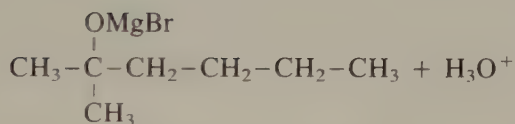
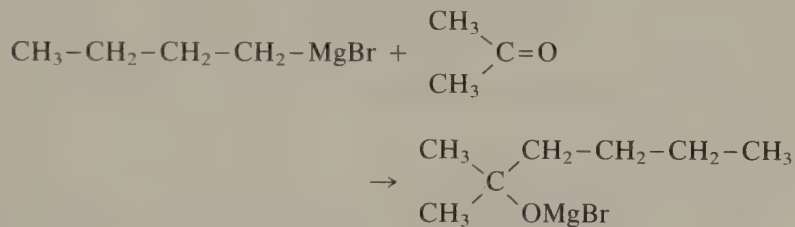
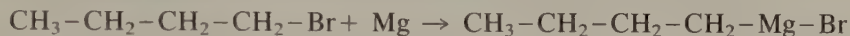
Question 38.5

Le spectre IR du pentanol-3 obtenu peut présenter une légère bande d'absorption vers 1700 cm⁻¹ ; quelle en est la cause ?

3. Le chauffage au reflux n'est pas nécessaire si les manipulations sont interrompues à ce stade et reprises après 12 heures ou plus.

Résultats convenables

Un rendement de 65 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

38.2.2 Préparation du méthyl-2 hexanol-2

La préparation du bromo-1 butane est l'objet de l'expérience 25.3.

Durée approximative : six heures (sept heures avec le séchage des réactifs).

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - magnésium : métal combustible ; en cas d'incendie ne pas utiliser l'eau pour éteindre ;
 - éther diéthylique : extrêmement inflammable ; explosif ;
 - acétone : facilement inflammable ;
 - solution concentrée d'acide chlorhydrique : corrosive, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires.
- Risques associés aux réactions :
 - exothermicité élevée lors de la préparation du magnésien, de l'addition d'acétone et de l'hydrolyse.
 - risque de vaporisation excessive d'éther diéthylique.

Matières premières

- Bromo-1 butane sec : 34 g
- Magnésium sec en tournures : 6,1 g
- Éther diéthylique anhydre : 120 cm³
- Éther diéthylique usuel : 100 cm³
- Iode : quelques cristaux
- Acétone sec : 15 g
- Solution concentrée d'acide chlorhydrique ($\sim 11 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 25 cm³
- Solution à 10 % d'acide chlorhydrique ($\sim 3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : quantité indéterminée
- Carbonate de potassium anhydre : quelques grammes

Mode opératoire

- Équiper un réacteur de 1 dm³ avec un agitateur magnétique ou mécanique étanche, un réfrigérant très efficace, une ampoule de coulée et un thermomètre. Le matériel doit être préalablement séché dans une étuve. Le réfrigérant et l'ampoule de coulée sont équipés d'un tube de garde desséchant.
- Charger 6,1 g de tournures de magnésium, quelques cristaux d'iode et 30 cm³ d'éther diéthylique anhydre.
- Placer dans l'ampoule une solution de 34 g de bromo-1 butane dans 25 cm³ d'éther diéthylique anhydre.
- Couler environ 10 cm³ de solution et attendre que la réaction soit amorcée. Si nécessaire, aider à son démarrage en chauffant avec les mains ou avec de l'eau tiède.
- Lorsque la réaction est bien avancée, ajouter 50 cm³ d'éther diéthylique anhydre par le réfrigérant, agiter lentement, puis couler goutte à goutte le reste de la solution de bromo-1 butane. Veiller à ce que le reflux d'éther diéthylique ne soit pas excessif.
- Attendre que le reflux cesse de lui-même, puis porter de nouveau à reflux pendant 15 minutes avec un bain d'eau chaude.
- Après refroidissement à température ambiante, couler goutte à goutte sous bonne agitation une solution de 15 g d'acétone sec dans 15 cm³ d'éther diéthylique anhydre. Refroidir si nécessaire.
- Porter à reflux pendant cinq minutes.
- Refroidir avec un bain glacé, puis couler sous vive agitation un mélange de 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 175 cm³ d'eau (durée : environ 30 minutes).
- Si nécessaire, ajouter une solution à 10 % d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète des composés inorganiques.

- Décanter, puis procéder à deux extractions avec chaque fois 50 cm³ d'éther diéthylique.
- Sécher les phases organiques réunies avec du carbonate de potassium anhydre.

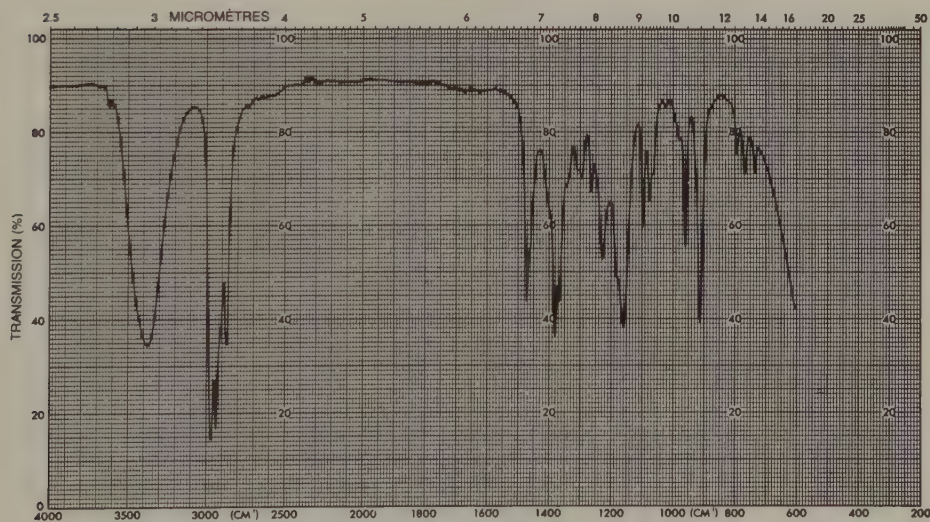
Question 38.6

Le séchage avec K₂CO₃ permet de réaliser simultanément une autre opération. Laquelle ?

- Éliminer l'éther diéthylique par distillation simple à la pression atmosphérique (chauffage avec un bain d'eau chaude) ou par évaporation rotative.
- Rectifier sous pression faiblement réduite (supérieure à 50 mm Hg). Prélever le méthyl-2 hexanol-2 pur en se référant à la courbe $\ln p = f(1/T)$ ou en contrôlant régulièrement le distillat par chromatographie gaz-liquide.

Analyses et spectres de référence

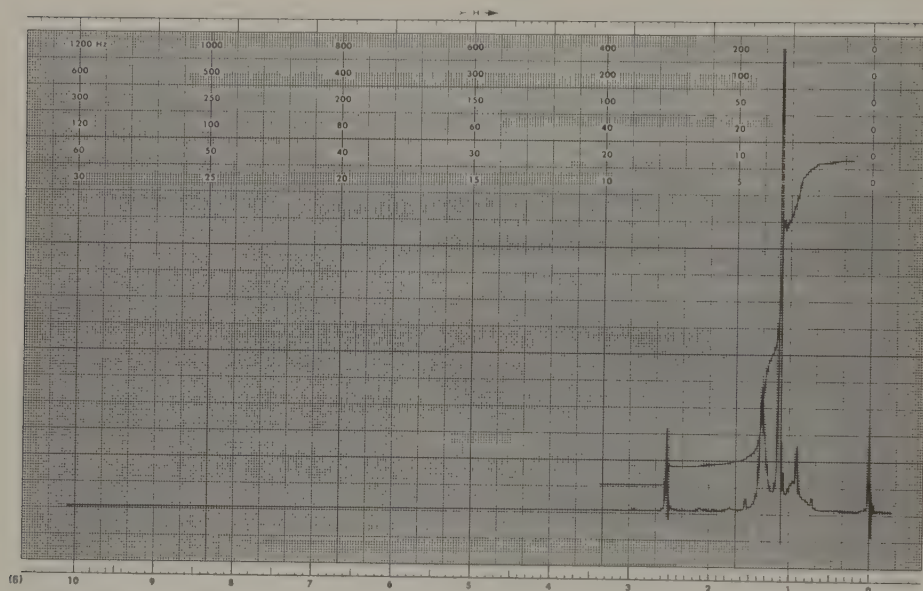
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie gaz-liquide (une phase Carbowax 20 M peut convenir).



Spectre 38.1 Spectre IR du méthyl-2 hexanol-2 (liquide pur en film)

Question 38.7

Interpréter les bandes du spectre 38.1 entre 2 500 et 4 000 cm⁻¹.



Spectre 38.2 Spectre de RMN du méthyl-2 hexanol-2 (en solution dans CCl_4)

Résultats convenables

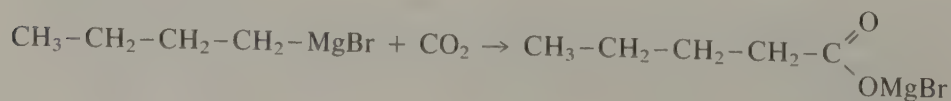
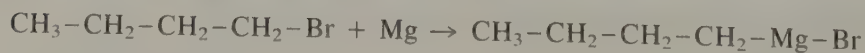
Un rendement de 35 % en produit rectifié de bonne pureté chromatographique est très satisfaisant.

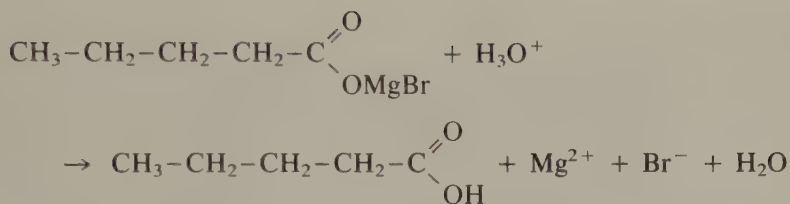
Ce rendement peut être amélioré en effectuant l'hydrolyse avec une solution à 25 % de chlorure d'ammonium. Dans ce cas, la présence de magnésium résiduel peut présenter un inconvénient.

Question 38.8

Une impureté peut apparaître sur le chromatogramme du produit rectifié, juste avant la sortie du pic principal. Déterminer sa nature éventuelle par un raisonnement chimique. Vérifier en étudiant le spectre IR entre $1\,500$ et $1\,800\text{ cm}^{-1}$ et en faisant des injections chromatographiques de produit rectifié auquel sont ajoutées des substances connues.

38.2.3 Préparation de l'acide pentanoïque (acide valérique)





La préparation du bromo-1 butane est l'objet de la synthèse 25.3.

Durée approximative : sept heures (huit heures avec le séchage des réactifs).

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - magnésium : métal combustible ; en cas d'incendie ne pas utiliser l'eau pour éteindre ;
 - éther diéthylique : extrêmement inflammable ; explosif ;
 - glace carbonique : en cas de contact avec la peau, sa très basse température ($\sim -80^\circ\text{C}$) peut être à l'origine de lésions graves ;
 - acide valérique : bien qu'il ne présente pas de toxicité particulière, ce composé doit être manipulé très soigneusement et sous une bonne ventilation, car son odeur désagréable imprègne facilement le laboratoire et les vêtements ;
 - solution concentrée d'acide chlorhydrique : corrosif, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires ;
 - solution concentrée d'hydroxyde de sodium : corrosive pour les yeux et la peau.
- Risques associés aux réactions :
 - les trois réactions sont exothermiques (préparation du magnésien, condensation avec CO_2 , hydrolyse).
 - risque de vaporisation excessive d'éther diéthylique.

Matières premières

- Bromo-1 butane sec : 34 g
- Magnésium sec en tournures : 6,1 g
- Éther diéthylique anhydre : 105 cm³
- Éther diéthylique usuel : 40 cm³
- Iode : quelques cristaux
- Glace carbonique sèche : environ 100 g
- Solution concentrée d'acide chlorhydrique ($\sim 11 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : environ 130 cm³
- Solution à 25 % d'hydroxyde de sodium ($\sim 6,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 75 cm³
- Chlorure de sodium en poudre : quelques grammes
- Sulfate de magnésium anhydre : quelques grammes

Mode opératoire

- Équiper un réacteur de 500 cm³ avec un agitateur magnétique ou mécanique étanche, un réfrigérant très efficace, une ampoule de coulée et un thermomètre. Le matériel doit être préalablement séché dans une étuve. Le réfrigérant et l'ampoule de coulée sont équipés d'un tube de garde desséchant.
- Charger 6,1 g de tournures de magnésium, quelques cristaux d'iode et 30 cm³ d'éther diéthylique anhydre.
- Placer dans l'ampoule une solution de 34 g de bromo-1 butane dans 25 cm³ d'éther diéthylique anhydre.
- Couler environ 10 cm³ de solution et attendre que la réaction soit amorcée. Si nécessaire, aider à son démarrage en chauffant avec les mains ou avec de l'eau tiède.
- Lorsque la réaction est bien avancée, ajouter 50 cm³ d'éther diéthylique anhydre par le réfrigérant, agiter lentement, puis couler goutte à goutte le reste de la solution de bromo-1 butane. Veiller à ce que le reflux d'éther diéthylique ne soit pas excessif.
- Attendre que le reflux cesse de lui-même, puis porter de nouveau à reflux pendant 15 minutes avec un bain d'eau chaude. Refroidir à température ambiante.
- Placer dans un bécher de 1 dm³ environ 100 g de glace carbonique soigneusement d givr e, puis concassée.
- Verser lentement le contenu du réacteur en agitant manuellement.
- Agiter et homogénéiser le mieux possible jusqu'à la fin du dégagement de dioxyde de carbone.

Questions 38.9

- a) Quelle est la cause du dégagement de dioxyde de carbone ?
 - b) Expliquer pourquoi CO₂, à la pression ambiante, passe directement de l'état solide à l'état gazeux ?
-

- Ajouter lentement en agitant, un mélange de 40 cm³ de solution concentrée d'acide chlorhydrique et de 150 g de glace broyée.
- Décanter.
- Procéder à trois extractions sur la couche aqueuse avec chaque fois 20 cm³ d'éther diéthylique.
- Réunir les quatre solutions éthérées et leur ajouter 75 cm³ d'une solution à 25 % d'hydroxyde de sodium. Agiter. Le mélange doit être constitué de deux phases limpides et le pH doit être supérieur à 10. Si ce n'est pas le cas, ajouter les produits nécessaires : eau ou solution d'hydroxyde de sodium.

Question 38.10

Quelles sont les réactions effectuées lors de l'ajout d'hydroxyde de sodium ? Quel est l'intérêt de cette opération ?

- Décanter.
 - Acidifier la phase aqueuse jusqu'à pH 1, avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique. Agiter.
 - Ajouter du chlorure de sodium en poudre jusqu'à saturation de la couche aqueuse. Décanter.
-

Question 38.11

Expliquer le rôle de la solution d'acide chlorhydrique, puis du chlorure de sodium. Écrire les équations réactionnelles.

- Séparer l'acide valérique brut, puis le sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Rectifier sous une pression réduite de 10 à 20 mm Hg. Un appareil équipé d'une colonne contenant environ 10 cm d'anneaux de Raschig et d'une tête de colonne simple, tout en limitant les pertes par retenue, a un pouvoir séparateur suffisant.

Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie gaz-liquide (une phase Carbowax 20 M peut convenir).
- Dosage acidimétrique.

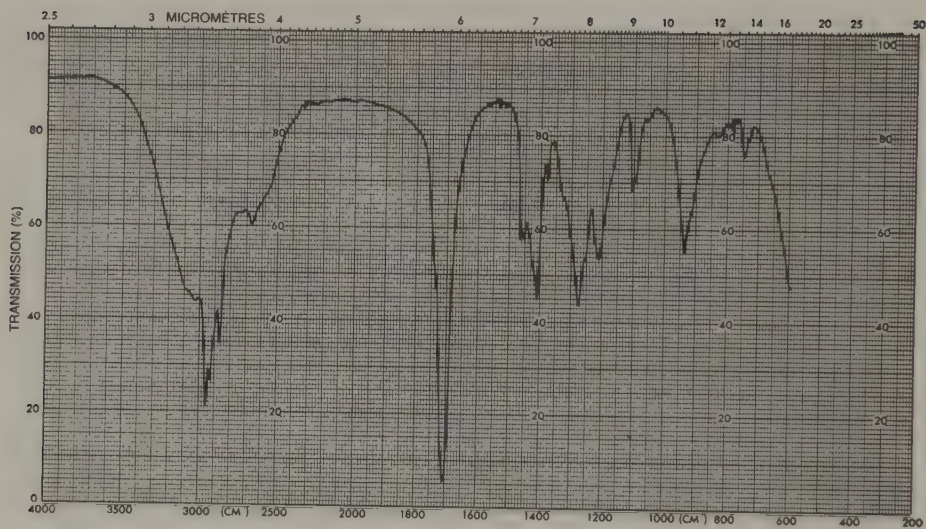
Résultats convenables

Un rendement de 30 % en produit rectifié de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

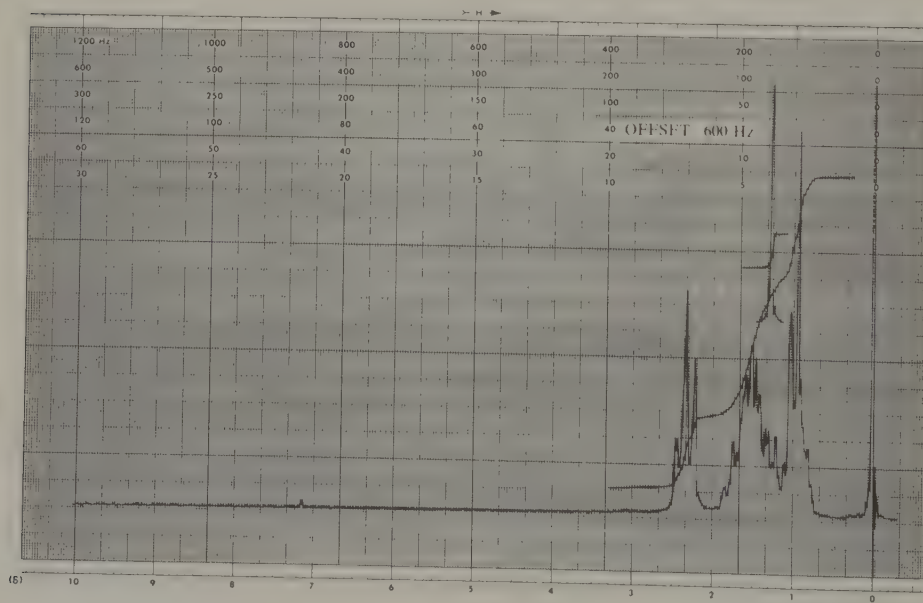
Le rendement peut être amélioré d'environ 5 % en récupérant une partie de l'acide valérique dissous dans la phase aqueuse résultant de l'acidification finale. Pour cela, on procède à l'hydrodistillation de cette phase aqueuse : le distillat est ensuite saturé avec du chlorure de sodium, puis décanté. On récupère ainsi environ 1 g d'acide valérique brut.

Question 38.12

Expliquer l'évolution de la composition du distillat lors de cette récupération d'acide valérique. Comment repérer la fin de l'hydrodistillation ?

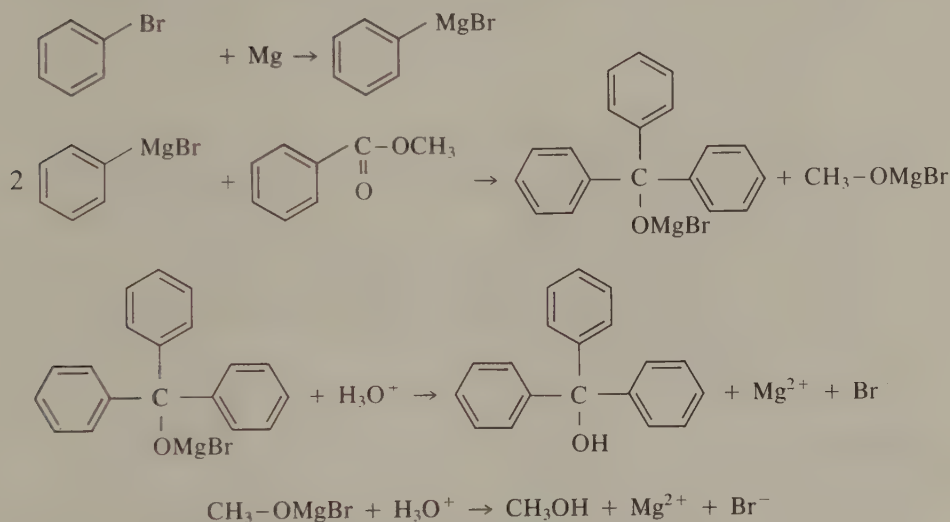


Spectre 38.3 Spectre IR de l'acide valérique (liquide pur en film)



Spectre 38.4 Spectre de RMN de l'acide valérique (en solution dans CDCl_3)

38.2.4 Préparation du triphénylméthanol (triphénylcarbinol)



Le benzoate de méthyle peut être préparé par estérification entre l'acide benzoïque et du méthanol (préparation 29.2.3).

Question 38.13

Quel substrat, autre qu'un ester, peut être employé pour la préparation du triphényl méthanol ? Écrire l'équation de la réaction.

Question 38.14

Le benzène et le biphenyle sont des produits secondaires de la préparation du réactif de GRIGNARD ; montrer comment ils se forment.

Durée approximative : cinq heures et demie (six heures et demie s'il faut sécher les réactifs)

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

● Risques inhérents aux produits :

- magnésium : métal combustible ; en cas d'incendie ne pas utiliser l'eau pour éteindre ;
- éther diéthylique : extrêmement inflammable ; explosif ;
- bromobenzène : inflammable, toxique par contact ou inhalation ; irritant pour les yeux et la peau ;
- benzoate de méthyle : irritant par contact prolongé ou inhalation.

- Risques associés à la réaction :
exothermicité élevée de la préparation du bromure de phényl magnésium et de l'hydrolyse.

Matières premières

- Éther diéthylique anhydre : 140 cm³
- Bromobenzène sec : 48 g
- Magnésium sec en tournures : 7,5 g
- Benzoate de méthyle sec : 21 g
- Solution à 10 % d'acide sulfurique ($\sim 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) : 150 cm³
- Solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium : 50 cm³
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 5 g
- Éther de pétrole ($t_{\text{éb}}$: 60-90°C) : environ 170 cm³
- Éthanol ou propanol-2 : environ 35 cm³

Mode opératoire

- Introduire 7,5 g de magnésium dans un réacteur équipé d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée surmontés d'un tube de garde contenant un agent desséchant.
- Ajouter environ 10 cm³ d'une solution de 48 g de bromobenzène dans 100 cm³ d'éther diéthylique.
- Chauffer brièvement pour amorcer la réaction, puis couler goutte à goutte, en une heure environ, le reste de la solution de bromobenzène. Ajuster le débit de la coulée pour que le reflux soit régulier. Mettre l'agitateur en marche lorsque le tiers environ de la solution a été introduit.
- Chauffer à reflux pendant 20 minutes.
- Refroidir à la température ambiante. Couler goutte à goutte et sous vive agitation, en 20 minutes environ, une solution de 21 g de benzoate de méthyle dans 40 cm³ d'éther diéthylique.
- Chauffer à reflux pendant 30 minutes⁴.
- Ajouter lentement, en 45 minutes environ, sous vive agitation et en refroidissant dans la glace, 150 cm³ d'une solution à 10 % d'acide sulfurique. Au début, l'addition doit être effectuée goutte à goutte. Si nécessaire, rajouter de l'éther pour dissoudre entièrement le solide.
- Transvaser dans une ampoule à décanter, recueillir la couche organique et la laver avec 50 cm³ d'une solution à 5 % de NaHCO₃, puis avec de l'eau.

4. Le chauffage à reflux n'est pas nécessaire si les manipulations sont interrompues à ce stade et reprises après 12 heures ou plus.

Question 38.15

Quel est le but du lavage avec NaHCO_3 ?

- Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. Filtrer.
- Distiller l'éther.
- Ajouter 100 cm^3 d'éther de pétrole. Agiter quelques minutes, puis filtrer.

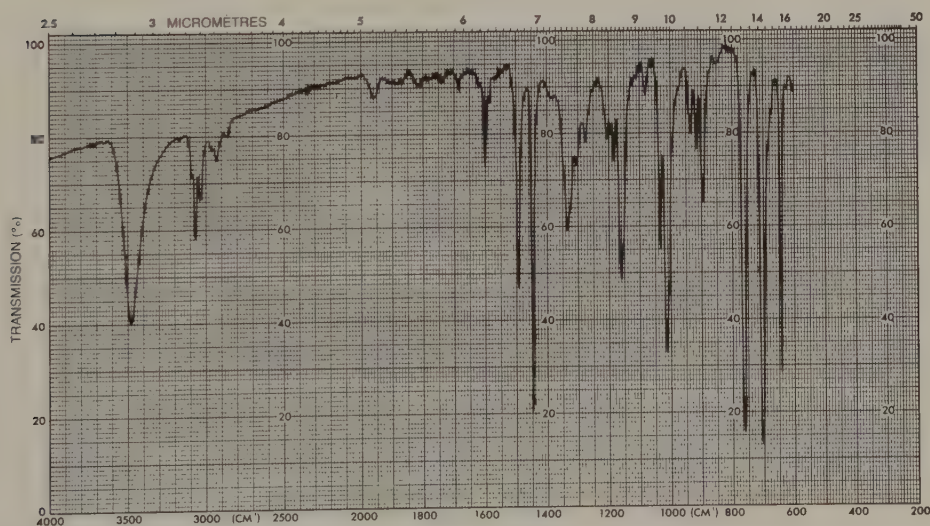
Question 38.16

Quel est le but de ce traitement avec de l'éther de pétrole ?

- Recristalliser dans un mélange d'éther de pétrole et d'éthanol ou de propanol-2.

Analyses et spectres de référence

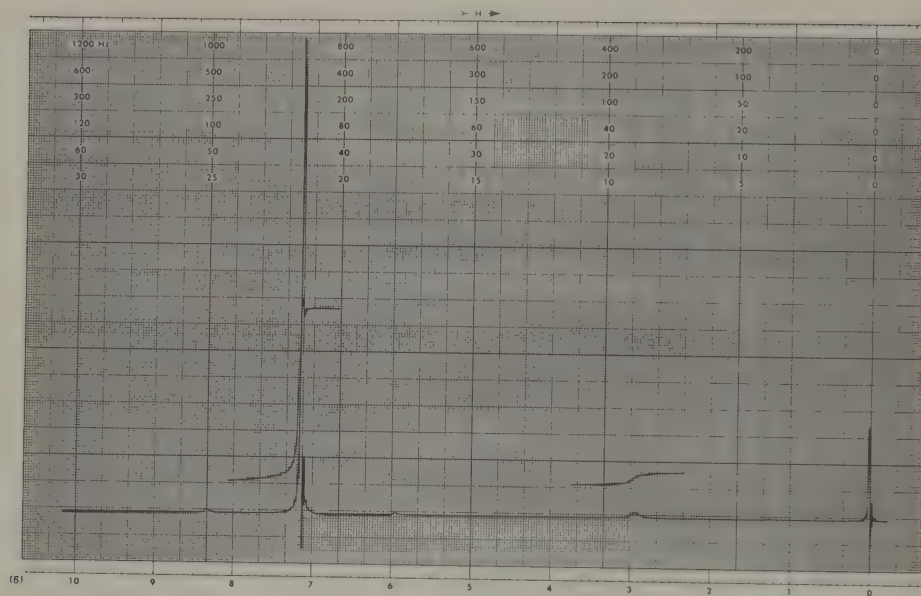
- Détermination du point de fusion.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice avec un mélange 3/1 de toluène et de chloroforme comme éluant.
- Spectrophotométrie UV – visible : λ_{max} 405 nm, $\lg \epsilon$ 4,60, dans l'acide sulfurique ; λ_{max} 260 nm, $\lg \epsilon$ 3,28, dans le dioxane.



Spectre 38.5 Spectre IR du triphényl méthanol (pastille de KBr)

Résultats convenables

Un rendement de 60 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.



Spectre 38.6 Spectre de RMN du triphényl méthanol (en solution dans CDCl_3)

SYNTHÈSE D'HÉTÉROCYCLES AZOTÉS

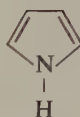
39.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous limiterons l'étude de la préparation des hétérocycles azotés à celle de cycles aromatiques simples ne contenant que carbone, hydrogène et azote.

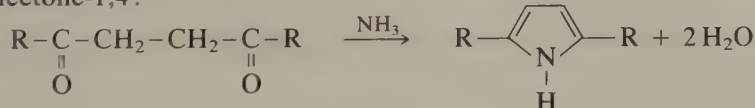
39.1.1 Hétérocycles à cinq atomes

Dérivés substitués du pyrrole

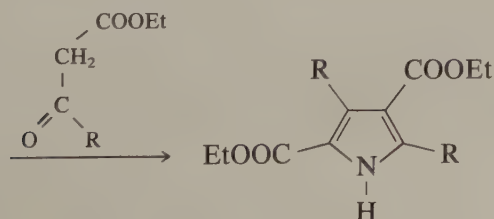
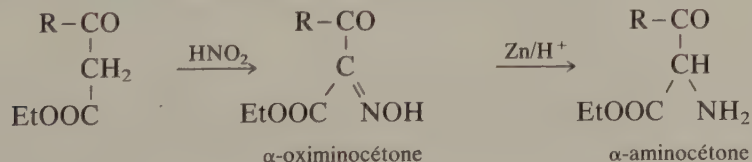
Les dérivés substitués du pyrrole,



peuvent être préparés par plusieurs méthodes. La plus simple d'entre elles s'effectue par réaction de l'ammoniac, NH_3 , ou d'une amine, $\text{R}-\text{NH}_2$, avec une dicétone-1,4 :

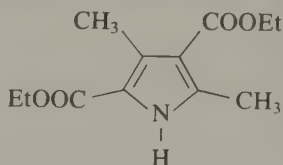


Une autre préparation (synthèse de KNORR), très utilisée en laboratoire, consiste à condenser un composé β -dicarbonylé (cétone ou ester) avec une α -aminocétone. Les α -aminocétones, étant habituellement des composés instables, sont préparées *in situ*, par réduction de l' α -oximinocétone correspondante avec le zinc métallique en présence d'acide éthanoïque :

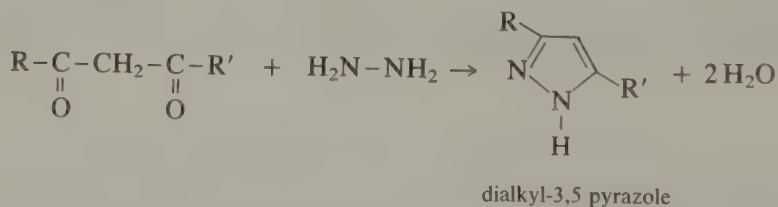


Question 39.1

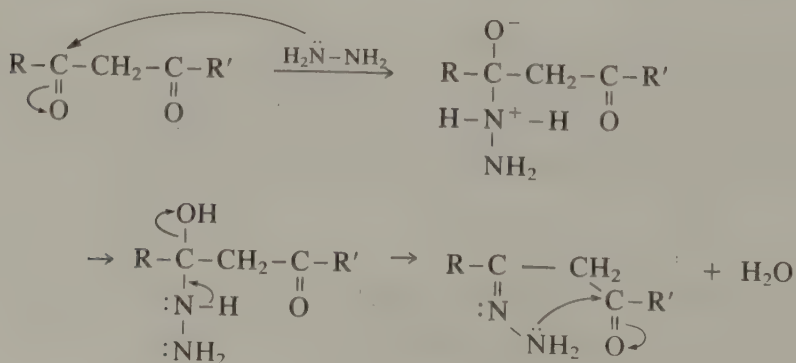
Écrire les équations représentant la synthèse du diéthoxycarbonyl-3,5 diméthyl-2,4 pyrrole à partir de l'oxo-3 butanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle) :

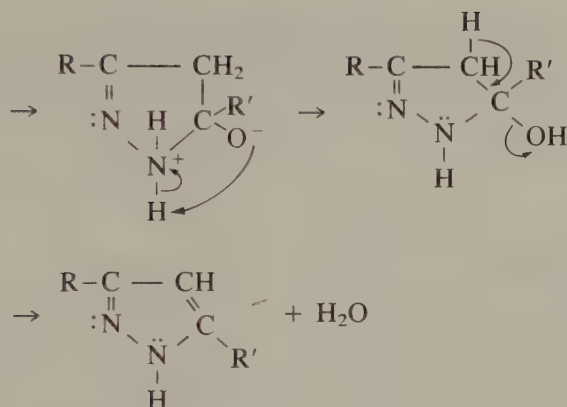
*Dérivés substitués du pyrazole*

Les composés β -dicarbonylés se condensent aussi avec l'hydrazine ou ses dérivés pour former des dérivés du pyrazole :

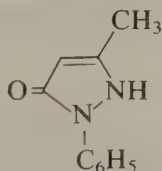


Le mécanisme simplifié de cette condensation peut être représenté par les équations suivantes :





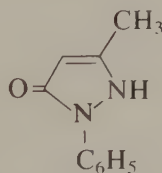
Lorsque le composé carboné est un β -cétoester, le produit, résultant de la cyclisation avec la phénylhydrazine, est une pyrazolone substituée



dont l'intérêt pharmacologique est important : ses dérivés N-méthylés sont des antipyrétiques.

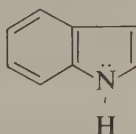
Question 39.2

Écrire l'équation de la réaction représentant la synthèse de la méthyl-3 phényl-1 pyrazolone-5 ;

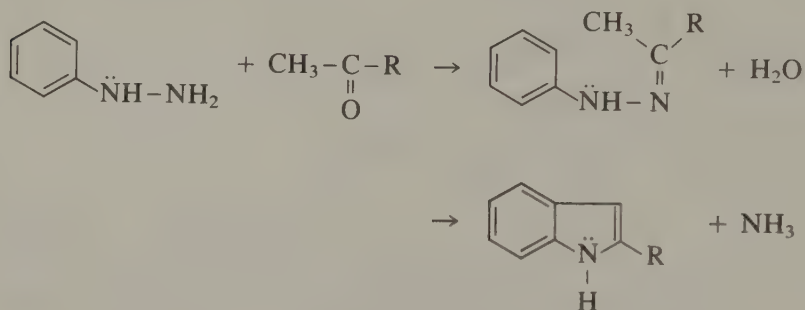


Dérivés de l'indole

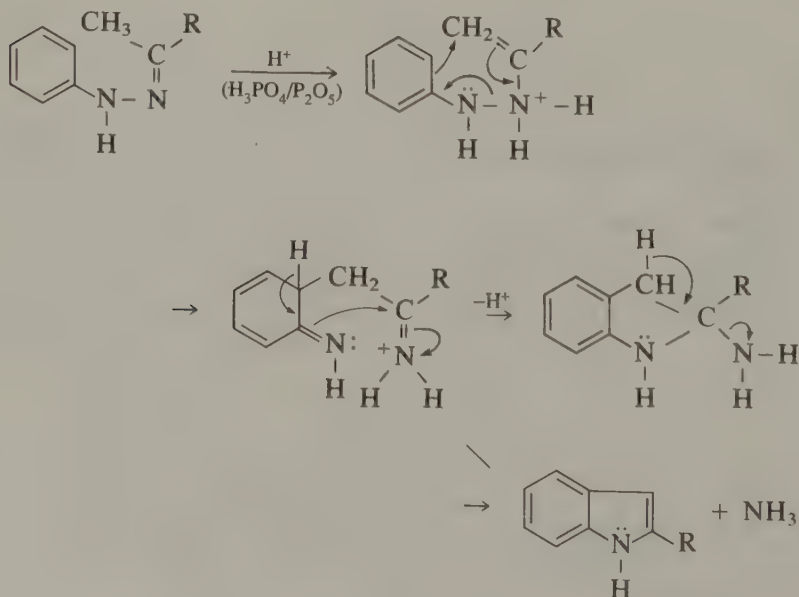
L'indole provient de la fusion du benzène avec les atomes α et β du pyrrole :



La préparation de ses dérivés, appelée *synthèse indolique de FISCHER*, consiste à chauffer la phénylhydrazone d'un aldéhyde, d'une cétone ou d'un cétoacide avec un acide fort, lequel est le plus souvent l'acide polyphosphorique ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$):



La réaction consiste en une condensation intramoléculaire, suivie de l'élimination d'ammoniac :



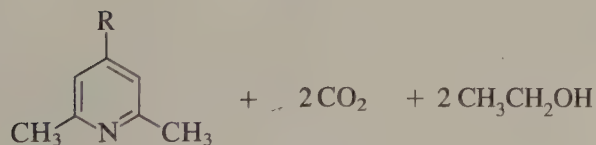
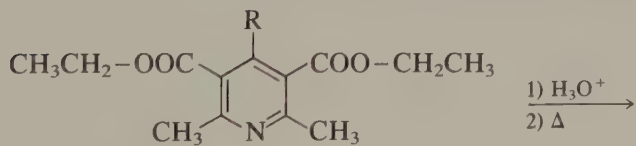
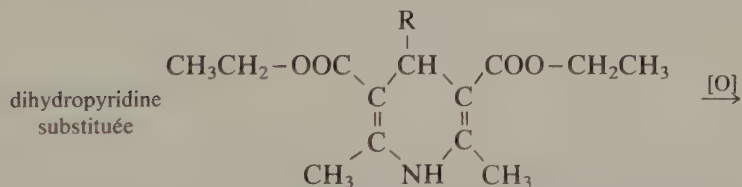
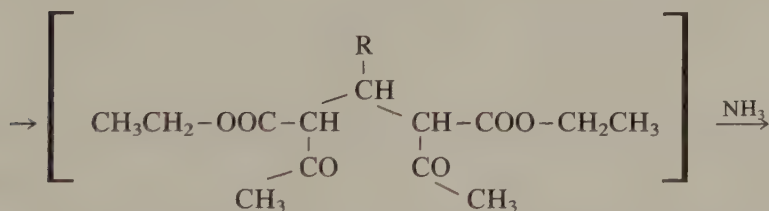
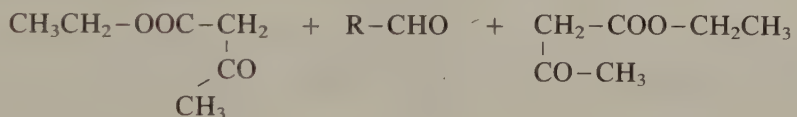
39.1.2 Hétérocycles à six atomes

Dérivés de la pyridine

La synthèse pyridinique de Hantzsch constitue la méthode usuelle de préparation des dérivés de la pyridine,



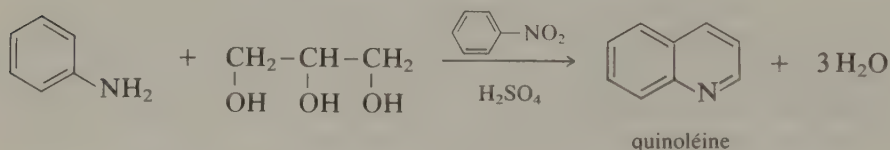
La séquence réactionnelle passe par la formation d'une dihydropyridine, obtenue par condensation de l'oxo-3 butanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle), d'un aldéhyde et d'ammoniac. L'oxydation de la dihydropyridine, suivie de l'hydrolyse du groupement ester et, finalement, d'une décarboxylation, conduit à la synthèse d'une alkyldiméthylpyridine :



alkyldiméthylpyridine

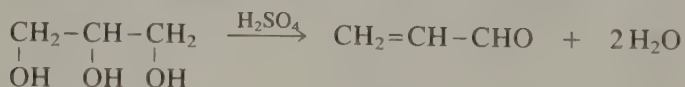
Quinoléine et ses dérivés

La quinoléine peut être préparée par une réaction, appelée synthèse de SKRAUP. Elle met en œuvre le chauffage de l'aniline avec le propanetriol-1,2,3 (glycérol), l'acide sulfurique concentré et un oxydant approprié. Ce dernier peut être du nitrobenzène, mais dans ce cas, l'addition de sulfate de fer II est nécessaire pour contrôler l'exothermicité de la réaction. L'iode et le pentoxyde d'arsenic sont aussi des oxydants fréquemment employés :

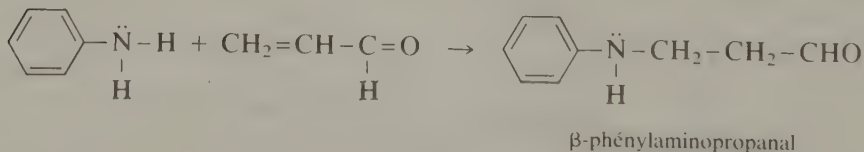


La synthèse met successivement en jeu les réactions suivantes :

- déshydratation du propanetriol-1,2,3 en propène-2 al (acroléine) :

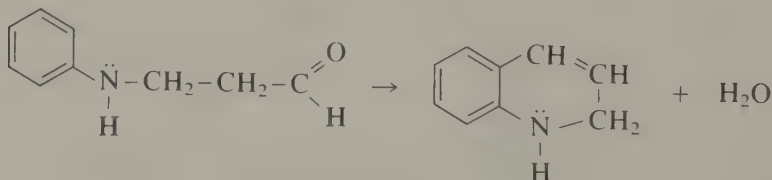


- addition - 1,4 de l'aniline sur le propène-2 al (addition de type MICHAËL) :

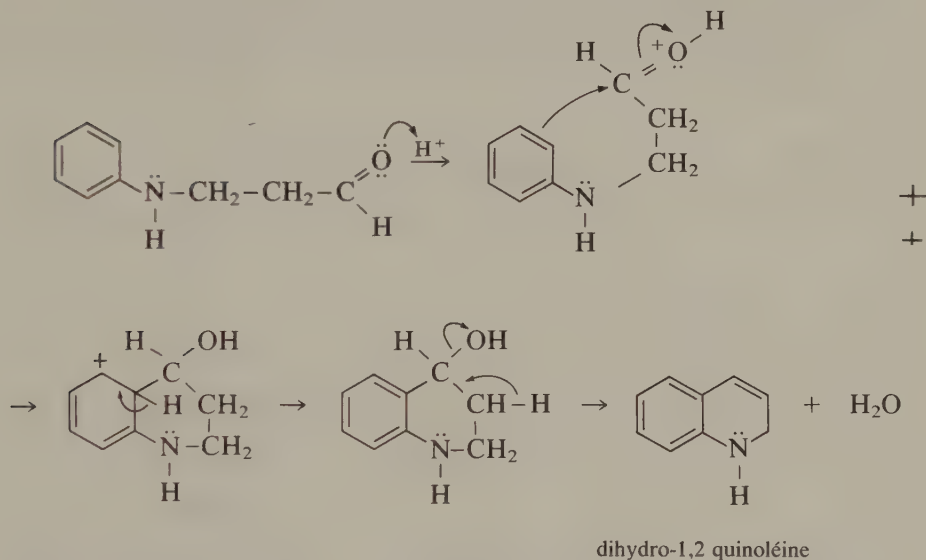
**Question 39.3**

Décrire le mécanisme de cette réaction.

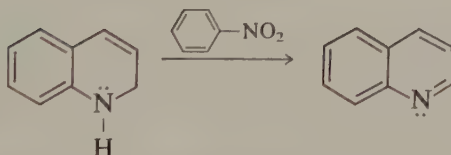
- cyclisation suivie d'une déshydratation :



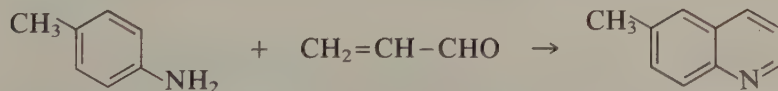
La cyclisation s'effectue par une substitution électrophile : un doublet électronique du noyau aromatique attaque le carbone du groupement carbonyle dont l'oxygène est protoné :



– oxydation :



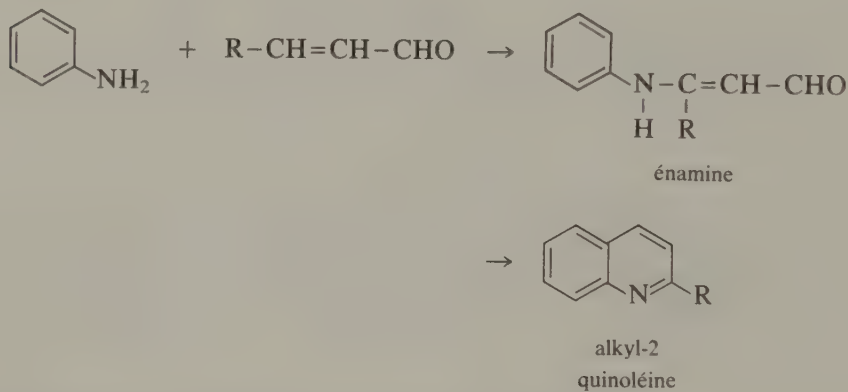
Un grand nombre d'amines aromatiques peuvent être utilisées pour la synthèse de SKRAUP, mais seules celles substituées en position 2 ou 4 ne donnent qu'un seul produit. En outre, l'oxydant ne peut pas être du nitrobenzène dans ce cas.



Question 39.4

- Quels produits sont obtenus par réaction de l' amino-3 toluène (m-toluidine) avec le propène-2 al (synthèse de SKRAUP).
- Pourquoi le nitrobenzène ne peut pas être employé comme oxydant lorsque la synthèse de SKRAUP est effectuée avec des amines aromatiques substituées ?

La synthèse de dérivés substitués de la quinoléine peut aussi être réalisée par addition d'une amine primaire aromatique soit sur un aldéhyde ou une cétone α, β insaturés, soit sur une dicétone-1,3. Ces préparations sont généralement plus faciles et donnent un meilleur rendement que la synthèse de SKRAUP ; celle faisant intervenir une dicétone-1,3 permet souvent l'isolement de l'énamine intermédiaire (voir chapitre 47). L'équation suivante représente un exemple de réaction avec un aldéhyde α, β insaturé :



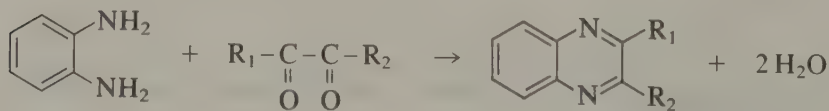
Le mécanisme de cette séquence réactionnelle s'apparente à celui qui intervient dans la synthèse de SKRAUP (addition 1,4 de l'amine, cyclisation, déshydratation).

Question 39.5

Décrire le mécanisme de la formation de la méthyl-2 quinoléine par réaction de l'aniline avec le butène-2 al.

Benzopyrazine (quinoxaline) et ses dérivés

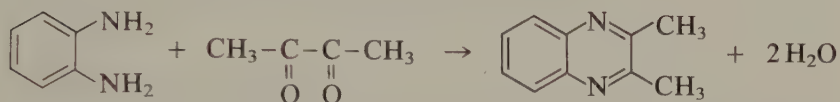
Les α -dicétones et l'o-diaminobenzène ou ses dérivés se condensent aisément pour former des dérivés de la benzopyrazine :



Le mécanisme réactionnel est semblable à celui de la condensation des dérivés aminés sur les aldéhydes ou les cétones (formation de phénylhydrazones par exemple).

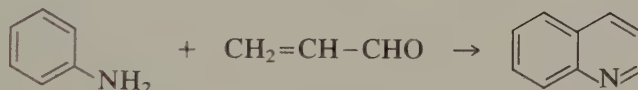
Question 39.6

Décrire le mécanisme de la réaction suivante :



39.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

39.2.1 Préparation de la quinoléine



La quinoléine est employée pour préparer des colorants, comme agent de conservation de spécimens biologiques et dans le traitement de la malaria.

Durée approximative : 15 heures

Niveau de difficulté : 3

Sécurité

- L'étudiant doit faire un travail préliminaire de recherche des propriétés physiques et chimiques des composés employés, ainsi que des risques associés à l'emploi de ces produits et aux techniques mises en œuvre. Il doit proposer au professeur une liste des précautions et des mesures de sécurité à prendre.
- Il est recommandé d'opérer sous une hotte aspirante pour cette expérience.

Matières premières

- Sulfate de fer II heptahydraté, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 5 g
- Propanetriol-1,2,3 (glycérol) anhydre : 50 g
- Aniline : 12,3 g
- Nitrobenzène : 9,6 g
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) : 25 cm^3
- Solution à 25 % de nitrite de sodium : environ 25 cm^3
- Solution à 30 % d'hydroxyde de sodium : environ 100 cm^3
- Éther diéthylique : 150 cm^3
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 2 g

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 500 cm³ équipé des accessoires habituels, introduire 5 g de sulfate de fer II heptahydraté, 50 g de glycérol anhydre, 12,3 g d'aniline et 9,6 g de nitrobenzène. Agiter manuellement.
- Couler lentement, sous vive agitation, 25 cm³ d'acide sulfurique concentré. Il est important de toujours ajouter l'acide sulfurique après l'introduction de FeSO₄·7H₂O, l'opération inverse entraînant une violente explosion.

Question 39.7

Quelle est la nature du précipité formé au début de l'addition de l'acide sulfurique ?

- Chauffer doucement et uniformément pour que la réaction s'amorce. Interrompre le chauffage dès que l'ébullition commence ; elle doit s'entretenir d'elle-même pendant une quinzaine de minutes. Réchauffer si nécessaire. Refroidir dans un bain de glace si la réaction devient trop violente.
- Chauffer à reflux environ trois heures.
- Refroidir, ajouter 50 cm³ d'eau. Monter un appareillage pour un entraînement à la vapeur ou une hydrodistillation ; éliminer le nitrobenzène en excès.

Question 39.8

Comment s'aperçoit-on que tout le nitrobenzène a été éliminé du mélange réactionnel ?

- Refroidir la masse réactionnelle du réacteur à la température ambiante et y introduire, par petites portions et en agitant vigoureusement, une solution à 25 % de nitrite de sodium, jusqu'à coloration bleue du papier indicateur iodo-amidoné.
- Chauffer à reflux 30 minutes.

Question 39.9

Quel est le but de l'addition de NaNO₂ et du chauffage à reflux ?

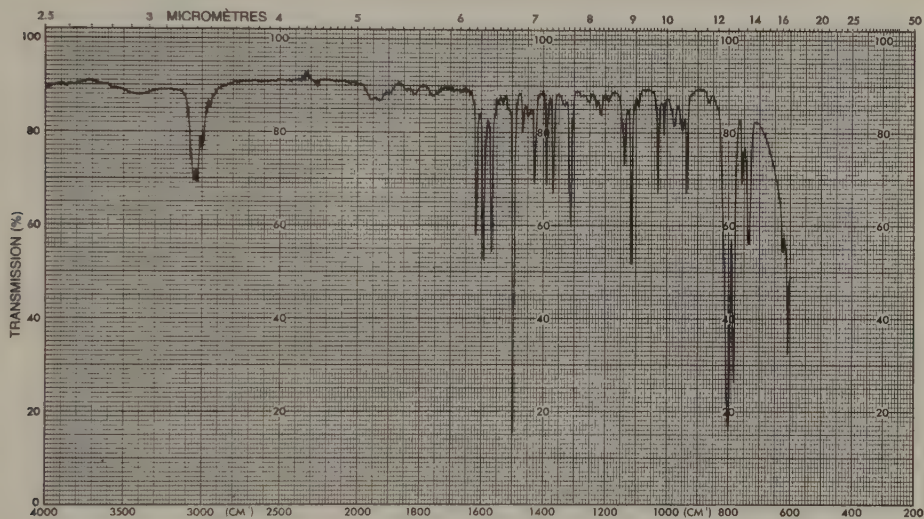
- Refroidir le réacteur à la température ambiante. Ajouter lentement, sous vive agitation, une solution froide d'hydroxyde de sodium à 30 %, jusqu'à basicité de la masse réactionnelle. Refroidir, si nécessaire.

Question 39.10

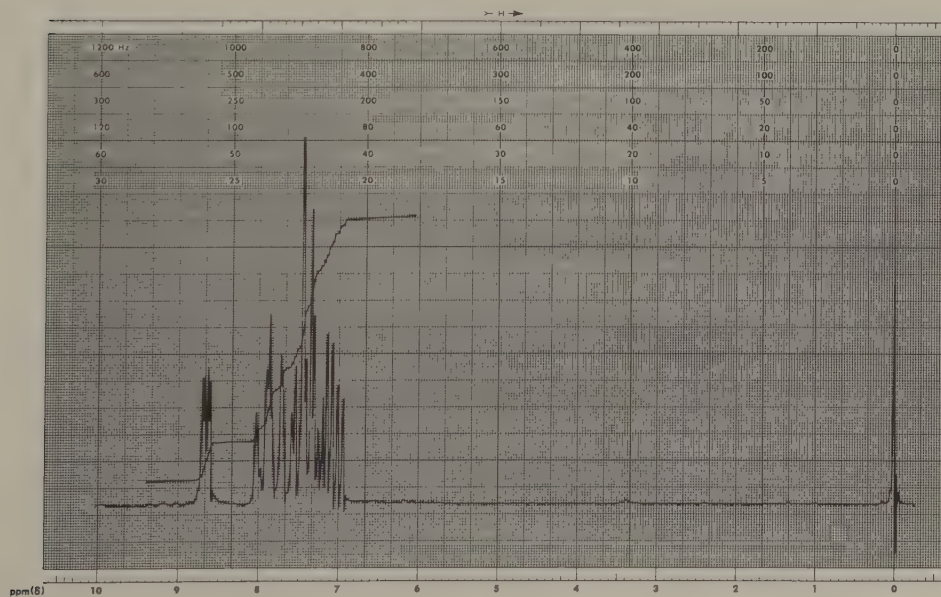
Quel est le but de cette addition d'hydroxyde de sodium ?

- Transvaser la masse réactionnelle dans un ballon d'un décimètre cube. Monter un appareillage pour un entraînement à la vapeur ou une hydrodistillation. Effectuer cet entraînement.

- Transvaser dans une ampoule à décanter, recueillir la couche organique, puis procéder aux extractions sur la couche aqueuse avec de l'éther diéthylique. Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. Filtrer.
- Distiller l'éther.
- Rectifier la quinoléine à pression ambiante ou sous pression réduite.



Spectre 39.1 Spectre IR de la quinoléine (liquide pur en film)



Spectre 39.2 Spectre de RMN de la quinoléine (en solution dans CCl₄)

Analyses et spectres de référence

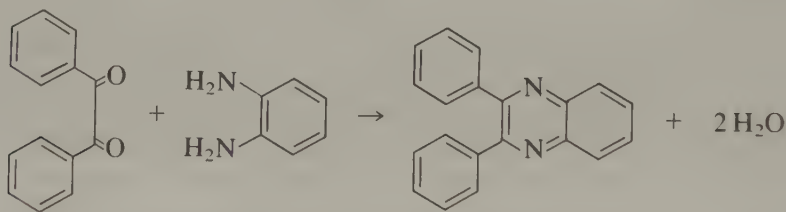
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 229, $\lg \epsilon$ 4,16 ; $\lambda_{\max}$ 275, $\lg \epsilon$ 3,51 ; $\lambda_{\max}$ 299, $\lg \epsilon$ 3,46 ; $\lambda_{\max}$ 312, $\lg \epsilon$ 3,52.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 1540 peut convenir).

Résultats satisfaisants

Un rendement de 60 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

39.2.2 Préparation du diphényl-2,3 benzodiazine-1,4 (diphényl-2,3 quinoxaline)

La préparation suivante est réalisée à partir de la diphényl-1,2 éthanedione-1,2 et du diamino-1,2 benzène :

**Question 39.11**

Citer une réaction de même nature, utilisée pour l'analyse qualitative des cétones.

Durée approximative : 3 heures et demie

Niveau de difficulté : 1

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - éthanol : facilement inflammable ;
 - diamino-1,2 benzène : poison quand on le respire, quand on l'absorbe et au contact de la peau ;
 - diphényl-1,2 éthanedione-1,2 et diphényl-2,3 benzodiazine-1,4 : leurs dangers sont inconnus ; les manipuler avec précautions.
- Risques associés à la réaction :
cette réaction ne présente aucun risque particulier.

Matières premières

- Diphényl-1,2 éthanedione-1,2 (benzile) : 6 g
- Diamino-1,2 benzène (o-benzène diamine) : 3,1 g
- Éthanol pur : environ 100 cm³

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 100 cm³, charger 6 g de diphényl-1,2 éthanedione-1,2 (benzile), 3,1 g de diamino-1,2 benzène, 30 cm³ d'éthanol pur et un grain de pierre ponce.
- Équiper avec un réfrigérant ascendant, puis porter 30 minutes au reflux dans un bain-marie.
- Refroidir jusqu'à environ 5°C.
- Filtrer, laver avec de l'éthanol glacé et essorer soigneusement.
- Recrystalliser dans un mélange d'eau et d'alcool. Il faut environ 0,5 cm³ d'eau et 5 à 10 cm³ d'alcool pur pour 1 g de produit brut essoré.

Question 39.12

Pourquoi n'est-il pas nécessaire de sécher le produit brut avant sa recrystallisation ?

Analyses et spectres de référence

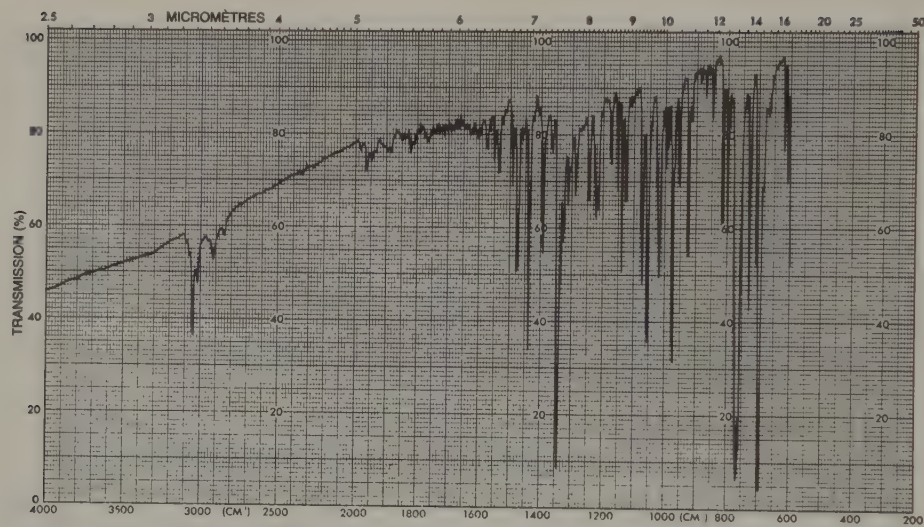
- Détermination du point de fusion (référence : 125-126°C) ;
- Chromatographie en couche mince sur plaque en gel de silice 60F (éluant : mélange à 50 % de toluène et d'éther diéthylique, additionné de quelques gouttes d'acide éthanoïque) ;
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 347 nm, $\lg \epsilon$ 4,01 ; $\lambda_{\max}$ 245 nm, $\lg \epsilon$ 4,52 ;
- Caractérisation de l'azote par un test chimique (paragraphe 24.2).

Question 39.13

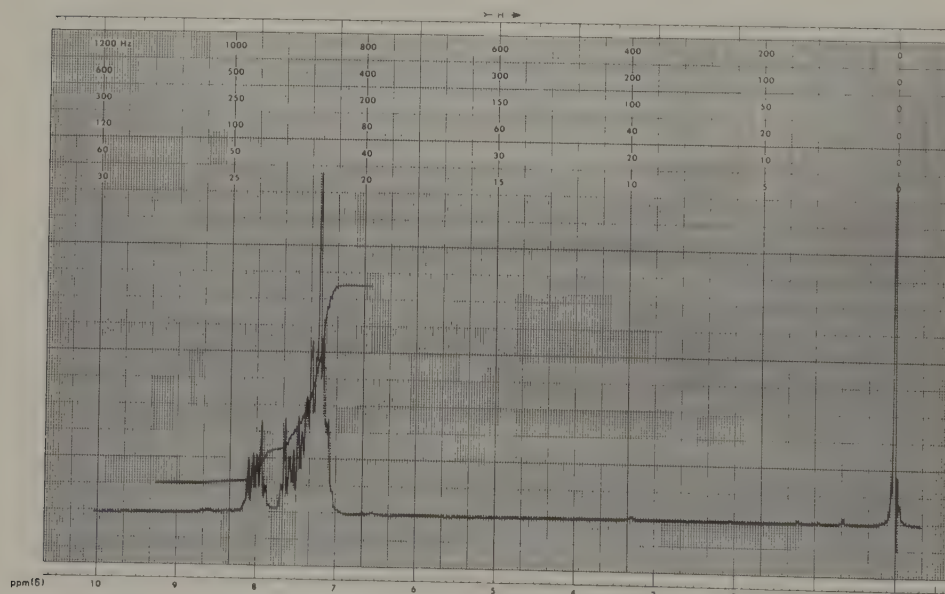
Expliquer le spectre de RMN du diphényl-2,3 benzodiane-1,4.

Résultats convenables

Un rendement de 80 % en produit dont le point de fusion est supérieur à 125°C est satisfaisant.



Spectre 39.3 Spectre IR du diphenyl-2,3 benzodiazine-1,4 (pastille de KBr)

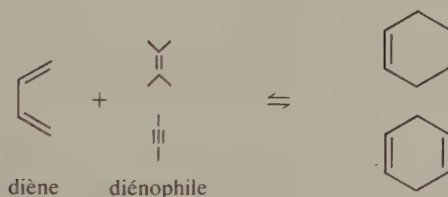


Spectre 39.4 Spectre de RMN du diphenyl-2,3 benzodiazine-1,4 (en solution dans CDCl_3)

RÉACTIONS DE DIELS ET ALDER

40.1 INTRODUCTION

La réaction de DIELS et ALDER, ou synthèse diénique, est une méthode importante de préparation de composés cycliques d'ordre six. Elle consiste à condenser un diène conjugué avec un réactif éthylénique ou acétylénique. Ce dernier est nommé *diénophile* ou *philodiène*. Les réactions générales sont les suivantes :



Leur mécanisme n'est pas encore établi de façon certaine. Selon la nature des réactifs, le produit d'addition peut être :

- homo ou hétérocyclique ;
- mono ou polycyclique.

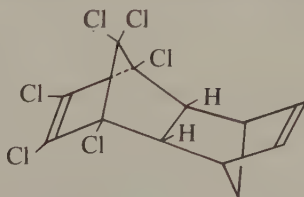
Question 40.1

Quels composés obtient-on par condensation entre :

- a) le butadiène-1,3 et la p-benzoquinone ;
- b) le cyclopentadiène et l'éthyne ?

Question 40.2

L'Aldrin :



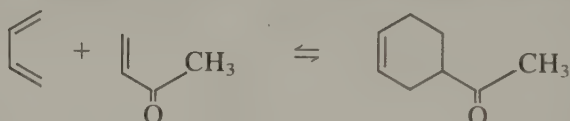
est un insecticide très efficace obtenu par réaction de DIELS et ALDER entre l'hexachlorocyclopentadiène et un composé bicyclique lui-même préparé par synthèse diénique :

- a) écrire la réaction de synthèse de l'Aldrin ;

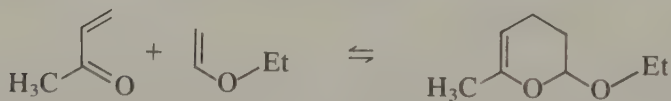
- b) écrire la réaction de préparation du diénophile additionné à l'hexachlorocyclopentadiène ?

La réactivité des diènes est augmentée par les substituants donneurs d'électrons. Inversement, celle des diénophiles se trouve accrue par la présence de substituants attracteurs d'électrons, tels que les groupements carbonyle, carboxyle et nitrile. Les dérivés carbonylés α - β insaturés présentent la particularité intéressante de pouvoir se comporter :

- comme diénophiles, s'ils sont mis en présence d'un diène actif :



- comme diènes, si on les fait réagir avec des diénophiles activés :



Question 40.3

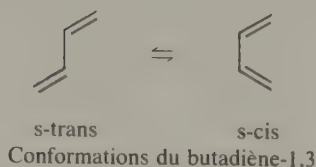
Écrire la réaction du propène-2 al (acroléine) avec :

- a) le butadiène-1,3 ;
b) lui-même.

La synthèse diénique se caractérise par sa grande *stéréospécificité* et obéit à trois règles principales¹ qui concernent la structure des réactifs ou des produits de l'addition.

Conformation s-cis du diène

Les diènes conjugués sont susceptibles de présenter deux conformations planes :



1. L'étude de l'orientation de la réaction dans le cas de l'addition de réactifs dissymétriques : diènes et/ou diénophiles diversement substitués, entraînerait des développements sortant du cadre de cet ouvrage.

Seule la conformation s-cis peut se condenser avec un diénophile. La plupart des diènes acycliques sont normalement sous la forme s-trans, privilégiée car plus stable. Cependant, la réaction peut souvent avoir lieu car l'énergie d'interconversion entre les deux conformations est habituellement faible. Il n'en est plus ainsi si la structure s-trans est bloquée dans une structure rigide par un fort encombrement stérique ; la condensation devient alors impossible.

Question 40.4

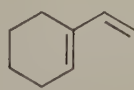
L'anhydride de l'acide cis-butènedioïque (anhydride maléïque) est un diénophile très actif. Quels sont parmi les composés suivants ceux qui sont susceptibles de se condenser avec lui par synthèse diénique. Donner le résultat de la réaction.



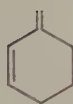
a



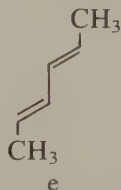
b



c



d



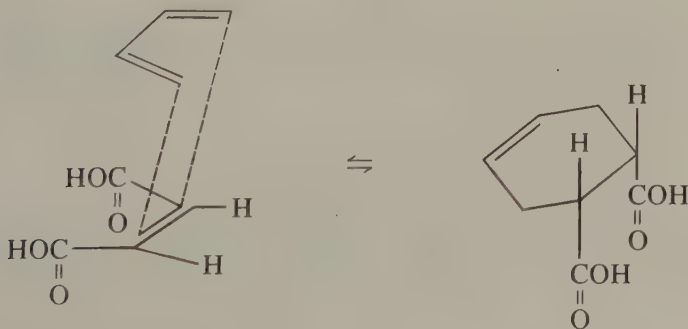
e

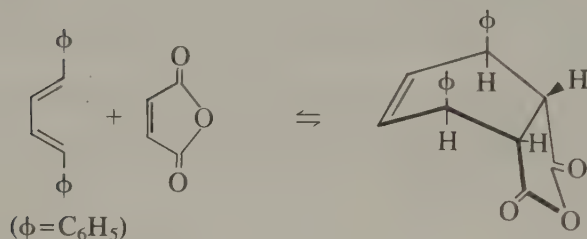
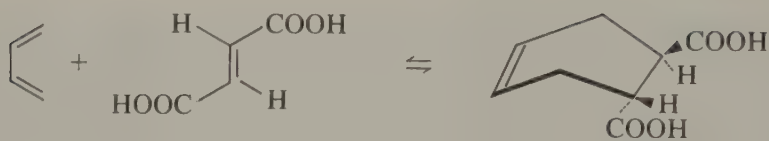


f

Addition cis

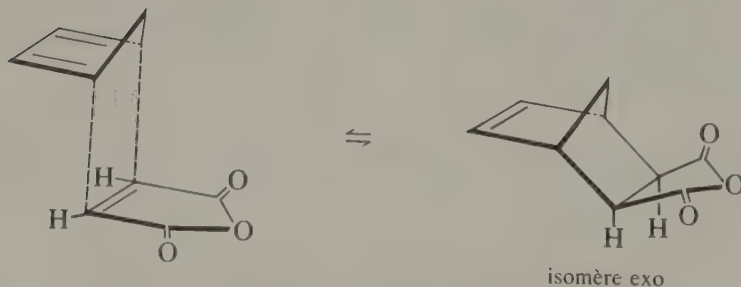
Au cours de l'addition cis, les deux réactifs sont situés l'un au-dessus de l'autre, dans des plans presque parallèles. Cette géométrie se traduit par la conservation de la configuration de chacun des deux réactifs, comme le montrent les exemples suivants :





Orientation endo des composés

Si on utilise un diène cyclique, deux composés isomères, endo et exo, peuvent être obtenus, chacun correspondant à un intermédiaire réactionnel différent :



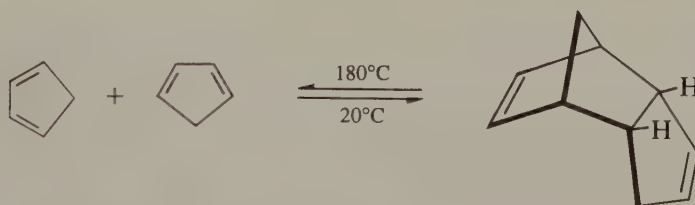
Bien que l'isomère exo soit thermodynamiquement le plus stable, c'est l'isomère endo qui se forme préférentiellement. Il correspond à l'étape intermédiaire dans laquelle l'accumulation de liaisons π est maximum.

Question 40.5

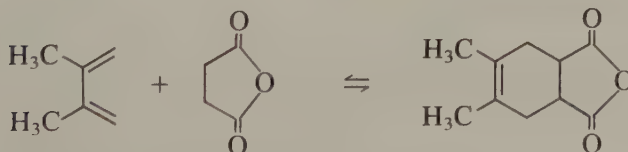
Quel est le produit majoritairement obtenu lors de la condensation du propènenitrile (acrylonitrile) avec le cyclohexadiène-1,3 ?

Cette règle subit cependant de nombreuses exceptions, dues fréquemment à une isomérisation thermique, dans les conditions de la réaction, du dérivé endo en dérivé exo plus stable.

La réaction de **DIELS** et **ALDER** est une réaction réversible, une élévation de température favorise la décomposition du produit d'addition, appelée réaction rétrodiénique :

**Précautions et techniques expérimentales**

Selon les réactifs, les conditions réactionnelles, température et pression, sont extrêmement variables et exigent fréquemment d'opérer en autoclave. Certaines réactions ont lieu en phase liquide, en présence ou non d'un solvant, d'autres en phase gazeuse. Habituellement, la réaction de **DIELS** et **ALDER** est exothermique et, souvent, le dégagement de chaleur est important, ce qui peut la rendre dangereuse. Les produits bruts obtenus sont généralement souillés par des quantités variables des produits de condensation du diène sur lui-même. On doit parfois opérer en présence d'un inhibiteur de polymérisation, hydroquinone par exemple.

40.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE**40.2.1 Préparation de l'anhydride diméthyl-4,5 cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2 (anhydride diméthyl-4,5 tétrahydro-1,2,3,6 phtalique)**

Durée approximative : six heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - diméthyl-2,3 butadiène-1,3 : très facilement inflammable ;
 - anhydride de l'acide cis-butènedioïque (maléïque) : dangereux pour la santé quand on l'absorbe ; irrite les yeux, les organes de la respiration et la peau ; risque de sensibilisation par respiration des poussières ;
 - anhydride diméthyl-4,5 cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2 : irritant pour la peau et les yeux ;
 - cyclohexane : facilement inflammable.
- Risques associés à la réaction :
exothermicité qui peut devenir difficilement contrôlable si on opère avec de grandes quantités de réactifs.

Matières premières

- Diméthyl-2,3 butadiène-1,3 : 5 g
- Anhydride maléïque : 6 g
- Cyclohexane : environ 50 g

Mode opératoire

- Équiper un ballon de 50 cm³ avec un thermomètre et un réfrigérant ascendant très efficace.
- Introduire 6 g d'anhydride maléïque et 5 g de diméthyl-2,3 butadiène-1,3.
- Agiter manuellement.
- Laisser évoluer la température en agitant par intermittence. Si la réaction ne s'amorce pas, chauffer à l'aide d'un bain d'eau chaude. Le retirer dès le début de la réaction.
- Laisser refroidir à l'air libre jusqu'à 50°C, puis dans un bain d'eau glacée jusqu'à 5°C.
- Filtrer sur büchner et réduire le produit réactionnel en poudre. Le laver sur le büchner avec de l'eau jusqu'à pH 5.

Question 40.6

Quel est le rôle des lavages ?

- Sécher et peser le produit brut.

Question 40.7

Quelles peuvent être les impuretés présentes dans le produit brut ?

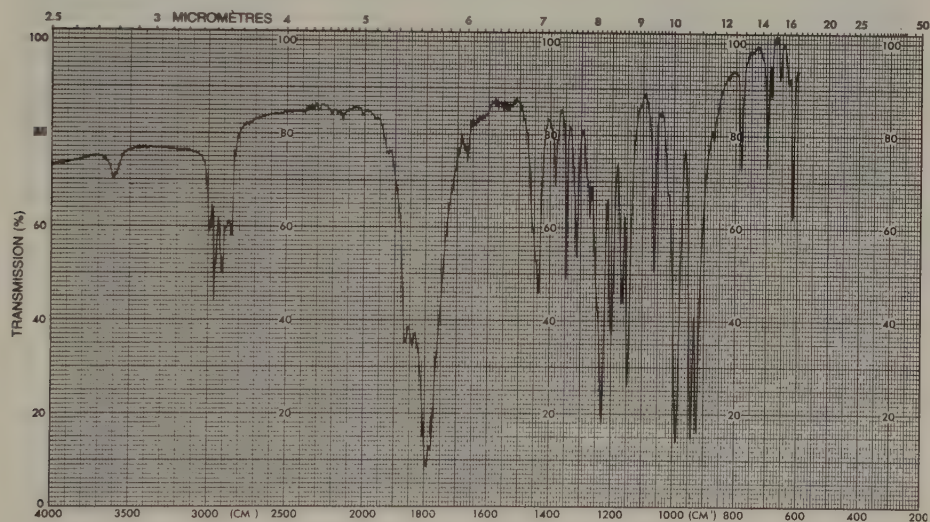
- Procéder simultanément à l'extraction et à la recristallisation du produit brut avec du cyclohexane. Pour cela on peut utiliser un appareil de Soxhlet ou à

défaut le montage suivant : un ballon de 250 cm³ équipé avec une colonne à distiller vide, surmontée d'un réfrigérant ascendant ; le produit est enfermé dans une pochette en papier-filtre placée dans la colonne. Porter au reflux une heure une masse de cyclohexane égale à cinq fois la masse de produit brut².

- Refroidir à l'air libre, puis dans un bain d'eau glacée jusqu'à 5°C.
- Filtrer, laver avec du cyclohexane froid et sécher.

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion (référence : 78°C) ;
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{max} 220 nm, $\lg \epsilon$ 1,94.



Spectre 40.1 Spectre IR de l'anhydride diméthyl-4,5 cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2 (pastille de KBr)

Question 40.8

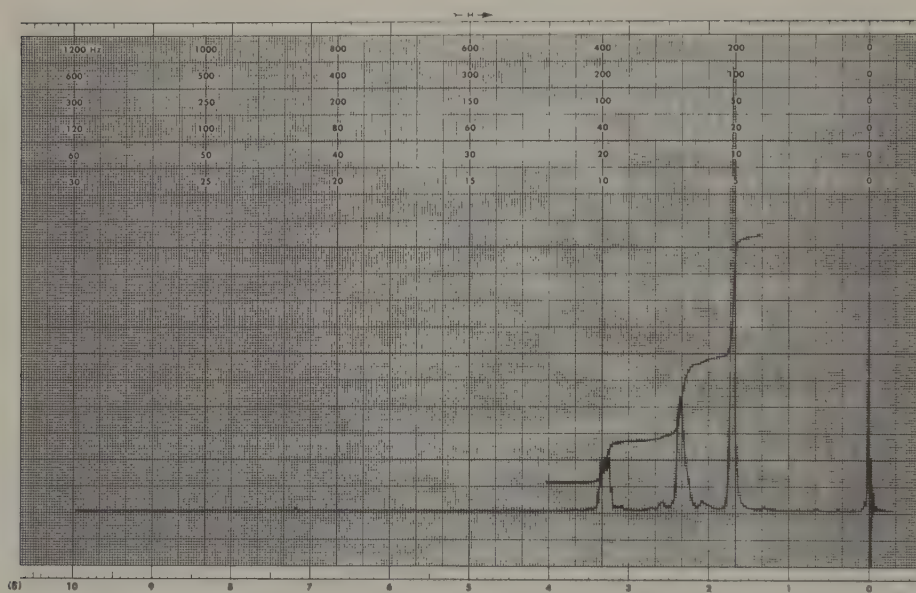
Identifier sur le spectre de RMN (spectre 40.2) les différents groupes de protons.

Résultats convenables

Un rendement de 85 % en produit recristallisé dans le cyclohexane, de point de fusion compris entre 76 et 78°C, est satisfaisant.

La pureté du produit obtenu peut être améliorée par une deuxième recristallisation dans l'hexane, le cyclohexane ou l'éther de pétrole ; le rendement en est très médiocre.

2. L'emploi d'un appareil de Soxhlet peut exiger l'utilisation d'une plus grande quantité de solvant. Après extraction, concentrer partiellement le mélange pour revenir aux conditions de dilution indiquées.



Spectre 40.2 Spectre de RMN de l'anhydride diméthyl-4,5 cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2 (en solution dans $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-6D}$ 10/1)

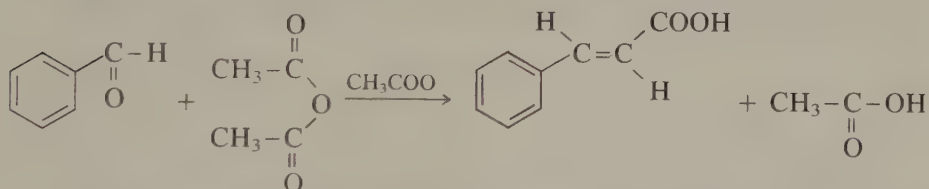
SYNTHÈSE DU BROMO-2 PHÉNYL-1 ÉTHÈNE

(β- bromostyrène ou jasmin synthétique)

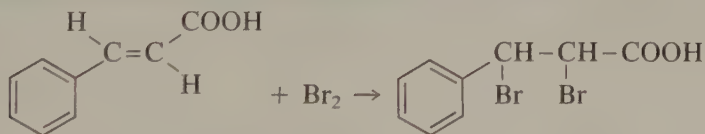
41.1 INTRODUCTION

Le β-bromostyrène, ou jasmin synthétique, est utilisé comme succédané de l'essence naturelle. Sa synthèse peut être réalisée en trois étapes à partir du benzaldéhyde :

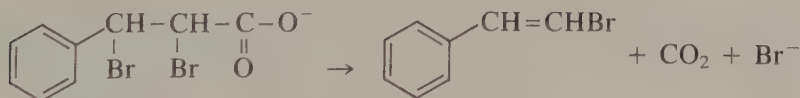
- préparation de l'acide trans-phényl-3 propénoïque (ou trans-cinnamique), par condensation de PERKIN entre le benzaldéhyde et l'anhydride éthanóïque :



- bromation de l'acide trans-cinnamique en acide dibromo-2,3 phényl-3 propanoïque (acide dibromohydrocinnamique ou α, β-dibromocinnamique) :



- débromation partielle et décarboxylation d'un sel alcalin de l'acide dibromé :



Durée totale : de seize à dix-neuf heures

Sécurité

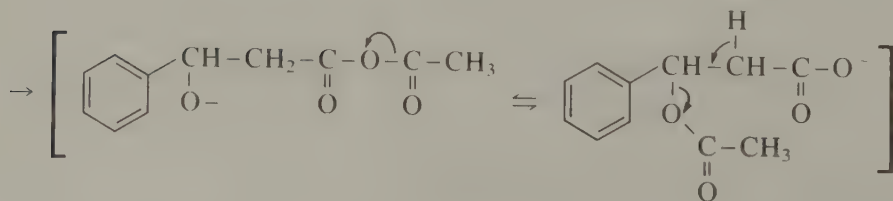
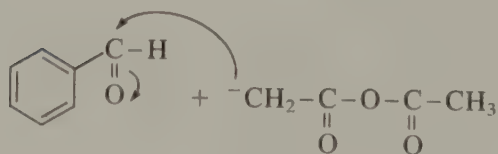
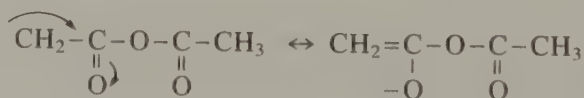
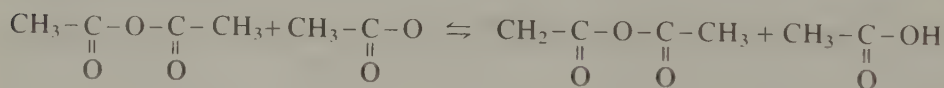
Pour chaque étape, l'étudiant effectuera un travail de recherche de la documentation sur les risques présentés par les produits chimiques manipulés et par les techniques employées. Il proposera au professeur une liste des précautions à observer.

41.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

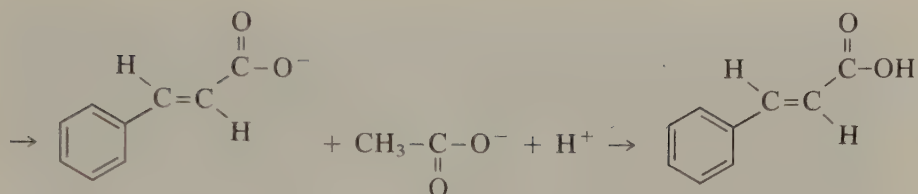
41.2.1 Préparation de l'acide trans-phényl-3 propénoïque (acide trans-cinnamique ou trans-β-phénylacrylique)

Cet acide est présent, souvent à l'état d'esters, dans de nombreux produits naturels d'origine végétale utilisés en parfumerie. Son aldéhyde est également à l'origine de l'odeur de nombreuses essences : cannelle (*kinnamon* en grec), patchouly, etc.

Les acides cis et trans peuvent être préparés, mais l'isomère cis est instable et s'isomérise facilement en isomère trans ; ce dernier est le seul obtenu à l'issue de la réaction entre le benzaldéhyde et l'anhydride éthanoïque. Cette réaction de condensation d'un anhydride aliphatique avec un aldéhyde aromatique est appelée réaction de PERKIN. Elle a lieu à haute température, en présence du sel alcalin anhydre de l'acide correspondant à l'anhydride¹. Son mécanisme réactionnel s'apparente à ceux décrits au chapitre 36 : l'anion du sel alcalin est la base qui permet la formation d'un ion énolate à partir de l'anhydride. Cet ion peut ensuite attaquer l'atome de carbone du groupement carbonyle de l'aldéhyde :



1. Certaines condensations de ce type ont été réalisées en présence d'une base faible comme la triéthylamine.



Durée approximative : six à neuf heures selon le sel utilisé²

Matières premières

- Benzaldéhyde³ : 53 g
- Anhydride éthanoïque (anhydride acétique) : 79,5 g
- Éthanoate de potassium anhydre⁴ : 32 g
Celui-ci peut être remplacé par 26,5 g d'éthanoate (acétate) de sodium anhydre, mais dans ce cas la réaction est plus lente.
- Carbonate de sodium : environ 83 g
- Acide chlorhydrique concentré (11 mol·dm⁻³) : environ 140 cm³
- Noir de carbone : 1 à 2 g

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 250 cm³, équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant muni d'un tube de garde contenant un agent desséchant, introduire 53 g de benzaldéhyde, 79,5 g d'anhydride éthanoïque et 30 g d'acétate de potassium anhydre (ou 26,5 g d'acétate de sodium anhydre).
- Bien mélanger et chauffer trois heures à 170-180°C si on utilise le sel de potassium. Cette durée doit être portée à six heures avec l'acétate de sodium.
- Refroidir vers 80°C.

2. Dans cette durée il n'est pas tenu compte de la préparation éventuelle du sel anhydre nécessaire à la réaction.

3. Le benzaldéhyde doit être exempt d'acide benzoïque. Pour cela on peut le purifier selon l'une des techniques décrites au chapitre 15.

4. Obtention des sels anhydres

- Acétate de sodium anhydre : la forme commerciale de l'acétate de sodium est généralement cristallisée et correspond à la formule :



Au chauffage, elle présente un phénomène de fusion vers 58°C, puis d'ébullition vers 123°C. Il y a alors départ des molécules d'eau et on observe une solidification. On doit poursuivre le chauffage jusqu'à une deuxième fusion, vers 325°C. Après refroidissement, le solide broyé est conservé dans un dessiccateur.

- Acétate de potassium anhydre : il est obtenu par calcination du sel commercial. Le produit sec, après broyage au mortier, est conservé dans un dessiccateur.

- Verser le mélange réactionnel dans un appareil de 1 000 cm³ équipé pour un entraînement à la vapeur ou une hydrodistillation contenant 500 cm³ d'eau.
- Amener à pH alcalin par addition, avec précautions, de 83 g environ de carbonate de sodium.
- Vérifier que tout le solide est dissous.

Question 41.1

Que se passe-t-il lors de cette addition ? Écrire les réactions. En déduire la précaution la plus importante à observer durant cette opération.

- Entraîner à la vapeur le benzaldéhyde qui n'a pas réagi. Il est possible de le récupérer par décantation et séchage avec du sulfate de magnésium anhydre. On peut alors exprimer le taux de transformation du benzaldéhyde.
- À la masse résiduelle, ajouter un peu de noir de carbone et porter quelques minutes à l'ébullition.

Question 41.2

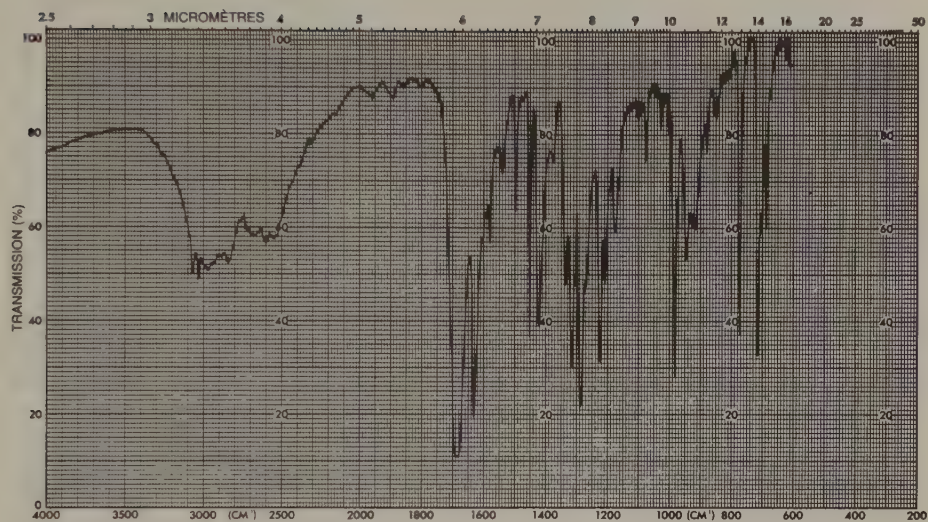
Quelle précaution faut-il observer avant d'introduire le noir de carbone ?

- Filtrer à chaud.
- Refroidir le filtrat, acidifier lentement par addition d'acide chlorhydrique concentré.
- Refroidir, filtrer l'acide cinnamique, laver avec de l'eau froide et sécher.

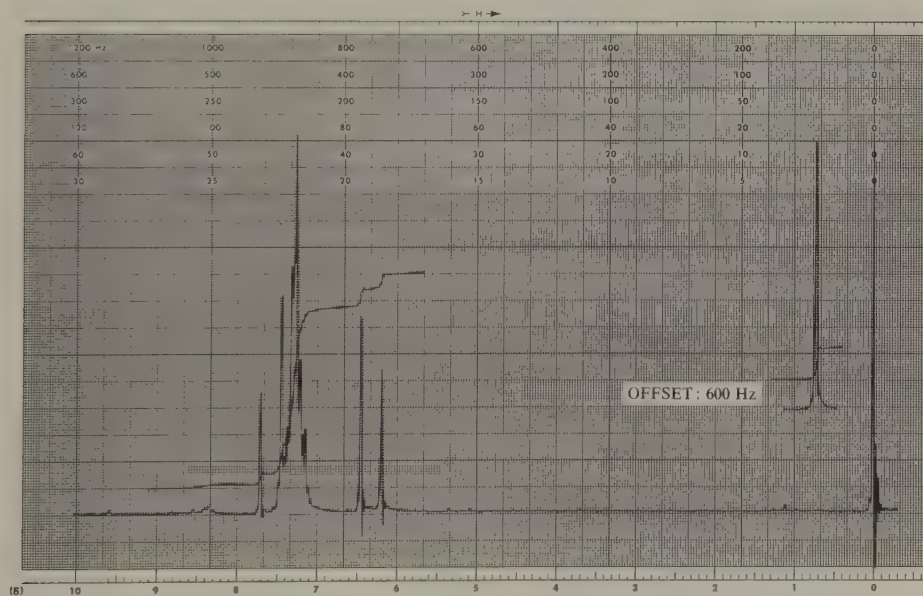
L'acide obtenu est suffisamment pur pour la suite de la préparation du β -bromostyrène. On peut, si on désire améliorer son taux de pureté, le purifier par recristallisation dans l'eau (100 cm³ par gramme) ou dans un mélange éthanol (une partie) – eau (deux parties).

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 210 nm, $\lg \epsilon$ 4,24 ; $\lambda_{\max}$ 215 nm, $\lg \epsilon$ 4,28 ; $\lambda_{\max}$ 221 nm, $\lg \epsilon$ 4,18 ; $\lambda_{\max}$ 268 nm, $\lg \epsilon$ 4,31.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice G avec, comme éluant, un mélange benzène-dioxane-acide éthanoïque (90/25/4) ou benzène-méthanol-acide éthanoïque (90/16/6). La révélation peut être effectuée par pulvérisation sur la plaque d'une solution chlorhydrique de sel de diazonium du diamino-4,4' biphényl et chauffage quelques instants à l'étuve à 105°C, ou encore, par examen dans l'UV.



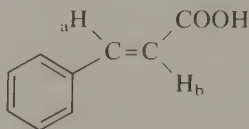
Spectre 41.1 Spectre IR de l'acide trans-cinnamique (en pastille de KBr)



Spectre 41.2 Spectre de RMN de l'acide trans-cinnamique (en solution dans CDCl_3 -DMSO- d_6 10/1)

Résultats convenables

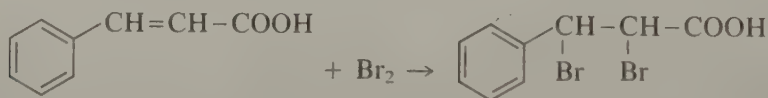
Il est difficile de dépasser un rendement de 55 % en produit de bonne pureté. Ce rendement ne tient pas compte du benzaldéhyde récupéré, dont la quantité est proche de 15 % de la masse engagée.

Question 41.3

- Quels sont les déplacements chimiques de H_a et H_b ?
- Quelle est la valeur de leur constante de couplage ?
- L'étude des spectres IR et de RMN donne-t-elle une quasi-certitude sur la géométrie trans du composé obtenu ?

41.2.2 Préparation de l'acide dibromo-2,3 phényl-3 propanoïque (dibromohydrocinnamique ou α , β -dibromocinnamique)

Elle consiste en l'addition électrophile du brome sur la double liaison de l'acide trans-cinnamique :



Durée approximative : quatre heures

Sécurité

- Le brome est un produit extrêmement dangereux à manipuler et dont les risques doivent être soulignés :
 - il émet des vapeurs qui constituent un poison violent et qui sont susceptibles de provoquer des œdèmes pulmonaires ; il est prudent d'opérer sous une hotte aspirante ;
 - son contact entraîne de graves brûlures.
- L'acide dibromocinnamique provoque une irritation des yeux et des voies respiratoires.

Matières premières

- Acide trans-cinnamique : 29,6 g
- Tétrachlorométhane : environ 300 cm³
- Brome : 32 g

Mode opératoire

- Dans un réacteur⁵ équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une ampoule de

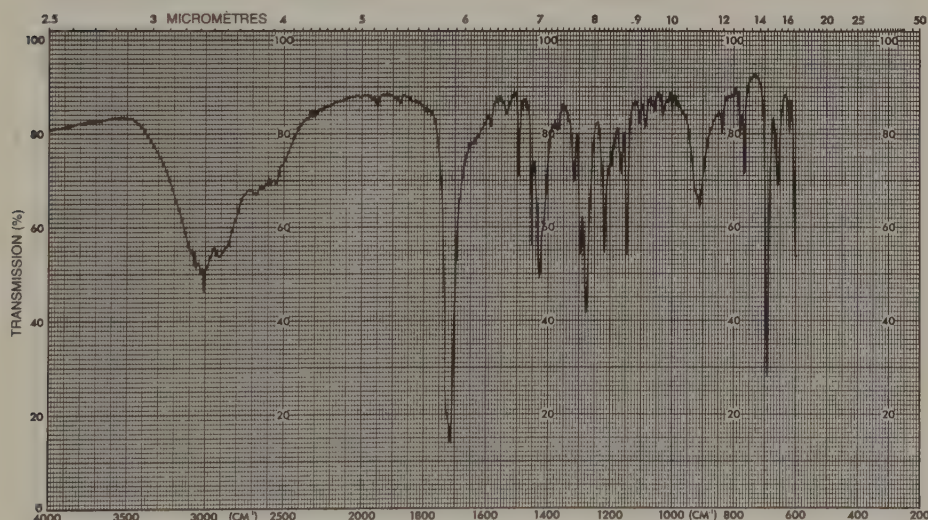
5. Les rodages doivent être graissés à l'aide d'un lubrifiant à base de polytrifluorochloroéthylène résistant à l'attaque par le brome.

coulée⁶ et d'un thermomètre, introduire 29,6 g d'acide trans-cinnamique et 200 cm³ de tétrachlorométhane.

- Chauffer jusqu'à ébullition.
- Ajouter lentement, en une heure et demie environ, en agitant efficacement, une solution de 32 g de brome dans 20 cm³ de tétrachlorométhane. Lorsque l'on a introduit le tiers environ de cette solution, il se produit un faible dégagement de chaleur et l'acide dibromocinnamique commence à précipiter.
- Continuer le chauffage et l'agitation pendant trente minutes après la fin de l'addition du brome.
- Refroidir, filtrer sur büchner, laver avec un peu de tétrachlorométhane froid. Sécher.

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.

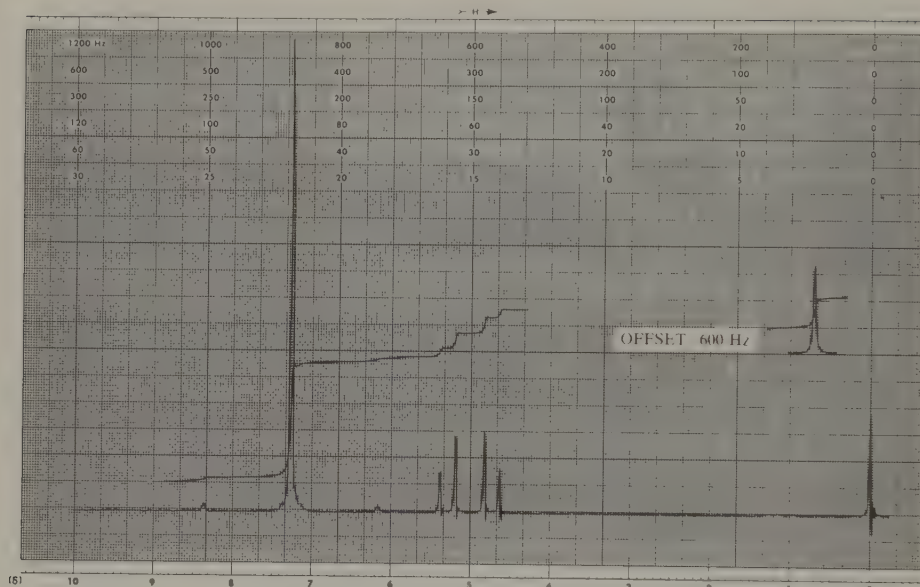


Spectre 41.3 Spectre IR de l'acide dibromocinnamique (en pastille de KBr)

Résultats convenables

Le rendement obtenu ne doit pas être inférieur à 90 % en produit de point de fusion voisin de 202-204°C.

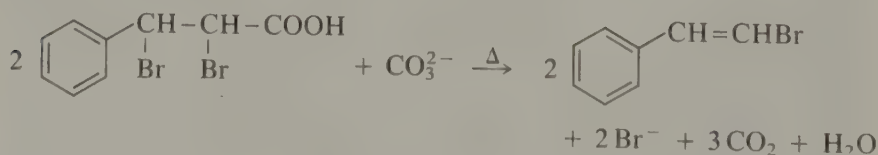
6. Il est prudent d'utiliser une ampoule de coulée à tubulure d'équilibrage de la pression, ce qui permet de la maintenir bouchée pendant l'addition du brome.



Spectre 41.4 Spectre de RMN de l'acide dibromocinnamique (en solution dans un mélange CDCl_3 -DMSO- d_6 10/1)

41.2.3 Préparation du β -bromostyrène

L'acide dibromo-2,3 phényl-3 propanoïque est soumis à une réaction d'élimination-décarboxylation sous l'influence d'un agent alcalin : le carbonate de sodium :



Durée approximative : six heures

Matières premières

- Acide dibromo-2,3 phényl-3 propanoïque : 30,8 g
- Carbonate de sodium : 16 g
- Éther diéthylique : 50 cm^3

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 250 cm^3 équipé d'un agitateur, d'un thermomètre,

d'une ampoule de coulée, et d'un réfrigérant ascendant, introduire 30,8 g d'acide dibromo-2,3 phényl-3 propanoïque et une solution de 7,5 g de carbonate de sodium dans 60 cm³ d'eau.

- Chauffer doucement jusqu'à ce que la température atteigne 80°C.
- Vérifier le dégagement de dioxyde de carbone.

Question 41.4

Comment vérifier ce dégagement ?

- Lorsque le dégagement cesse, ajouter une solution constituée de 8,5 g de carbonate de sodium dans 20 cm³ d'eau.
- Maintenir à 80°C pendant 15 minutes.
- Équiper l'appareil pour un entraînement à la vapeur ou une hydrodistillation.
- Effectuer cet entraînement ou cette hydrodistillation du β -bromostyrène.
- Séparer la phase organique par décantation. Il peut être nécessaire d'ajouter du chlorure de sodium pour faciliter la séparation des deux phases.
- Épuiser la couche aqueuse par deux extractions avec chaque fois 25 cm³ d'éther diéthylique.
- Sécher avec du sulfate de sodium ou de magnésium ou du carbonate de sodium anhydre.
- Distiller l'éther à pression ambiante.
- Distiller le β -bromostyrène sous pression réduite ($t_{\text{éb},20}$: 108°C).

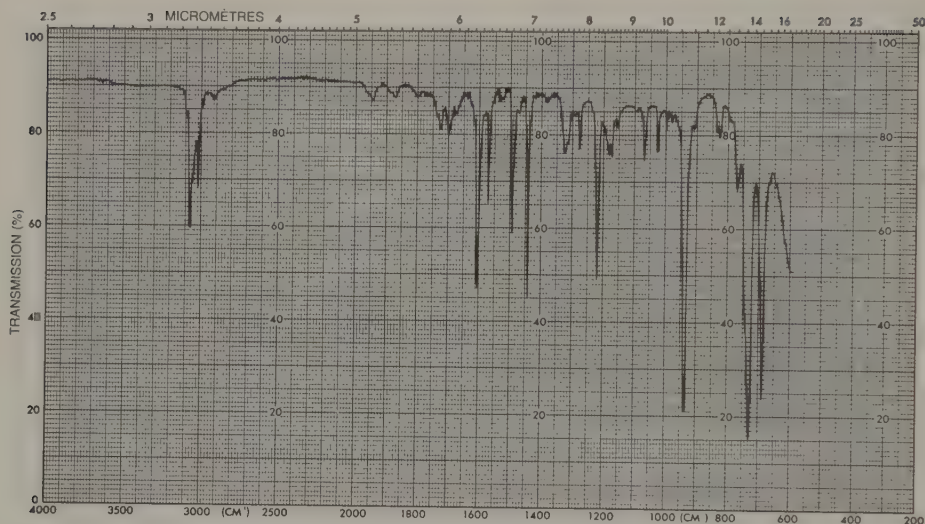
Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Apiezon L peut convenir).

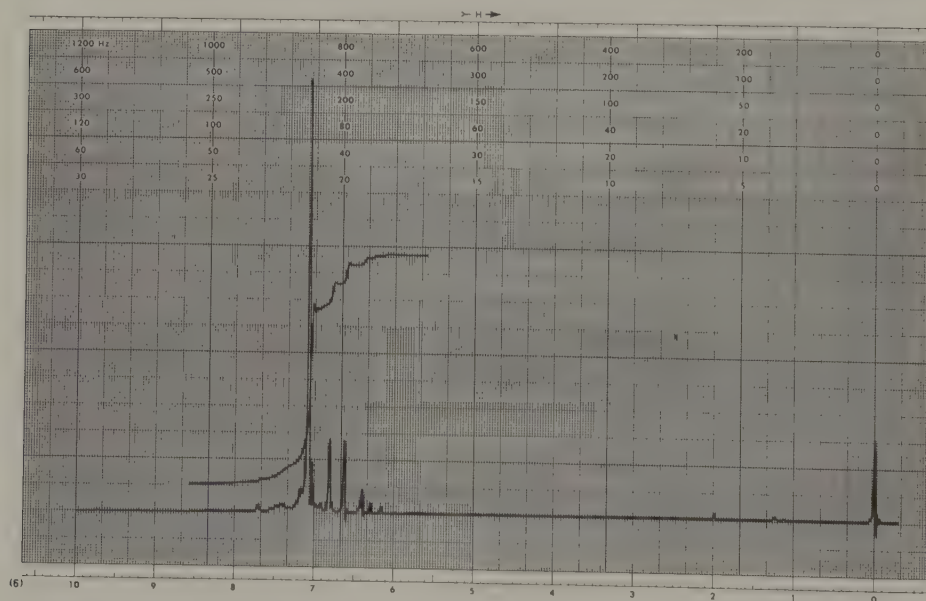
Question 41.5

On observe généralement sur le chromatogramme, la présence de deux pics très proches l'un de l'autre. Quelle hypothèse peut-on faire sur la nature de ces deux produits non séparables par rectification. Proposer une méthode de séparation possible.

- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{max} 253 nm, $\lg \epsilon$ 4,34 ; λ_{max} 256 nm, $\lg \epsilon$ 4,36 ; λ_{max} 260 nm, $\lg \epsilon$ 4,34 (ces valeurs se rapportent à l'isomère trans pur).



Spectre 41.5 Spectre IR du β -bromostyrène (liquide pur en film)



Spectre 41.6 Spectre de RMN du β -bromostyrène (en solution dans CCl_4)

Résultats convenables

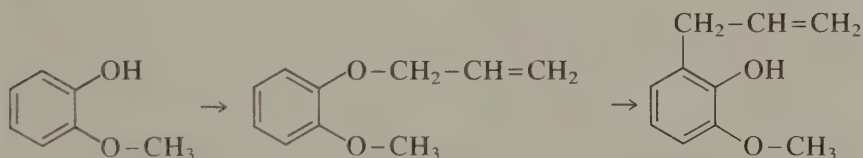
Un rendement de 55 % en produit distillé de bonne pureté est le maximum que l'on puisse souhaiter obtenir.

Le rendement sur les trois étapes de cette synthèse n'atteint que rarement 30 %.

SYNTHÈSE DU MÉTHOXY-2 ALLYL-6 PHÉNOL (o-eugénol)

42.1 INTRODUCTION

Ce composé, isomère de position de l'eugénol naturel, est utilisé en parfumerie. Sa synthèse est effectuée en deux étapes à partir du méthoxy-2 phénol (gaïacol) selon l'enchaînement suivant:



Durée approximative : quinze heures

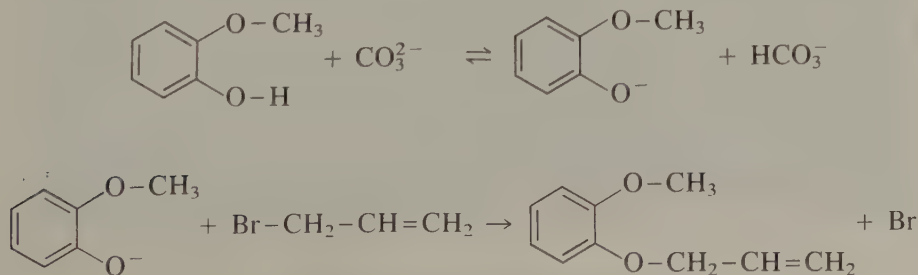
Sécurité

Pour les deux étapes de cette synthèse, l'étudiant doit effectuer un travail de documentation sur les risques que présentent les produits utilisés et les techniques réactionnelles appliquées. Il devra proposer au professeur une liste des précautions à observer.

42.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

42.2.1 Préparation du méthoxy-2 allyloxybenzène (éther allylique du gaïacol)

L'éther allylique du gaïacol est préparé par une réaction de substitution nucléophile, la réaction de WILLIAMSON, entre le gaïacol et le bromo-3 propène-1 (bromure d'allyle) en présence de carbonate de potassium, dans la propanone comme solvant. L'enchaînement des réactions est le suivant :



Question 42.1

Cette réaction est-elle plus probablement de type SN_1 ou SN_2 ?

Justifier sommairement la réponse.

Durée approximative : onze heures, dont huit heures de chauffage à reflux

Matières premières

- Méthoxy-2 phénol (gaïacol) : 31,5 g
- Bromo-3 propène-1 (bromure d'allyle) : 33 g
- Carbonate de potassium anhydre : 35 g
- Propanone anhydre : 50 cm³
- Éther diéthylique : 100 cm³
- Solution à 10 % d'hydroxyde de sodium : 100 cm³

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 250 cm³, équipé d'un agitateur¹ et d'un réfrigérant à reflux total, introduire 31,5 g de gaïacol, 33 g de bromo-3 propène-1, 35 g de carbonate de potassium anhydre et 50 cm³ de propanone sèche.
- Chauffer à reflux pendant huit heures.
- Refroidir le mélange, puis ajouter 100 cm³ d'eau. Bien faire dissoudre les solides.
- Transvaser le mélange dans une ampoule à décanter, séparer la couche organique.
- Procéder à deux extractions sur la couche aqueuse, avec chaque fois 50 cm³ d'éther diéthylique.
- Réunir les phases organiques et les laver avec deux fois 50 cm³ de solution à 10 % d'hydroxyde de sodium, puis avec de l'eau jusqu'à neutralité.

Question 42.2

Quel est le but des lavages avec la solution d'hydroxyde de sodium ?

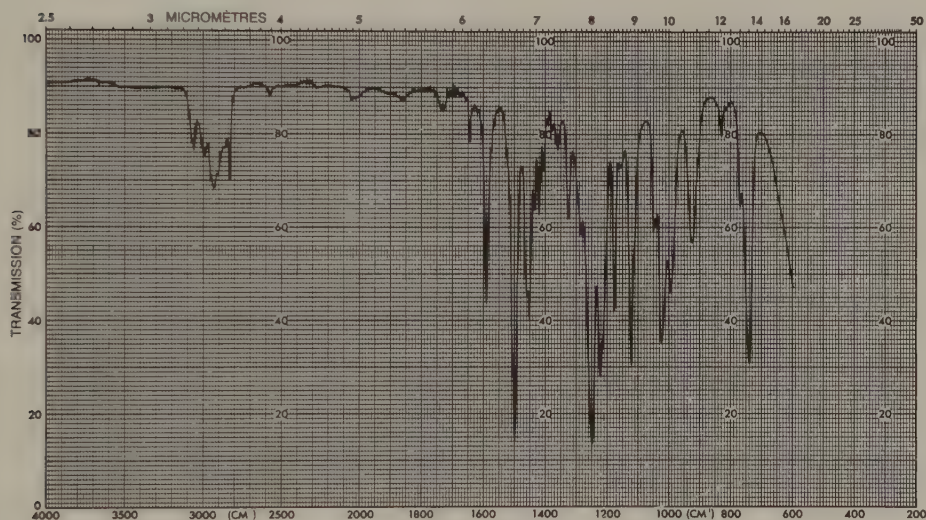
- Sécher avec du carbonate de potassium anhydre.
- Distiller l'éther diéthylique avec un bain d'eau chaude.
- Rectifier sous pression réduite ($t_{eb,19}$: 117-118°C).

Analyses et spectres de référence

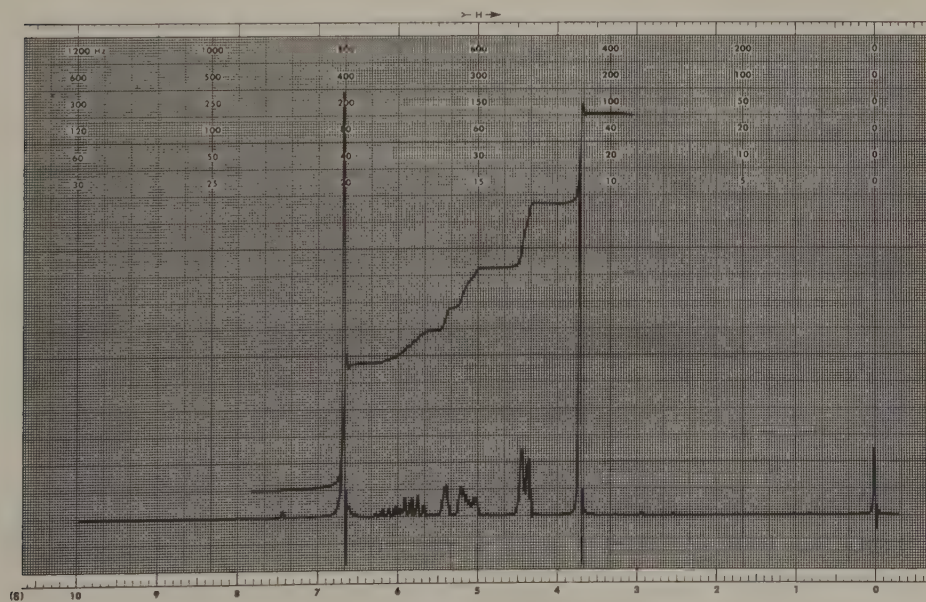
- Détermination de l'indice de réfraction (n_D^{20} : 1,5322).

1. Cette réaction peut éventuellement être effectuée sans agitation.

- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Apiezon L peut convenir).
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 228 nm, $\lg \varepsilon$ 3,81 ; $\lambda_{\max}$ 275 nm, $\lg \varepsilon$ 3,39.



Spectre 42.1 Spectre IR du méthoxy-2 allyloxybenzène (liquide pur en film)



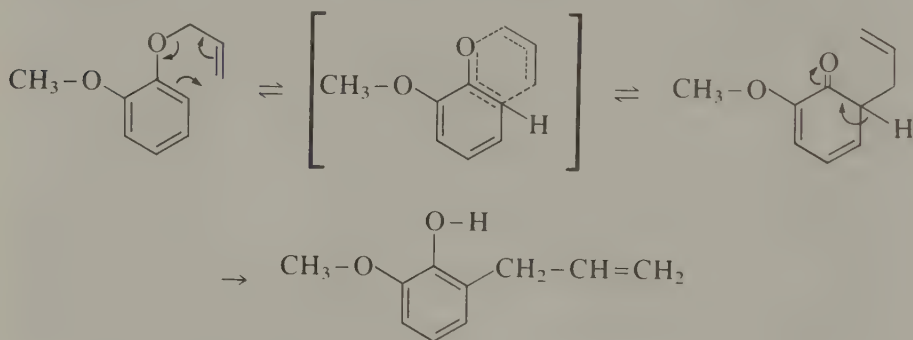
Spectre 42.2 Spectre de RMN du méthoxy-2 allyloxybenzène (solution dans CCl_4)

Résultats convenables

Un rendement de 80 % en produit de bonne pureté chromatographique est un minimum souhaitable.

42.2.2 Préparation du méthoxy-2 allyl-6 phénol (ortho eugénol)

Cette étape consiste en un réarrangement thermique de l'éther allylique obtenu précédemment. Cette réaction, connue sous le nom de transposition de CLAISEN, fait appel à un transfert électronique concerté :

**Question 42.3**

Qu'obtiendrait-on par transposition de CLAISEN du diméthyl-2,6 allyloxybenzène ?

Durée approximative : quatre heures

Matières premières

- Méthoxy-2 allyloxybenzène : 33 g
- Éther diéthylique : 125 cm³
- Solution à 10 % d'hydroxyde de sodium : 150 cm³
- Acide chlorhydrique commercial dilué au demi : environ 70 cm³
- Sulfate de sodium anhydre : environ 3 g

Mode opératoire

- Dans un ballon à distiller de 100 cm³ équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux total, charger 33 g de méthoxy-2 allyloxybenzène.
- Chauffer avec précautions, car la réaction est légèrement exothermique, jusqu'à ébullition.
- Maintenir au reflux (environ 240°C) pendant une heure.

- Refroidir puis dissoudre le mélange réactionnel dans 50 cm³ d'éther diéthylique.
- Transvaser dans une ampoule à décantier et procéder à trois extractions avec chaque fois 50 cm³ de solution à 10 % d'hydroxyde de sodium.

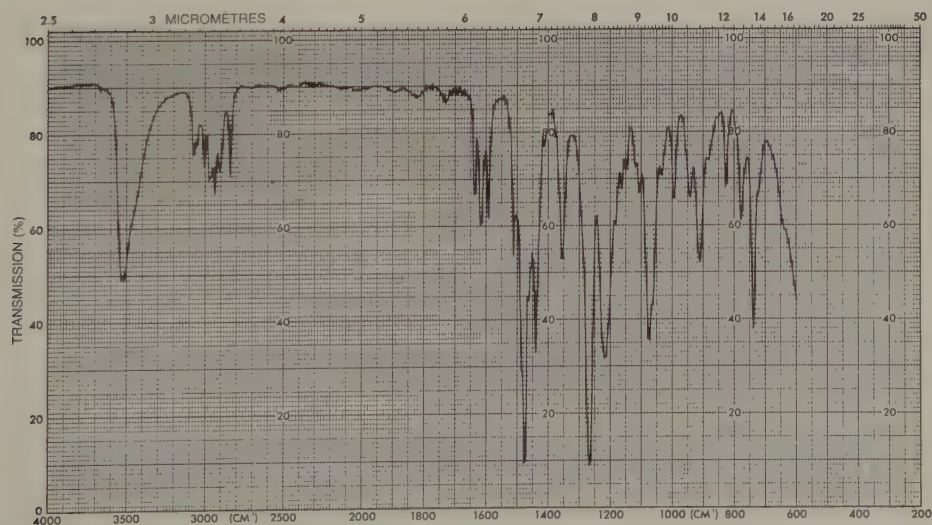
Question 42.4

Que contiennent la phase organique et la phase aqueuse ?

- Acidifier les extraits alcalins avec de l'acide chlorhydrique commercial dilué au demi.
- Décantier, séparer la couche organique.
- Faire trois extractions sur la phase aqueuse, avec chaque fois 25 cm³ d'éther diéthylique.
- Réunir les phases organiques et les sécher avec du sulfate de sodium anhydre.
- Distiller l'éther à pression ambiante.
- Rectifier le produit sous pression réduite ($t_{\text{éb},19}$ 123-125°C).

Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction (n_D^{20} : 1,5380).
- Chromatographie en phase gazeuse (une colonne Apiezon L peut convenir).



Spectre 42.3 Spectre IR de l'ortho eugénol (liquide pur en film)



Spectre 42.4 Spectre de RMN de l'ortho eugénol (solution dans CCl_4)

- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{max} 225 nm, $\lg \epsilon$ 3,79 ; λ_{max} 278 nm, $\lg \epsilon$ 3,38.

Résultats convenables

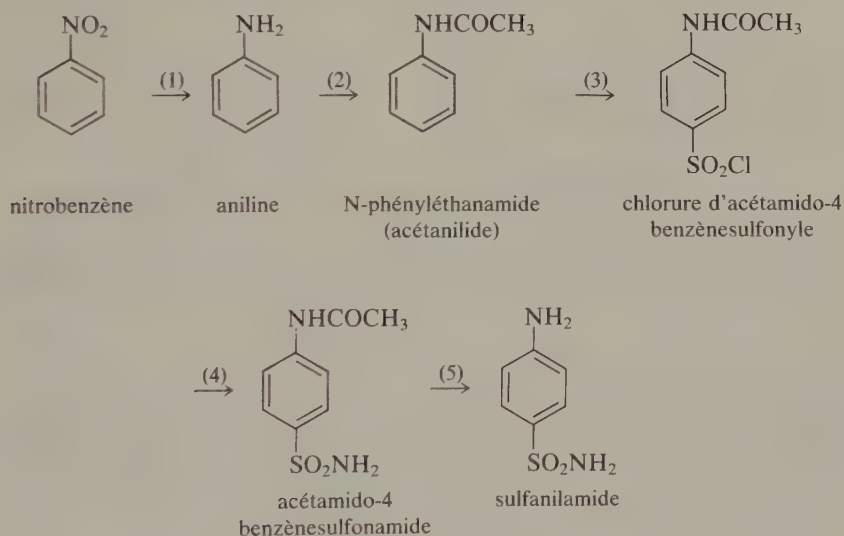
Un rendement de 72 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

Le rendement, calculé par rapport au gaïacol de départ, doit être au moins de 57 %.

SYNTHÈSE DE L'AMINO-4 BENZÈNESULFONAMIDE (SULFANILAMIDE)

43.1 INTRODUCTION

Au cours de cette synthèse, le sulfanilamide est préparé à partir du nitrobenzène, selon la séquence suivante de réactions :



L'introduction du groupement $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ne peut se faire directement à partir de l'aniline ; l'acétylation (équation 2) permet de protéger la fonction amine et de diminuer la réactivité du cycle aromatique.

Question 43.1

Que se produit-il si on traite directement l'aniline avec l'acide chlorosulfonique, HSO_3Cl ?

Lorsque toutes les transformations souhaitées sont terminées, soit :

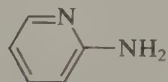
- l'introduction du groupement $-\text{SO}_2\text{Cl}$ sur le noyau aromatique (équation 3) ;
 - la substitution du chlore par le groupement $-\text{NH}_2$ (équation 4) ;
- une hydrolyse régénère la fonction amine, $-\text{NH}_2$.

Les sulfamides furent les premiers antibiotiques synthétiques employés en médecine. Cependant, leur toxicité par voie interne les réduit de nos jours au seul usage d'agent bactéricide incorporé à certains savons et pommades à usage médical. Une grande variété de sulfamides est préparée en substituant le chlore par des groupements aminés variés (équation 4) ; à chaque produit obtenu correspond un usage spécifique.

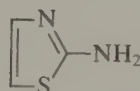
Question 43.2

Montrer comment on peut préparer les sulfamides suivants :

- la sulfapyridine, à partir de l'amino-2 pyridine et du chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle ;
- le sulfathiazole, à partir de l'amino-2 thiazole et du chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle.



amino-2 pyridine



amino-2 thiazole

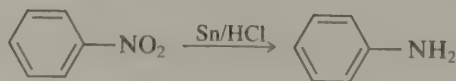
Durée approximative de la synthèse : 15 heures (si les produits intermédiaires ne sont pas recristallisés).

Sécurité

Pour chaque étape de la synthèse, l'étudiant doit effectuer un travail de recherche de la documentation sur les risques que présentent les produits manipulés et les techniques réactionnelles mises en œuvre. Il proposera au professeur une liste des précautions à observer.

43.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

43.2.1 Préparation de l'aniline



Durée approximative : cinq heures

Sécurité

Le nitrobenzène et l'aniline étant très toxiques, il est recommandé d'opérer sous hotte aspirante pendant cette expérience.

Matières premières

- Nitrobenzène : 25 g
- Étain : 45 g
- Acide chlorhydrique concentré ($\sim 11 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 100 cm^3
- Hydroxyde de sodium : 75 g
- Chlorure de sodium : environ 25 g
- Éther diéthylique : 90 cm^3
- Carbonate de potassium anhydre ou hydroxyde de sodium : environ 4 g

Mode opératoire

- Introduire 25 g de nitrobenzène et 45 g d'étain dans un réacteur de 500 cm^3 équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée contenant 100 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré.
- Couler environ 10 cm^3 d'acide chlorhydrique. Lorsque l'intensité de la réaction initiale, très exothermique, a diminué, additionner lentement le reste de l'acide chlorhydrique. Régler le débit pour que le reflux soit normal pendant la coulée ; refroidir pour contrôler la réaction, si nécessaire.
- Chauffer sur bain-marie environ 30 minutes.

Question 43.3

Suggérer un test simple permettant de vérifier que la réduction du nitrobenzène est terminée.

- Refroidir à la température ambiante, puis ajouter par petites portions, sous vive agitation et en refroidissant, une solution de 75 g d'hydroxyde de sodium dans 125 cm^3 d'eau.
-

Question 43.4

Quelle est la nature du solide qui se forme au moment du refroidissement ?

- Assembler un appareillage pour une hydrodistillation (figure 13.46) ou un entraînement à la vapeur (figures 13.47 ou 13.48). Effectuer cette hydrodistillation ou cet entraînement de l'aniline. En plus du distillat d'apparence laiteuse, recueillir environ 100 cm^3 de solution limpide.
-

Question 43.5

- Généralement, comment s'aperçoit-on de la fin de l'entraînement ?
 - Pourquoi recueillir une si grande quantité de distillat limpide ?
-

- Saturer le distillat avec du chlorure de sodium en poudre.

Question 43.6

- Quel est le but de l'addition de chlorure de sodium ?
 - Comment expliquer que l'aniline descende au fond du récipient pendant l'entraînement à la vapeur et qu'elle remonte à la surface après l'addition de sel ?
-

- Transvaser dans une ampoule à décanter, séparer la couche organique.
- Procéder à trois extraction sur la couche aqueuse avec chaque fois 30 cm³ d'éther diéthylique.
- Réunir les phases organiques, sécher avec du carbonate de potassium anhydre ou avec des pastilles d'hydroxyde de sodium ou de potassium. Filtrer.

Question 43.7

Pourquoi ne pas sécher avec du chlorure de calcium anhydre ?

- Distiller ou évaporer l'éther.
- Rectifier l'aniline à pression ambiante ou sous pression réduite.

Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 235 nm, $\lg \epsilon$ 3,90 ; $\lambda_{\max}$ 285, $\lg \epsilon$ 3,23.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 20 M peut convenir).
- Mise en évidence de la fonction amine par un test chimique (paragraphe 24.4.4).
- Préparation d'un dérivé cristallisé (paragraphe 24.5.4).

Question 43.8

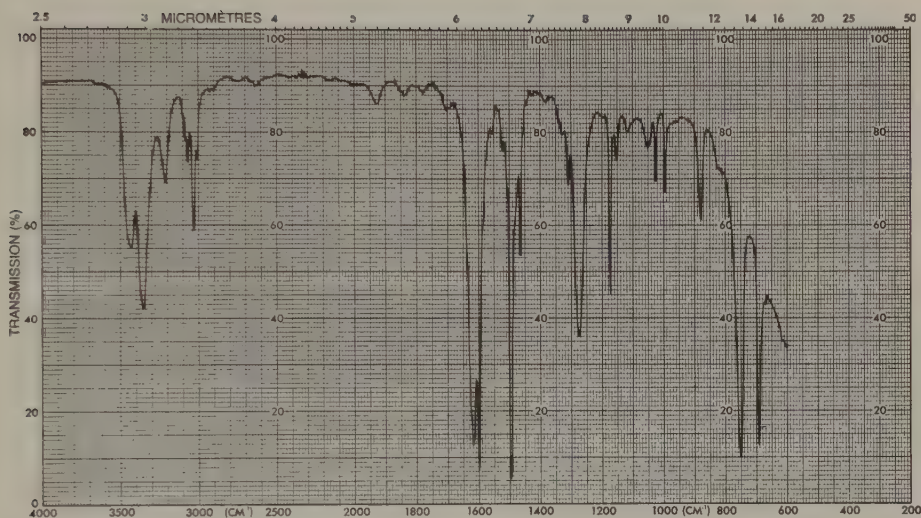
Identifier sur le spectre de l'aniline (spectre 43.1) les bandes d'absorption caractéristiques de la liaison N-H. En quoi montrent-elles qu'il s'agit d'une amine primaire ?

Résultats satisfaisants

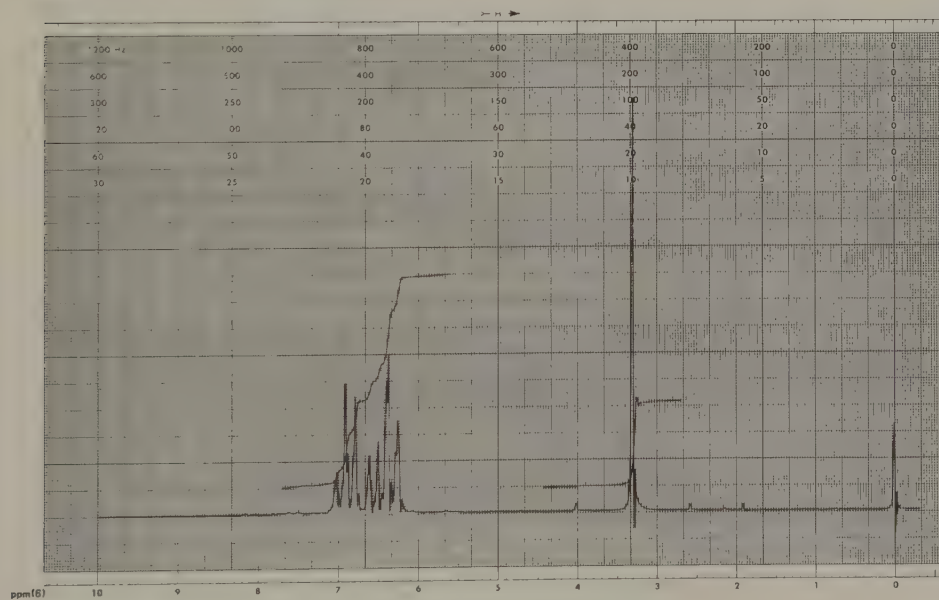
Un rendement de 80 % en produit de bonne pureté chromatographique est satisfaisant.

43.2.2 Préparation du N-phényléthanamide (acétanilide)

- Voir paragraphe 30.2.
- Utiliser les quantités de réactifs correspondant à la masse d'aniline obtenue.



Spectre 43.1 Spectre IR de l'aniline (liquide pur en film)

Spectre 43.2 Spectre de RMN de l'aniline (en solution dans CCl_4)

- Il n'est pas nécessaire de recristalliser l'acétanilide employé pour la préparation suivante, mais il doit être sec.

Question 43.9

Pourquoi l'acétanilide doit-il être sec ?

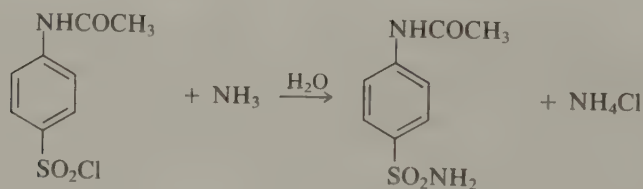
43.2.3 Préparation du chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle (chlorure de N-acétylsulfanilyle)

- Voir paragraphe 28.2.
- Utiliser les quantités de réactifs correspondant à la masse d'acétanilide obtenu.
- Il n'est pas nécessaire de recristalliser le chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle, à la condition que le produit soit utilisé immédiatement pour la préparation suivante.

Question 43.10

Pourquoi le chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle doit-il être employé immédiatement s'il n'est pas recristallisé ?

43.2.4 Préparation de l'acétamido-4 benzènesulfonamide (N-acétylsulfanilamide)



Durée approximative : deux heures

Matières premières

- Chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle : 13 g
- Solution concentrée d'ammoniacque ($\sim 15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 50 cm^3
- Acide chlorhydrique à 20 % : environ 30 cm^3
- Éthanol à 95 % : environ 100 cm^3

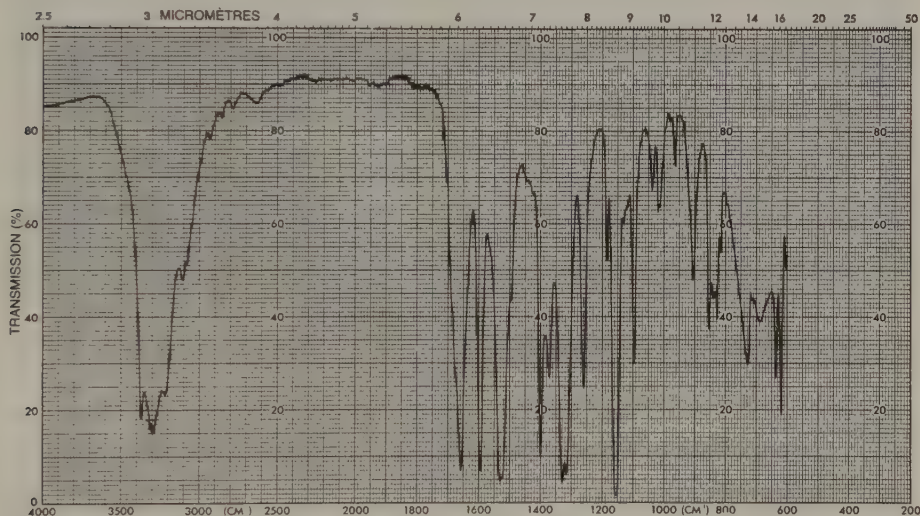
Mode opératoire

- Dans un réacteur de 500 cm^3 relié à un dispositif d'absorption d'ammoniac (figure 10.17) ou monté sous une hotte bien ventilée, introduire 13 g de chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle et 50 cm^3 d'ammoniac en solution. Agiter vigoureusement la masse réactionnelle pour en obtenir une pâte homogène.
- Chauffer au bain-marie pendant 20 minutes en agitant par intermittence.
- Refroidir dans un bain de glace. Acidifier la masse réactionnelle en ajoutant lentement une solution à 20 % d'acide chlorhydrique.

- Maintenir dans la glace environ 15 minutes. Filtrer sur büchner. Laver avec de l'eau glacée.
- Recristalliser le solide dans l'éthanol à 95 %¹.

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 257 nm, $\lg \epsilon$ 4,35.



Spectre 43.3 Spectre IR de l'acétamido-4 benzènesulfonamide (pastille de KBr)

Question 43.11

Identifier sur le spectre IR les bandes d'absorption des liaisons N-H et S-O.

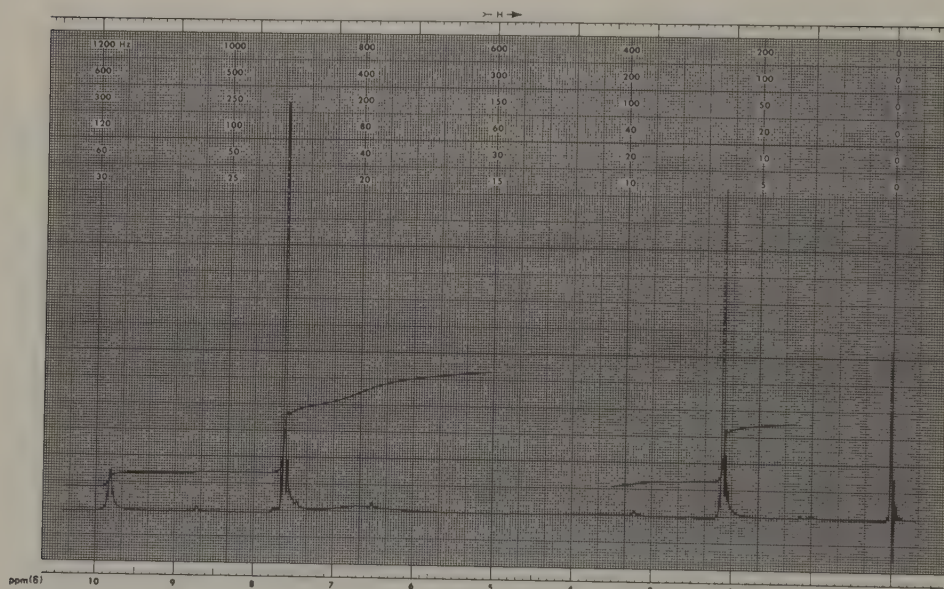
Question 43.12

Identifier sur le spectre de RMN la position des différents groupements.

Résultats satisfaisants

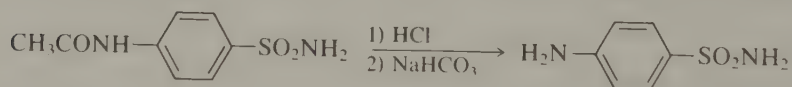
Un rendement de 80 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.

1. Le produit non recristallisé peut être employé pour la préparation suivante.



Spectre 43.4 Spectre de RMN de l'acétamido-4 benzènesulfonamide (en solution dans CDCl_3 et $\text{DMSO-}6\text{D}$, 3/2)

43.2.5 Préparation de l' amino-4 benzènesulfonamide (sulfanilamide)



Durée approximative : deux heures

Matières premières

- Acétamido-4 benzènesulfonamide : 10 g
- Acide chlorhydrique ($\sim 5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 30 cm^3
- Hydrogénocarbonate de sodium : environ 12 g
- Noir de carbone : environ 1 g

Mode opératoire

- Dans un réacteur de 250 cm^3 équipé d'un réfrigérant, introduire 10 g d'acétamido-4 benzènesulfonamide et 30 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique ($\sim 5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).
- Chauffer à reflux pendant une heure.

Question 43.13

Écrire l'équation de la réaction entre le p-acétamidobenzènesulfonamide et la solution d'acide chlorhydrique.

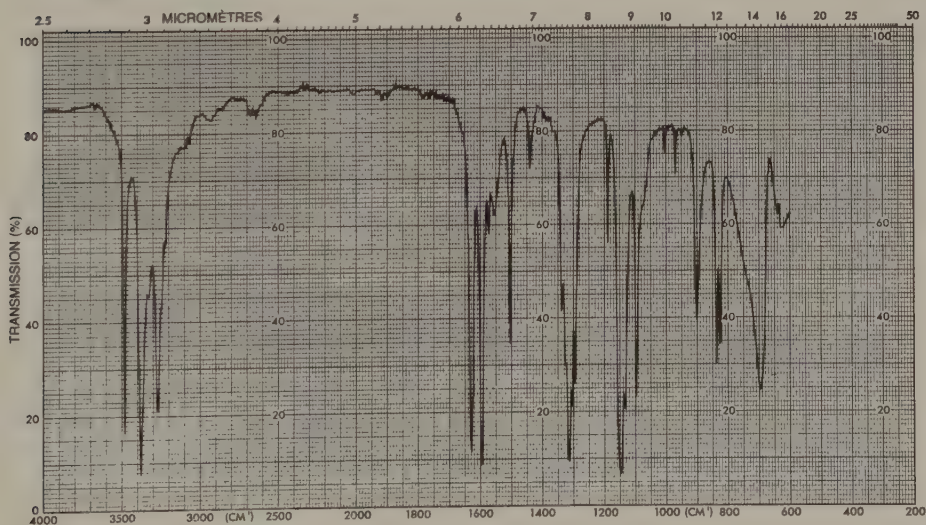
- Refroidir à la température ambiante. Ajouter environ 1 g de noir de carbone, faire bouillir quelques minutes. Filtrer sur filtre plissé.
- Additionner par petites portions une solution concentrée de 12 g d'hydrogénocarbonate de sodium, jusqu'à cessation de l'effervescence. Contrôler la basicité.

Question 43.14

- Quel est le but de l'addition de la solution d'hydrogénocarbonate ?
 - Expliquer l'effervescence produite.
 - Pourquoi employer une solution de NaHCO_3 au lieu de NaOH ?
- Filtrer sur büchner, laver avec de l'eau glacée.
 - Recrystalliser dans l'eau.

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{max} 259 nm, $\lg \varepsilon$ 4,28.



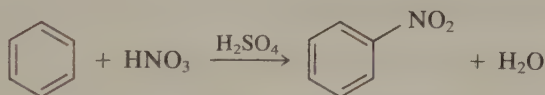
Spectre 43.5 Spectre IR de l'4-aminobenzènesulfonamide (pastille de KBr)

SYNTHÈSE DU TRIBROMO-1,3,5 BENZÈNE

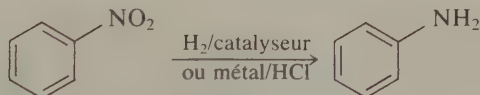
44.1 INTRODUCTION

Du fait des règles de HOLLEMAN et de la désactivation du noyau aromatique après halogénéation partielle, le tribromo-1,3,5 benzène ne peut être préparé par bromation directe du benzène. La synthèse la plus simple à partir du benzène, utilise 4 étapes réactionnelles :

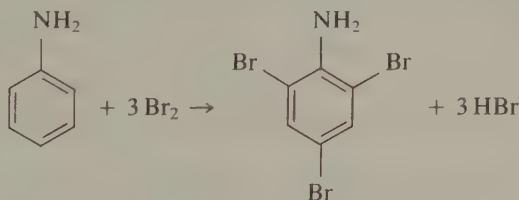
- première étape : préparation du nitrobenzène par substitution électrophile



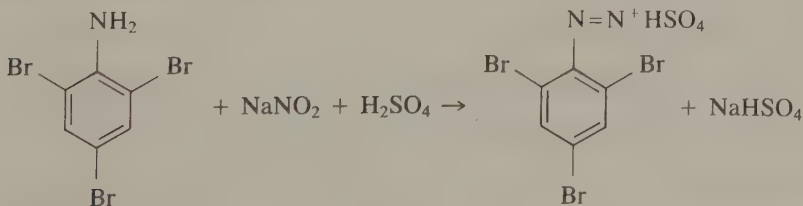
- deuxième étape : préparation de l'aniline par réduction du nitrobenzène



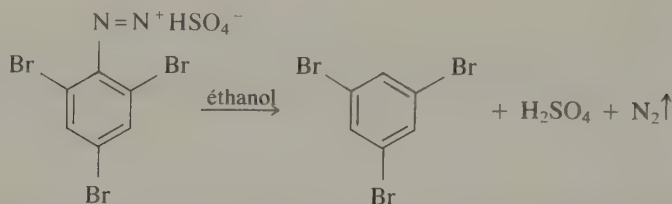
- troisième étape : bromation directe de l'aniline, facilitée par le doublet libre de l'azote juxta-nucléaire, qui active le noyau aromatique



- quatrième étape : désamination de la tribromoaniline (chapitre 34)



composé non isolé



L'aniline étant un composé industriel bon marché, nous ne proposons pas la réalisation des deux premières étapes. Sa préparation peut toutefois être effectuée d'après le mode opératoire décrit à la synthèse 43.2.1.

Durée totale des deux dernières étapes : 11 heures

44.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

44.2.1 Préparation de la tribromo-2,4,6 aniline

Durée approximative : quatre heures (six heures s'il faut purifier l'aniline)

Sécurité

Avant de commencer le travail pratique, il faudra impérativement se documenter sur la sécurité concernant l'emploi de l'aniline et du brome. L'appareillage et les équipements annexes devront être soumis à l'approbation du professeur.

Si possible, réaliser la manipulation sous une hotte. En cas d'émission de vapeurs de brome dans le laboratoire, évacuer immédiatement ce dernier. Prévoir à portée de main un bécher contenant une solution diluée (2 à 3 mol·dm⁻³) d'hydroxyde de sodium qui servira à éliminer le brome avant le nettoyage de la verrerie et en cas de projections accidentelles.

Question 44.1

Quelle est la réaction du brome avec la solution d'hydroxyde de sodium ?

Matières premières

- Aniline pure : 10 g
- Brome : 55 g
- Acide éthanoïque (acide acétique) pur : 80 cm³
- Éthanol : 300 cm³ maximum

Mode opératoire

- L'aniline utilisée doit être pure et presque incolore. Si ce n'est pas le cas, la purifier par rectification sous pression réduite.

- Préparer une solution de 55 g de brome dans 40 cm³ d'acide acétique pur.
- Dans un réacteur cylindrique de 250 cm³ muni des accessoires habituels, charger 10 g d'aniline et 40 cm³ d'acide acétique pur. Agiter.
- Lorsque l'aniline est dissoute, refroidir avec un bain glacé, puis couler la solution acétique de brome en maintenant la température en dessous de 30°C.

Question 44.2

Quels pourraient être les problèmes consécutifs à une élévation de la température ?

- Après la fin de la coulée, agiter 10 minutes le mélange pâteux.
- Verser le mélange réactionnel dans 400 cm³ d'eau. Agiter, puis filtrer.

Question 44.3

Quelle est la précaution essentielle à observer pendant la filtration ?

- Laver soigneusement avec de l'eau jusqu'à l'élimination complète des impuretés. La destruction de l'excès de brome peut être effectuée par des lavages avec une solution saturée de thiosulfate de sodium ou une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium, suivis par des lavages avec de l'eau.

Question 44.4

Quelle est la réaction du brome avec une solution de thiosulfate de sodium ?

- Bien essorer, puis recristalliser la totalité du produit humide dans le minimum d'éthanol. Sécher.

Analyses et spectres de référence

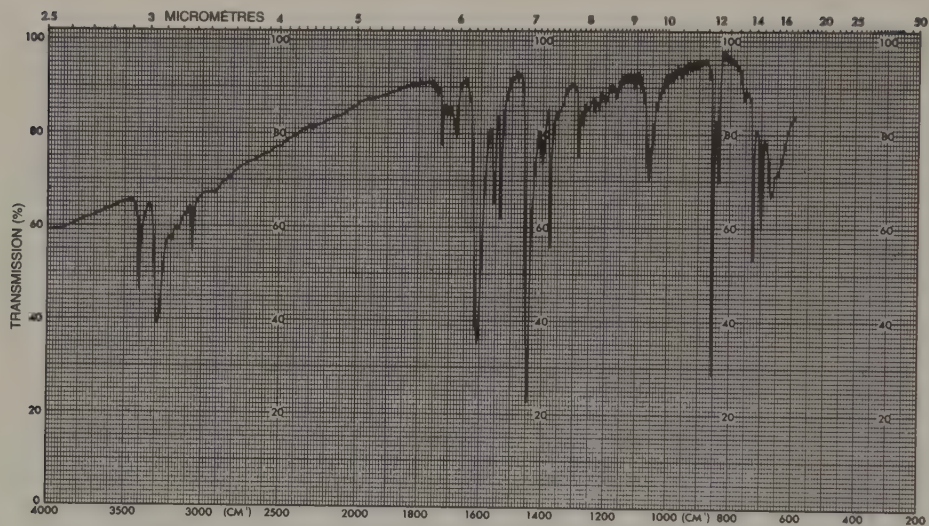
- Détermination du point de fusion.
- Chromatographie en couche mince (rechercher les conditions expérimentales).
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 249 nm, $\lg \varepsilon$ 4,1 ; $\lambda_{\max}$ 315 nm, $\lg \varepsilon$ 3,4.
- Mise en évidence du brome par analyse qualitative chimique élémentaire.

Question 44.5

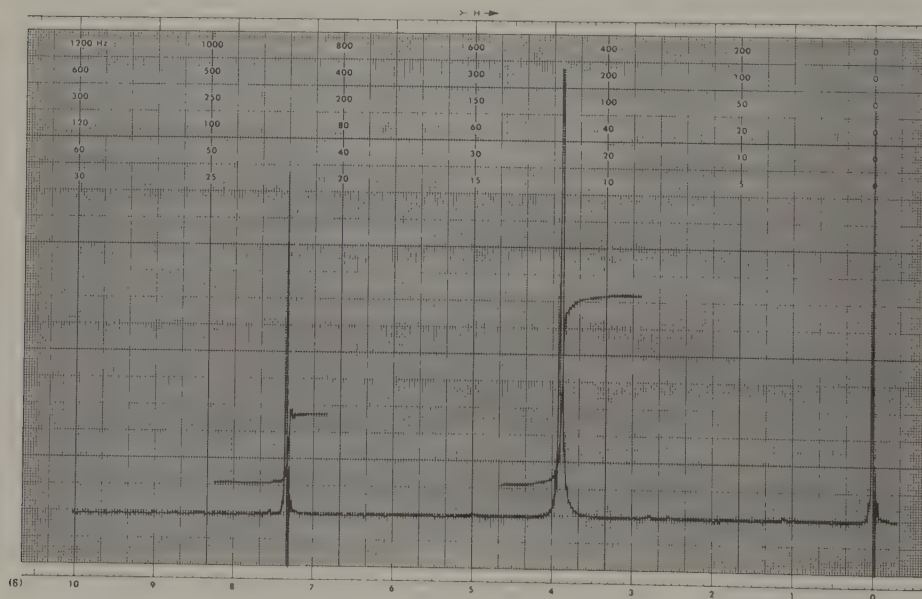
Interpréter le spectre de RMN de la tribromo-2,4,6 aniline (spectre 44.2).

Résultats convenables

Un rendement de 90 % en tribromo-2,4,6 aniline recristallisée, de point de fusion conforme à une référence, est satisfaisant.



Spectre 44.1 Spectre IR de la tribromo-2,4,6 aniline (pastille KBr)



Spectre 44.2 Spectre de RMN de la tribromo-2,4,6 aniline (en solution dans CDCl_3)

44.2.2 Préparation du tribromo-1,3,5 benzène

Durée approximative : cinq heures

Sécurité

Il faut être particulièrement conscient de la toxicité du benzène.

Matières premières

- Tribromo-2,4,6 aniline : 20 g
- Benzène : 30 cm³
- Éthanol pur : 120 cm³
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 7 cm³
- Nitrite de sodium en poudre : 7 g
- Solvant de recristallisation : nature et quantité à déterminer expérimentalement.

Mode opératoire

- Dans un réacteur cylindrique de 500 cm³ normalement équipé, charger 20 g de tribromo-2,4,6 aniline, 30 cm³ de benzène et 120 cm³ d'éthanol pur.
- Agiter et chauffer.
- Lorsque la tribromo-2,4,6 aniline est dissoute, ajouter lentement 7 cm³ d'acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) dans le mélange chaud, puis porter cinq minutes au reflux.
- Arrêter le chauffage et attendre que l'ébullition ait cessé.
- Ajouter 7 g de nitrite de sodium en poudre. Partager cet ajout en trois portions. Les utiliser successivement en laissant se calmer la réaction entre chaque addition.

Question 44.6

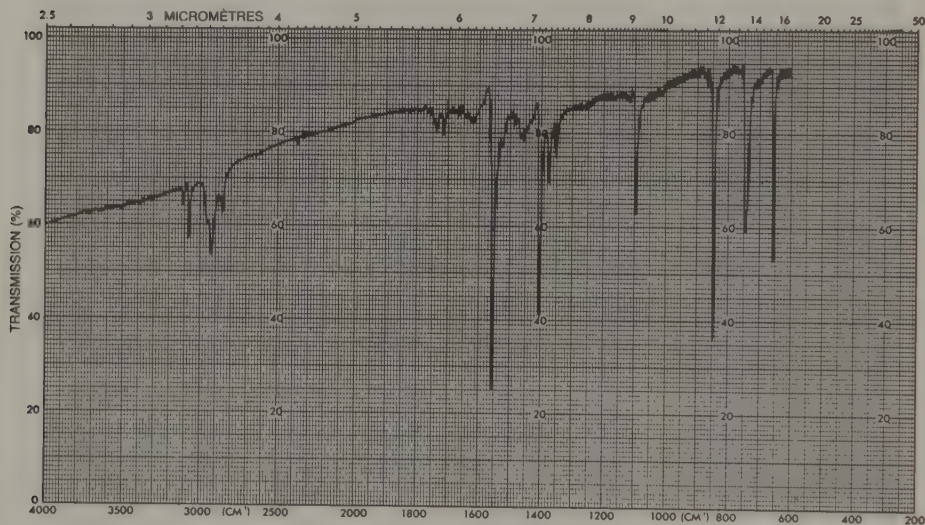
Pour simplifier la méthode d'introduction de NaNO₂, des essais ont été effectués en utilisant une solution de 7 g de NaNO₂ dans le minimum d'eau. Le rendement et la pureté du produit obtenu ont été inférieurs à ceux obtenus avec le mode opératoire décrit ci-dessus. Proposer une explication chimique.

- Porter au reflux jusqu'à la fin du dégagement gazeux (environ 30 minutes).
 - Refroidir jusqu'à une température inférieure à 10°C, d'abord dans l'air ambiant pendant 10 minutes, puis avec un bain glacé.
 - Filtrer.
 - Laver avec un peu d'éthanol glacé, puis avec de l'eau, jusqu'à élimination complète des composés inorganiques.
-

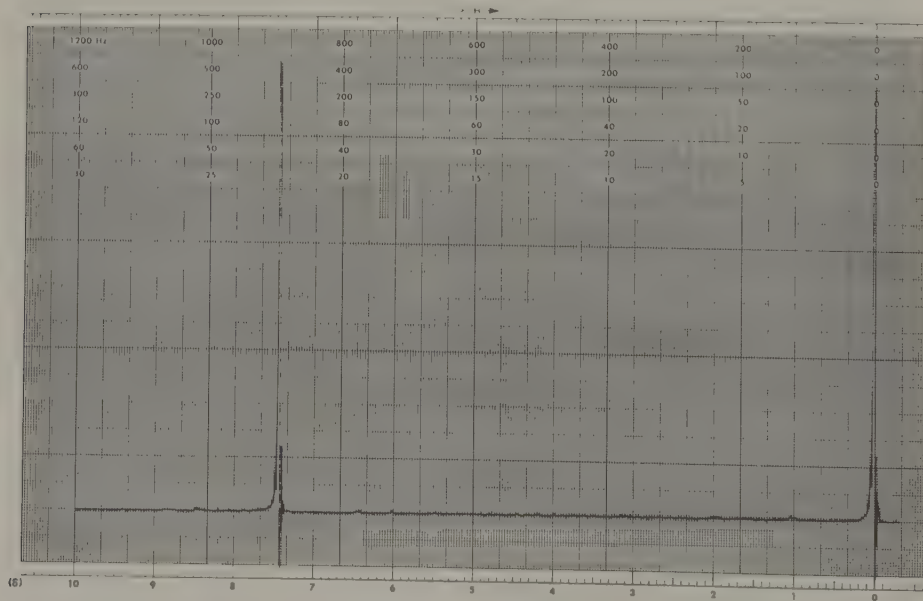
Question 44.7

Proposer une méthode de contrôle de fin de lavages.

- Sécher
- Après avoir recherché le solvant ou le mélange de solvants le mieux adapté (chapitre 14), recristalliser la totalité du produit brut. Traiter avec du noir décolorant si nécessaire.



Spectre 44.3 Spectre IR du tribromo-1,3,5 benzène (pastille KBr)



Spectre 44.4 Spectre de RMN du tribromo-1,3,5 benzène (en solution dans CCl_4)

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion (attention : il est proche de celui de la tribromo-2,4,6 aniline) ;
- Chromatographie en couche mince (rechercher les conditions expérimentales) ;
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 267 nm, $\lg \epsilon$ 2,3 ; $\lambda_{\max}$ 277 nm, $\lg \epsilon$ 2,4 ; $\lambda_{\max}$ 289 nm, $\lg \epsilon$ 2,1.
- Constatation de l'absence d'azote (donc de tribromo-2,4,6 aniline) par analyse qualitative chimique élémentaire.

Résultats convenables

Un rendement de 50 % en tribromo-1,3,5 benzène recristallisé est satisfaisant. Ses spectres IR et de RMN doivent indiquer une absence complète d'amine primaire.

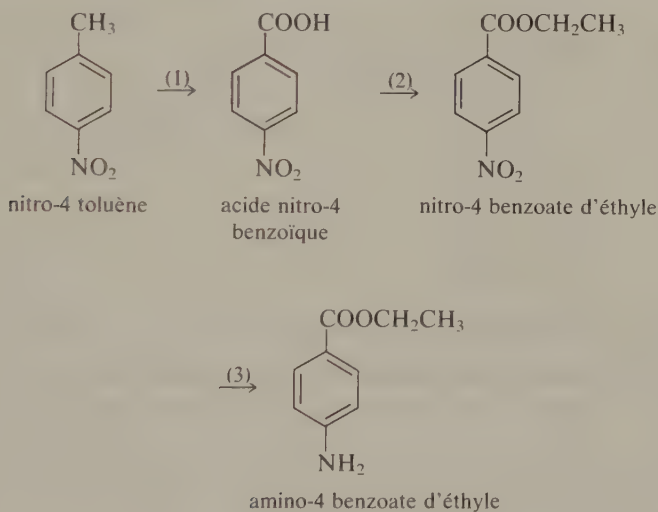
Question 44.8

Comment peut-on, sur le spectre IR, s'assurer de l'absence de tribromo-2,4,6 aniline ?

SYNTHÈSE DE L'AMINO-4 BENZOATE D'ÉTHYLE (BENZOCAÏNE)

45.1 INTRODUCTION

Au cours de cette synthèse, l'amino-4 benzoate d'éthyle (benzocaïne) est préparé à partir du nitro-4 toluène, selon la séquence suivante de réactions :



L'oxydation du groupement méthyle précède la réduction du groupement nitré, NO_2 . Cette séquence ne peut être inversée, car la fonction amine, NH_2 , serait alors oxydée par le dichromate de sodium, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. De plus, si la réduction précède l'estérification du groupement carboxylique, l'isolement de l'acide amino-4 benzoïque est difficile, car il est également soluble en milieu acide et en milieu alcalin.

L'amino-4 benzoate d'éthyle est couramment utilisé comme anesthésique local d'usage externe ; il constitue souvent l'agent actif des pommades employées pour le traitement des brûlures et des coups de soleil.

Question 45.1

Un autre composé employé comme anesthésique est l'amino-4 benzoate de butyle (butésine). Comment ce composé peut-il être préparé à partir de l'acide amino-4 benzoïque ?

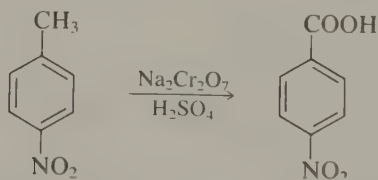
Durée approximative : 12 heures (si les produits intermédiaires ne sont pas recristallisés).

Sécurité

Pour chaque étape de la synthèse, l'étudiant doit effectuer un travail de recherche des risques que présentent les produits manipulés et les techniques réactionnelles mises en œuvre. Il proposera au professeur une liste des mesures de sécurité à prendre.

45.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

45.2.1 Préparation de l'acide nitro-4 benzoïque



Question 45.2

Calculer le nombre de moles de dichromate de sodium requises pour chaque mole de nitro-4 toluène oxydé, le chrome étant réduit sous forme de sulfate de chrome III.

Durée approximative : six heures

Matières premières

- Nitro-4 toluène : 11,5 g
- Dichromate de sodium, dihydraté, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 34 g
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) : 46 cm^3
- Solution à 5 % d'acide sulfurique : 50 cm^3
- Solution à 5 % d'hydroxyde de sodium : environ 150 cm^3
- Noir de carbone : environ 2 g
- Solution à 15 % d'acide sulfurique : 150 cm^3
- Éthanol : environ 50 cm^3

Mode opératoire

- Introduire 11,5 g de nitro-4 toluène, 34 g de dichromate de sodium dihydraté et 75 cm^3 d'eau dans un réacteur de 250 cm^3 équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant et d'un thermomètre.

- Additionner en 20 minutes environ, sous vive agitation, 46 cm³ d'acide sulfurique concentré. Pendant la coulée, la température ne doit pas dépasser 85°C.
- Lorsque l'addition est terminée et que la température commence à baisser, chauffer à reflux pendant 30 minutes.
- Refroidir à la température ambiante. Verser la masse réactionnelle sur 125 cm³ d'eau glacée. Filtrer sur büchner et laver avec de l'eau froide.
- Transvaser le solide dans un bécher, ajouter 50 cm³ d'une solution à 5 % d'acide sulfurique. Chauffer au bain-marie environ 30 minutes en agitant par intermittence.

Question 45.3

Quel est le but de ce traitement à l'acide sulfurique ?

- Refroidir à la température ambiante. Filtrer sur büchner.
- Transvaser le solide dans un bécher. Ajouter une solution à 5 % d'hydroxyde de sodium jusqu'à dissolution de tout l'acide nitro-4 benzoïque (le mélange doit être basique). Agiter vigoureusement pendant l'addition.

Question 45.4

- Comment l'acide nitro-4 benzoïque passe-t-il en solution ?
- Quelle est la nature du solide qui ne se dissout pas ?

- Introduire environ 2 g de noir de carbone. Chauffer sur bain-marie pendant dix minutes. Filtrer sur büchner.
- Couler le filtrat sur 150 cm³ d'une solution glacée à 15 % d'acide sulfurique, en agitant vigoureusement. Refroidir dans la glace pendant 15 minutes.
- Filtrer sur büchner. Laver avec de l'eau glacée.
- Recrystalliser le solide dans l'éthanol à 95 %¹.

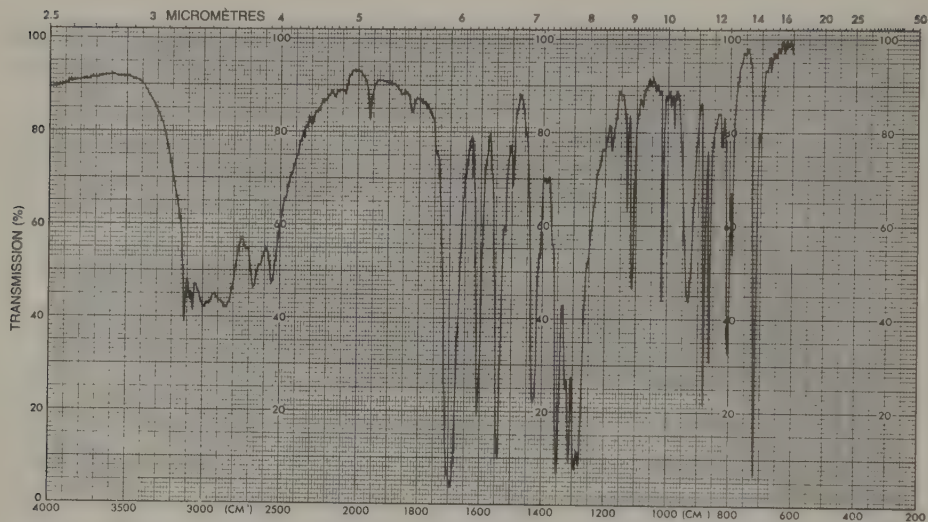
Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice avec l'acétate d'éthyle comme éluant.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 258 nm, $\lg \epsilon$ 4,08

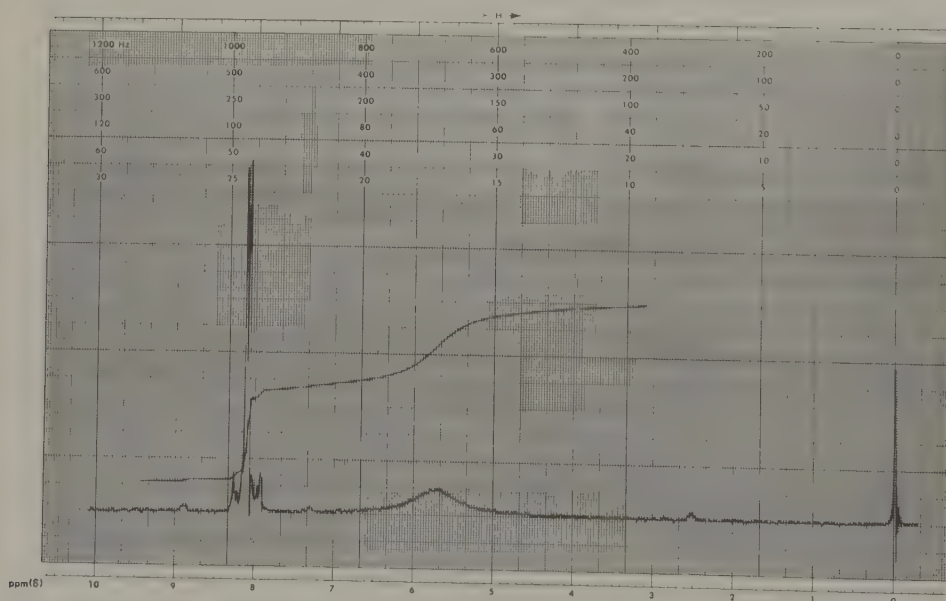
Question 45.5

Identifier sur le spectre 45.1 les bandes d'absorption des liaisons N–O.

1. Le produit non recrystallisé peut être employé pour la préparation suivante.



Spectre 45.1 Spectre IR de l'acide nitro-4 benzoïque (pastille de KBr)

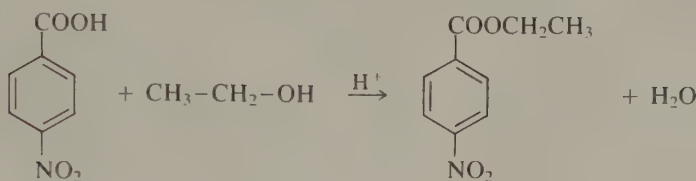


Spectre 45.2 Spectre de RMN de l'acide nitro-4 benzoïque (en solution dans DMSO-6D et CDCl_3 , 5/1)

Résultats satisfaisants

Un rendement de 65 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.

45.2.2 Préparation du nitro-4 benzoate d'éthyle



Durée approximative : quatre heures

Matières premières

- Acide nitro-4 benzoïque : 6,8 g
- Éthanol absolu : 47 g
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 8 cm^3
- Solution à 10 % d'hydroxyde de sodium : 100 cm^3
- Éthanol à 95 % : environ 40 cm^3

Mode opératoire

- Introduire 6,8 g d'acide nitro-4 benzoïque et 47 g d'éthanol absolu dans un réacteur de 250 cm^3 .
- Couler lentement, en agitant, 8 cm^3 d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer à reflux pendant deux heures.
- Refroidir à la température ambiante. Couler sur 100 cm^3 d'une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium et 100 g de glace broyée, en agitant vigoureusement.
- Filtrer sur büchner. Essorer.

Question 45.6

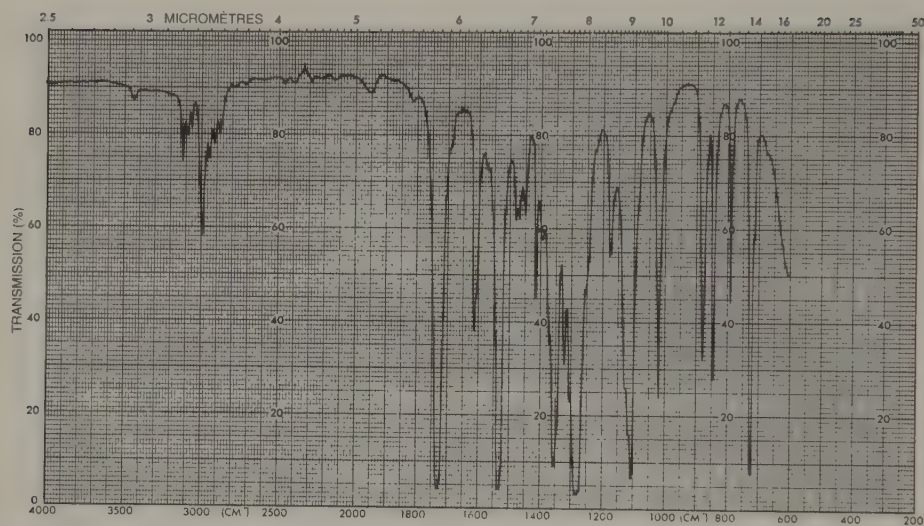
Quel composé précipiterait si on acidifiait le filtrat ?

- Recrystalliser le solide dans un mélange éthanol-eau².

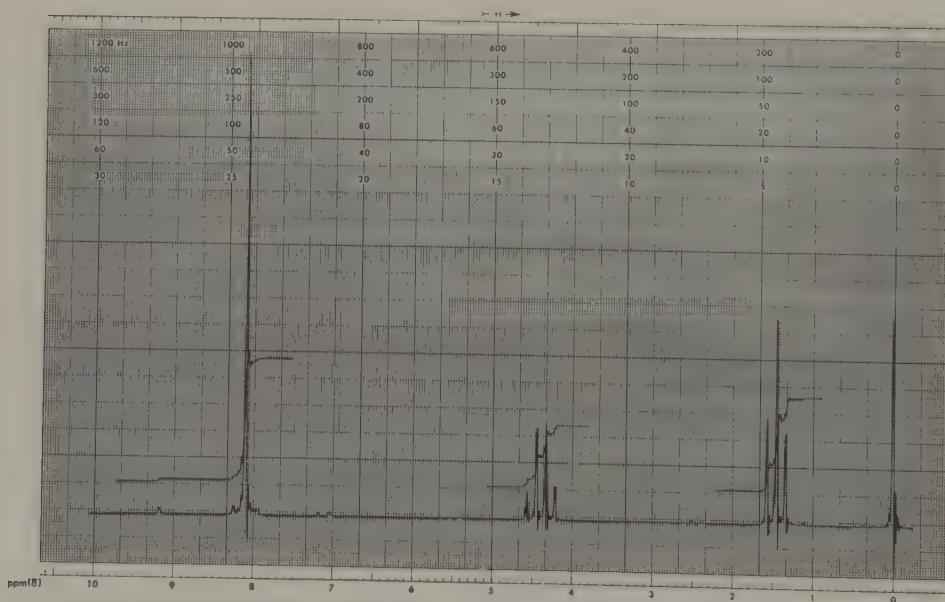
Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice avec l'acétate d'éthyle comme éluant.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{max} 259 nm, $\lg \epsilon$ 4,0.

2. Le produit non recrystallisé peut être employé pour la préparation suivante.



Spectre 45.3 Spectre IR du nitro-4 benzoate d'éthyle (fondu, en film)



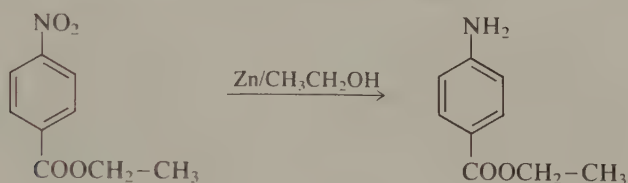
Spectre 45.4 Spectre de RMN du nitro-4 benzoate d'éthyle (en solution dans CDCl_3)

Question 45.7

Attribuer les déplacements chimiques aux différents groupements du nitro-4 benzoate d'éthyle et justifier ce choix.

Résultats satisfaisants

Un rendement de 80 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.

45.2.3 Préparation de l' amino-4 benzoate d'éthyle**Question 45.8**

Une méthode courante de réduction des composés aromatiques nitrés consiste à les traiter avec du zinc et de l'acide chlorhydrique. Pourquoi la réduction du nitro-4 benzoate d'éthyle ne doit pas être effectuée dans l'acide chlorhydrique ?

Durée approximative : quatre heures

Matières premières

- Nitro-4 benzoate d'éthyle : 5,0 g
- Chlorure de calcium : 2,0 g
- Éthanol à 95 % : 130 cm³
- Poudre de zinc : 15 g
- Éther diéthylique : 250 cm³
- Solution saturée de chlorure de sodium : 300 cm³
- Sulfate de magnésium ou de sodium anhydre : environ 4 g

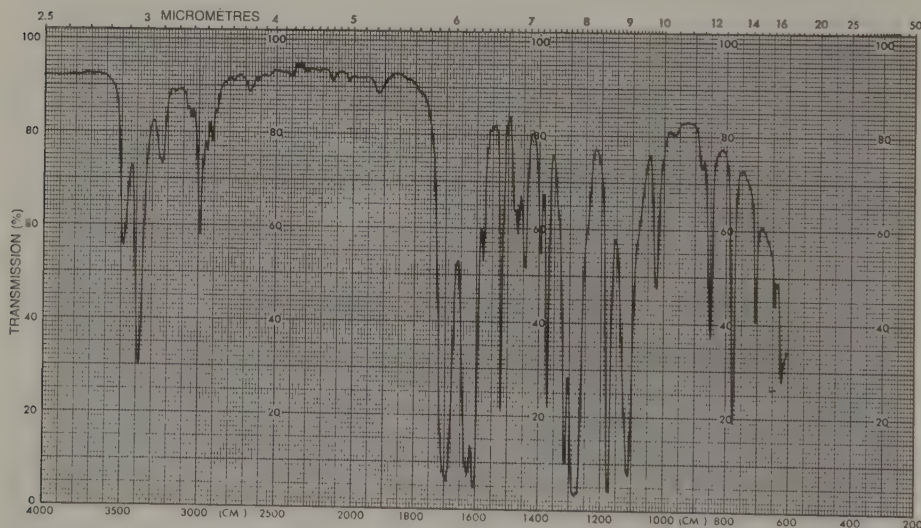
Mode opératoire

- Introduire 5,0 g de nitro-4 benzoate d'éthyle dans un réacteur de 250 cm³.
- Dissoudre 2,0 g de chlorure de calcium dans 25 cm³ d'eau, ajouter 110 cm³ d'éthanol à 95 %. Introduire cette solution dans le réacteur.
- Ajouter 50 g de poudre de zinc.
- Chauffer à reflux pendant deux heures.
- Refroidir à la température ambiante. Filtrer sur büchner, laver avec de l'éther diéthylique.
- Transvaser le filtrat dans une ampoule à décanter. Ajouter 300 cm³ d'eau saturée de chlorure de sodium. Recueillir la couche organique. Procéder à des extractions sur la couche aqueuse, avec de l'éther diéthylique.

- Réunir les phases organiques. Sécher avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre.
- Concentrer la solution jusqu'à un volume de 15 à 20 cm³.
- Ajouter de l'eau à la solution concentrée et chaude, jusqu'à l'amorce de la recristallisation. Refroidir en agitant vigoureusement.
- Recristalliser le produit dans un mélange éthanol-eau.

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Chromatographie en couche mince sur gel de silice avec l'acétate d'éthyle comme éluant.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\max}$ 289 nm, $\lg \epsilon$ 4,40.



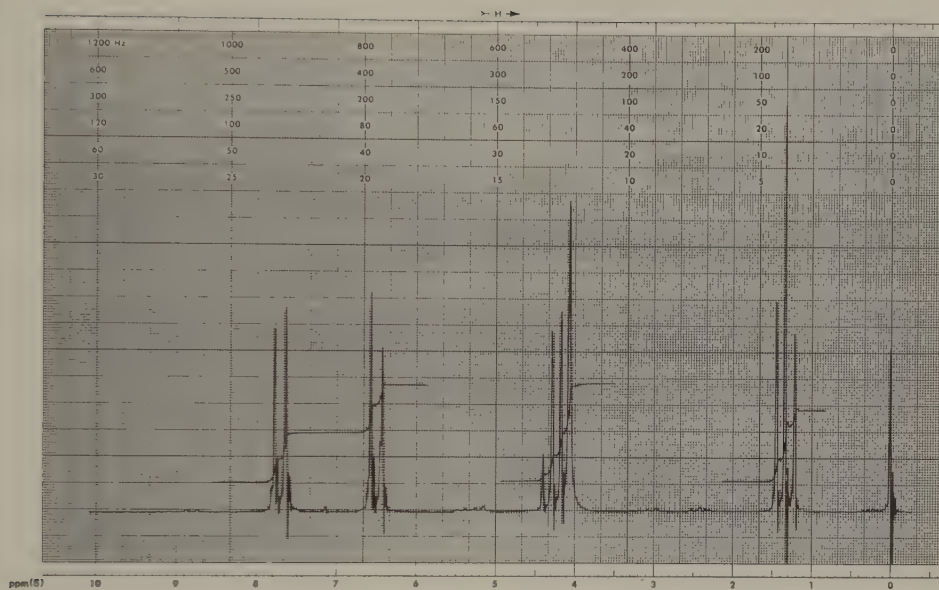
Spectre 45.5 Spectre IR de l'amino-4 benzoate d'éthyle (fondu, en film)

Question 45.9

Identifier sur le spectre IR de l'amino-4 benzoate d'éthyle les bandes d'absorption caractéristiques de la liaison N-H.

Résultats satisfaisants

Un rendement de 85 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.



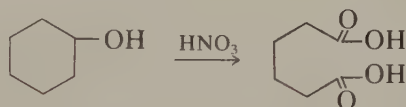
Spectre 45.6 Spectre de RMN de l' amino-4 benzoate d' éthyle (en solution dans CDCl₃)

SYNTHÈSE DU CYCLOPENTANOL

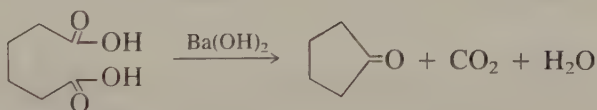
46.1 INTRODUCTION

La synthèse en trois étapes du cyclopentanol à partir du cyclohexanol illustre une des méthodes permettant le passage d'un cycle en C₆ à un cycle en C₅ :

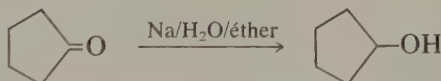
- première étape : ouverture du cycle en C₆ par oxydation du cyclohexanol en acide adipique (chapitre 32)



- deuxième étape : formation d'un cycle en C₅ par la réaction de condensation de PIRIA



- troisième étape : réduction de la cyclopentanone par le mélange sodium-eau-éther diéthylique



Durée approximative des trois étapes : 17 heures

46.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

46.2.1 Préparation de l'acide hexanedioïque (acide adipique)

La préparation de l'acide adipique est l'objet de la synthèse 32.2.3. Son mode opératoire devra être adapté à la préparation d'au moins 100 g d'acide adipique purifié.

Pour des raisons de sécurité, il est déconseillé de réaliser cette réaction pour la première fois sur des quantités aussi importantes. Afin de se familiariser avec cette préparation, effectuer un premier essai en respectant rigoureusement le mode opératoire présenté à la section 32.2.3. Effectuer ensuite un deuxième

essai similaire au premier, avec les quantités de réactifs nécessaires pour compléter la production d'acide adipique.

Au cas où l'on ne disposerait pas du temps nécessaire pour effectuer deux essais, effectuer directement la préparation décrite à la section 32.2.3, en tenant compte des modifications suivantes.

Durée approximative : sept heures

Sécurité

Étant donné l'augmentation de la masse du mélange réactionnel, le mode opératoire présente des risques plus importants.

Mode opératoire

- Multiplier par neuf toutes les quantités de réactifs qui sont proposées.
- Utiliser un réacteur de 1 dm³ équipé avec un réfrigérant de section importante (question 32.22) ou éventuellement avec deux réfrigérants.
- Couler l'acide nitrique à un débit plus important, de manière à ce que la durée de son introduction ne dépasse pas deux heures. Veiller à ce qu'il réagisse dès son contact avec le mélange réactionnel.

Résultats convenables

Rendement minimum : 40 %.

Question 46.1

Peut-on expliquer l'augmentation du rendement par rapport à celui de la synthèse 32.2.3 ?

46.2.2 Préparation de la cyclopentanone

Durée approximative : quatre heures

Matières premières

- Acide adipique : 100 g
- Hydroxyde de baryum, octahydraté : 5 g
- Chlorure de sodium en poudre : quelques grammes
- Sulfate de magnésium anhydre : quelques grammes

Mode opératoire

- Équiper un réacteur avec un agitateur et un appareillage pour distillation ; ce dernier est composé d'une colonne vide et d'une tête de colonne simple.

- Charger 100 g d'acide adipique et 5 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.
- Chauffer fortement sous agitation lente sans dépasser 300°C dans le réacteur. Prélever la quantité maximale de distillat.

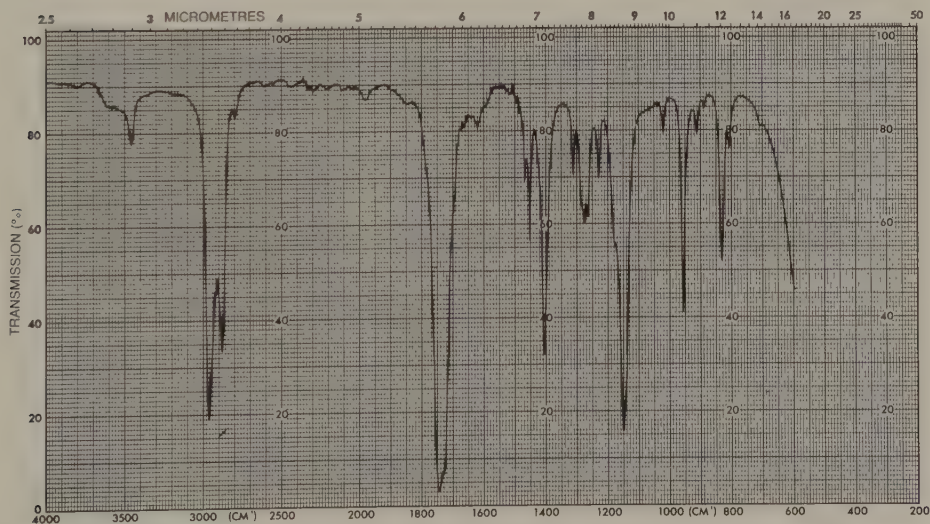
Question 46.2

Pourquoi ne faut-il pas dépasser 300°C dans le réacteur ?
Quelle devrait être la composition du distillat ?

- Relarguer l'eau contenue dans le distillat avec du chlorure de sodium.
- Sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Rectifier sous pression ordinaire avec un appareil de faible retenue (une colonne garnie avec 5 cm d'anneaux de RASCHIGS et surmontée d'une tête de colonne simple, a un pouvoir séparateur suffisant).

Analyses et spectres de référence

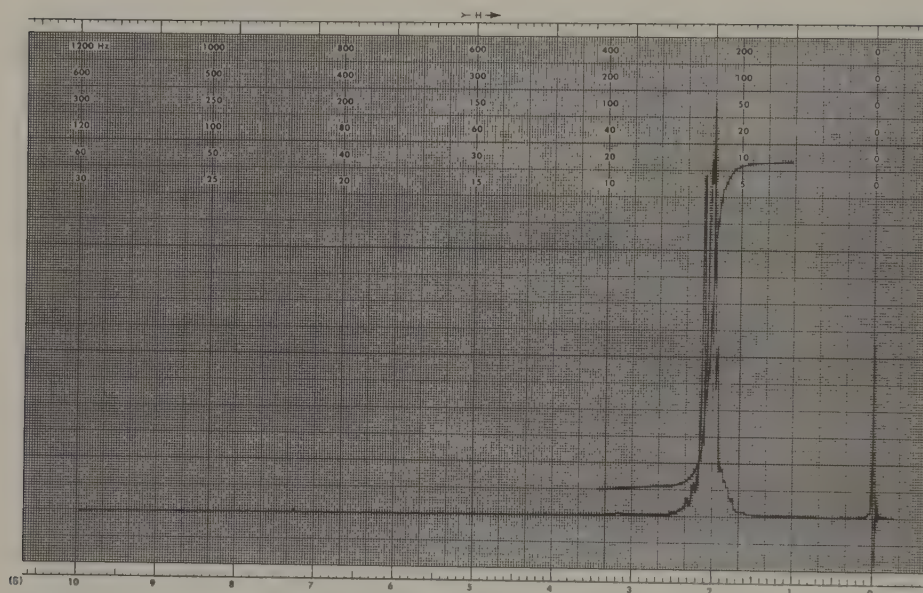
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie gaz-liquide (une phase Carbowax 20 M peut convenir).
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{max} 290 nm, $\lg \varepsilon$ 1,28.
- Mise en évidence de la fonction carbonylée à l'aide d'un test chimique.



Spectre 46.1 Spectre IR de la cyclopentanone (liquide pur en film)

Question 46.3

Quels sont les différents groupes de protons existant dans la molécule de cyclopentanone ? Quel est le symbole de leur couplage (spectre 46.2) ?



Spectre 46.2 Spectre de RMN de la cyclopentanone (en solution dans CCl_4)

Résultats convenables

Un rendement de 70 % en cyclopentanone sèche et de bonne pureté chromatographique est très satisfaisant.

46.2.3 Préparation du cyclopentanol

Question 46.4

Écrire l'équation complète de la réduction de la cyclopentanone par le sodium en présence d'eau.

Durée approximative : six heures

Sécurité

Les risques habituels liés à l'utilisation de sodium sont, dans le cas de cette réaction, accrus par la présence d'eau et d'éther diéthylique dans le mélange réactionnel.

Matières premières

- Cyclopentanone : 21 g
- Éther diéthylique : 150 cm^3
- Sodium : 15 g

- Solution d'acide chlorhydrique à 10 % ($\sim 3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 25 cm^3
- Sulfate de magnésium anhydre : quelques grammes

Mode opératoire

- Préparer 15 g de sodium en lamelles très fines (synthèse 36.2.3).
- Monter et équiper un réacteur cylindrique de 250 cm^3 . Prévoir son refroidissement avec un bain glacé.
- Charger dans l'ordre : 21 g de cyclopentanone, 30 cm^3 d'eau et 150 cm^3 d'éther diéthylique.
- Agiter lentement, sans qu'il y ait émulsion.
- Ajouter les lamelles de sodium aussi rapidement que possible, sans dépasser 30°C .

Question 46.5

Pourquoi ne doit-on pas dépasser 30°C ?

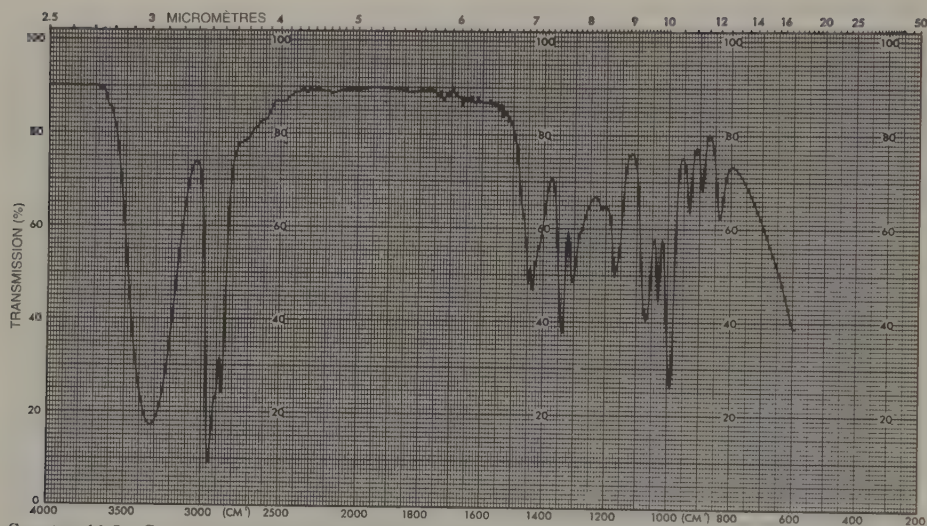
Question 46.6

Observer la réaction du sodium (en arrêtant l'agitation quelques instants si nécessaire). Pourquoi le contact du sodium et de l'eau n'est-il pas violent ?

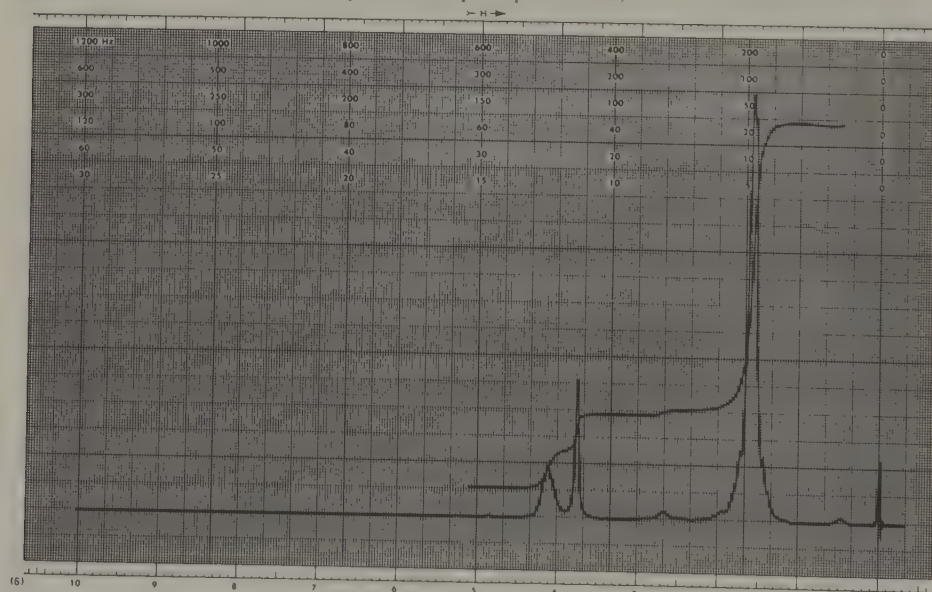
- Après la fin de l'addition, agiter en maintenant la température en dessous de 30°C , jusqu'à transformation totale du sodium.
- Si, après une heure de réaction (addition du sodium incluse), le sodium n'est pas complètement transformé, ajouter lentement, toujours sous agitation lente et sans dépasser 30°C , la quantité d'eau nécessaire à sa disparition totale.
- Isoler la phase organique, la laver avec 25 cm^3 de solution d'acide chlorhydrique à 10 %, puis avec de l'eau jusqu'à pH stable.
- Sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Concentrer jusqu'à élimination complète de l'éther diéthylique.
- Rectifier sous pression réduite (50 à 100 mm Hg). Étant donné la faible quantité de produit brut (environ 10 g) et la difficulté de séparation de la cyclopentanone non transformée, l'appareil à distiller doit être choisi de manière à réaliser un bon compromis entre le rendement et la pureté du produit purifié.

Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie gaz-liquide (une phase Carbowax 20 M peut convenir).



Spectre 46.3 Spectre IR du cyclopentanol (liquide pur en film)



Spectre 46.4 Spectre de RMN du cyclopentanol (en solution dans CCl_4)

Résultats convenables

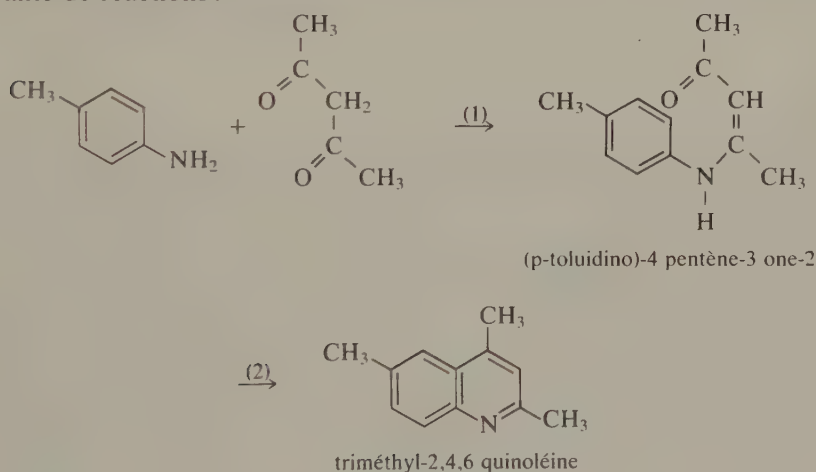
Un rendement de 25 % en produit rectifié de pureté chromatographique supérieure à 95 % est satisfaisant.

Le rendement global de la synthèse du cyclopentanol à partir du cyclohexanol devrait être légèrement supérieur à 7 %, ce qui est faible. Cette synthèse illustre bien les problèmes quantitatifs liés à la synthèse de produits obtenus après plusieurs étapes réactionnelles.

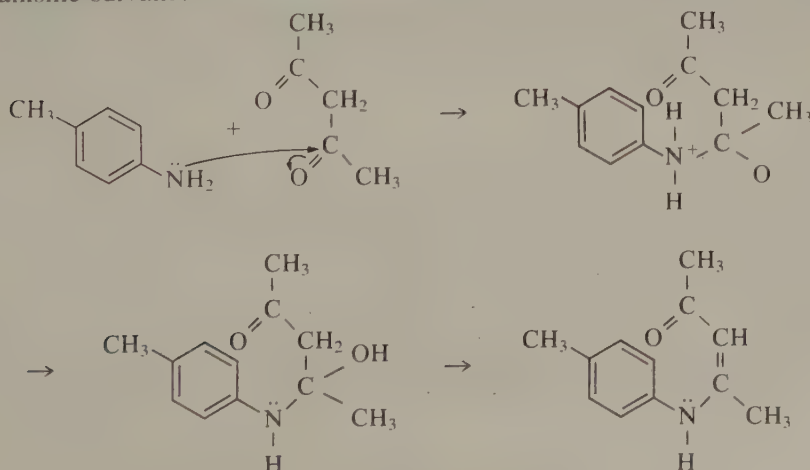
SYNTHÈSE DE LA TRIMÉTHYL-2.4.6 QUINOLÉINE

47.1 INTRODUCTION

Cette synthèse s'apparente à la préparation de la quinoléine (paragraphe 39.1) ; elle s'effectue à partir de l'amino-4 toluène, (p-toluidine), selon la séquence suivante de réactions :



La formation de la (p-toluidino)-4-pentène-3-one-2 peut s'expliquer selon le mécanisme suivant :



La cyclisation (étape 2) est comparable à la formation de la quinoléine à partir du (phénylamino)-3 propanal (cf. paragraphe 39.1).

Outre que cette synthèse soit plus facile et donne un meilleur rendement que celle de la quinoléine, elle s'en distingue par le fait qu'on peut aisément isoler l'énamine intermédiaire, la (p-toluidino)-4 pentène-3 one-2.

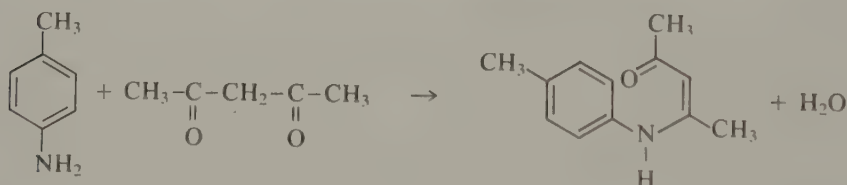
Durée approximative : sept heures

Sécurité

Pour cette synthèse, l'étudiant doit effectuer un travail de recherche des risques inhérents aux produits et associés aux techniques appliquées. Il devra proposer au professeur une liste des mesures de sécurité à prendre.

47.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

47.2.1 Préparation de la (p-toluidino)-4 pentène-3 one-2



Durée approximative : quatre heures

Matières premières

- Amino-4 toluène (p-toluidine)¹ : 8,4 g
- Pentanedione-2,4 (acétylacétone) : 11,7 g
- Pentane : 10 cm³
- Hexane : environ 50 cm³

Mode opératoire

- Introduire 8,4 g de p-toluidine et 11,7 g de pentanedione-2,4 dans un réacteur de 50 cm³ équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant.
- Chauffer à reflux pendant 30 minutes.
- Équiper le réacteur d'un appareillage pour distillation simple. Chauffer lentement, pendant environ 30 minutes, jusqu'à ce que la masse réactionnelle atteigne une température de 170 à 180°C.

1. L' amino-4 toluène peut être préparé selon la méthode décrite en 33.3.

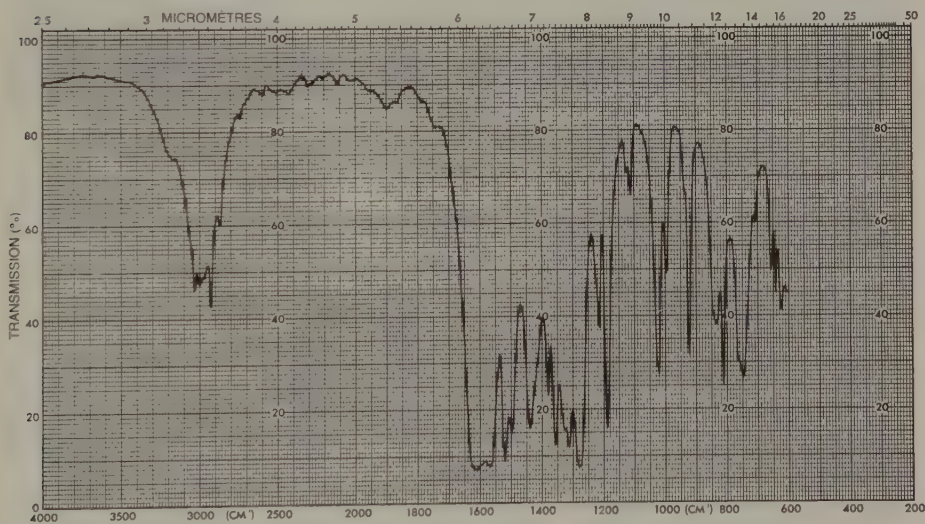
Question 47.1

Quelle est la composition du distillat.

- Refroidir le réacteur à température ambiante, transvaser le contenu dans un erlenmeyer. Rincer le réacteur avec deux portions de 5 cm³ de pentane. Agiter vigoureusement en refroidissant dans l'eau glacée.
- Filtrer sur büchner.
- Recristalliser le solide dans l'hexane.

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion (68°C).
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{max} 212 nm, $\lg \epsilon$ 4,0 ; λ_{max} 239 nm, $\lg \epsilon$ 3,84 ; λ_{max} 331 nm, $\lg \epsilon$ 4,29.



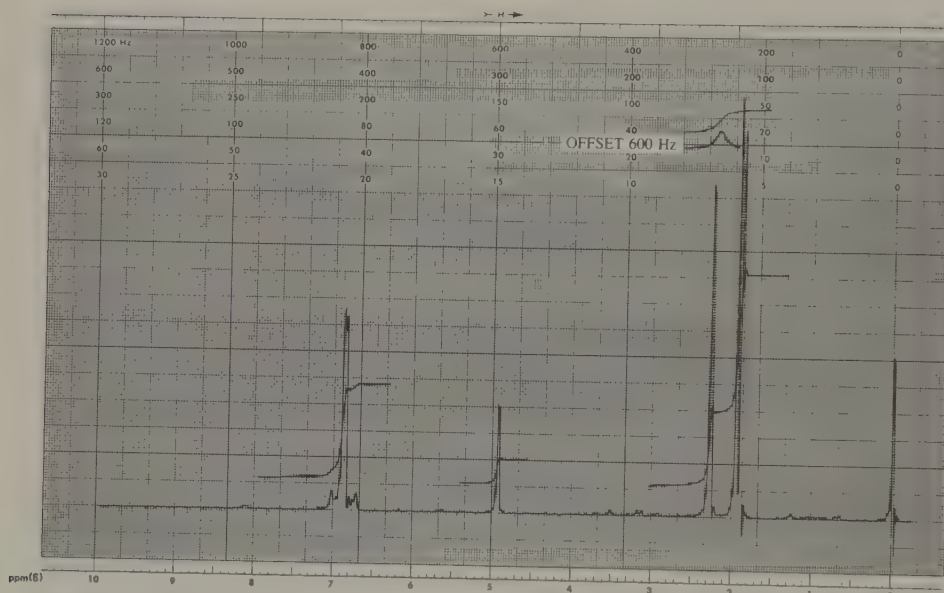
Spectre 47.1 Spectre IR de la (p-toluidino)-4-pentène-3 one-2 (fondue, en film)

Question 47.2

Attribuer les déplacements chimiques aux différents groupements de la (p-toluidino)-4-pentène-3 one-2 et justifier le choix. (spectre 47.2)

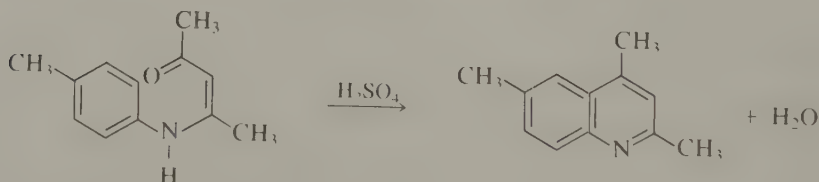
Résultats satisfaisants

Un rendement de 80 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.



Spectre 47.2 Spectre de RMN de la (p-toluidino)-4 pentène-3 one-2 (en solution dans CCl_4)

47.2.2 Préparation de la triméthyl-2.4.6 quinoléine



Durée approximative : trois heures

Matières premières

- (p-toluidino)-4 pentène-3 one-2 : 6,0 g
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 25 cm^3
- Carbonate de sodium : environ 50 g
- Noir de carbone : environ 2 g
- Éthanol : 20 cm^3

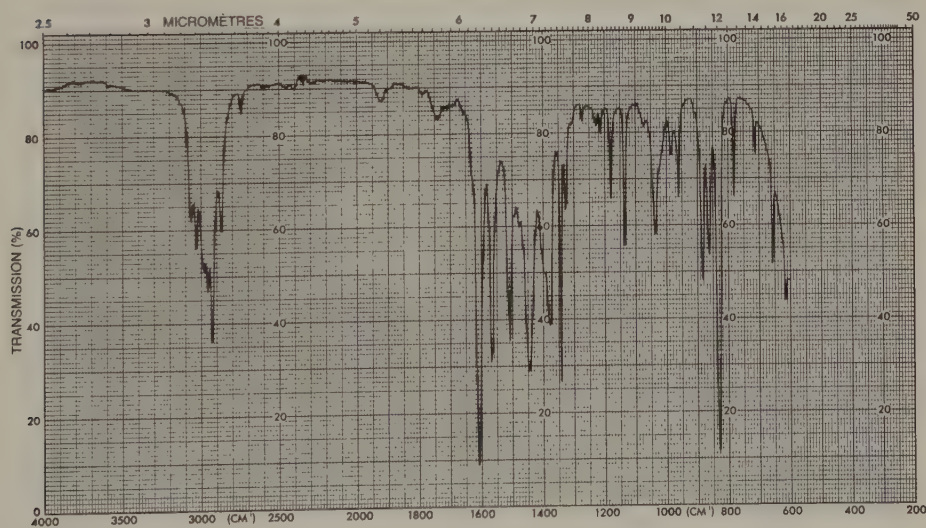
Mode opératoire

- Introduire 25 cm^3 d'acide sulfurique concentré dans un erlenmeyer de 125 cm^3 .

- Introduire par portions, 6 g de (p-toluidino)-4 pentène-3 one-2. Agiter après chaque addition.
- Chauffer sur bain-marie pendant 30 minutes.
- Refroidir à la température ambiante, puis couler lentement sur 250 cm³ d'eau glacée.
- Additionner du carbonate de sodium, par petites portions et sous vive agitation, jusqu'à basicité et cessation de l'effervescence.
- Filtrer sur büchner. Laver avec un peu d'eau glacée.
- Recristalliser dans un mélange éthanol-eau. Le traitement au noir de carbone est obligatoire pour l'obtention de cristaux blancs. Le produit peut également être purifié par rectification sous pression réduite.

Analyses et spectres de référence

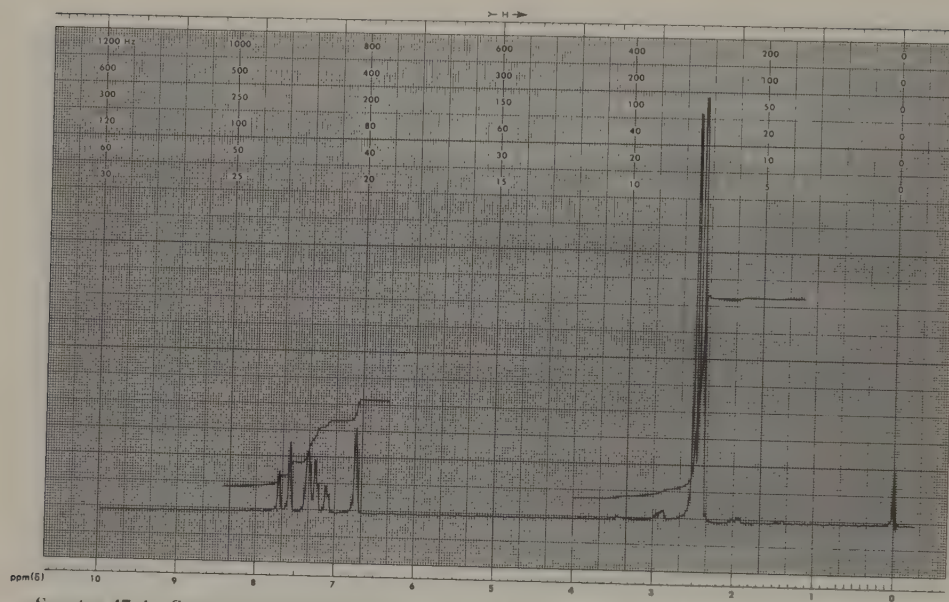
- Détermination du point de fusion.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{max} 234 nm, $\lg \epsilon$ 4,35 ; λ_{max} 285 nm, $\lg \epsilon$ 3,55 ; λ_{max} 330 nm, $\lg \epsilon$ 3,51.



Spectre 47.3 Spectre IR de la triméthyl-2,4,6 quinoléine (fondue, en film)

Résultats satisfaisants

Un rendement de 70 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.



Spectre 47.4 Spectre de RMN de la triméthyl-2,4,6 quinoléine (en solution dans CCl_4)

RÉPONSES AUX QUESTIONS

CHAPITRE 6

Question 6.1

- a) Benzaldéhyde : $42/106 = 0,396$ mol
 Hydroxyde de potassium : $35/56 = 0,625$ mol
 Alcool benzylique brut : $22/108 = 0,204$ mol
 Alcool benzylique purifié : $12/108 = 0,111$ mol
- b) Pour 0,396 mol de benzaldéhyde, il faut théoriquement $0,396/2 = 0,198$ mol d'hydroxyde de potassium. La quantité d'hydroxyde de potassium engagé est 0,625/0,198 = 3.16 fois plus importante que la quantité stœchiométrique. Les rendements seront donc calculés à partir du benzaldéhyde qui est le réactif stœchiométriquement le moins abondant.
- c) $0,396/2 = 0,198$ mol
- d) Synthèse : $R = 0,111/0,198 = 0,561$ (56,1 %)
 Produit brut : $R_1 = 0,204/0,198 = 1,030$ (103,0 %)
 Rectification : $R_2 = 0,111/0,204 = 0,544$ (54,4 %)
- e) L'alcool benzylique brut est impur, car on ne peut obtenir plus de produit que la réaction théorique ne le permet ($R_1 > 100$ %).

CHAPITRE 9

Question 9.1

	Premier mélange	Deuxième mélange
t_l	105°C	298°C
n	(105-60)°C	(298-60)°C
α (Hg)	0.00016	0.00016
t_a	20°C	20°C
	$\frac{105 + 20}{2}$	$\frac{298 + 20}{2}$
t_e	2	2
t_c^*	105°C	303°C
$t_c - t_l$	0°C	5°C
* arrondi à la précision du thermomètre		

La correction d'émergence est négligeable pour les faibles émergences (inférieures à 5 cm) et peut, pour les grandes émergences, devenir importante.

CHAPITRE 12

Question 12.1

Lorsque le bouchon reste en place, la diminution du volume de liquide qui s'écoule entraîne une dépression dans l'ampoule. Lorsque, au niveau du robinet, la pression dans l'ampoule (gaz + colonne de liquide) est égale à la pression atmosphérique, le système est à l'équilibre et le liquide ne s'écoule plus. L'écoulement peut cependant avoir lieu par intermittence, chaque fois qu'une bulle d'air remonte dans l'ampoule.

Question 12.2

- a) 2,86 g
- b) 3,21 g

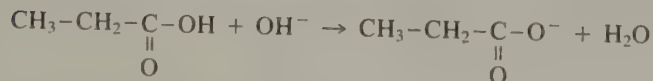
Question 12.3

Environ 3,7 g d'acide propanoïque.

Question 12.4

Il s'agit du dosage d'un acide faible ($pK_a = 4,87$) par une base forte. La neutralisation interviendra vers pH9 ; la zone de virage de la phénolphthaléine est 8,2 à 10,0.

Question 12.5



M de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} = 74$

d'où $m_1 = 0,185 \text{ V T}$

Question 12.6

$m_3 = 0,185 \text{ V T}$

CHAPITRE 13

Question 13.1

a)

• BENZÈNE

– Calcul de A et B

$$\left. \begin{aligned} \ln 760 &= \frac{A}{273,15 + 80,1} + B \\ \ln (2 \times 760) &= \frac{A}{273,15 + 103,8} + B \end{aligned} \right\} \begin{aligned} A &= -3\,894 \\ B &= +17,66 \end{aligned}$$

- Calcul de p_o à 95°C

$$\ln p_o = \frac{-3\,894}{273,15 + 95} + 17,66 \quad \left\{ p_o = 1\,191 \text{ mm Hg} \right.$$

• TOLUÈNE

- Calcul de A et B

$$\left. \begin{aligned} \ln 400 &= \frac{A}{273,15 + 89,5} + B \\ \ln 760 &= \frac{A}{273,15 + 110,6} + B \end{aligned} \right\} \begin{aligned} A &= -4\,233 \\ B &= +17,66 \end{aligned}$$

- Calcul de p_o à 95°C

$$\ln p_o = \frac{-4\,233}{273,15 + 95} + 17,66 \quad \left\{ p_o = 474 \text{ mm Hg} \right.$$

- Résolution graphique (figure 13.51, page 805)

Pour chaque corps pur on construit, à l'aide de deux points, la droite représentative de l'équation $\ln p_o = f(1/T)$. On repère ensuite les valeurs de $\ln p_o$ correspondant à $1/T$ ($T = 273,15 + 95$).

	$1/T$	$\ln p_o$
Benzène	$2,831 \times 10^{-3}$	6,63
	$2,653 \times 10^{-3}$	7,33
Toluène	$2,757 \times 10^{-3}$	5,99
	$2,606 \times 10^{-3}$	6,63
$95^\circ\text{C} \rightarrow$	$2,716 \times 10^{-3}$	

Les pressions obtenues à 95°C sont approximativement les suivantes :

Benzène : 1 188 mm Hg ($\ln p_o \approx 7,08$)

Toluène : 473 mm Hg ($\ln p_o \approx 6,16$)

- b) Le benzène est le composé le plus volatil, car sa pression de vapeur saturante est plus élevée que celle du toluène.

Le coefficient de volatilité relative du benzène par rapport au toluène à 95°C est le suivant :

$$\alpha = \frac{p_o^{\text{benzène}}}{p_o^{\text{toluène}}} = \frac{1\,191}{474} = 2,51$$

- c) Le mélange étant à l'ébullition, la pression totale de sa vapeur est égale à la pression imposée, p_{imp} . De plus, la pression totale de sa vapeur étant égale à la somme des pressions partielles, on a donc :

$$p_{\text{imp}} = p^{\text{benzène}} + p^{\text{toluène}}$$

En appliquant la loi de RAOULT aux pressions partielles, on obtient :

$$p_{\text{imp}} = (p_o^{\text{benzène}} \times x^{\text{benzène}}) + (p_o^{\text{toluène}} \times x^{\text{toluène}})$$

Or, les fractions molaires sont liées par l'équation :

$$x^{\text{benzène}} + x^{\text{toluène}} = 1$$

D'où le système d'équation à deux inconnues :

$$760 = (1\,191 \times x^{\text{benzène}}) + (474 \times x^{\text{toluène}})$$

$$x^{\text{benzène}} + x^{\text{toluène}} = 1$$

$$\text{Résultats : } x^{\text{benzène}} = 0,399 \quad x^{\text{toluène}} = 0,601$$

- d) D'après la relation 13.2, le rapport molaire des deux composés dans la vapeur est le suivant :

$$\frac{y^{\text{benzène}}}{y^{\text{toluène}}} = \alpha \times \frac{x^{\text{benzène}}}{x^{\text{toluène}}}$$

et

$$y^{\text{benzène}} + y^{\text{toluène}} = 1$$

D'où le système d'équations à deux inconnues :

$$\frac{y^{\text{benzène}}}{y^{\text{toluène}}} = 2,51 \times \frac{0,399}{0,601}$$

$$y^{\text{benzène}} + y^{\text{toluène}} = 1$$

$$\text{Résultats : } y^{\text{benzène}} = 0,625 \quad y^{\text{toluène}} = 0,375$$

On constate que : $y^{\text{benzène}} > x^{\text{benzène}}$. La vapeur est donc plus riche en benzène (composé le plus volatil) que le liquide.

Question 13.2

$$- \text{ D'après la relation 13.6 : } \ln \alpha_{A/B} \approx 21,4 \times \frac{110 - 80}{273 + 110 + 273 + 80}$$

$$\text{d'où : } \alpha_{A/B} \approx 2,4$$

$$- \text{ et : } \frac{y_n^A}{y_n^B} = \frac{x_{n+1}^A}{x_{n+1}^B} = \frac{0,999}{1 - 0,999} = 999$$

$$\text{et : } \frac{x_1^A}{x_1^B} = \frac{0,1}{1 - 0,1} = \frac{1}{9}$$

$$- \text{ d'après la relation 13.5 : } 999 = 2,4^n \times \frac{1}{9}$$

$$\text{d'où : } n = 10,4$$

Il faut donc environ 10 P.T. au reflux total ; le nombre réel de P.T. est donc supérieur à 10.

Question 13.3

- a) D'après la relation 13.6 :

$$\ln \alpha \approx 21,4 \times \frac{126 - 110}{273 + 126 + 273 + 110} = 0,438$$

La séparation est la plus difficile lorsque la composition du liquide dans le bouilleur est la plus pauvre en toluène, c'est-à-dire à l'arrêt de la distillation. Les rapports molaires dans la vapeur condensée et dans le bouilleur sont alors les suivants :

$$\frac{y_n^{\text{toluène}}}{y_n^{\text{octane}}} = \frac{98/100}{2/100}$$

$$\frac{x_l^{\text{toluène}}}{x_l^{\text{octane}}} = \frac{30/100}{70/100}$$

D'après la relation 13.5, le nombre de P.T. au reflux total est donné par l'expression suivante :

$$\ln \frac{y_n^{\text{toluène}}}{y_n^{\text{octane}}} = n \ln \alpha + \ln \frac{x_l^{\text{toluène}}}{x_l^{\text{octane}}}$$

$$\text{d'où : } n = \frac{\ln 98 - \ln 2 + \ln 70 - \ln 30}{0,438} = 10,8 \text{ P.T.}$$

En tenant compte des conditions opératoires, il faut :

$$1,5 \times 10,8 = 16,2 \text{ P.T.}$$

b) D'après les HEPT données au tableau 13.1, la hauteur minimale de chaque modèle de colonne est la suivante :

- VIGREUX : $16,2 \times 20 = 324 \text{ cm}$
- MULTIKNIT : $16,2 \times 3,5 = 56,7 \text{ cm}$
- RASCHIGS : $16,2 \times 10 = 162 \text{ cm}$
- HELI-PACKS : $16,2 \times 1,5 = 24,3 \text{ cm}$

En ce qui concerne le pouvoir séparateur, peuvent convenir :

- la colonne MULTIKNIT de 60 cm ;
- la colonne vide de 40 cm, garnie avec $\sim$ avec 25 cm d'HELI-PACKS.

c) Les retenues de ces colonnes, déduites du tableau 13.1, sont les suivantes :

- colonne MULTIKNIT de 60 cm :

$$2 \times \frac{60}{3,5} \approx 34 \text{ cm}^3$$

- colonne remplie avec 25 cm de HELI-PACKS :

$$2,5 \times \frac{25}{1,5} \approx 42 \text{ cm}^3$$

On obtiendra donc davantage de toluène purifié avec la colonne de MULTIKNIT. Le volume attendu est le suivant :

$$\begin{aligned} V &= \text{charge} - \text{résidu} - \text{retenue} \\ &= 300 - 60 - 34 \\ &= 206 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Question 13.4

D'après la relation 13.8 :

$$\begin{aligned} T_p &= 110,6 + 273,1 - (110,6 + 273,1) \times 0,00012 \times (760 - 742) \\ &= 382,9 \text{ K, soit : } 109,8^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Question 13.5

Masse moléculaire de benzaldéhyde :

$$M^{\text{org}} = 106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

D'après la relation 13.9 :

$$\begin{aligned} \frac{m^{\text{eau}}}{100} &= \frac{760 - 56}{56} \times \frac{18}{106} \\ m^{\text{eau}} &= 213 \text{ g} \end{aligned}$$

Question 13.6

D'après la relation 13.9 :

$$\begin{aligned} \frac{m^{\text{eau}}}{100} &= \frac{760 - 107}{107} \times \frac{18}{106} \\ m^{\text{eau}} &= 104 \text{ g} \end{aligned}$$

Le distillat est plus riche en benzaldéhyde que celui de l'hydrodistillation.

Question 13.7

La courbe de variation de V en fonction de t , montre la régularité du débit de prélèvement de la distillation. Lorsque le débit est constant, on obtient une droite.

Question 13.8

Il s'agit de séparer l'azéotrope méthanol-cyclohexane ($t_{\text{éb}}^{760} = 58^\circ\text{C}$) du cyclohexane ($t_{\text{éb}}^{760} = 80^\circ\text{C}$). L'écart entre les points d'ébullition étant de 22°C , il faut un minimum d'environ 8 P.T.

Question 13.9

D'après la figure 13.23, l'évolution théorique de la composition du distillat est la suivante :

- 1) mélange azéotrope ;
- 2) fraction intermédiaire entre l'azéotrope et le cyclohexane ;
- 3) cyclohexane.

Si, à cause des conditions opératoires, le pouvoir séparateur n'est pas suffisant, on peut obtenir :

- 1) fraction intermédiaire entre l'azéotrope et le cyclohexane
- 2) cyclohexane.

Dans ce dernier cas, la masse de fraction 1 est plus importante que celle obtenue dans le cas précédent ; par conséquent, le rendement en cyclohexane purifié est plus faible.

Question 13.10

Si les réactifs utilisés sont purs et si le pouvoir séparateur de la distillation est suffisant, le résidu contient du cyclohexane.

Question 13.11

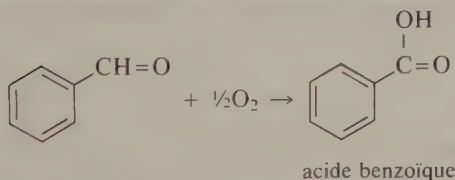
La masse de la fraction II est d'autant plus élevée que :

- le pouvoir séparateur de la distillation est plus élevé (question 13.9) ;
- la retenue de la colonne est plus faible ;
- la masse de résidu dans le bouilleur est plus faible.

Le pouvoir séparateur dépend de la nature de la colonne et de l'équipement en tête de colonne (présence éventuelle d'un analyseur). La retenue dépend de la nature de la colonne. La masse du résidu dépend de la forme du bouilleur (dans les mêmes conditions de sécurité, la masse de résidu est plus faible dans un bouilleur piriforme que dans un bouilleur sphérique).

Question 13.12

a) Pour limiter l'oxydation du benzaldéhyde par l'air :



b) Deux avantages :

- abaissement de la température d'ébullition qui diminue la vitesse d'oxydation ;
- abaissement de la pression d'air qui diminue la quantité d'oxygène.

c) Dans les conditions expérimentales, le point d'ébullition du chloroforme étant inférieur à la température ambiante, la vitesse de la distillation est difficile à contrôler.

d) En distillant en présence d'un gaz inerte (azote par exemple).

Question 13.13

	5 mm Hg	50 mm Hg
Chloroforme	– 39,0°C	– 3,1°C
Benzaldéhyde	50,3°C	95,2°C
Alcool benzylique	81,5°C	124,6°C

L'écart entre les points d'ébullition du chloroforme et du benzaldéhyde étant d'environ 100°C, le chloroforme peut être séparé sous pression faiblement réduite, dans un appareil dont le pouvoir séparateur est voisin d'un plateau théorique (par distillation simple ou par évaporation rotative).

L'écart d'environ 30°C entre les points d'ébullition du benzaldéhyde et de l'alcool benzylique, permet une séparation aisée de ces deux composés par rectification sous environ 5 mm Hg

Question 13.14

La vaporisation spontanée du chloroforme à la température ordinaire nécessite de l'énergie. Cette énergie est puisée dans la masse de chloroforme qui, par conséquent, se refroidit.

Si la vaporisation est effectuée dans un évaporateur rotatif, l'abaissement de température entraîne un abaissement de la tension de vapeur du chloroforme, puis un arrêt de la distillation. Si elle est effectuée par distillation simple, l'ébullition cesse lorsque la température devient inférieure au point d'ébullition du chloroforme.

Dans les deux cas, il est nécessaire de chauffer faiblement pour compenser la perte énergétique de vaporisation et entretenir l'ébullition (distillation simple) ou une vitesse suffisante d'évaporation (évaporateur rotatif).

Question 13.15

Environ 5 P.T.

Question 13.16

Le point d'ébullition du chloroforme étant de -39°C sous 5 mm Hg, ce dernier n'est pas retenu dans le récepteur (même glacé) de l'appareil à rectifier. Il est condensé dans le piège à azote liquide.

Question 13.17

La température calculée risque d'être inexacte car la pression mesurée est affectée d'une incertitude parfois importante (choix du lieu de contrôle de la pression, précision du manomètre, état de fonctionnement du manomètre).

La différence peut aussi être due à une erreur de lecture thermométrique (thermomètre faux, thermomètre imprécis, colonne de mercure émergente, thermomètre mal placé).

Question 13.18

Si les réactifs utilisés sont purs et si le pouvoir séparateur de la rectification est suffisant, le résidu contient :

- de l'alcool benzylique ;
- des traces d'acide benzoïque provenant de l'oxydation du benzaldéhyde.

Question 13.19

- 1) Le distillat est trouble car il est composé d'un mélange hétérogène d'eau et d'huile de clou de girofle.
- 2) La fin de l'entraînement peut être déterminée de plusieurs manières :
 - par observation de la température des vapeurs : lorsque cette température correspond au point d'ébullition de l'eau, l'entraînement est terminé (cette méthode est peu précise, car l'écart entre le point d'ébullition du mélange azéotrope et celui de l'eau pure, est insuffisant) ;

- par observation du distillat : lorsque ce dernier est limpide, il est constitué d'eau pure (cette méthode n'est pas très sûre lorsqu'il existe une légère miscibilité des composés organiques dans l'eau ; dans ce dernier cas, il est prudent de prolonger la distillation après apparition des premières gouttes limpides) ;
- par contrôle analytique du distillat : la CCM, la CLHP et la spectrophotométrie UV sont généralement les méthodes qui conviennent le mieux (pour utiliser d'autres méthodes analytiques, il est presque toujours nécessaire de procéder à une extraction avec un solvant organique).

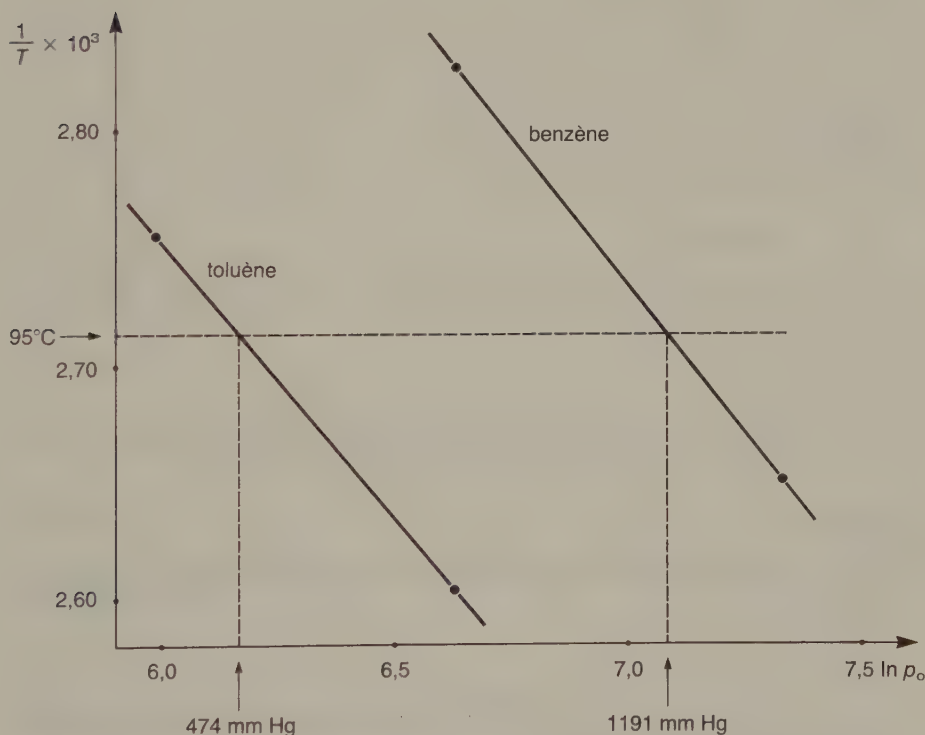


Figure 13.51 Droites représentatives de $\ln p_o = f(1/T)$ pour le benzène et le toluène au voisinage de 95°C .

CHAPITRE 14

Question 14.1

Le point de fusion d'un solide pur est supérieur à celui du produit non purifié. La présence d'impuretés abaisse le point de fusion.

Question 14.2

Calcul du volume d'eau nécessaire à la dissolution de l'acide benzoïque :

$$V = 10 \times \frac{90}{100} \times \frac{100}{5,4} = 167 \text{ cm}^3$$

Ce volume est suffisant pour dissoudre également l'acide o-phthalique. Par refroidissement à 25°C, la quantité d'acide benzoïque qui cristallise est simplement donnée par la différence entre la quantité initiale dissoute et celle qui demeure en solution.

Acide benzoïque solubilisé à 25°C :

$$167 \times \frac{0,3}{100} = 0,5 \text{ g}$$

D'où la quantité d'acide benzoïque cristallisé :

$$9,0 - 0,5 = 8,5 \text{ g}$$

soit un rendement de :

$$\frac{8,5}{9,0} = 0,944 \text{ (94,4 \%)}$$

On peut vérifier que l'acide benzoïque a été purifié en calculant la quantité maximale d'acide o-phthalique dans 167 cm³ d'eau à 25°C :

$$0,7 \times \frac{167}{100} = 1,2 \text{ g}$$

Cette quantité étant supérieure à celle dissoute initialement, l'acide benzoïque recristallisé est pur, ce que confirmerait la détermination du point de fusion.

Question 14.3

Pour obtenir une plus grande surface de contact du solvant avec le solide, ce qui accélère la dissolution.

Question 14.4

Pour accroître les échanges entre les molécules du solide et celles du solvant, ce qui augmente la vitesse de dissolution.

Question 14.5

Pour limiter la dissolution du solide recristallisé.

Question 14.6

Pour éviter la cristallisation de solide dans la tige, ce qui risquerait de la boucher.

CHAPITRE 15

Question 15.1



b) Il faut dégazer fréquemment au cours de l'extraction.

Question 15.2

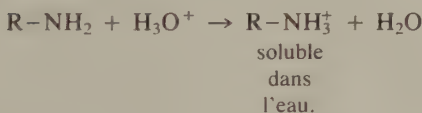
L'huile obtenue après décantation et séparation des deux phases, peut être diluée dans un solvant organique tel que l'éther diéthylique ou le dichlorométhane, ceci afin de diminuer sa viscosité. La solution est soumise à des extractions par une solution diluée d'hydroxyde de sodium. L'eugénol passe en solution dans la couche aqueuse alors que l'acétyleugénol reste dans la phase organique. Après séparation des deux phases, la couche aqueuse est traitée par une solution d'acide fort, chlorhydrique par exemple.

L'eugénol régénéré est extrait par l'éther ou le dichlorométhane. Eugénol et acétyleugénol peuvent ensuite être purifiés par distillation sous pression réduite.

Eugénol : $t_{\text{éb},760}$ 253°C, $t_{\text{éb},18}$ 130°C

Acétyleugénol : $t_{\text{éb},4}$ 127°C

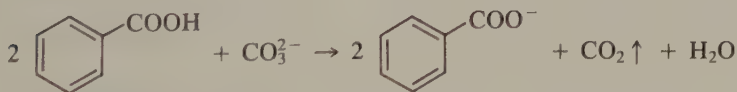
Question 15.3



Question 15.4

Le traitement en milieu basique évite le dégagement gazeux de dioxyde de soufre toxique et irritant.

Question 15.5



$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$: 122 g·mol⁻¹

Na_2CO_3 : 106 g·mol⁻¹

20 cm³ de solution à 10 % (~100 g·dm⁻³) : 2 g

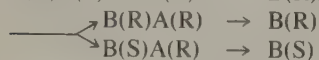
$(244 \times 2)/106 = 4,6 \text{ g}$

Question 15.6

Le tracé d'un spectre IR sur le produit séché, avant et après le traitement, indique si celui-ci a été efficace par la disparition de la bande d'absorption due au groupement OH de l'acide (chapitre 22).

Question 15.7

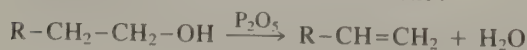
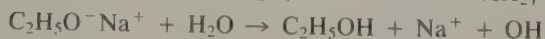
(-)B (-)A

Question 15.8**CHAPITRE 16****Question 16.1**

- a) Il faut refroidir pour limiter la perte de liquide par vaporisation, en réduisant sa pression de vapeur.
- b) D'une part, une dépression importante risque de porter à ébullition les composés les plus volatils ; d'autre part, elle crée un courant d'air qui augmente la vitesse de vaporisation.

Question 16.2

Déshydratation avec obtention d'alcène :

**Question 16.3****Question 16.4****Question 16.5**

Le séchage est terminé lorsque la masse de cristaux ne varie plus. Les cristaux humides sont généralement agglomérés. Le plus souvent ils s'écrasent et se désagrègent facilement lorsqu'ils sont secs.

CHAPITRE 19

Question 19.1

Dans une certaine mesure, le point de fusion détermine la grandeur des forces d'attraction entre les molécules. Pour deux composés de même masse molaire, c'est généralement celui qui est le plus polaire qui a le point de fusion le plus élevé car les forces d'attraction intermoléculaires y sont plus grandes.

Question 19.2

- En se solidifiant à nouveau, la structure du solide est habituellement amorphe, c'est-à-dire différente de la structure cristalline qu'il avait avant sa liquéfaction. Une nouvelle détermination du point de fusion sera le plus souvent différente de la première.
- Pour permettre à l'échantillon dans le tube capillaire ou entre les lamelles d'atteindre l'équilibre thermique avec l'huile ou le bloc métallique chauffés.

CHAPITRE 20

Question 20.1

$$n^{20} = 1,4285 + 0,00045 (25 - 20)$$

$$n^{20} = 1,4308$$

Question 20.2

$$n = n_A x_A + n_B x_B$$

$$1,3746 = 1,3642 x_A + 1,3792 (1 - x_A)$$

$$x_A = 0,31 \quad \text{et} \quad x_B = 0,69$$

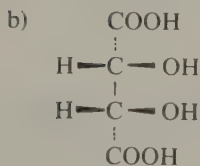
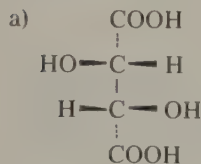
CHAPITRE 21

Question 21.1

$$-22,5^\circ\text{C}$$

Question 21.2

- pureté optique : 83,3 %
- pourcentage de chaque énantiomère : 91,6 % et 8,4 %.

Question 21.3**CHAPITRE 22****Question 22.1**

$$\lambda = \frac{1}{\nu} = 5,81 \cdot 10^{-4} \text{ cm ou } 5,81 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\nu = \frac{2,998 \times 10^8}{5,81 \times 10^{-6}} = 5,16 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

Question 22.2

$$E = h\nu = 5,16 \times 10^{13} \times 6,626 \times 10^{-34} \approx 3,42 \times 10^{-20} \text{ J soit environ } 20\,590 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Question 22.3

La molécule CH_4 présentant une symétrie parfaite, les variations de son moment dipolaire ne peuvent être que très faibles et il n'y a donc que peu de bandes d'absorption.

Question 22.4

$$l = \frac{25}{2(2000 - 1000)} = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

Question 22.5

Voir figure 22.12

Spectre 22.12 : Une bande intense à environ 740 cm^{-1} qui correspond à l'isomère 1,2.

Spectre 22.13 : Trois bandes : 690 cm^{-1} (F), 770 cm^{-1} (F), 880 cm^{-1} (M) ; c'est donc l'isomère 1,3.

Spectre 22.14 : Une bande forte à 800 cm^{-1} vient confirmer les deux interprétations précédentes ; il s'agit de l'isomère 1,4.

Question 22.6

Spectre 22.15 : cétone

Spectre 22.16 : aldéhyde

Spectre 22.17 : acide

Spectre 22.18 : alcool secondaire

Spectre 22.19 : hydrocarbure aromatique monosubstitué.

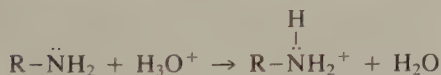
Question 22.7

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6,626 \cdot 10^{-34} \times \frac{2,998 \cdot 10^8}{135 \cdot 10^{-9}} = 1,47 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

ou $886\,260\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à comparer avec la quantité d'énergie mise en jeu à la question 2 pour une transition dans l'IR).

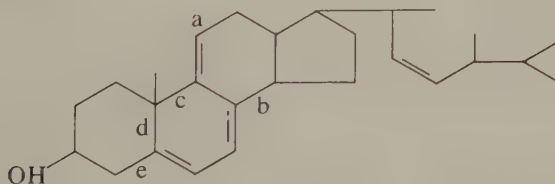
Question 22.8

En solution acide l'atome d'azote ne dispose plus de son doublet n qui a fixé un proton :



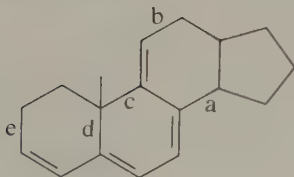
Question 22.9

a) Déhydroergostérol



Valeur de base	253 nm
Trois doubles liaisons exocycliques	+ 15 nm
Cinq substituants : a, b, c, d, e	+ 25 nm
Une conjugaison supplémentaire	+ 30 nm
λ_{max} (calculée) :	323 nm
λ_{max} (observée) :	324 nm

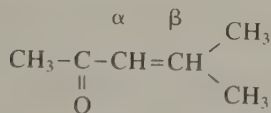
b)



Valeur de base	253 nm
Trois double liaisons exocycliques	+ 15 nm
Cinq substituents : a, b, c, d, e	+ 25 nm
Deux conjugaisons supplémentaires	+ 60 nm
$\lambda_{\max}$ (calculée) :	353 nm
$\lambda_{\max}$ (observée) :	355 nm

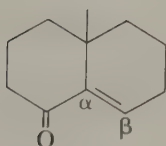
Question 22.10

a)



Valeur de base	215 nm
Deux substituents en β	+ 24 nm
$\lambda_{\max}$ (calculée) :	239 nm
$\lambda_{\max}$ (observée) :	237 nm

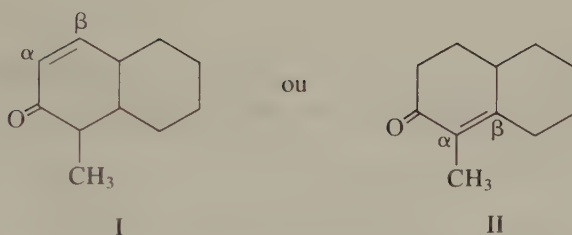
b)



Valeur de base	215 nm
Nature exocyclique de α - β	+ 5 nm
Un substituant en α	+ 10 nm
Un substituant en β	+ 12 nm
$\lambda_{\max}$ (calculée) :	242 nm
$\lambda_{\max}$ (observée) :	244 nm

Question 22.11

L'hydrogénation en présence de Nickel de Raney, permet de saturer les double liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène. Le composé A avait probablement pour formule :



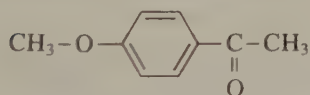
L'application des règles de WOODWARD permet, sachant que A présente une valeur de $\lambda_{\max}$ de 255 nm, de distinguer entre les formules I et II :

	I	II
Valeur de base	215 nm	215 nm
Substituants en β	- 12 nm (1)	+ 24 nm (2)
Substituant en α		+ 10 nm
Double liaison exocyclique		+ 5 nm
$\lambda_{\max}$ (calculées) :	<u>227 nm</u>	<u>254 nm</u>

Seule la valeur calculée dans le cas de la formule II est compatible avec la valeur observée.

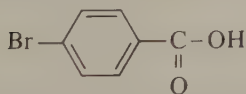
Question 22.12

a) Méthoxy-4 acétophénone



Valeur de base	246 nm (R alkyl)
-O-R en 4	+ 25 nm
$\lambda_{\max}$ (calculée) :	<u>271 nm</u>
$\lambda_{\max}$ (observée) :	272 nm

b) Acide bromo-4 benzoïque



Valeur de base	230 nm (R=OH)
-Br en 4	+ 15 nm
$\lambda_{\max}$ (calculée) :	<u>245 nm</u>
$\lambda_{\max}$ (observée) :	240 nm

Question 22.13

Son intensité étant la plus grande, et compte tenu de sa bonne séparation des autres bandes, la bande à 270 nm est celle qui convient le mieux pour le dosage.

$$A = \varepsilon c \quad (A = 1 \text{ et } l = 1 \text{ cm})$$

d'où : $\lg c = -\lg \varepsilon$ et $c = 4,898 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



$$c \approx 7,25 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Une telle solution ne peut s'obtenir que par dilutions successives si on veut que la pesée garde une bonne précision.

CHAPITRE 23**Question 23.1**

- a) Ces fréquences sont dans le domaine des radio-fréquences.
- b) Les énergies mises en jeu sont faibles :
 $60 \text{ MHz} = 0,024 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $80 \text{ MHz} = 0,032 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $100 \text{ MHz} = 0,040 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- c) À titre de comparaison, l'absorption dans l'IR vers $1\,500 \text{ cm}^{-1}$ correspond à une énergie de : $17\,950 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et une absorption dans l'UV à $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$ à : $398\,800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Question 23.2

Les paliers des courbes d'intégration correspondant à chacun des trois pics sont dans les rapports 1/2/9, ce qui correspond au nombre d'atomes d'hydrogène des différents groupements : OH, CH₂, (CH₃)₃.

Question 23.3

Offset : 300 Hz signifie un décalage de 300 Hz de l'origine vers la droite (la valeur de champ croît de gauche à droite). Si l'appareil fonctionne à 60 MHz, ce décalage équivaut à :

$$\frac{300}{60 \times 10^6} \times 10^6 = 5 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{réel}} = 9,3 + 5 = 14,3 \text{ ppm.}$$

Il s'agit du proton du -OH d'un acide carboxylique.

Question 23.4

$$\delta = 3,34 \text{ ppm}$$

$$60 \text{ MHz} : 3,34 \times 60 = 200,4 \text{ Hz}$$

$$100 \text{ MHz} : 3,34 \times 100 = 334,0 \text{ Hz}$$

$$\tau = 7,94, \text{ d'où } \delta = 10 - 7,94 = 2,06 \text{ ppm}$$

$$60 \text{ MHz} : 2,06 \times 60 = 123,6 \text{ Hz}$$

$$100 \text{ MHz} : 2,06 \times 100 = 206,0 \text{ Hz}$$

Question 23.5

$$\delta \text{CH}_2 \text{ (calculé)} : \sigma \text{CH}_3 = 0,47$$

$$\sigma\text{--CO--R} = 1,70$$

$$\delta = 0,23 + 0,47 + 1,70 = 2,40 \text{ ppm}$$

$$\delta \text{CH}_2 \text{ (observé)} : 2,35 \text{ ppm}$$

b) Les autres déplacements chimiques sont respectivement :

$$2,0 \text{ ppm} = \underline{\text{CH}_3}\text{--CO--}$$

$$1,0 \text{ ppm} = \underline{\text{CH}_3}\text{--CH}_2\text{--}$$

Question 23.6

a) Les deux protons éthyléniques ont dans chaque cas le même environnement chimique ; ils présentent donc le même déplacement chimique.

b) Le calcul de δ mène aux résultats suivants :

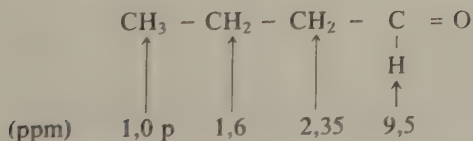
– isomère trans : chaque proton éthylénique à un noyau aromatique en position gem et en position cis, soit :

$$\delta = 5,25 + 1,38 + 0,36 = 6,99 \text{ ppm}$$

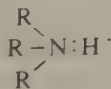
– isomère cis : un noyau aromatique en gem et en trans, soit :

$$\delta = 5,25 + 1,38 - 0,07 = 6,56 \text{ ppm}$$

L'isomère trans est donc représenté par le spectre pour lequel $\delta = 7,10 \text{ ppm}$.

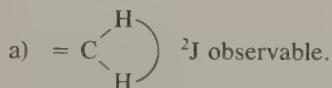
Question 23.7**Question 23.8**

L'addition de CF_3COOH fait apparaître, entre 7 et 8 ppm, un signal dû au proton du cation :

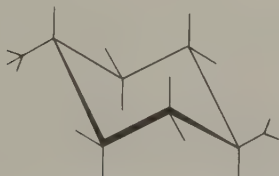


Question 23.9

- a) Sont équivalents : les trois protons du groupement méthyle d'une part, et les deux protons du groupement méthylène en α du carbonyle d'autre part.
- b) Tous les protons sont équivalents.
- c) Chaque groupement méthylène présente des protons équivalents.

Question 23.10

- b) aucun couplage géminale observable.
- c)



Tous les couplages géminaux sont observables, la conformation est bloquée.

- d) aucun couplage géminale observable.

Question 23.11

Les protons d'un groupement éthyle ne peuvent présenter un couplage de type A_3X_2 que si leur $\Delta\nu$ est suffisant. Il faut donc pour cela que le méthylène soit lié à un atome ou groupement exerçant un fort déblindage.

Question 23.12

- a) Un seul pic : A_6
- b) A_6X_4
- c) Un seul pic : A_9
- d) CH_3-CH_2- : A_6X_4
 $-CH_2-CH_2-$: A_4 (car ils ont le même environnement et ne subissent pas de couplage apparent)

Question 23.13

- a) CH_3 : 2 pics 1/1 (les deux CH_3 sont équivalents)
 CH : 7 pics 1/6/15/20/15/6/1

- b) -OH : 1 pic (à température ambiante, pas de couplage apparent)
 -CH₂- : 4 pics 1/3/3/1
 -CH₃ : 3 pics 1/2/1
- c) Deux CH₃ équivalents de même que deux CH₂
 -CH₃ : 3 pics 1/2/1
 -CH₂- : 4 pics 1/3/3/1

Question 23.14

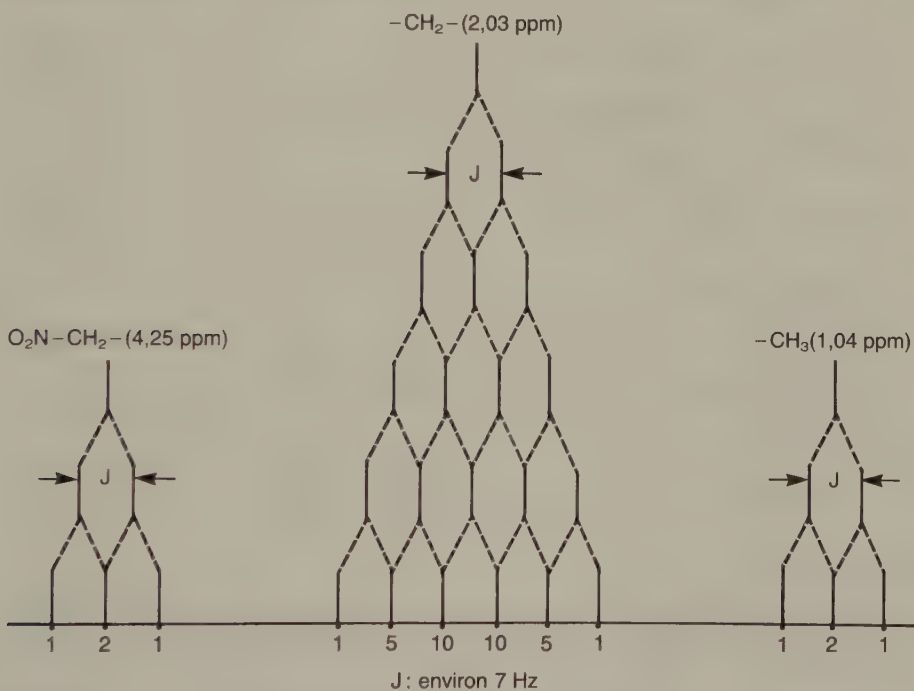
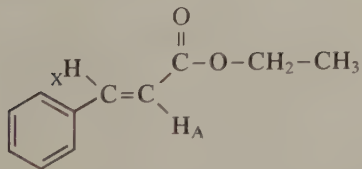


Diagramme spectral du nitro-1 propane

Question 23.15



- CH₃ : un triplet centré à 1,28 ppm
 -CH₂- : un quadruplet centré à 4,11 ppm
 H_A : un doublet centré à 6,20 ppm
 H_X : un doublet centré à 7,45 ppm
- } J_{A-X} : 16 Hz

CHAPITRE 24

Question 24.1

La proportion d'oxygène est plus élevée dans le méthanol que dans l'octanol-1.

Question 24.2

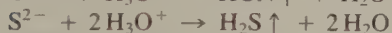
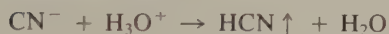
Réaction éventuelle de résidus métalliques avec l'acide : libération d'hydrogène.

Question 24.3

Détruire l'excès de sodium :



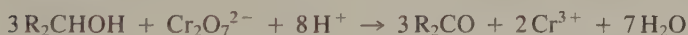
Question 24.4



Question 24.5

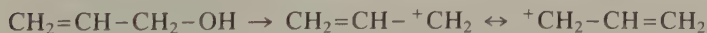
Le caractère basique des amines aromatiques et le caractère acide des phénols sont trop faibles pour être mis en évidence.

Question 24.6

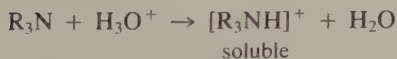


Question 24.7

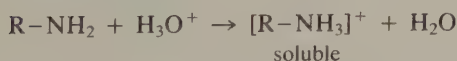
Il réagit comme un alcool tertiaire, le carbocation étant stabilisé par résonance :



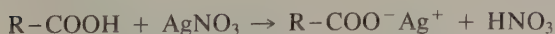
Question 24.8



Question 24.9



Question 24.10

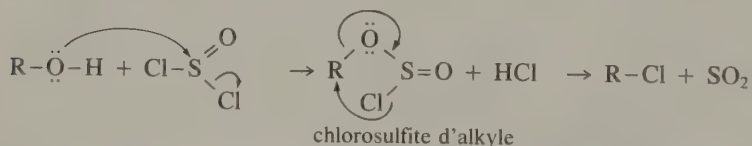


Question 24.11

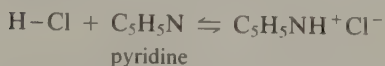
Le doublet électronique de l'atome d'azote le plus éloigné du carbonyle est plus disponible que celui le plus près du carbonyle.

CHAPITRE 25**Question 25.1**

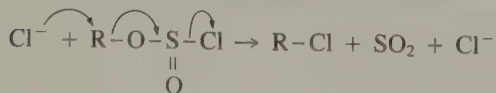
- Sans pyridine, la réaction entre l'alcool et SOCl_2 suit un mécanisme SN_1 (substitution nucléophile intramoléculaire) :



- En présence de pyridine, la réaction suivante se produit avec HCl , formé en même temps que le chlorosulfite d'alkyle :



L'ion chlorure, Cl^- , attaque alors le chlorosulfite d'alkyle selon un mécanisme SN_2 :

**Question 25.2**

L'ion Br^- étant plus volumineux que l'ion Cl^- , l'attraction du noyau sur les électrons périphériques est diminuée. La polarisabilité de l'ion Br^- est ainsi plus élevée et les électrons amorcent plus facilement la formation de liaison.

L'ion Br^- est donc un réactif nucléophile plus fort que l'ion Cl^- .

Question 25.3

En présence d'acides forts, les alcools tertiaires ont tendance à se déshydrater facilement pour produire des alcènes.

Question 25.4

- $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{NaHSO}_4$
 $\text{NaBr} + \text{NaHSO}_4 \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- L'excès d'acide sert à déplacer l'équilibre vers la formation d'une plus grande quantité de HBr et à protoner l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle de l'alcool.

Question 25.5

Le chlorure d'hydrogène, HCl, dont la pression augmente à cause de l'accroissement de la température produit par la réaction.

Question 25.6

- Pour éviter l'hydrolyse du chloro-2 méthyl-2 propane.
- Une solution de NaOH fournit des ions OH^- , réactif nucléophile puissant qui risquerait de transformer en partie le chloro-2 méthyl-2 propane en méthyl-2 propanol-2.
- Comme le méthyl-2 propanol-2 est soluble dans l'eau, il est extrait du mélange réactionnel par des lavages avec de l'eau.

Question 25.7

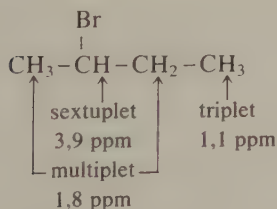
Bande d'absorption vers 800 cm^{-1} .

Question 25.8

- L'alcool qui n'a pas réagi se solubilise dans la solution concentrée de HCl, ce qui permet de l'éliminer.
- Neutraliser les ions H^+ présents avec le bromo-2 butane non purifié :

$$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

On ne peut neutraliser avec l'eau du robinet dont le pH est inférieur à 7.

Question 25.9

- $-\text{CH}_3$: triplet à 1,1 ppm
 Ces protons sont ceux du groupement méthyle le plus éloigné de l'atome de brome ; par conséquent le déplacement chimique est faible. Ils apparaissent sous la forme d'un triplet parce qu'on trouve deux protons (donc 2 + 1 pics) sur l'atome de carbone adjacent.
- $-\text{CH}-\text{Br}$: sextuplet à 3,9 ppm
 (dû à la presque équivalence magnétique ; devrait avoir 12 pics)
 Ce proton correspond au déplacement chimique le plus grand, car il subit l'influence immédiate de l'atome de brome. Il apparaît sous la forme d'un sextuplet parce qu'on trouve cinq protons (donc 5 + 1 pics) sur les atomes de carbone adjacents.

Question 25.10

Le dibutyléther et le butène-1.

Question 25.11

Le bromo-1 butane formé par la réaction est insoluble en milieu aqueux et ainsi s'en sépare.

Question 25.12

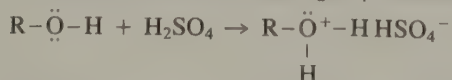
- Si le distillat est totalement soluble dans l'eau, c'est qu'il ne contient plus de bromo-1 butane.
- Après distillation de l'azéotrope (bromo-1 butane et eau), la composition des vapeurs devient intermédiaire entre celle de l'azéotrope et l'eau ; l'accroissement de la température en tête de colonne est dû alors à l'enrichissement en eau des vapeurs.

Question 25.13

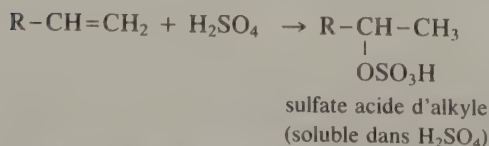
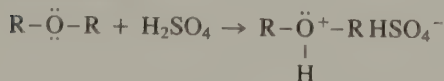
- La couche inférieure, car le bromo-1 butane, de masse volumique égale à $1,276 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, est plus dense que la solution aqueuse.
- Pour reconnaître une phase, prélever une goutte et y ajouter une goutte d'eau ; cette phase est aqueuse si les deux gouttes forment une solution homogène.

Question 25.14

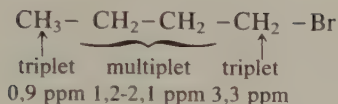
- L'alcool se solubilise dans H_2SO_4 concentré :



Les produits secondaires sont un éther et un alcène dont la solubilisation se représente ainsi :



- La couche supérieure, car la solution concentrée d'acide sulfurique, de masse volumique approximativement égale à 1,83, est plus dense que le bromo-1 butane.

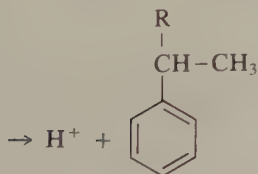
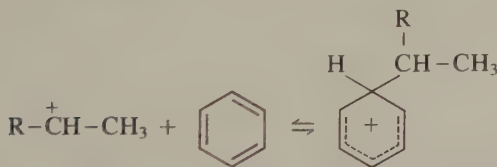
Question 25.15

$-\text{CH}_2-\text{Br}$: triplet à 3,3 ppm

Ces protons correspondent au déplacement chimique le plus grand car ils subissent l'influence immédiate de l'atome de brome. Ils apparaissent sous la forme d'un triplet parce qu'on retrouve deux protons (donc 2 + 1 pics) sur l'atome de carbone adjacent.

CHAPITRE 26**Question 26.1**

Le proton s'additionne à la double liaison pour donner l'ion carbonium le plus substitué qui sera l'agent électrophile de la substitution :



Il s'ensuit que la chaîne latérale obtenue est saturée et ramifiée.

Question 26.2

La seconde alkylation est plus facile que la première car l'effet inductif donneur du premier substituant introduit active le cycle vis-à-vis d'un réactif électrophile. Elle sera orientée 1,2 et 1,4. Pour l'éviter, il faut employer un grand excès d'arène par rapport à l'agent alkylant.

Question 26.3

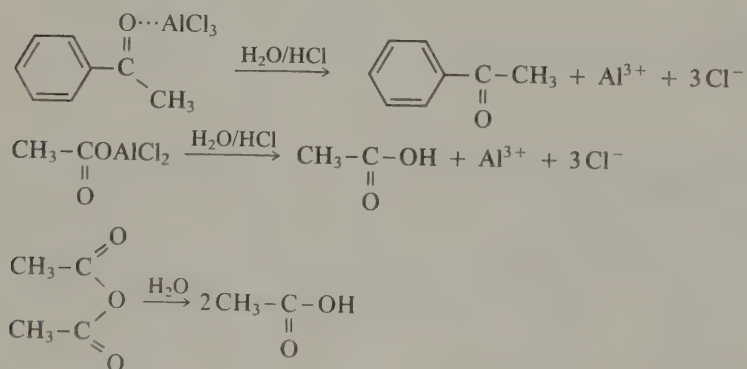
Les groupements acyles sont fortement attracteurs d'électrons et donc désactivent le noyau.

Question 26.4

Au cours de l'alkylation par le chloro-1 propane, il y a une forte proportion de réarrangement de l'ion carbonium primaire en ion carbonium secondaire, d'où la formation d'une grande quantité de phényl-2 propane (isopropylbenzène). L'ion acylium ne présentant pas de réarrangement, on obtient par ce procédé, uniquement le produit voulu.

Question 26.5

AlCl_3 se décompose violemment avec un fort dégagement de HCl .

Question 26.6

Le grand excès d'acide chlorhydrique permet une bonne solubilisation de Al^{3+} .

Question 26.7

La température des vapeurs s'élève jusqu'au point d'ébullition de l'eau. Le distillat est limpide.

Question 26.8

Élimination complète de Al^{3+} .

Question 26.9

Le tertibutylbenzène présente les bandes d'absorption caractéristiques d'un composé aromatique monosubstitué vers 690 et 755 cm^{-1} .

Question 26.10

L'environnement chimique des neuf protons des groupements $-\text{CH}_3$ étant le même, ils présentent le même déplacement chimique. De plus, ils ne subissent aucun couplage car ils n'ont pas de proton voisin ; d'où le couplage unique.

Dans le chlorure de tertiobutyle, le déplacement chimique des groupements $-\text{CH}_3$ se présente à 1,6 ppm ; il est à 1,3 ppm pour ceux du tertiobutylbenzène.

La hauteur de la courbe d'intégration correspondant aux protons des groupements $-\text{CH}_3$, doit représenter les 9/14 de la somme des hauteurs des paliers de la courbe.

Question 26.11

L'élimination totale de HCl et CH_3COOH . Le pH de la couche aqueuse doit être nettement basique.

Question 26.12

La courbe $\ln p = f(1/T)$ est une droite (chapitre 13).

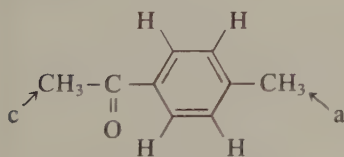
Question 26.13

Elle est égale à environ la moitié de celle utilisée avec l'anhydride. Cette différence s'explique par les mécanismes respectifs des deux acylations. Se référer aux généralités sur l'acylation.

Question 26.14

Méthyl-4 acétophénone : bande correspondant à 2 CH contigus à 820 cm^{-1} .

Question 26.15



b (protons aromatiques)

$$\delta_a = 2,38 \text{ ppm}$$

$$\delta_b = \text{système AB : } \delta_A = 7,6 \quad \delta_B = 6,99$$

$$\delta_c = 2,30 \text{ ppm}$$

Question 26.16

Présence d'isomères 1,2 et 1,3 difficilement séparables par distillation

$t_{\text{éb}, 760}$: méthyl-2 acétophénone : 214°C

méthyl-3 acétophénone : 220°C

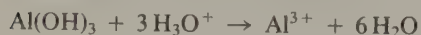
méthyl-4 acétophénone : 226°C

Question 26.17

On doit observer une élévation de température et un dégagement de chlorure d'hydrogène.

Question 26.18

Solubilisation des ions aluminium

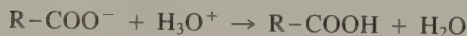
**Question 26.19**

Acide benzoyl-3 propanoïque (insoluble) + base (solution de carbonate) $\rightarrow$ ion benzoyl propanoate (entièrement soluble à chaud) soit :



Les composés n'appartenant pas à la fonction acide carboxylique ne sont pas solubilisés (c'est le cas de certains composés minéraux). Ils sont éliminés par filtration à chaud. Si la filtration était effectuée à température ambiante, une cristallisation de benzoylpropanoate de sodium pourrait avoir lieu.

L'acide benzoyl-3 propanoïque est régénéré par acidification :

**Question 26.20**

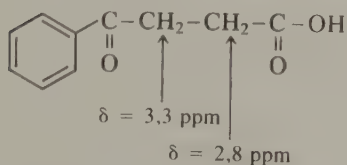
Dégagement gazeux (CO_2) avec formation possible de mousse.

Question 26.21

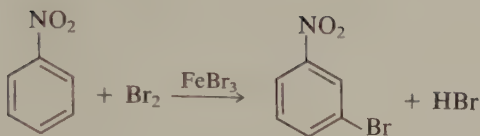
Les deux groupements carbonyle : $>\text{C}=\text{O}$

Question 26.22

On observe deux triplets qui présentent un léger « effet de toit ».

**CHAPITRE 27****Question 27.1**

Parce que le carbocation intermédiaire est plus stable lorsque la substitution se produit en ortho ou para.

Question 27.2**Question 27.3**

Des composés dinitrés et, éventuellement, si la température excède largement 50°C, des composés trinitrés qui risquent d'exploser.

Question 27.4

L'isomère ortho et un peu d'isomère para.

Question 27.5

La vibration de valence ou d'allongement produit deux bandes de forte intensité, l'une vers 1520 cm^{-1} et l'autre vers 1360 cm^{-1} .

Question 27.6

Les quantités nécessaires d'acides concentrés se mesurent toujours en volume car leur pesée pourrait entraîner une détérioration des balances soit du fait de leurs vapeurs corrosives, soit du fait de renversements accidentels.

Compte tenu des masses volumiques, les quantités en volume seront les suivantes :

HNO_3 : environ 11 cm^3

H_2SO_4 : environ 50 et 7 cm^3 .

Question 27.7

L'acide nitrique est une solution aqueuse. Il convient donc, pour éviter des projections dangereuses, de verser très lentement l'acide sulfurique dans l'acide nitrique.

Question 27.8

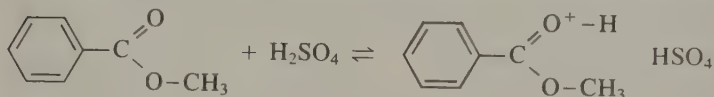
Il pourrait se produire des réactions de polynitration, avec formation de composés explosifs. Une élévation de température pourrait avoir les mêmes conséquences.

Question 27.9

Le pH doit être approximativement neutre. Le test au chlorure de baryum, en présence d'acide nitrique (absence de précipitation des ions sulfate), est également probant.

Question 27.10

L'ester se solubilise dans l'acide sulfurique concentré en formant un complexe ionique :

**Question 27.11**

La vibration de valence ou d'allongement produit deux bandes, l'une vers 1530 cm^{-1} et l'autre vers 1360 cm^{-1} .

Question 27.12

$-\text{COOCH}_3$: singulet à 3,9 ppm.

Ces protons sont ceux du groupement méthyle de l'ester ; le déplacement chimique est moyen à cause de la présence très proche de la fonction carbonyle et de l'atome d'oxygène. Ils apparaissent sous forme d'un singulet car on ne trouve aucun proton sur le carbone adjacent.

$-H$ aromatiques : multiplets entre 8,8 et 7,5 ppm. L'intégration montre qu'ils sont dans un rapport de 4 à 3 avec ceux du groupement méthyle.

CHAPITRE 28**Question 28.1**

Na_2SO_4 et NaCl

Question 28.2

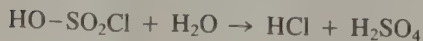
Le chlorure et le sulfate de sodium insolubles dans l'éthanol.

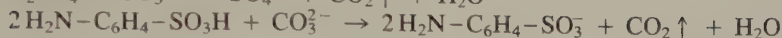
Question 28.3

Par précipitation du sulfate de calcium par addition d'une solution de chlorure de calcium. L'arylsulfonate de calcium reste en solution.

Question 28.4

Protection de la fonction amine.

Question 28.5

Question 28.6**Question 28.7**

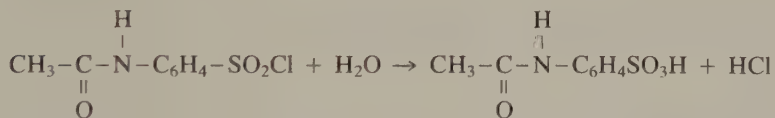
Il faut vérifier la disparition des ions SO_4^{2-} à l'aide d'une solution de chlorure de baryum en milieu acide, et celle des ions Cl^- à l'aide d'une solution de nitrate d'argent en milieu nitrique.

Question 28.8

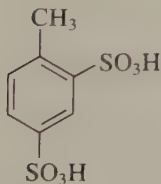
Comme dans tous les cas où l'on met en œuvre un produit très corrosif, on ne doit pas le peser afin d'éviter les risques de détérioration de la balance. On le mesure à l'aide d'une éprouvette graduée. Compte tenu de sa masse volumique, 35 g représentent un volume d'environ 20 cm³.

Question 28.9

La réaction est moins violente et donc plus contrôlable qu'avec de l'acétanilide finement pulvérisé.

Question 28.10**Question 28.11**

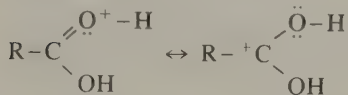
On risquerait de former un composé disulfoné :



CHAPITRE 29

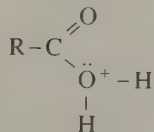
Question 29.1

En milieu acide, il y a protonation de l'oxygène du carbonyle, ce qui facilite une attaque nucléophile sur le carbone :



Question 29.2

Lorsque le proton se fixe sur l'oxygène du carbonyle, l'ion formé est stabilisé par résonance (réponse 1). La résonance ne stabilise pas l'ion formé lorsque le proton se fixe sur l'oxygène du groupement hydroxyle :

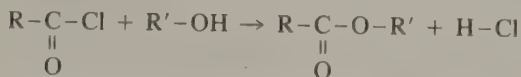


Question 29.3

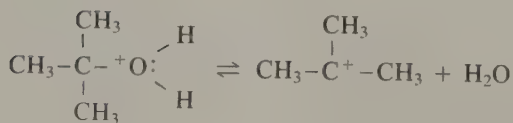
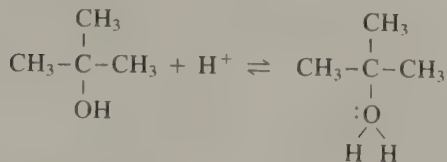
Puisqu'il s'agit d'une réaction d'équilibre, l'élimination de l'eau, l'un des produits de la réaction, déplace l'équilibre vers la formation de l'ester (loi de LE CHÂTELIER).

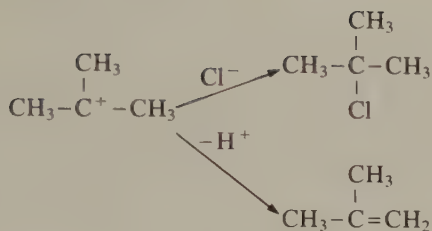
Question 29.4

L'estérification d'un alcool par un chlorure d'acide forme l'ester et le chlorure d'hydrogène, HCl :

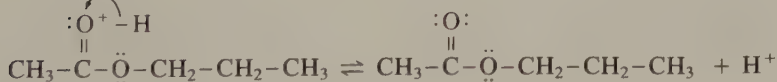
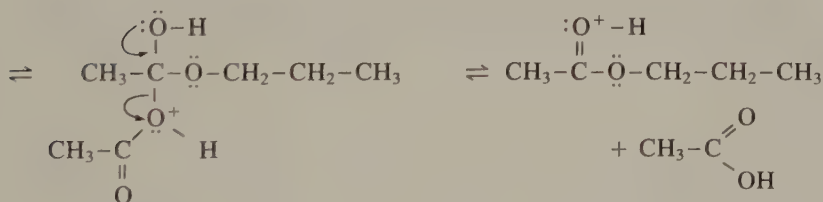
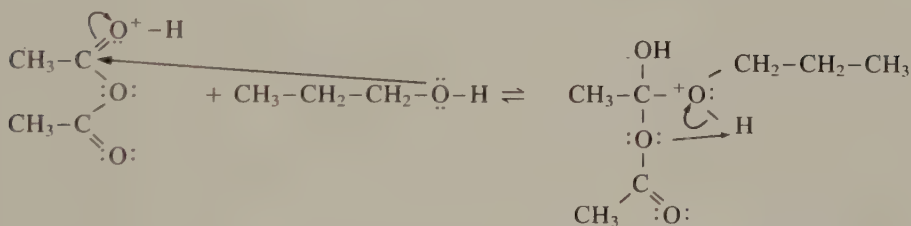
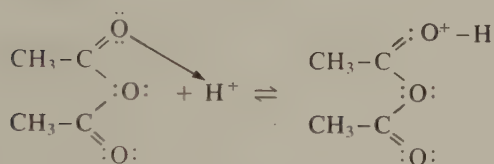


Il peut alors y avoir protonation de l'alcool et les réactions suivantes peuvent se produire :



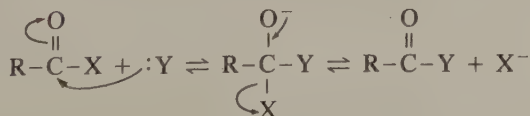


Question 29.5

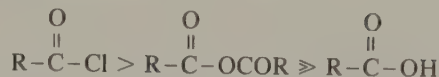


Question 29.6

Parce que le groupement hydroxyle d'un phénol n'est pas un réactif nucléophile puissant. De plus, l'estérification est d'autant plus aisée que l'atome ou le groupement X, fixé au carbonyle, peut s'en détacher facilement :



Or la réactivité suit généralement cet ordre :



c'est-à-dire qu'il est assez facile, même pour un réactif nucléophile faible, de déplacer un Cl ou un groupement OCOR, mais très difficile de déplacer le groupement OH d'une fonction carboxylique.

Question 29.7

L'élimination de l'eau formée par la réaction.

Question 29.8

Il y a relargage du composé organique dont la solubilité dans la phase aqueuse est diminuée par l'addition de NaCl.

Question 29.9



Ces réactions neutralisent les acides et les transforment en sels solubles.

Question 29.10

Parce que l'acide acétique est facile à transformer en sel soluble dans l'eau. De plus, l'acide acétique éventuellement non neutralisé est plus soluble dans l'eau que le méthyl-3 butanol-1.

Question 29.11

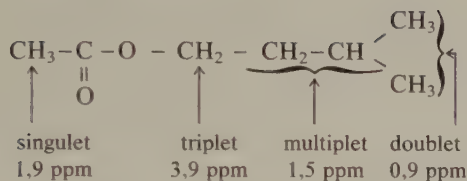
- | | |
|---|------------------------|
| a) [ac. acétique] = 0,20 - x | [ester] = x |
| [alcool] = 0,20 - x | [H ₂ O] = x |
| d'où x = 0,13 ; masse de l'ester = 17 g | |
| b) [ac. acétique] = 0,44 - x | [ester] = x |
| [alcool] = 0,20 - x | [H ₂ O] = x |
| d'où x = 0,17 ; masse de l'ester = 22 g | |

Question 29.12

La bande vers 1740 cm⁻¹ : C=O

La bande vers 1250 cm⁻¹ : C-O ; $\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}$

La bande vers 1060 cm⁻¹ : C-O ; $\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}$

Question 29.13

OCH_2 : triplet à 3,9 ppm.

Ces protons correspondent au déplacement chimique le plus grand, car ils subissent l'influence de l'oxygène voisin. Ils apparaissent sous la forme d'un triplet parce qu'on trouve deux protons (2 + 1 pics) sur l'atome de carbone adjacent.

CH_3-C : singlet à 1,9 ppm
 $\parallel$
 O

Ces protons sont ceux du groupement méthyle de la partie acide de l'ester ; le déplacement chimique provoqué par le groupement carbonyle est moins important que celui produit par l'oxygène de la partie alcool de l'ester. Ils apparaissent sous la forme d'un singlet car on ne trouve aucun proton sur le carbone adjacent.

CH_3
 $\text{CH}_3 \rangle$: doublet à 0,9 ppm

Ces protons sont ceux des deux groupements méthyles terminaux : ils sont loin de la fonction ester, d'où un faible déplacement chimique. Ils apparaissent sous la forme d'un doublet parce qu'on trouve un proton (1 + 1 pics) sur l'atome de carbone adjacent.

Question 29.14

Composition azéotropique massique : 37 % éthanol, 51 % toluène, 12 % eau ($t_{\text{éb},760}$: 74,4°C).

Question 29.15

1200 cm^{-1} : bande intense d'allongement de la liaison C-O.

1740 cm^{-1} : bande intense d'allongement de la liaison C=O.

Question 29.16

Le recyclage du distillat enrichit le milieu réactionnel en éthanol. L'équilibre de la réaction est déplacé dans le sens favorable à la production d'adipate d'éthyle.

Question 29.17

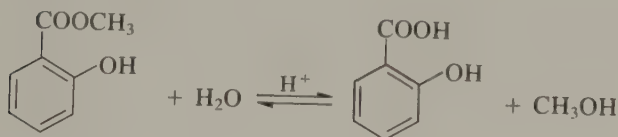
Le lavage avec la solution de NaHCO_3 élimine les impuretés acides en les transformant en sels solubles :

**Question 29.18**

La bande vers 1730 cm^{-1} : $\text{C}=\text{O}$

La bande vers 1275 cm^{-1} : $\text{C}-\text{O}$ ($\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \downarrow \end{smallmatrix} \text{O}-\text{C}$)

La bande vers 1110 cm^{-1} : $\text{C}-\text{O}$ ($\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \uparrow \end{smallmatrix} \text{O}-\text{C}$)

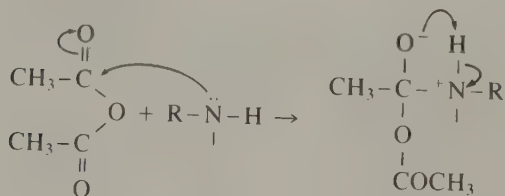
Question 29.19**Question 29.20**

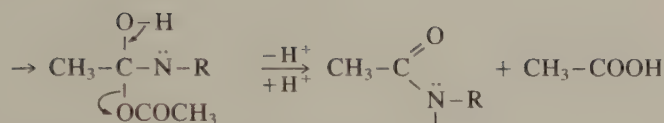
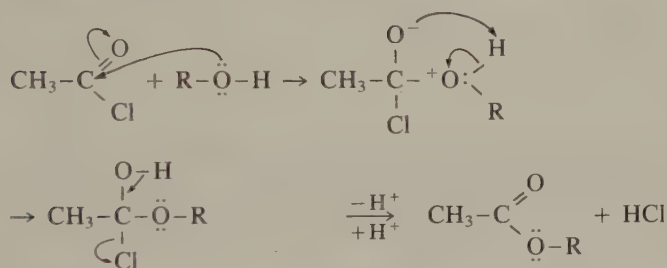
Le lavage avec la solution de NaHCO_3 élimine les impuretés acides en les transformant en sels solubles :

**Question 29.21**

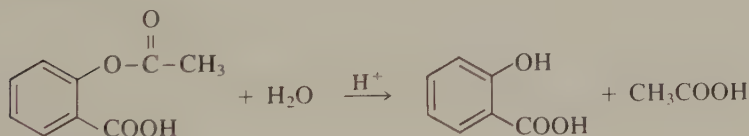
La bande vers 1670 cm^{-1} : $\text{C}=\text{O}$

L'identification des bandes d'absorption des liaisons $\text{C}-\text{O}$ est aléatoire.

CHAPITRE 30**Question 30.1**

**Question 30.2**

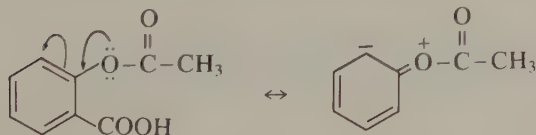
Une amine peut être acétylée par le chlorure d'acétyle suivant le même mécanisme.

Question 30.3**Question 30.4**

Les deux bandes d'absorption à 1760 et 1690 cm^{-1} correspondent à des vibrations de valence de la liaison $\text{C}=\text{O}$:

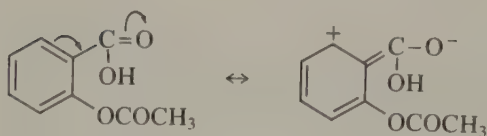
1760 cm^{-1} :

fonction ester ; la bande d'absorption $\text{C}=\text{O}$ de la fonction ester se situe habituellement vers 1735 cm^{-1} ; la résonance du doublet de l'oxygène avec le noyau aromatique a apparemment une influence sur le groupement carbonyle dont la fréquence est accrue :

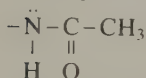


1690 cm^{-1} :

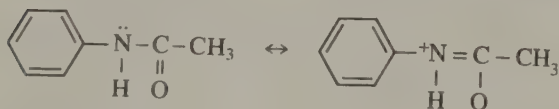
fonction acide ; la bande d'absorption $\text{C}=\text{O}$ de la fonction acide se situe généralement vers 1720 cm^{-1} ; la résonance du groupement carbonyle avec le noyau aromatique abaisse l'énergie du système et la bande d'absorption est ainsi déplacée vers un nombre d'onde plus faible :

**Question 30.5**

Parce que le doublet d'électrons libres de l'azote



est aussi en résonance avec la fonction C=O ; il n'est donc pas entièrement disponible pour la résonance avec le noyau aromatique. L'activité de ce dernier est donc diminuée par rapport à celle qui existe avec une fonction amine, du fait de la contribution de la structure suivante :

**Question 30.6**

soluble dans l'eau

Question 30.7

L'acétate de sodium réagit avec le chlorure d'anilinium pour libérer l'aniline, acétylée ensuite par l'anhydride acétique :

**Question 30.8**

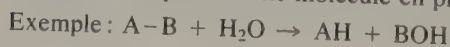
Dans la région 3500-3300, deux bandes apparaissent pour l'aniline (3430 et 3350 cm^{-1}) et une pour l'acétanilide (3300 cm^{-1}).

L'aniline est une amine primaire (2 liaisons N--H , deux pics d'absorption).

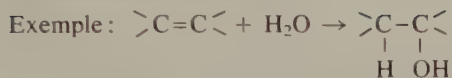
L'acétanilide est un amide secondaire (1 liaison N--H , un pic d'absorption).

CHAPITRE 31**Question 31.1**

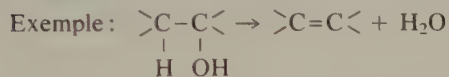
Hydrolyse : rupture d'une molécule en présence d'eau.



Hydratation : addition d'eau.

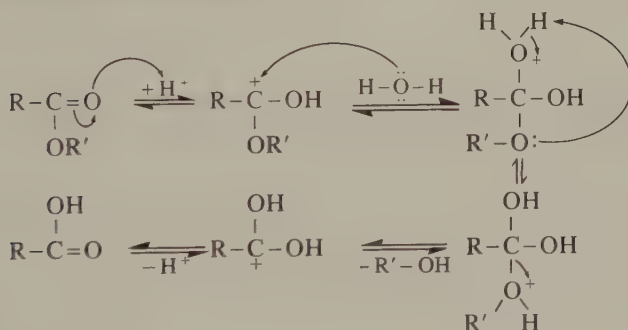


Déshydratation : réaction inverse de l'hydratation.

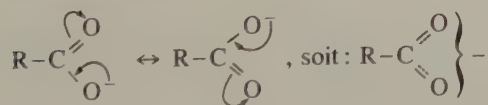


Question 31.2

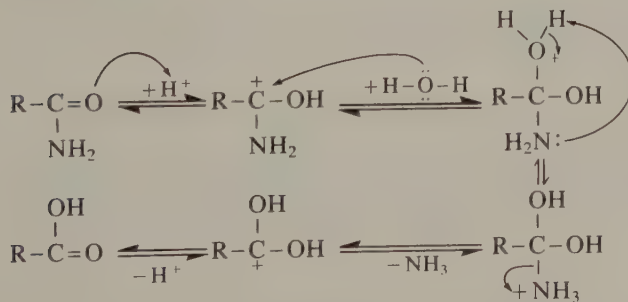
Mécanisme tétraédrique :

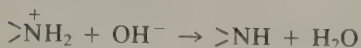


Question 31.3

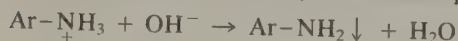


Question 31.4



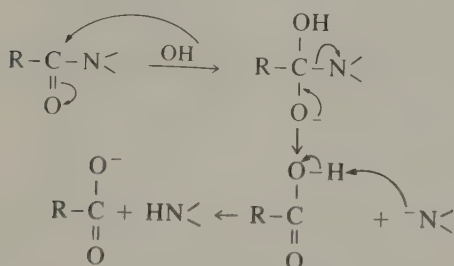
Question 31.5

Mode opératoire : on ajoute une solution basique (d'hydroxyde de sodium par exemple) à la solution d'ion aryl ammonium primaire. L'amine primaire aromatique obtenue, comme l'ensemble des composés aromatiques non ioniques, est insoluble dans l'eau :



Elle est isolée :

- soit par décantation si elle est liquide ;
- soit par filtration si elle est cristallisée.

Question 31.6**Question 31.7**

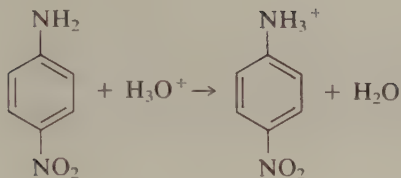
Si la séparation du produit organique obtenu par hydrolyse est effectuée par filtration, ses cristaux seront mélangés au composé inorganique insoluble. Si elle est effectuée par extraction et décantation, la séparation des phases liquides sera difficile ou impossible ; en outre, le robinet de l'ampoule à décanter risquera d'être obstrué par les composés inorganiques insolubles.

La solution peut être parmi les suivantes :

- solubiliser complètement les composés inorganiques en ajoutant, par exemple, un acide et de l'eau ou un mélange complexant (ce dernier est le plus souvent une solution ammoniacale) ;
- si le produit organique est liquide ou soluble dans un solvant organique, filtrer les composés inorganiques ;
- si le produit organique est azéotrope avec l'eau et, dans le cas d'un solide, si sa tension de vapeur est suffisante, l'éliminer par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur.

Question 31.8

La fonction amine serait oxydée par le mélange sulfonitrique.

Question 31.9

L'ion nitro-4 anilinium étant soluble dans l'eau, la nitro-4 aniline ne pourrait pas être isolée par filtration.

En cas d'acidification excessive, il faut revenir à un *pH* basique pour régénérer la nitro-4 aniline.

Question 31.10

Lors d'une recrystallisation d'un composé organique dans un mélange eau-solvant organique, le réactif solubilisant est le solvant organique ; dans le cas présent, il s'agit de l'éthanol.

En cas d'excès d'éthanol, une deuxième fraction de nitro-4 aniline peut être récupérée :

- soit par relargage dans le filtrat, en ajoutant de l'eau ;
- soit par concentration partielle du filtrat et refroidissement.

Question 31.11

La masse volumique de l'acide à 70 % est de $1,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; celle de l'acide à 98 % est de $1,836 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Masse d'acide à 70 % : $1,61 \times 90 \approx 145 \text{ g}$

Masse d'acide pur : $(70/100) \times 145 = 101,5 \text{ g}$

Masse d'eau dans l'acide à 70 % : $145 - 101,5 = 43,5 \text{ g}$ ($43,5 \text{ cm}^3$)

Masse d'acide à 98 % correspondant à $101,5 \text{ g}$ d'acide pur : $(100/98) \times 101,5 = 103,5 \text{ g}$

Volume d'acide à 98 % : $(103,5/1,836) \approx 56 \text{ cm}^3$

Masse d'eau introduite avec $103,5 \text{ g}$ d'acide à 98 % : $103,5 - 101,5 = 2 \text{ g}$ (2 cm^3)

Mesurer 56 cm^3 d'acide commercial et les diluer prudemment avec $41,5 \text{ cm}^3$ d'eau.

Question 31.12

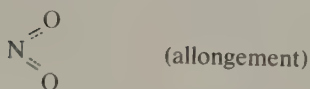
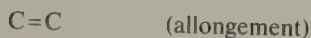
- Travailler sous bonne ventilation à cause des vapeurs chaudes de dérivés nitrés très toxiques ;
- mélanger prudemment les réactifs, la réaction entre l'eau et l'acide sulfurique concentré étant très exothermique.

Question 31.13

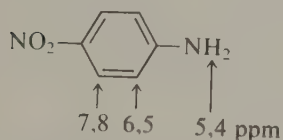
Le nitro-4 acétanilide obtenu par nitration de l'acétanilide peut contenir du nitro-2 acétanilide difficile à éliminer totalement par recrystallisation. Ce dernier, hydrolysé avec le nitro-4 acétanilide, donne de la nitro-2 aniline.

Question 31.14

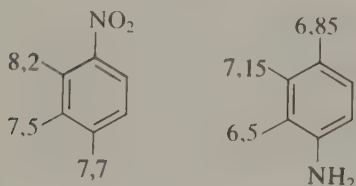
- Allongement des liaisons N-H :
 - 2 bandes à environ $3\,380$ et $3\,500\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations symétriques et asymétriques des deux atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote ;
 - une légère absorption à $3\,220\text{ cm}^{-1}$, due probablement aux liaisons hydrogène.
- Absorptions entre $1\,550$ et $1\,650\text{ cm}^{-1}$:



L'attribution de chaque bande présente un risque élevé d'erreur.

Question 31.15

Le déplacement chimique des protons benzéniques est déduit des valeurs suivantes (Silverstein, Bassler & Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4^e édition, Wiley) :

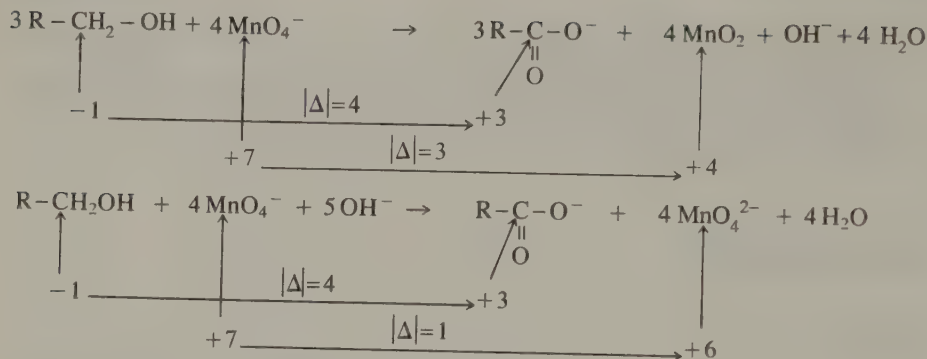
**Question 31.16**

Il comporte une double liaison. S'il était saturé, sa formule serait : $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

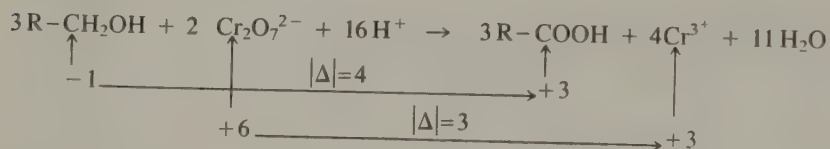
Question 31.17

Pour ne pas colmater le filtre avec le savon. Sinon la filtration risquerait d'être très longue.

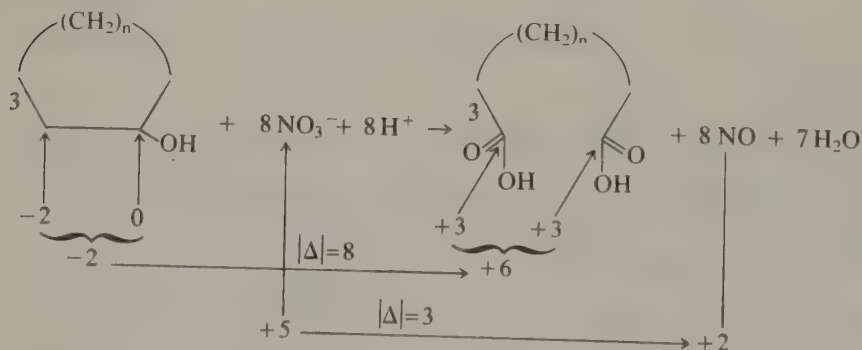
Question 32.3



Question 32.4



Question 32.5



La quantité nécessaire de HNO_3 dépend indifféremment de son rôle oxydant (8 NO_3^-) ou de son rôle acide (8 H^+).

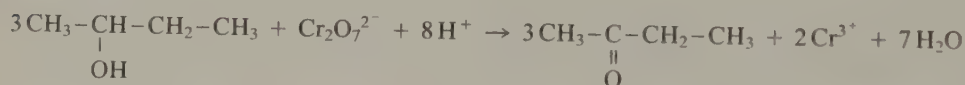
Masse de 1 mol de HNO_3 : 63 g

Masse de solution contenant 1 mol de HNO_3 : $\frac{63}{0,5}$ g

Volume de solution contenant 1 mol de HNO_3 : $\frac{63}{0,5 \times 1,32}$ cm³

Question 32.8

On coule le mélange oxydant dans l'alcool de façon à ce que ce dernier soit toujours en excès ; on limite ainsi l'oxydation de l'aldéhyde.

Question 32.9**Question 32.10**

Température d'ébullition :

- butanol-2 : 99,5°C
- azéotrope eau/butanol-2 (26,8 % d'eau) : 87,0°C
- butanone : 79,6 °
- azéotrope eau/butanone (11,3 % d'eau) : 73,4 °

L'écart entre les températures d'ébullition des azéotropes est de 13,6°C. Entre les corps purs, il est de 19,9°C.

D'après le tableau 13.2, il faut environ au moins 12 plateaux théoriques pour séparer les deux azéotropes et 8 plateaux pour séparer les corps purs. La séparation est donc difficile avec le matériel usuel de laboratoire. Elle n'est possible que si la composition du mélange est beaucoup plus faible en composé le moins volatil que celle correspondant au tableau 13.2 (50 %).

Question 32.11

- 1) Eau
- 2) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $2 \text{H}_2\text{O}$
- 3) Lorsque $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $2 \text{H}_2\text{O}$ est entièrement solubilisé, ajouter l'acide sulfurique lentement, en agitant et en refroidissant le récipient (réaction très exothermique).

Question 32.12

Si, dès le début du prélèvement, la température en tête de colonne est supérieure à celle du point d'ébullition de l'azéotrope eau-butanone, elle correspond à une composition des vapeurs intermédiaire entre celle des deux azéotropes (eau-butanone et eau-butanol-2).

Le distillat contient donc du butanol-2, d'où :

- un abaissement du taux de transformation du butanol-2, donc du rendement de la synthèse ;
- du fait de la séparation difficile du mélange butanol-2-butanone, obtention d'un produit final moins pur.

Question 32.13

La température peut être supérieure pour deux raisons :

- pouvoir séparateur insuffisant de l'appareillage ;
- mélange réactionnel trop riche en butanol-2 (chapitre 13).

Pour un appareillage donné, les moyens permettant d'abaisser la température sont ceux qui conduisent à un enrichissement en butanone dans le mélange réactionnel. Cet enrichissement est obtenu par transformation plus rapide du butanol-2, en accroissant :

- le débit de la coulée de mélange oxydant ;
- la vitesse de réaction, par augmentation de l'agitation mécanique et de la température du mélange réactionnel ; cette dernière dépend du chauffage et du débit de la coulée (réaction exothermique).

Question 32.14

Premier cas

S'il n'y a plus de butanone dans l'appareil à distiller (faible taux de transformation), la composition du distillat est celle du mélange azéotrope eau/butanol-2.

Deuxième cas

S'il ne reste plus de butanol-2 dans l'appareil à distiller (taux de transformation élevé), la composition du distillat est intermédiaire entre celle du mélange azéotrope eau/butanone et l'eau pure.

Étant donné qu'il est peu probable de se trouver dans l'un des deux cas extrêmes précédents, le distillat est en fait composé d'un mélange de butanone, de butanol-2 et d'eau, dans lequel la proportion d'eau est supérieure aux compositions azéotropiques.

Pour ne pas trop prélever de butanol-2, qui sera difficile à éliminer lors de la rectification finale, il peut être utile d'arrêter le prélèvement avant 87°C (vers 80°C par exemple). Cependant, si le taux de transformation est voisin de l'unité, on a intérêt à prélever jusqu'à une température plus élevée, afin d'augmenter le rendement. Le choix de la température finale doit donc être effectué après évaluation de la qualité de l'oxydation.

Question 32.15

Le relargage permet le transfert de la butanone contenue dans la phase aqueuse vers la phase organique.

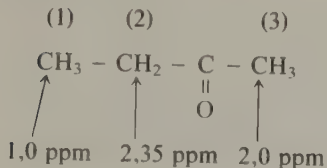
Question 32.16

Obtention d'une fraction de mélange azéotrope en début de rectification, qui aura pour conséquence une chute de rendement.

Question 32.17

Bande d'allongement de la liaison C=O

Question 32.18



Du fait de leur position en α de $\text{C}=\text{O}$, les groupes (2) et (3) ont un déplacement chimique supérieur à celui du groupe (1).

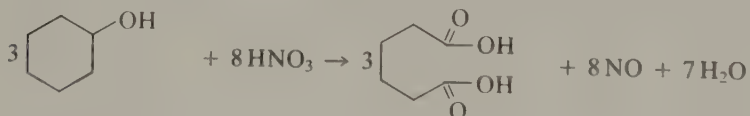
Le couplage des groupes (1) et (2) est du type A_3X_2 (1 quadruplet et 1 triplet). Le groupe (3) n'est pas couplé (pas de H en α).

Question 32.19

Impureté principale : butanol-2.

Absorption de la liaison O-H entre 3 200 et 3 700 cm^{-1} .

Question 32.20



Question 32.21

Dans un ouvrage de constantes, on trouve :

$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	% massique	
1,3560	58	
1,3614	59	
1,36	58,74	(par interpolation linéaire)

Les données sont donc les suivantes :

masse de HNO_3 dans 1 kg de solution : 0,5874 kg

masse volumique de la solution : $1,36 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$

masse moléculaire de HNO_3 : $63,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$= 63,01 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

D'où la concentration molaire de la solution :

$$\frac{0,5874}{63,01 \times 10^{-3}} \times 1,36 = 12,7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Question 32.22

Ce sont des vapeurs nitreuses. Elles sont composées d'un mélange de NO, NO₂ et N₂O₄.

L'afflux de vapeurs nitreuses et l'exothermicité de la réaction créent une surpression qui pousse les vapeurs refluentes vers le haut du réfrigérant. Si la section du réfrigérant est insuffisante, le mélange au reflux risque de déborder.

D'une manière plus générale, le débordement et, parfois même, un décollement de rodages peuvent se produire si l'intensité de l'ébullition et la vitesse de coulée du cyclohexanol sont trop importants par rapport à la capacité du matériel employé (réacteur et réfrigérant).

Question 32.23

Élimination complète de HNO₃

Les eaux de lavage dissolvent un peu d'acide adipique, ce qui ne permet pas d'atteindre le pH de l'eau pure.

Question 32.24

- $\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$: bande d'allongement des liaisons C=O ;
- $2\,200\text{ à }3\,400\text{ cm}^{-1}$: bande très large d'allongement des liaisons OH. Cette bande est caractéristique des acides ;
- $\sim 2\,900\text{ cm}^{-1}$: bande d'allongement des liaisons C–H, se superposant à la bande large des O–H.

Question 32.25

Il vaut mieux vérifier les lavages par le test des ions chlorure :



plutôt que par le pH. En effet, un test négatif indique la disparition totale des ions chlorure, alors que la neutralité ne donne aucune indication quant à la présence possible de KCl dans le précipité.

Question 32.26

D'après le mode opératoire de sa préparation, l'acide chloro-4 benzoïque est insoluble dans l'eau. Il conviendra donc de dissoudre la prise d'essai dans de l'éthanol préalablement neutralisé, puis de procéder au dosage par une solution titrée aqueuse d'hydroxyde de sodium en présence de phénolphtaléine (car il s'agit d'un acide faible).

On peut également dissoudre le prélèvement dans un excès de solution d'hydroxyde de sodium et doser cet excès par une solution titrée d'acide, en ayant soin de procéder à un essai témoin.

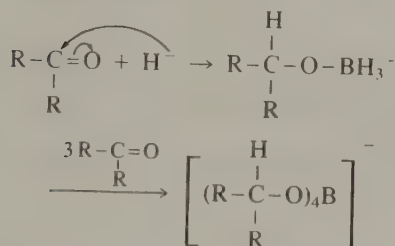
Question 32.27

Après sa distillation (par entraînement à la vapeur ou par hydrodistillation), le chloro-4 toluène pourrait être séparé par décantation et éventuellement recyclé comme matière première dans une préparation ultérieure.

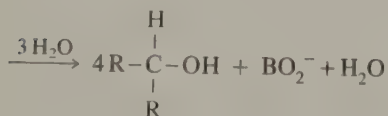
Dans ce cas, pour calculer le rendement effectif de la préparation, il faudrait tenir compte de la quantité de chloro-4 toluène récupéré.

CHAPITRE 33**Question 33.1**

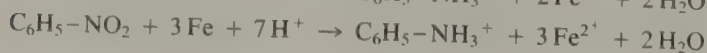
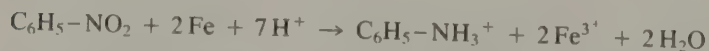
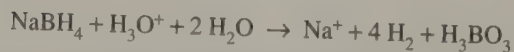
addition de H



réaction avec l'eau

**Question 33.2**

Le coût. Pour de faibles quantités et si le coût est secondaire, on utilise l'étain. À plus large échelle, on emploie le fer qui coûte moins cher.

Question 33.3**Question 33.4**

Risque : libération d'hydrogène, gaz extrêmement inflammable et explosif.

Question 33.5

Risque : libération d'hydrogène, gaz extrêmement inflammable et explosif.

Question 33.6

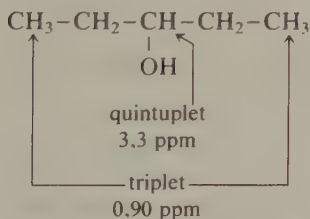
Test de mise en évidence de la fonction carbonyle par une solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine : sur un verre de montre, déposer une goutte du mélange réactionnel, ajouter une goutte d'une solution diluée de HCl ($\sim 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pour détruire l'excès de NaBH_4 , puis cinq gouttes d'une solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine ; le test est positif si un précipité se forme ou si la solution devient trouble ; la réaction n'est alors pas terminée.

Question 33.7

1) Diminuer le pH (facilite la décomposition de NaBH_4) ; 2) relargage de la phase organique.

Question 33.8

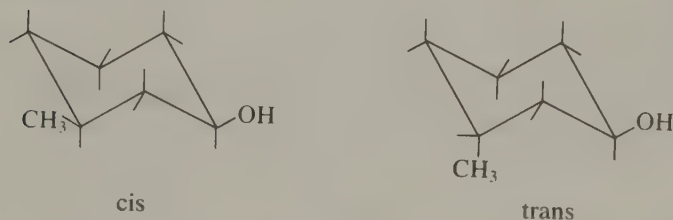
- La bande d'absorption de la liaison C-O d'un alcool secondaire apparaît vers 1100 cm^{-1} ; celle d'un alcool primaire se situe plutôt vers 1020 cm^{-1} et celle d'un alcool tertiaire vers 1160 cm^{-1} .
- La présence d'un peu de pentanone-3 de départ qui n'a pas complètement réagi. La rectification n'est pas suffisante pour éliminer complètement la pentanone-3.

Question 33.9

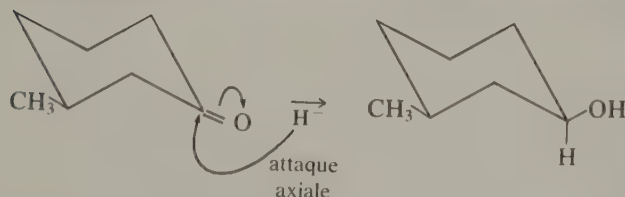
- CH : quintuplet à 3,3 ppm
Ce proton correspond au déplacement chimique le plus grand, car il subit l'influence immédiate du groupement OH. Il apparaît sous la forme d'un quintuplet parce que l'on trouve quatre protons ($4 + 1$ pics) sur les atomes de carbone adjacents et que le couplage avec le proton de OH n'est pas décelable dans les conditions de tracé du spectre.
- CH_3 : triplet à 0,9 ppm
Ces protons sont ceux des groupements méthyles le plus éloignés du groupement OH ; par conséquent, leur déplacement chimique est faible. Ils apparaissent sous la forme d'un triplet parce qu'on trouve deux protons ($2 + 1$ pics) sur l'atome de carbone adjacent.

Question 33.10

Traiter le distillat avec une solution d'hydrogénosulfite de sodium ou avec l'hydroxylamine.

Question 33.11

L'attaque de l'ion H^- étant surtout axiale, l'isomère cis se formera en prédominance :

**Question 33.12**

Lavage au NaHCO_3 : neutraliser les ions H^+ provenant de H_2SO_4 :



Le lavage avec la solution saturée de NaCl élimine les sels minéraux en excès, tout en limitant la solubilité de l'éther diéthylique dans l'eau.

Question 33.13

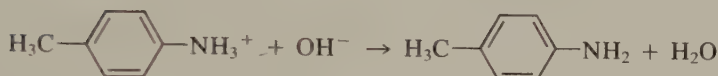
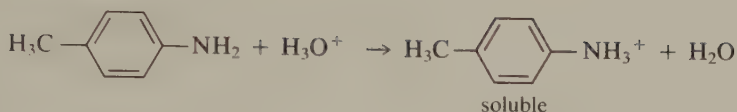
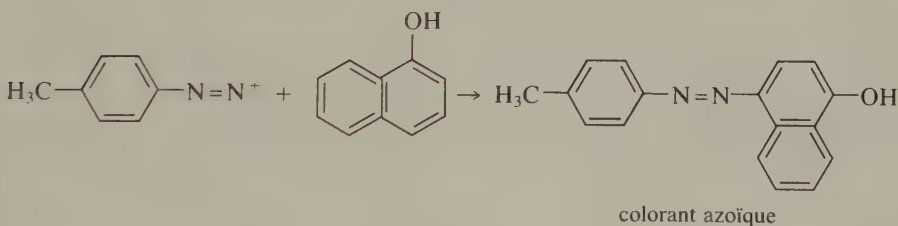
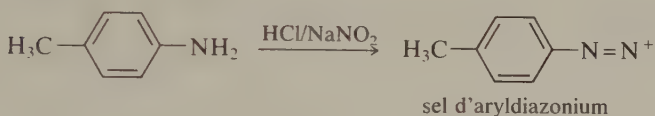
Par la présence d'un peu de méthyl-3 cyclohexanone de départ qui n'a pas réagi complètement. La rectification peut ne pas être suffisante pour éliminer complètement la méthyl-3 cyclohexanone.

Question 33.14

L'addition de chlorure de sodium diminue la solubilité de l' amino-4 toluène dans l'eau.

Question 33.15

Il faut veiller à ce que le liquide ne soit pas à une température trop proche de son point d'ébullition. Dans le cas contraire, la libération brutale, sous l'effet de la chaleur, de la grande quantité d'air contenu dans le noir de carbone très pulvérulent pourrait entraîner un débordement du liquide.

Question 33.16**Question 33.17****CHAPITRE 34****Question 34.1**

Les produits obtenus sont de nature variable, mais la formation d'alcools prédomine. Dans tous les cas, on observe un dégagement d'azote.

Question 34.2

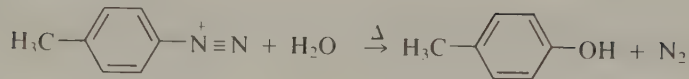
La dinitration directe du benzène fournit le dinitro-1,3 benzène.

Question 34.3

Même en l'absence de catalyseur, il peut se former un peu de dérivé chloré de l'arène.

Question 34.4

La tribromation du benzène donnerait le tribromo-1,2,4 benzène.

Question 34.5**Question 34.6**

On peut mesurer le volume d'azote dégagé en fonction du temps.

Question 34.7

Le phénol qui a pu éventuellement se former passe en solution aqueuse sous la forme d'ion phénate (ion phénolate).

Question 34.8

La bande d'allongement du groupement OH indique l'existence de liaisons hydrogène.

La disubstitution 1,4 est clairement indiquée par la présence d'une bande forte vers 815 cm^{-1} .

CHAPITRE 35

Question 35.1

La vitesse de la réaction globale est déterminée par l'étape la plus lente, soit celle correspondant à la formation du carbocation. Le carbocation provenant d'un alcool tertiaire est plus stable et il se forme plus facilement que celui d'un alcool secondaire ; la déshydratation d'un alcool tertiaire est donc plus aisée que celle d'un alcool secondaire.

Question 35.2

La température, en tête de colonne, devrait augmenter graduellement, soit :

- une première fraction intermédiaire formée de l'azéotrope eau-alcène et d'alcène ;
- l'alcène presque pur ;
- une fraction intermédiaire formée d'alcène et d'alcool ;
- éventuellement, de l'alcool non réagi, si le chauffage est fort.

Question 35.3

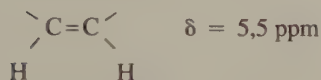
La phase organique contient le cyclohexène non purifié. La phase aqueuse se trouve au fond du récipient ; en plus de l'eau, elle contient un peu d'acide.

Question 35.4

Neutraliser l'acidité présente dans le cyclohexène non purifié.

Question 35.5

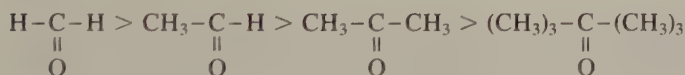
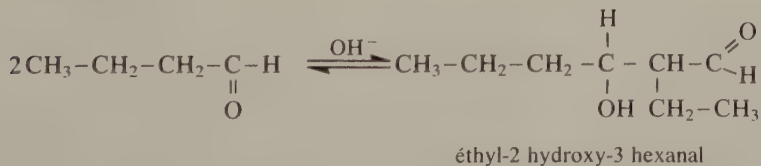
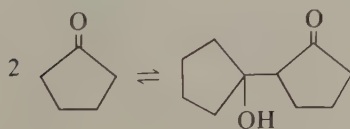
- La bande à environ $3\,010\text{ cm}^{-1}$: =C-H
- la bande à environ $1\,650\text{ cm}^{-1}$: -C=C-
- la bande à environ 715 cm^{-1} : =C-H (vibration de déformation cis).

Question 35.6

Ces protons sont ceux liés aux atomes de carbone de la double liaison ; leur déplacement chimique est grand. En outre, l'intégration montre qu'ils sont dans un rapport de 1 à 4 avec les autres protons de la molécule, ce qui correspond à leur proportion véritable qui est de 2 à 8.

Question 35.7

La bande d'absorption à $1\,670\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de référence est due à la vibration de valence de la liaison C=C du méthyl-2 butène-2. L'autre bande qui apparaît vers $1\,645\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre du produit obtenu est due à la vibration de valence de la liaison C=C du méthyl-2 butène-1.

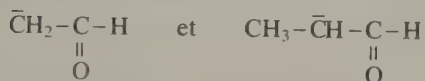
CHAPITRE 36**Question 36.1****Question 36.2****Question 36.3**

Question 36.4

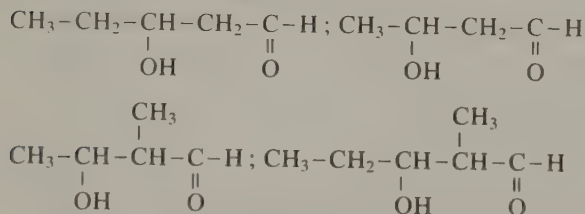
La déshydratation du céto, dès sa formation, provoque le déplacement de l'équilibre.

Question 36.5

On peut obtenir quatre composés différents, les deux anions énolates possibles.



pouvant s'additionner aux deux aldéhydes présents. Les produits d'addition obtenus sont :



d'où le peu d'intérêt en synthèse de ce type de réactions. Les seules pratiquées sont celles où l'un des deux composés ne peut donner d'ion énolate.

Question 36.6

Il faut opérer avec un grand excès de propanone.

Question 36.7

Les traces d'éthanol présentes réagissent avec le sodium pour donner un peu d'éthylate, ce qui permet d'amorcer la réaction. La première étape de la condensation fournira ensuite l'éthanol nécessaire à la formation d'éthylate.

Question 36.8

L'ion hydroxyle entraînerait la saponification de l'ester.

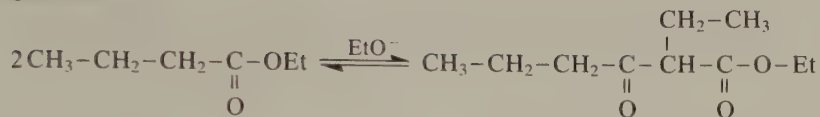
Question 36.9

Si le milieu contient de l'eau, il se forme des ions hydroxyde.

Question 36.10

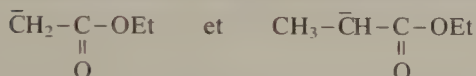
Les esters éthyliques et l'éthylate de sodium sont faciles à obtenir et constituent les réactifs les moins onéreux.

Question 36.11

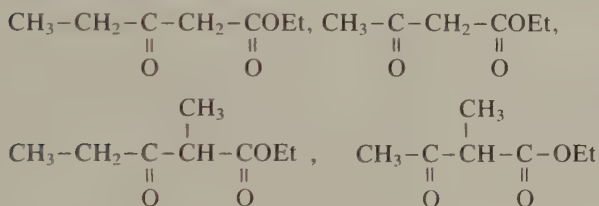


Question 36.12

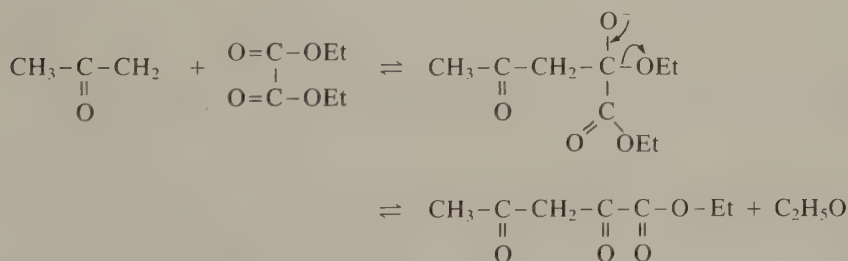
On peut obtenir quatre composés différents car il se forme deux anions énolates :



Ces deux anions peuvent se condenser avec les deux esters présents. Les quatre produits prévisibles sont :

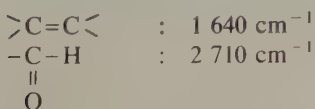


Question 36.13



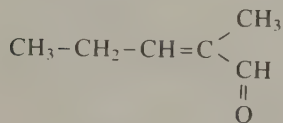
Question 36.14

L'absorption correspondant au groupement >C=O a lieu vers 1740 cm^{-1} pour le propanal et vers 1690 cm^{-1} pour le méthyl-2 pentène-2 al.



Question 36.15

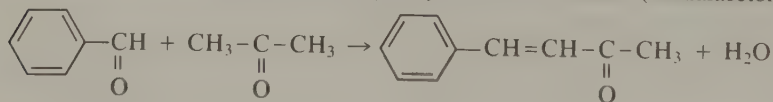
La différence la plus marquée réside dans l'existence du proton éthylénique à $\delta = 6,3$ ppm



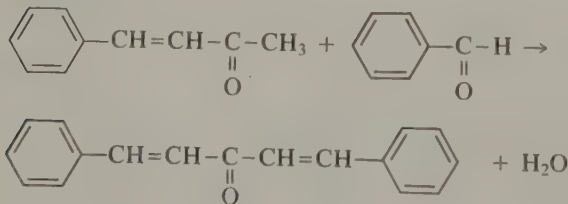
Le groupement méthyle porté par le carbone éthylénique subit un déblindage de la part des électrons π .

Question 36.16

Dans un premier temps, une molécule de benzaldéhyde se condense avec la propanone et fournit après déshydratation la phényl-4 butène-3 one-2 (benzalacétone) :



Cette cétone peut donner un anion énolate qui se condense sur la deuxième molécule de benzaldéhyde :

**Question 36.17**

L'éthanol sert à maintenir le benzaldéhyde et les composés intermédiaires en solution.

Question 36.18

Le sodium réagit avec l'humidité atmosphérique :



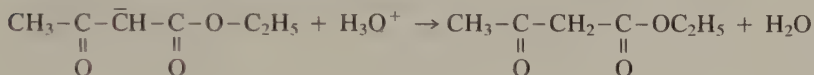
Il s'ensuit une passivation du sodium, due à la formation d'une couche externe d'hydroxyde de sodium.

Question 36.19

Sans chauffage, on constate une élévation spontanée de la température. Avec chauffage, l'élévation de température s'accélère.

Question 36.20

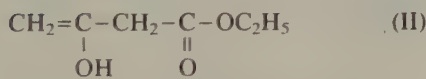
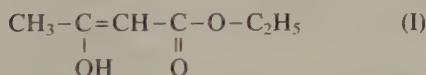
Hydrolyse de l'ion acétylacétate



Une solution d'acide fort pourrait entraîner une hydrolyse partielle de la fonction ester.

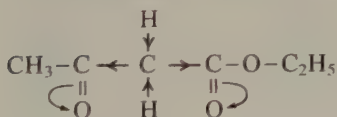
Question 36.21

Deux formes énoliques sont envisageables :

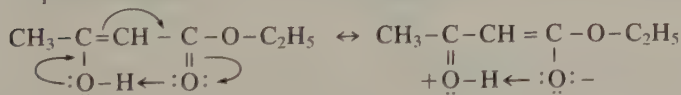


La forme I est nettement favorisée :

- le transfert d'un proton du méthylène central est plus facile car, dans la forme cétonique, il est soumis à de très forts effets attractifs :



- contrairement à la forme II, elle peut donner lieu à une liaison hydrogène stabilisée par résonance :



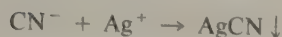
Le groupement OH est perceptible sur le spectre IR vers 3500 cm^{-1} .

Question 36.22

L'acide benzoïque provenant de l'oxydation radicalaire de l'aldéhyde.

Question 36.23

Ces lavages sont indispensables et ont pour but d'éliminer les ions cyanure. Ceux-ci sont mis en évidence par précipitation du cyanure d'argent par addition de quelques gouttes de solution de AgNO_3



Les lavages ne sont terminés que lorsque le test est négatif. Faire un témoin pour vérifier que la turbidité n'est pas due aux chlorures que peut contenir l'eau utilisée pour les lavages.

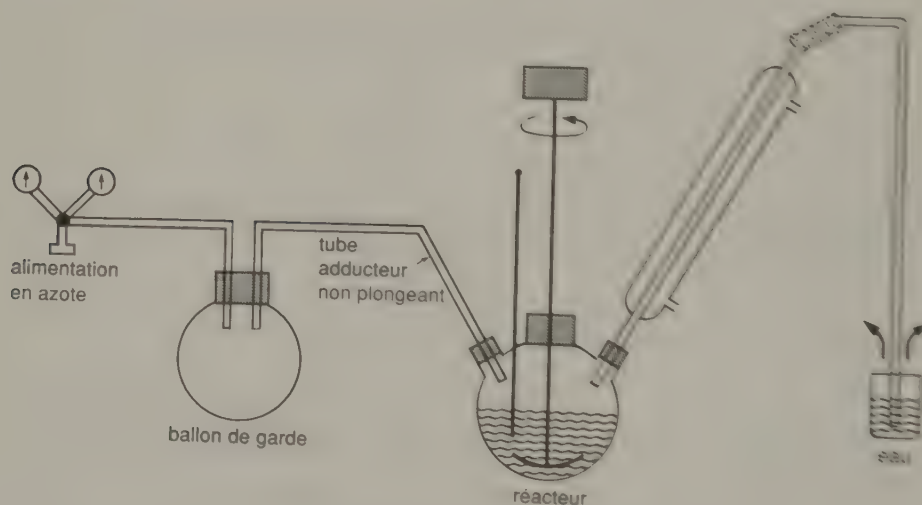
CHAPITRE 37**Question 37.1**

Figure 37.1 Réacteur agité sous azote

Question 37.2

La durée : plus la réaction est courte, plus le taux de transformation de l'aldéhyde est faible, aussi bien en oxydation directe qu'en réaction de CANNIZZARO.

La température : plus la température est basse, plus l'oxydation radicalaire directe est lente ; sa vitesse croît généralement plus vite avec la température, que celle de la réaction de CANNIZZARO.

La vitesse d'agitation : moins le mélange est agité, moins les contacts avec l'air sont renouvelés.

La forme du réacteur : sous faible agitation, plus le réacteur est étroit, moins il y a de contact avec l'air.

Question 37.3

C'est l'acide benzoïque, formé par oxydation radicalaire du benzaldéhyde en présence d'air.

Question 37.4

C'est un antioxydant (inhibiteur de réactions radicalaires).

Question 37.5

Cette installation limite l'oxydation directe par l'air. Un tube de verre suffisamment long, permet de mieux surveiller la remontée éventuelle d'eau qui serait causée par une légère dépression dans l'appareillage (refroidissement ou consommation de l'air enfermé dans le réacteur).

Après réaction, débrancher l'installation à la partie supérieure du réfrigérant, afin de ne pas aspirer l'eau dans l'appareil (dans ce cas particulier, ce ne serait pas grave, car on ajoute ensuite de l'eau au mélange réactionnel).

Question 37.6

Le benzoate de potassium.

Question 37.7

Le toluène ou le benzaldéhyde. Si c'est le toluène, on ne le reconnaîtra pas sur le spectre IR. Si c'est le benzaldéhyde, il y a présence d'une bande vers 1700 cm^{-1} (liaison $\text{C}=\text{O}$).

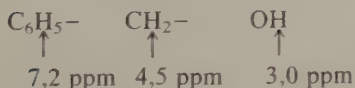
Question 37.8

2800 à 3000 cm^{-1} : vibrations d'allongement des liaisons $\text{C}-\text{H}$ aliphatiques (groupe-ment $-\text{CH}_2-$);

3000 à 3100 cm^{-1} : vibrations d'allongement des liaisons $\text{C}-\text{H}$ aromatiques;

3100 à 3600 cm^{-1} : vibrations d'allongement des liaisons $\text{O}-\text{H}$ des molécules couplées par liaison hydrogène.

Question 37.9

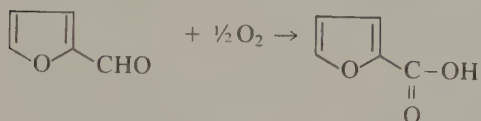


Question 37.10

$\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$: vibrations d'allongement $\text{C}=\text{C}$ du noyau aromatique ;
 $\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$: vibrations d'allongement $\text{C}=\text{O}$ de la fonction acide carboxylique ;
 $1\,750$ à $2\,000\text{ cm}^{-1}$: bandes harmoniques faibles, caractéristiques d'un noyau aromatique.

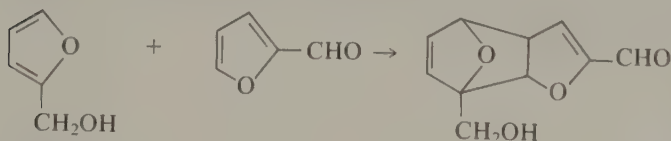
Question 37.11

Oxydation directe de l'aldéhyde par l'air :

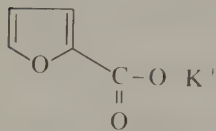


Cette oxydation accroît le rendement en acide, mais diminue celui en alcool.

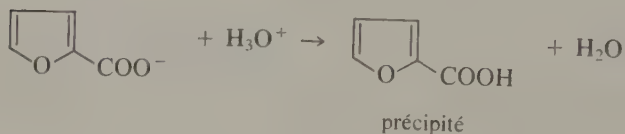
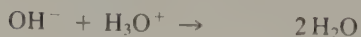
Réactions de DIELS et ALDER de l'aldéhyde et de l'alcool (dimérisation ou réaction croisée) ; la réaction croisée entre l'aldéhyde et l'alcool est la suivante :

**Question 37.12**

Le furoate de potassium :

**Question 37.13**

C'est un inhibiteur de polymérisation (dans ce cas précis, de dimérisation).

Question 37.14

Question 37.15

Probablement du furfural. Dans ce cas, une bande d'absorption apparaît vers $1\,700\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre IR.

Question 37.16

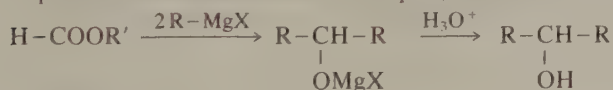
- Entre $1\,500$ et $1\,600\text{ cm}^{-1}$: liaison C=C de l'hétérocycle ;
- entre $1\,650$ et $1\,700\text{ cm}^{-1}$: liaison C=O de la fonction acide (bande intense).

CHAPITRE 38**Question 38.1**

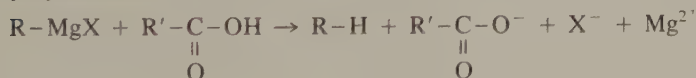
À masse égale de réactifs, le nombre d'atomes d'oxygène, donc de doublets libres, est plus élevé avec le diglyme qu'avec l'éther diéthylique.

Question 38.2

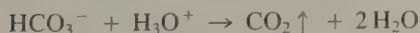
À partir d'un ester de l'acide formique (méthanoate ou formiate) :

**Question 38.3**

Le propanal risque d'être contaminé par de l'acide propanoïque (acide propionique) formé par oxydation radicalaire spontanée de l'aldéhyde en présence d'air. On peut le purifier selon les techniques décrites au chapitre 15. L'acide réagissant plus rapidement que le propanal avec le réactif de GRIGNARD, il entraîne une baisse de rendement de la préparation :

**Question 38.4**

Élimination de l'acidité présente dans le mélange :

**Question 38.5**

L'absorption IR vers $1\,700\text{ cm}^{-1}$ correspond vraisemblablement à une vibration d'allongement de la liaison C=O. Il peut s'agir de traces de propanal non transformé ou, moins probablement, d'acide propanoïque qui n'auraient pas été complètement séparées lors de la rectification.

Question 38.6

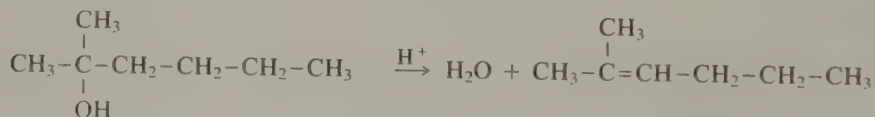
Neutralisation de l'acidité.

Question 38.7

- entre 2 800 et 3 000 cm^{-1} : liaisons C-H
- entre 3 100 et 3 700 cm^{-1} : liaisons O-H (cette bande « décroche » légèrement vers 3 650 cm^{-1} , ce qui indique la présence de groupements OH libres en faible proportion).

Question 38.8

Une élimination d'eau est possible en milieu acide :



Dans ce cas, une légère absorption, due à l'allongement de la liaison C=C, devrait apparaître sur le spectre IR entre 1 600 et 1 700 cm^{-1} . Une telle absorption peut être confondue avec celle du groupement C=O, située vers 1 700 cm^{-1} , provenant d'acétone non éliminée par distillation.

Si rien n'apparaît dans ce domaine du spectre IR, c'est que :

- soit il n'y a ni C=O, ni C=C ; dans ce cas, il peut s'agir de bromo-1 butane non éliminé par distillation ;
- soit la quantité d'impureté est trop faible.

Deux tests chromatographiques peuvent aider à résoudre le problème : l'un consiste à injecter du produit rectifié auquel est ajouté un peu d'acétone, l'autre à ajouter un peu de bromo-1 butane.

Il est d'ailleurs possible que ces trois impuretés soient simultanément présentes dans le produit rectifié.

Question 38.9

- Réchauffement de la glace carbonique non réagit.
- Le mécanisme est analogue à celui de l'ébullition.

La pression imposée (pression atmosphérique) est inférieure à la pression de vapeur du dioxyde de carbone en son point triple. Le mécanisme de vaporisation totale s'applique donc au domaine de la courbe de tension de vapeur correspondant à l'équilibre solide-vapeur (figure 38.1).

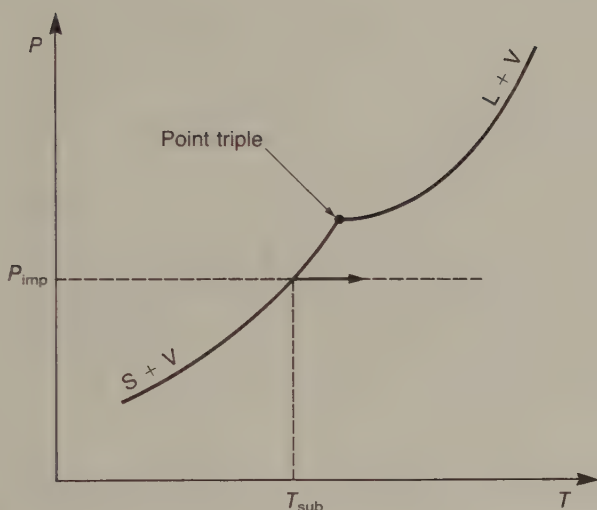


Figure 38.1 Courbe de tension de vapeur du dioxyde de carbone

P_{imp} : pression imposée

t_{sub} : température de sublimation totale sous la pression P_{imp} .

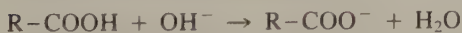
(t_{sub} de CO_2 est égale à $-78,5^\circ C$ sous 760 mm Hg).

Question 38.10

Réaction avec l'acidité du milieu :



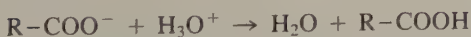
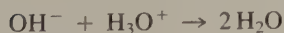
Réaction avec l'acide valérique :



L'ion pentanoate (valériate) est soluble dans l'eau, alors que l'acide valérique y est très peu soluble. On réalise ainsi une purification chimique (chapitre 15) : seuls les composés ioniques sont solubilisés dans l'eau, alors que les composés organiques, tels que le bromobutane non réagi, restent en solution dans l'éther diéthylique.

Question 38.11

Équations réactionnelles :



L'acide valérique, peu soluble dans l'eau, se sépare en formant une deuxième phase liquide. Le chlorure de sodium diminue la solubilité de l'acide valérique dans l'eau (effet de relargage).

Question 38.12

Évolution du distillat :

- 1) Hétéroazéotrope eau-acide valérique.
- 2) Intermédiaire entre l'hétéroazéotrope et l'eau.
- 3) Eau pure.

Étant donné la faible quantité initiale d'acide valérique dans l'eau, la première fraction n'existe probablement pas.

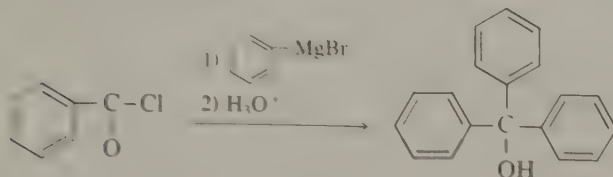
Il faut arrêter l'hydrodistillation lorsque le distillat ne contient plus d'acide valérique. Le moyen de contrôle le plus sûr est de suivre l'évolution de l'acidité du distillat. Sinon on peut attendre que ce dernier soit limpide, puis, étant donné qu'il existe une légère solubilité de l'acide valérique dans l'eau, en prélever encore une certaine quantité (indéterminable sans contrôle analytique).

Question 38.13

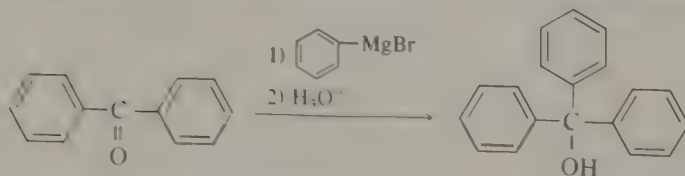
Plusieurs substrats peuvent être employés pour préparer le triphényl méthanol par synthèse magnésienne :

LE CHLORURE DE BENZOÏLE

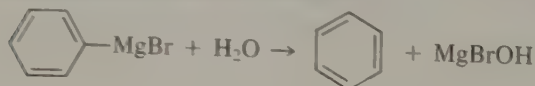
La condensation du magnésien avec le chlorure de benzoïle a lieu en deux étapes, avec formation d'une cétone intermédiaire : elle est analogue à la réaction obtenue avec le benzoate de méthyle.

**LA DIPHÉNYLCÉTONE**

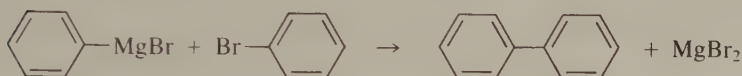
C'est la condensation habituelle entre une cétone et un magnésien. Remarquons que la diphenylcétone est le composé intermédiaire non isolé, forme lors de la réaction du bromure de phényl magnésium avec le benzoate de méthyle ou le chlorure de benzoyle.

**Question 38.14**

S'il y a de l'humidité dans le réactif ou le réacteur, il y a formation de benzène par hydrolyse du réactif de GRIGNARD :



De plus, il est difficile d'éviter la condensation du réactif de GRIGNARD avec du bromobenzène ; cette réaction donne du biphenyle :



Question 38.15

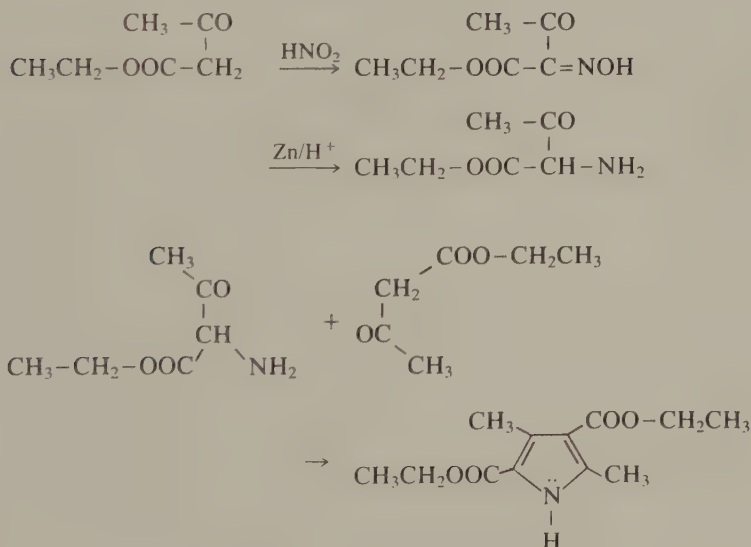
Voir la réponse à la question 38.4.

Question 38.16

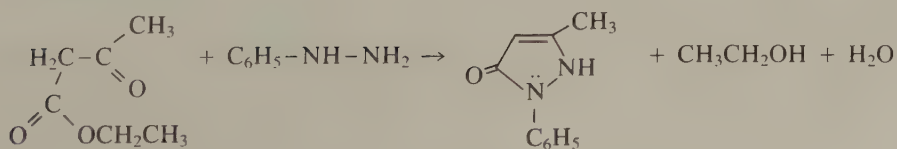
Mettre en suspension les cristaux de triphénylméthanol brut et dissoudre certaines impuretés organiques (le biphenyle par exemple).

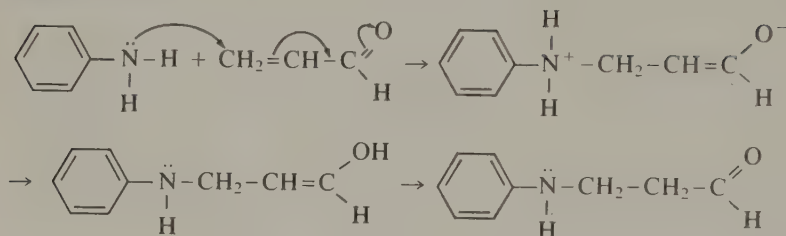
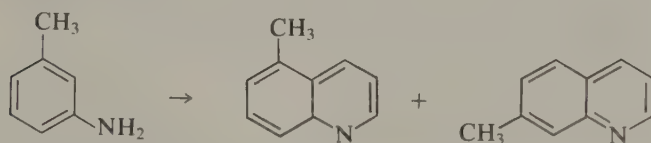
CHAPITRE 39

Question 39.1



Question 39.2

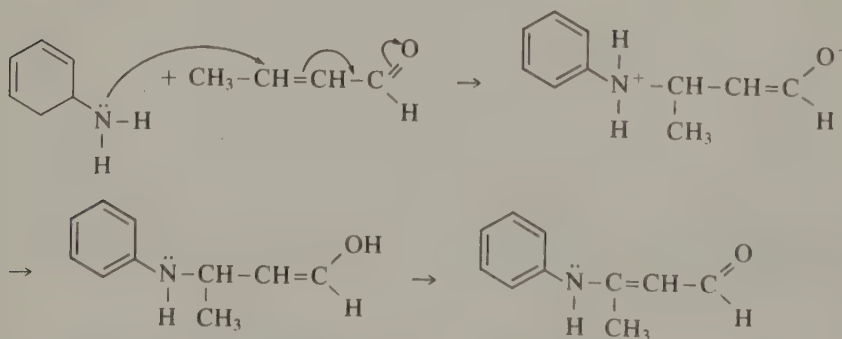


Question 39.3**Question 39.4**

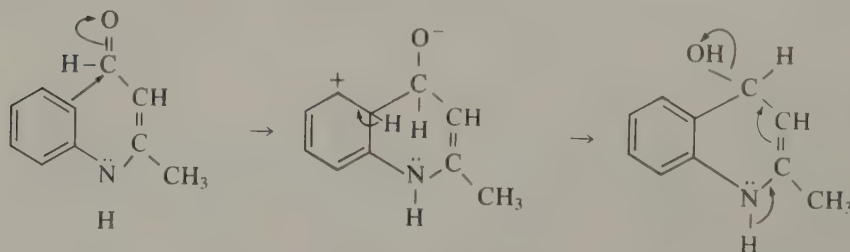
- En cours de réaction, le nitrobenzène est réduit en aniline, laquelle conduirait à la formation de quinoléine qui contaminerait le produit préparé.

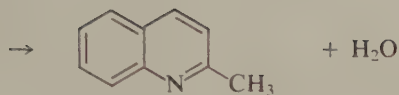
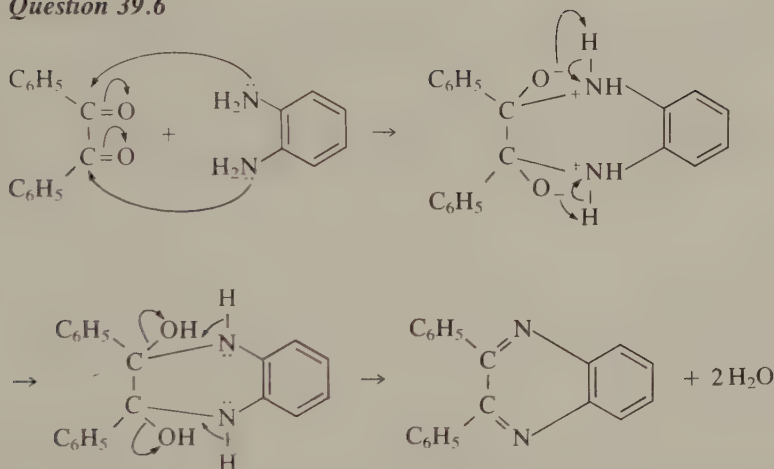
Question 39.5

- Addition – 1,4

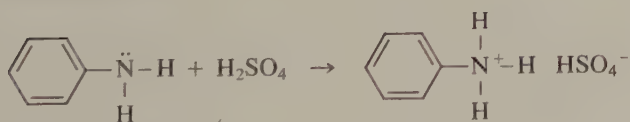


- Cyclisation et déshydratation



**Question 39.6**

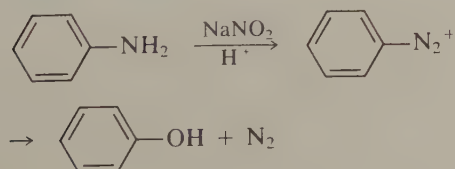
Alors que généralement la dernière étape s'effectue en milieu acide (mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$), dans le cas présent elle a lieu spontanément en solution éthanolique. Cette élimination spontanée s'explique par la stabilité du système obtenu (aromatisation complète de la molécule).

Question 39.7**Question 39.8**

La limpidité du distillat indique qu'il ne reste plus de nitrobenzène.

Question 39.9

Elle permet de diazoter l'aniline qui n'a pas réagi, puis de transformer l'ion phényldiazonium en phénol :

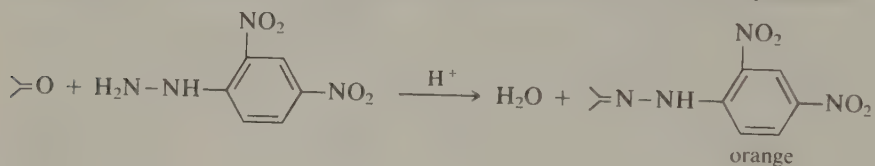


Question 39.10

Neutraliser la masse réactionnelle, phénol et acide sulfurique.

Question 39.11

Réaction d'un aldéhyde ou d'une cétone avec la dinitro-2,4 phényl-hydrazone :

**Question 39.12**

Le produit brut a été lavé avec un solvant de même nature que celui qui sera utilisé pour la recristallisation.

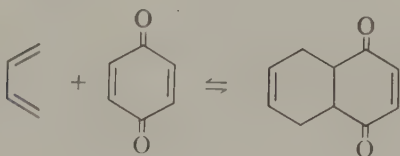
Question 39.13

Tous les protons sont aromatiques. Ils correspondent aux deux systèmes complexes de multiplets situés entre 7 et 8,2 ppm.

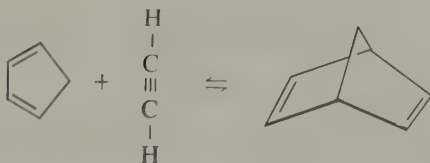
CHAPITRE 40

Question 40.1

a)

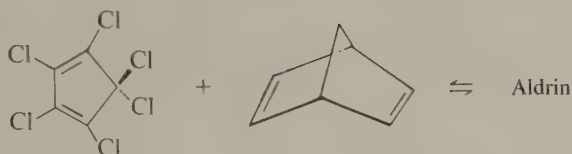


b)



Question 40.2

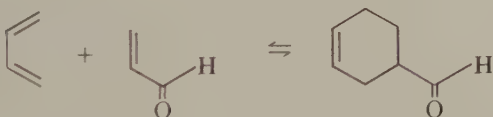
a)



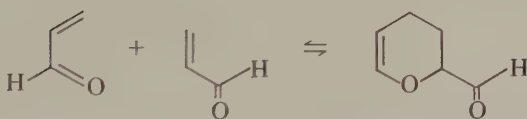
b) Le bicyclo- [2.2.1] heptadiène nécessaire peut être obtenu selon la réaction de synthèse diénique de la question 1-b.

Question 40.3

a)



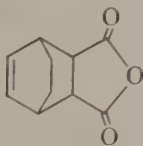
b)



Noter l'orientation préférentielle du groupement carbonyle par rapport à l'hétéroatome du cycle du dihydropyranne obtenu.

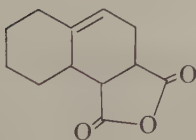
Question 40.4

a)

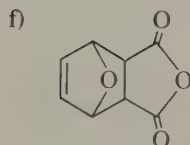
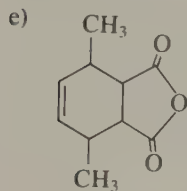


b) Le cyclohexadiène-1,4 n'est pas un diène conjugué, il ne peut donc réagir comme diène au cours d'une réaction de Diels et ALDER.

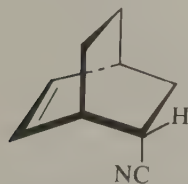
c)



d) La conformation « s-trans » est bloquée, il ne peut y avoir de condensation diénique.



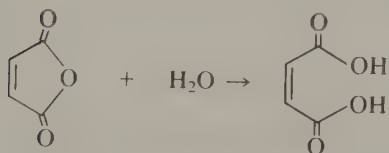
Question 40.5



Isomère endo

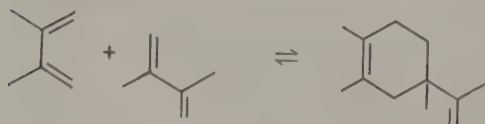
Question 40.6

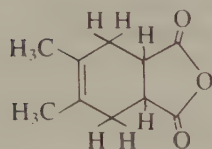
L'eau hydrolyse l'anhydride maléique non transformé en acide (l'hydrolyse de l'anhydride préparé est beaucoup plus lente). Les lavages éliminent l'acide maléique.



Question 40.7

- acide maléique ;
- acide diméthyl-4,5 cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2 ;
- autres produits de synthèse diénique tel que, par exemple, un dimère du diméthyl-2,3 butadiène-1,3 :



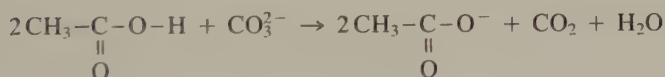
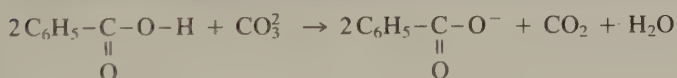
Question 40.8

La molécule est parfaitement symétrique. Il s'ensuit que les groupements de même nature ne sont pas distinguables.

$$\delta \text{CH}_3 = 1,7 \text{ ppm}, \delta \text{CH}_2 = 2,35 \text{ ppm}, \delta \text{CH} = 3,3 \text{ ppm}$$

CHAPITRE 41**Question 41.1**

Les acides cinnamique et éthanoïque sont neutralisés par le carbonate de sodium :



Il s'ensuit un important dégagement de dioxyde de carbone qui entraîne la formation de mousses abondantes. Il faut donc additionner le carbonate par petites fractions, en attendant entre chaque addition que le dégagement gazeux cesse, pour éviter le débordement du liquide.

Question 41.2

Avant d'introduire le noir de carbone, on doit laisser refroidir le liquide de façon à éviter une libération brutale de l'air occlus dans le noir, ce qui ferait déborder le contenu du récipient.

Question 41.3

Le proton en cis du groupement $-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{H}$ est le plus déblindé d'où :

$$\delta \text{H}_a 7,55 \text{ ppm} ; \delta \text{H}_b 6,33 \text{ ppm} ; {}^3J_{a-b} \text{ environ } 16 \text{ Hz.}$$

L'intensité de cette constante de couplage indique une structure trans. La présence sur le spectre IR d'une bande intense vers 980 cm^{-1} , confirme cette analyse. Les deux bandes fortes à 770 à 715 cm^{-1} correspondent aux cinq liaisons C-H contiguës d'un cycle aromatique mono-substitué.

Question 41.4

On peut mettre en évidence le dégagement de dioxyde de carbone en reliant le sommet du réfrigérant à un tube plongeant dans un récipient contenant une solution de chlorure de calcium ou de baryum. L'apparition d'une turbidité due au précipité de carbonate, est un signe positif.

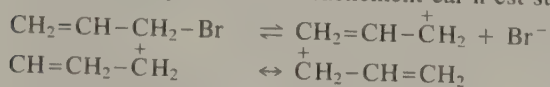
Question 41.5

On peut supposer qu'il s'agit des isomères *cis* et *trans* du β -bromostyrène. Il est possible de les séparer par chromatographie préparative.

CHAPITRE 42**Question 42.1**

Cette réaction est du type S_N1 car :

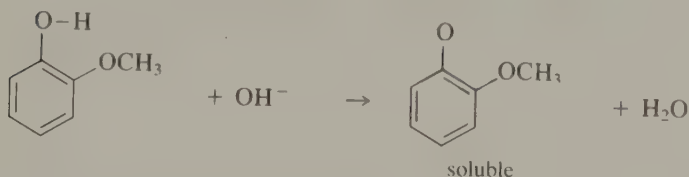
– le cation allyle est formé facilement car il est stabilisé par résonance :



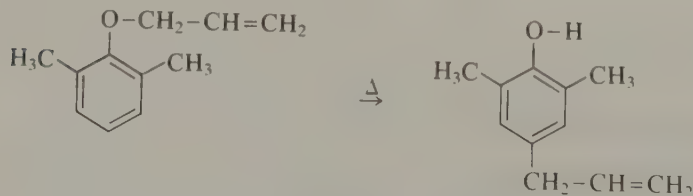
– la réaction a lieu en milieu polaire.

Question 42.2

Extraction du méthoxy-2 phénol (gaïacol) non transformé :

**Question 42.3**

On obtiendrait le diméthyl-2,6 allyl-4 phénol :



Question 42.4

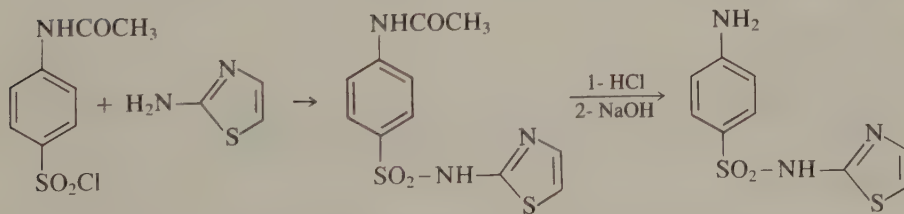
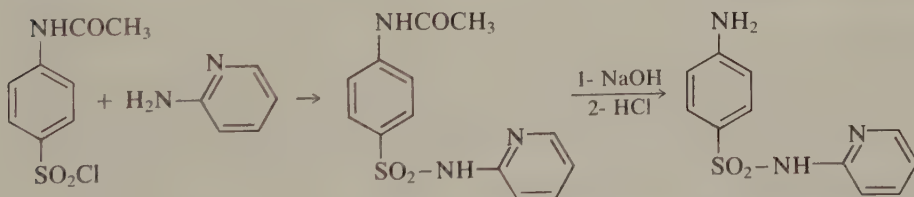
- Phase organique : éther n'ayant pas subi la transposition.
- Phase aqueuse : ortho eugénol sous forme d'ion phénate soluble.

CHAPITRE 43**Question 43.1**

- l'amine est d'abord protonée et oriente ainsi en position méta :



- l'acide chlorosulfonique réagit avec le groupement amine plutôt qu'avec le noyau aromatique pour donner :

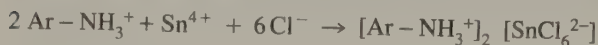
**Question 43.2****Question 43.3**

Le test est basé sur le fait que le nitrobenzène est insoluble dans l'eau alors que l'aniline est totalement soluble, sous la forme d'ion anilinium.

- Prélever quelques gouttes du liquide réactionnel, puis diluer avec de l'eau : si la solution est limpide et homogène, il ne reste plus de nitrobenzène.

Question 43.4

Il s'agit d'un complexe formé entre l'acide chlorhydrique, le chlorure d'étain (IV) et l'aniline (cf. chapitre 33) :

**Question 43.5**

- L'entraînement est terminé lorsque le distillat est limpide.
- L'aniline étant partiellement soluble dans l'eau, la disparition de turbidité ne signifie pas nécessairement que toute l'aniline a été entraînée.

Question 43.6

- Il s'agit d'un relargage : en saturant le distillat de chlorure de sodium, la solubilité de l'aniline dans l'eau diminue.
- L'aniline est un peu plus dense que l'eau ($\rho = 1,022 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), c'est pourquoi elle descend au fond du récipient. En saturant le distillat avec du sel, la densité de la solution aqueuse devient supérieure à celle de l'aniline qui remonte à la surface.

Question 43.7

Le chlorure de calcium réagit avec les amines pour former des composés moléculaires de type $\text{R}-\text{NH}_2$, CaCl_2 .

Question 43.8

- Les bandes d'absorption d'intensité moyenne, dans la région $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$.
- La présence de deux bandes dans cette région indique que l'amine est primaire.

Question 43.9

Parce que l'acide chlorosulfonique employé réagit violemment avec l'eau.

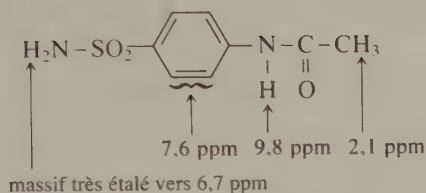
Question 43.10

Parce que le chlorure d'acétamido-4 benzènesulfonyle est peu stable dans l'eau dans laquelle il s'hydrolyse lentement en acide sulfonique correspondant.

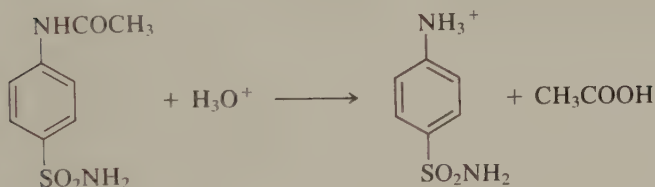
Question 43.11

- Les bandes N-H apparaissent dans la région $3400\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$.
- Les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons S-O sont présentes vers 1150 et 1330 cm^{-1} .

Question 43.12

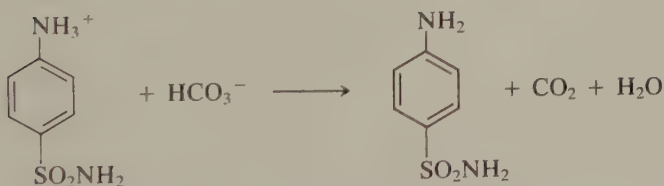


Question 43.13



Question 43.14

– Le traitement avec HCO_3^- libère l'amine :



– Par le dégagement de dioxyde de carbone, CO_2 .

– Une base forte, telle que OH^- , formerait un sel avec le groupement faiblement acide, SO_2NH_2 :



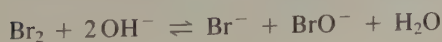
Question 43.15

- liaisons N-H : bandes d'absorption de forte intensité dans la région $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$.
- liaisons S-O : bandes d'absorption de forte intensité vers 1310 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} .

CHAPITRE 44

Question 44.1

Réaction analogue à celle de formation de l'eau de JAVEL :



Question 44.2

Emballage de la réaction qui, d'après le mode opératoire (utilisation d'un bain glacé), semble être exothermique.

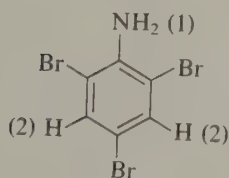
Vaporisation excessive du brome qui s'échapperait par le réfrigérant, d'où :

- danger d'intoxication ;
- baisse du taux de transformation.

Question 44.3

Ne pas contaminer le laboratoire avec le brome résiduel. Pour cela :

- ne pas projeter de produits réactionnels ;
- filtrer sous bonne ventilation.

Question 44.4**Question 44.5**

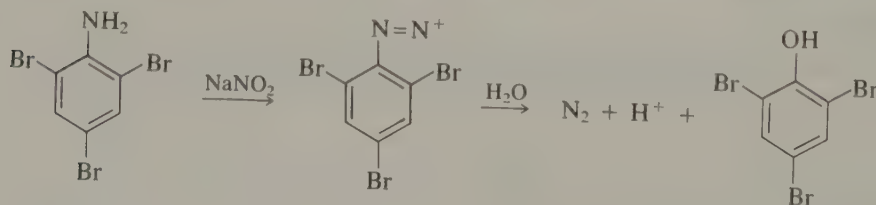
H(1) : 3,9 ppm

H(2) : 7,35 ppm

Il n'y a pas de couplage entre les deux groupes de protons.

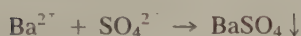
Question 44.6

Il y a probablement formation de tribromophénol, favorisée par l'acidité et la température élevée du milieu réactionnel (chapitre 34) :

**Question 44.7**

L'ion minéral le plus abondant dans le mélange réactionnel est SO₄²⁻. On peut supposer que lorsqu'il est éliminé, les autres espèces minérales le sont aussi.

La présence de SO_4^{2-} peut être contrôlée avec une solution de chlorure ou de nitrate de baryum :

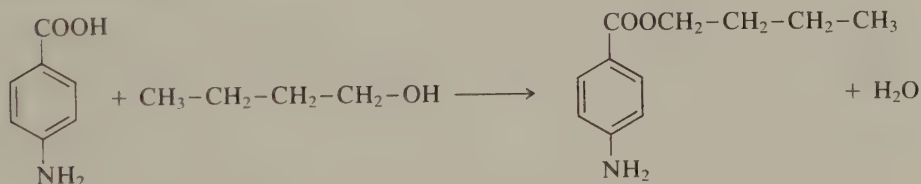


Question 44.8

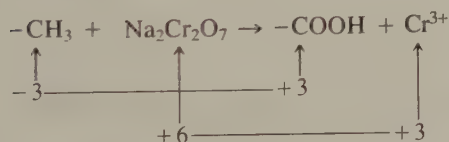
Absence d'absorption entre 3 200 et 3 500 cm^{-1} .

CHAPITRE 45

Question 45.1



Question 45.2



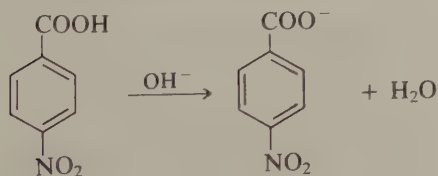
soit, une mole de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ par mole de nitro-4 toluène.

Question 45.3

Le but de ce traitement est de dissoudre le plus possible les sels de chrome en les transformant en sulfate de chrome (III) soluble.

Question 45.4

– Sous forme de sel de sodium :



insoluble

– Le solide qui ne se dissout pas est formé de nitro-4 toluène non réagi et d'hydroxyde de chrome III.

CHAPITRE 46

Question 46.1

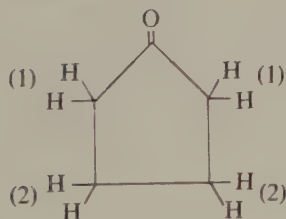
D'une façon générale, le rendement d'une synthèse augmente avec la quantité de produit préparé :

- les pertes dues à la manipulation (transvasages, résidus divers, pertes par lavage, etc.) ne sont pas proportionnelles à la quantité de produit préparé ;
- pour différentes raisons complexes (meilleure répartition calorifique, plus grande liberté de mouvement des molécules, etc.), le taux de transformation est souvent meilleur sur une plus grande quantité de réactifs.

Question 46.2

La tension de vapeur de l'acide adipique augmentant avec la température, sa proportion dans le distillat deviendrait trop importante. Le distillat devrait contenir les composés suivants : cyclopentanone, eau (produit réactionnel), traces d'acide adipique.

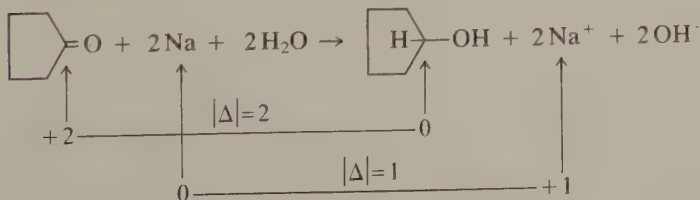
Question 46.3



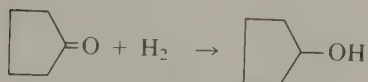
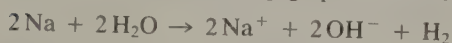
Il y a 4 protons identiques (1) en α de $C=O$ et 4 protons identiques (2) en β de $C=O$, couplés deux par deux.

Le spectre de RMN montre que la différence de déplacement chimique entre les groupes (1) et (2) est très faible par rapport à la constante de couplage (bandes d'absorption confuses). Le couplage est donc du type A_4B_4 .

Question 46.4



En fait, la cyclopentanone n'est probablement pas réduite directement par le sodium, mais par l'hydrogène dégagé par réaction du sodium avec l'eau :



Question 46.5

L'addition du sodium ne pouvant être effectuée sans ouverture du réacteur (il est presque impossible de l'introduire par le haut du réfrigérant), il faut limiter la vaporisation de l'éther.

Au cas où cette dernière serait excessive, il faudrait ajouter de l'éther.

Question 46.6

Dès qu'il est en contact avec l'eau, le sodium est repoussé dans la phase organique par le dégagement d'hydrogène. Il arrive en contact avec l'eau, soit par gravité lorsque l'agitation est nulle ou très faible (l'expérience prouve que la transformation de la cyclopentanone est très faible dans ce cas), soit par projection due à l'agitation.

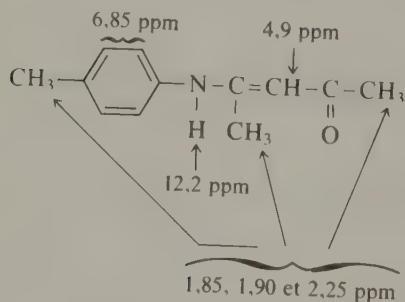
Lorsque l'agitation est importante, il se forme une émulsion enfermant les gouttelettes d'eau à l'intérieur d'une protection organique. L'eau étant alors difficilement atteinte par le sodium, la transformation de la cyclopentanone n'est plus assez rapide. Par conséquent, la vitesse d'agitation doit être réglée de manière à éviter les inconvénients de ces deux cas extrêmes.

CHAPITRE 47

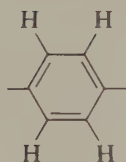
Question 47.1

Le distillat est formé de pentanedione-2,4 (réactif en excès) et d'eau produite par la réaction.

Question 47.2



- CH_3 : trois singulets à 1,85, 1,90 et 2,25 ppm
Le déblindage des groupements CH_3 est faible ; c'est pourquoi ils correspondent à un déplacement chimique faible. Leur attribution précise est aléatoire.
- CH : singulet à 4,9 ppm
Le déplacement chimique du proton éthylénique est moyen. Le proton apparaît sous forme d'un singulet, car il n'y a pas de proton sur les atomes de carbone adjacents.



: protons aromatiques à 6,85 ppm

Le déplacement chimique des protons aromatiques est grand.

- N-H : pic à 12,2 ppm
Ce proton est fortement déblindé, d'où son déplacement chimique très grand.

Réactifs commerciaux courants

Nom	Formule	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Masse volumique $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	% massique	Concentrations $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	1,150-1,190	30-37	9,45-12	345-440
Acide éthanoïque	CH_3COOH	60	1,066-1,050	90-100	15,95-17,45	955-1050
Acide nitrique	HNO_3	63	1,390-1,400	65-69	14,3 -15,3	900-965
Acide sulfurique	H_2SO_4	98	1,835-1,839	95-98	17,75-18,39	1740-1800
Anhydride éthanoïque	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	102	1,080-1,082	96-98	10,16-10,40	1037-1060
Ammoniaque	NH_3	17	0,923-0,890	20-33	10,84-17,25	184-294
Hydroxyde de potassium	KOH	56	1,283-1,390	30-40	6,85-9,89	384-554
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	1,330-1,392	30-36	9,97-12,5	399-500

Caractéristiques des principaux solvants organiques

Noms	Formule	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Masse volumique $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$t_{\text{eb}, 760}^{\circ}\text{C}$	Point éclair $^{\circ}\text{C}$
Cyclohexane	C_6H_{12}	84	0,778	80,7	-20
Dichloro-1,2 éthane	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	99	1,357	83,5	150
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	85	1,326	40	pratiquement ininflammable
Éthanoate d'éthyle	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	88	0,900	77	-4
Éthanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	0,789	78,5	12
Éther diéthylique	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	74	0,714	34,5	-45
Propanone	CH_3COCH_3	58	0,790	56,2	-18
Tétrachloroéthène	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	165,8	1,631	120,8	ininflammable
Tétrachlorométhane	CCl_4	154	1,594	76,5	ininflammable
Tétrahydrofurane	$\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$	72	0,887	65	-24
Toluène	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	92	0,867	110,6	4,4
Trichloroéthène	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	131,4	1,464	87,1	ininflammable
Trichlorométhane	CHCl_3	119,5	1,483	61,5	ininflammable

Liste alphabétique des éléments du tableau périodique

Nom de l'élément	Numéro atomique	Symbole	Masse atomique	Nom de l'élément	Numéro atomique	Symbole	Masse atomique
Actinium	89	Ac	(227)	Mendélévium	101	Md	(256)
Aluminium	13	Al	26,98	Mercure	80	Hg	200,59
Américium	95	Am	(243)	Molybdène	42	Mo	95,94
Antimoine	51	Sb	121,75	Néodyme	60	Nd	144,24
Argent	47	Ag	107,88	Néon	10	Ne	20,183
Argon	18	Ar	39,948	Neptunium	93	Np	(237)
Arsenic	33	As	74,922	Nickel	28	Ni	58,71
Astate	85	At	(210)	Niobium	41	Nb	92,906
Azote	7	N	14,007	Nobélium	102	No	(254)
Baryum	56	Ba	137,34	Or	79	Au	196,967
Berkélium	97	Bk	(249)	Osmium	76	Os	190,2
Béryllium	4	Be	9,0122	Oxygène	8	O	15,9994
Bismuth	83	Bi	208,98	Palladium	46	Pd	106,4
Bore	5	B	10,81	Phosphore	15	P	30,974
Brome	35	Br	79,91	Platine	78	Pt	195,09
Cadmium	48	Cd	112,40	Plomb	82	Pb	207,19
Calcium	20	Ca	40,08	Plutonium	94	Pu	(242)
Californium	98	Cf	(251)	Polonium	84	Po	(210)
Carbone	6	C	12,0112	Potassium	19	K	39,102
Cérium	58	Ce	140,12	Praséodyme	59	Pr	140,907
Césium	55	Cs	132,9	Prométhium	61	Pm	(145)
Chlore	17	Cl	35,453	Protactinium	91	Pa	(231)
Chrome	24	Cr	51,996	Radium	88	Ra	(226)
Cobalt	27	Co	58,93	Radon	86	Rn	(222)
Cuivre	29	Cu	63,54	Rhénium	75	Re	186,2
Curium	96	Cm	(247)	Rhodium	45	Rh	102,905
Dysprosium	66	Dy	162,50	Rubidium	37	Rb	85,47
Einsteinium	99	Es	(254)	Ruthénium	44	Ru	101,07
Erbium	68	Er	167,26	Samarium	62	Sm	150,35
Étain	50	Sn	118,69	Scandium	21	Sc	44,956
Europium	63	Eu	151,96	Sélénium	34	Se	78,96
Fer	26	Fe	55,85	Silicium	14	Si	28,086
Fermium	100	Fm	(252)	Sodium	11	Na	22,9898
Fluor	9	F	18,998	Soufre	16	S	32,064
Francium	87	Fr	(223)	Strontium	38	Sr	87,62
Gadolinium	64	Gd	157,25	Tantale	73	Ta	180,948
Gallium	31	Ga	69,72	Technétium	43	Tc	(99)
Germanium	32	Ge	72,59	Tellure	52	Te	127,60
Hafnium	72	Hf	178,49	Terbium	65	Tb	158,924
Hélium	2	He	4,0026	Thallium	81	Tl	204,37
Holmium	67	Ho	164,93	Thorium	90	Th	232,038
Hydrogène	1	H	1,00797	Thulium	69	Tm	168,934
Indium	49	In	114,82	Titane	22	Ti	47,90
Iode	53	I	126,904	Tungstène	74	W	183,85
Iridium	77	Ir	192,2	Uranium	92	U	238,03
Krypton	36	Kr	83,80	Vanadium	23	V	50,942
Lanthane	57	La	138,91	Xénon	54	Xe	131,30
Lawrencium	103	Lr	(257)	Ytterbium	70	Yb	173,04
Lithium	3	Li	6,939	Yttrium	39	Y	88,905
Lutécium	71	Lu	174,97	Zinc	30	Zn	65,37
Magnésium	12	Mg	24,312	Zirconium	40	Zr	91,22
Manganèse	25	Mn	54,938				

Liste des spectres infrarouges¹

Nom du composé	Numéro	Page	Solvant
Acétamido-4 benzène-sulfonamide	43.3	763	Pastille de KBr
Acétanilide	30.3	584	Pastille de KBr
Acétate d'isopentyle	29.1	566	Liquide pur en film
Acétate de méthyl-3 butyle	29.1	566	Liquide pur en film
Acétyl-4 toluène	26.3	527	Liquide pur en film
Acétylacétate d'éthyle	36.5	682	Liquide pur en film
Acide α,β -dibromocinnamique	41.3	747	Pastille de KBr
Acide acétoxy-2 benzoïque	30.1	580	Pastille de KBr
Acide acétylsalicylique	30.1	580	Pastille de KBr
Acide adipique	32.4	614	Pastille de KBr
Acide amino-4 benzène-sulfonique	28.1	553	Pastille de KBr
Acide benzoïque	37.3	692	Pastille de KBr
Acide benzoyl-3 propanoïque	26.5	531	Pastille de KBr
Acide chloro-4 benzoïque	32.6	617	Pastille de KBr
Acide dibromo-2,3 phényl-3 propanoïque	41.3	747	Pastille de KBr
Acide dibromocinnamique	41.3	747	Pastille de KBr
Acide éthanoïque (bandes de vibration de -OH)	22.10a	376	Liquide pur en film
Acide furoïque	37.7	697	Pastille de KBr
Acide hexanedioïque	32.4	614	Pastille de KBr
Acide nitro-4 benzoïque	45.1	778	Pastille de KBr
Acide p-chlorobenzoïque	32.6	617	Pastille de KBr
Acide pentanoïque	38.3	714	Liquide pur en film
Acide sulfanilique	28.1	553	Pastille de KBr
Acide trans-cinnamique	41.1	745	Pastille de KBr
Acide trans-phényl-3 propénoïque	41.1	745	Pastille de KBr
Acide trans- β -phénylacrylique	41.1	745	Pastille de KBr
Acide valérique	38.3	714	Liquide pur en film
Adipate d'éthyle	29.3	569	Liquide pur en film
Alcool benzylique	37.1	691	Liquide pur en film
Alcool furfurylique	37.5	696	Liquide pur en film
Amino-4 benzènesulfonamide	43.5	765	Pastille de KBr
Amino-4 benzoate d'éthyle	45.5	782	Fondu
Amino-4 toluène	33.5	632	Fondu
Analyse fonctionnelle	22.15-22.19	389-91	
Anhydride diméthyl-4,5 cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2	40.1	739	Pastille de KBr

¹ Les spectres tracés à l'aide d'un appareil Perkin Elmer, modèle 681.

Liste des spectres infrarouges (suite)

Nom du composé	Numéro	Page	Solvant
Anhydride diméthyl-4,5 tétrahydro-1,2,3,6 phtalique	40.1	739	Pastille de KBr
Aniline	43.1	761	Liquide pur en film
Aniline (bandes de vibration de -NH ₂)	22.10c	376	Liquide pur en film
Aspirine	30.1	580	Pastille de KBr
B-bromostyrène	41.5	750	Liquide pur en film
Benzaldéhyde	15.1	249	Liquide pur en film
Benzaldéhyde	22.11c	376	Liquide pur en film
Benzène (bandes d'allongement des liaisons C-H)	22.11b	376	Liquide pur en film
Benzoate de méthyle	29.5	571	Liquide pur en film
Benzoïne	36.7	685	Pastille de KBr
Bromo-1 butane	25.5	514	Liquide pur en film
Bromo-2 butane	25.3	511	Liquide pur en film
Bromo-4 nitrobenzène	27.1	537	Pastille de KBr
Bromure de N-butyle	25.5	514	Liquide pur en film
Bromure de sec-butyle	25.3	511	Liquide pur en film
Butanone	32.3	611	Liquide pur en film
Butyle secondaire (bromure de)	25.3	511	Liquide pur en film
Chloro-2 méthyl-2 propane	25.1	509	Liquide pur en film
Chloro-4 toluène	34.1	648	Liquide pur en film
Chloroforme (trichloro- méthane)	22.3	367	Liquide pur en film
Chlorure d'acétamino-4 benzènesulfonyle	28.2	557	Pastille de KBr
Chlorure de N-acétylsulfanyle	28.2	557	Pastille de KBr
Chlorure de tertibutyle	25.1	509	Liquide pur en film
Cyclohexanone	22.1	365	Liquide pur en film
Cyclohexène	35.1	658	Liquide pur en film
Cyclopentanol	46.3	790	Liquide pur en film
Cyclopentanone	46.1	787	Liquide pur en film
Dichlorométhane	22.2	366	Liquide pur en film
Diméthylbenzène (trois isomères)	22.12-22.14	380-81	Liquide pur en film
Diphényl-1, 5 pentadiène-1,4 one-3	36.3	679	Pastille de KBr
Diphényl-2,3 benzodiazine-1,4	39.3	732	Pastille de KBr
Éthanediol (bandes d'allongement -OH)	22.9b	375	Liquide pur en film

Liste des spectres infrarouges (suite)

Nom du composé	Numéro	Page	Solvant
Éthanediol (bandes d'allongement -OH)	22.9d	375	3% dans CHCl_3
Éthanoate de méthyl-3 butyle	29.1	566	Liquide pur en film
Gaïacol (éther allylique)	42.1	753	Liquide pur en film
Hélianthine	34.5	654	Pastille de KBr
Heptane (bandes d'allongement des liaisons C-H)	22.11a	376	Liquide pur en film
Hexanedioate d'éthyle	29.3	569	Liquide pur en film
Huile de clou de girofle	13.1	228	Liquide pur en film
Hydroxy-2 benzoate de méthyle	29.7	574	Liquide pur en film
Méthanol (bandes d'allongement -OH)	22.9c	375	3% dans CCl_4
Méthanol (bandes d'allongement -OH)	22.9a	375	Liquide pur en film
Méthoxy-2 allyl-6 phénol	42.3	755	Liquide pur en film
Méthoxy-2 allyloxybenzène	42.1	753	Liquide pur en film
Méthyl-2 butène-2	35.3	660	Liquide pur en film
Méthyl-2 hexanol-2	38.1	709	Liquide pur en film
Méthyl-2 pentène-2 al	36.1	676	Liquide pur en film
Méthyl-2 phényl-2 propane	26.1	524	Liquide pur en film
Méthyl-3 cyclohexanol	33.3	628	Liquide pur en film
Méthyl-4 acétophénone	26.3	527	Liquide pur en film
Méthyl-4 benzènesulfonate de sodium	28.4	559	Pastille de KBr
Méthyl-4 phénol	34.3	651	Fondu
Méthyléthylcétone	32.2	608	Solution dans CCl_4
Méthylorange	34.5	654	Pastille de KBr
N-(nitro-4 phényl)-éthanamide	27.3	540	Pastille de KBr
n-acéthylsulfanilamide	43.3	763	Pastille de KBr
N-butyle (bromure de)	25.5	514	Liquide pur en film
N-méthyl aniline (bandes de vibration de -NH)	22.10d	376	Liquide pur en film
N-phényléthanamide	30.3	584	Pastille de KBr
Nitro-3 benzoate de méthyle	27.5	543	Fondu
Nitro-4 acétanilide	27.3	540	Pastille de KBr
Nitro-4 aniline	31.1	597	Pastille de KBr
Nitro-4 benzoate d'éthyle	45.3	780	Fondu
Nujol	22.6	368	Liquide pur en film
Ortho eugénol	42.4		Solution dans CCl_4
p-chlorotoluène	34.1	648	Liquide pur en film
p-crésol	34.3	651	Fondu
p-méthylacétophénone	26.3	527	Liquide pur en film

Liste des spectres infrarouges (suite)

Nom du composé	Numéro	Page	Solvant
p-nitroacétanilide	27.3	540	Pastille de KBr
p-toluènesulfonate de sodium	28.4	559	Pastille de KBr
p-toluidine	33.5	632	Fondu
Pentanol-3	33.1	625	Liquide pur en film
Perfluorokérosène	22.7	369	Liquide pur en film
Polystyrène	22.8	370	Film de référence
Propanal	32.1	607	Liquide pur en film
Propanol-1 (bandes de vibration de -OH)	22.10b	376	Liquide pur en film
Propionaldéhyde	32.1	607	Liquide pur en film
Quinoléine	39.1	729	Liquide pur en film
Salicylate de méthyle	29.7	574	Liquide pur en film
Sulfanilamide	43.5	765	Pastille de KBr
Sulfure de carbone	22.5	368	Liquide pur en film
Tertiobutylbenzène	26.1	524	Liquide pur en film
Tertiobutyle (chlorure de)	25.1	509	Liquide pur en film
Tétrachlorométhane	22.4	367	Liquide pur en film
Toluidino (p-)-4 pentène-3 one-2	47.1	793	Fondu
Tribromo-1,3,5 benzène	44.3	772	Pastille de KBr
Tribromo-2,4,6 aniline	44.1	770	Pastille de KBr
Trichlorométhane	22.3	367	Liquide pur en film
Triméthyl-2,4,6 quinoléine	47.3	795	Fondu
Triphénylméthanol	38.5	716	Pastille de KBr

Liste des spectres de résonance magnétique nucléaire¹

Nom du composé	Numéro	Page	Solvant
Acétamido-4 benzènesulfonamide	43.4	764	Solution dans CDC1 ₃ -DMSO-6D 3/2
Acétanilide	30.4	585	Solution dans CDC1 ₃
Acétate d'isopentyle	29.2	567	Solution dans CC1 ₄
Acétate de méthyl-3 butyle	29.2	567	Solution dans CC1 ₄
Acétone (propanone)	23.2	423	Solution dans CC1 ₄
Acétyl-4 toluène	26.4	528	Solution dans CC1 ₄
Acétylacétate d'éthyle	36.6	683	Solution dans CC1 ₄
Acide α,β -dibromo- cinnamique	41.4	748	Solution dans CDC1 ₃ -DMSO-6D 10/1
Acide acétoxy-2 benzoïque	30.2	581	Solution dans (CD ₃) ₂ SO-CDC1 ₃ 20/80
Acide acétylsalicylique	30.2	581	Solution dans (CD ₃) ₂ SO-CDC1 ₃ 20/80
Acide adipique	32.5	614	Solution dans CDC1 ₃ -DMSO-6D 3/1
Acide benzoïque	37.4	693	Solution dans CDC1 ₃
Acide benzoyl-3 propanoïque	26.6	531	Solution dans CDC1 ₃ -DMSO-6D 4/1
Acide butènedioïque (mélange cis et trans)	23.18	459	Solution dans DMSO-6D
Acide chloro-4 benzoïque	32.7	618	Solution dans CDC1 ₃ -DMSO-6D 3/2
Acide cis-butènedioïque	23.4	432	Solution dans DMSO-6D
Acide dibromo-2,3 phényl-3 propanoïque	41.4	748	Solution dans CBC1 ₃ -DMSO-6D 10/1
Acide dibromocinnamique	41.4	748	Solution dans CDC1 ₃ -DMSO-6D 10/1
Acide furoïque	37.8	697	Solution dans CDC1 ₃ -DMSO-6D 2/3
Acide hexanedioïque	32.5	614	Solution dans CDC1 ₃ -DMSO-6D 3/1
Acide nitro-4 benzoïque	45.2	778	Solution dans CDC1 ₃ -DMSO-6D 5/1
Acide p-chlorobenzoïque	32.7	618	Solution dans CDC1 ₃ -DMSO-6D 3/2
Acide pentanoïque	38.4	714	Solution dans CDC1 ₃
Acide trans-butènedioïque	23.5	432	Solution dans DMSO-6D
Acide trans-cinnamique	41.2	745	Solution dans CDC1 ₃ -DMSO-6D 10/1

¹ Spectres tracés à l'aide d'un appareil Varian, modèle EM-360A ; réglage de l'appareil : Jean-Yves Néron.

Liste des spectres de résonance magnétique nucléaire (suite)

Nom du composé	Numéro	Page	Solvant
Acide trans-phényl-3 propénoïque	41.2	745	Solution dans CDCl ₃ -DMSO-6D 10/1
Acide trans-β-phénylacrylique	41.2	745	Solution dans CDCl ₃ -DMSO-6D 10/1
Acide valérique	38.4	714	Solution dans CDCl ₃
Adipate d'éthyle	29.4	569	Solution dans CCl ₄
Alcool benzylique	37.2	692	Solution dans CDCl ₃
Alcool furfurylique	37.6	696	Solution dans CCl ₄
Amino-4 benzènesulfonamide	43.6	766	Solution dans CDCl ₃ -DMSO-6D 2/3
Amino-4 benzoate d'éthyle	45.6	783	Solution dans CDCl ₃
Amino-4 toluène	33.6	632	Solution dans CCl ₄
Analyse fonctionnelle	23.13-2.17	457-459	Solution dans CCl ₄
Anhydride diméthyl-4,5 cyclohexène-4 dicarboxylique-1,2	40.2	740	Solution dans CDCl ₃ -DMSO-6D 10/1
Anhydride diméthyl-4,5 tétrahydro-1,2,3,6 phtalique	40.2	740	Solution dans CDCl ₃ -DMSO-6D 10/1
Aniline	43.2	761	Solution dans CCl ₄
Aspirine	30.2	581	Solution dans (CD ₃) ₂ SO-CDCl ₃ 20/80
B-bromostyrène	41.6	750	Solution dans CCl ₄
Benzaldéhyde	15.2	250	Solution dans CCl ₄
Benzène	23.2	423	Solution dans CCl ₄
Benzoate de méthyle	29.6	572	Solution dans CCl ₄
Benzoïne	36.8	685	Solution dans CDCl ₃ -DMSO-6D (1/1)
Bromo-1 butane	25.6	515	Solution dans CCl ₄
Bromo-2 butane	25.4	512	Solution dans CCl ₄
Bromo-4 nitrobenzène	27.2	537	Solution dans CDCl ₃
Bromure de n-butyle	25.6	515	Solution dans CCl ₄
Bromure de sec-butyle	25.4	512	Solution dans CCl ₄
Butanal	23.6	433	Solution dans CCl ₄
Butanone	23.3	426	Solution dans CCl ₄
Butyle secondaire (bromure)	25.4	512	Solution dans CCl ₄
Chloro-2 méthyl-2 propane	25.2	509	Solution dans CCl ₄
Chloro-4 toluène	34.2	648	Solution dans CCl ₄
Chlorure d'acétamino-4 benzènesulfonyle	28.3	557	Solution dans CDCl ₃ -DMSO-6D 35/15
Chlorure de N-acétylsulfanilyle	28.3	557	Solution dans CDCl ₃ -DMSO-6D 35/15
Chlorure de tertiobutyle	25.2	509	Solution dans CCl ₄
Cyclohexane	23.2	423	Solution dans CCl ₄

Liste des spectres de résonance magnétique nucléaire (suite)

Nom du composé	Numéro	Page	Solvant
Cyclohexène	35.2	658	Solution dans CCl_4
Cyclopentanol	46.4	790	Solution dans CCl_4
Cyclopentanone	46.2	788	Solution dans CCl_4
Dichlorométhane	23.2	423	Solution dans CCl_4
Diméthyl-2,2 propanol	23.1	419	Solution dans CCl_4
Diméthylsulfoxyde	23.2	423	Solution dans CCl_4
Dioxane	23.2	423	Solution dans CCl_4
Diphényl-1,5 pentadiène-1,4 one-3	36.4	679	Solution dans CCl_4
Diphényl-2,3 benzodiazine-1,4	39.4	732	Solution dans $CDCl_3$
Éthanoate de méthyl-3 butyle	29.2	567	Solution dans CCl_4
Éthanoate de vinyle (échelle agrandie)	23.10b	449	Solution dans CCl_4
Éthanoate de vinyle (échelle normale)	23.10a	449	Solution dans CCl_4
Gaïacol (éther allylique)	42.2	753	Solution dans CCl_4
Hexanedioate d'éthyle	29.4	569	Solution dans CCl_4
Hydroxy-2 benzoate de méthyle	29.8	575	Solution dans CCl_4
Méthoxy-2 allyl-6 phénol	42.4	756	Solution dans CCl_4
Méthoxy-2 allyloxybenzène	42.2	753	Solution dans CCl_4
Méthyl-2 butène-2	35.4	660	Solution dans CCl_4
Méthyl-2 hexanol-2	38.2	710	Solution dans CCl_4
Méthyl-2 pentène-2 al	36.2	676	Solution dans CCl_4
Méthyl-2 propanol-1	23.7 a	434	Solution dans $CDCl_3$
Méthyl-2 propanol-1	23.7 b	434	Solution dans $CDCl_3$ -D ₂ O
Méthyl-2 phényl-2 propane	26.2	524	Solution dans CCl_4
Méthyl-3 cyclohexanol	33.4	628	Solution dans CCl_4
Méthyl-4 acétophénone	26.4	528	Solution dans CCl_4
Méthyl-4 benzènesulfonate de sodium	28.5	560	Solution dans D_2O
Méthyl-4 phénol	34.4	651	Solution dans $CDCl_3$
N-(nitro-4 phényl)-éthanamide	27.4	541	Solution dans $CDCl_3$ -DMSO-6D
n-acétylsulfanilamide	43.4	764	Solution dans $CDCl_3$ -DMSO-6D 3/2
n-butyle (bromure de)	25.6	515	Solution dans CCl_4
N-phényléthanamide	30.4	585	Solution dans $CDCl_3$
n-propylamine	23.8 a	436	Solution dans CCl_4
n-propylamine	23.8 b	436	Solution dans CCl_4 - CF_3COOH
Nitro-1 propane	23.11	450	Solution dans CCl_4
Nitro-3 benzoate de méthyle	27.6	543	Solution dans $CDCl_3$

Liste des spectres de résonance magnétique nucléaire (suite)

Nom du composé	Numéro	Page	Solvant
Nitro-4 acétanilide	27.4	541	Solution dans CDCl_3 -DMSO-6D
Nitro-4 aniline	31.2	597	Solution dans CDCl_3 -DMSO-6D 3/2
Nitro-4 benzoate d'éthyle	45.4	760	Solution dans CDCl_3
Ortho eugénol	42.4	756	Solution dans CCl_4
p-chlorotoluène	34.2	648	Solution dans CCl_4
p-crésol	34.4	651	Solution dans CDCl_3
p-méthylacétophénone	26.4	528	Solution dans CCl_4
p-nitroacétanilide	27.4	541	Solution dans CDCl_3 -DMSO-6D
p-toluènesulfonate de sodium	28.5	560	Solution dans D_2O
p-toluidine	33.6	632	Solution dans CCl_4
Pentanol-3	33.2	625	Solution dans CCl_4
Phényl-3 propène-2 oate d'éthyle	23.12	455	Solution dans CCl_4
Propanal	32.2	608	Solution dans CCl_4
Propionaldéhyde	32.2	608	Solution dans CCl_4
Quinoléine	39.2	729	Solution dans CCl_4
Salicylate de méthyle	29.8	575	Solution dans CCl_4
Sulfanilamide	43.6	766	Solution dans CDCl_3 -DMSO-6D 2/3
Tertiobutylbenzène	26.2	524	Solution dans CCl_4
Tertiobutyle (chlorure de)	25.2	509	Solution dans CCl_4
Toluidino (p)-4 pentène-3 one-2	47.2	794	Solution dans CCl_4
Tribromo-1,3,5 benzène	44.4	772	Solution dans CCl_4
Tribromo-2,4,6 aniline	44.2	770	Solution dans CDCl_3
Trichlorométhane (chloro-forme)	23.2	423	Solution dans CCl_4
Triméthyl-2,4,6 quinoléine	47.4	796	Solution dans CCl_4
Triphénylméthanol	38.6	718	Solution dans CDCl_3

INDEX ALPHABÉTIQUE

A

- α -aminoéthylbenzène, 250
- α -hydroxybenzylphénylcétone, 683
- α -phényléthylamine, 250
- Abaque température-pressure, 196
- Abbe (réfractomètre), 339
- Absorbance, 356
- Acétals (hydrolyse), 591
- Acétamido-4 benzènesulfonyle (chlorure), 762
- Acétanilide, 581, 760
- Acétate d'isopentyle, 564
- Acétate de méthyl-3 butyle, 564
- Acétoxy-2 benzoïque (acide), 578
- Acétyl-4 toluène, 525
- Acétylacétate d'éthyle, 680
- Acétylation, 577
- Acétylsalicylique (acide), 578
- Acide α , β -dibromocinnamique, 746
- Acide acétoxy-2 benzoïque, 578
- Acide acétylsalicylique, 578
- Acide adipique, 612, 785
- Acide amino-4 benzènesulfonique, 551
- Acide benzoïque, 688
- Acide benzoïque (recristallisation), 239
- Acide benzoyl-3 propanoïque, 529
- Acide chloro-4 benzoïque, 615
- Acide chromique, 18
- Acide dibromo-2, 3 phényl-3 propanoïque, 746
- Acide dibromohydrocinnamique, 746
- Acide furoïque, 693
- Acide hexanedioïque, 612, 785
- Acide hydroxy-2 benzoïque (recristallisation), 237
- Acide nitreux (test), 484
- Acide nitrique, 18
- Acide nitro-4 benzoïque, 776
- Acide p-chlorobenzoïque, 615
- Acide pentanoïque, 710
- Acide perchlorique, 18
- Acide propanoïque (extraction), 152
- Acide salicylique (recristallisation), 237
- Acide sulfanilique, 551
- Acide trans-cinnamique, 742
- Acide trans-phényl-3 propénoïque, 742
- Acide trans- β -phénylacrylique, 742
- Acide valérique, 710
- Acides aminés (analyse chromatographique), 289, 293
- Acides arylsulfoniques, 549
- Acides carboxyliques, 497
- Aciers inoxydables, 65
- Activité optique, 346
- Acylation des arènes, 517
- Adipate d'éthyle, 567
- Adipique (acide), 785
- Adjuvants de filtration, 137
- Adsorbants employés en chromatographie, 274
- Agent régulateur de l'ébullition, 205
- Agents d'alkylation cancérigènes, 26
- Agitateur à turbine, 123
- Agitateur Felkin, 122
- Agitateur Herreschof, 122
- Agitateur magnétique, 124
- Agitateur par dispositifs extérieurs, 126
- Agitateur rotatif à tiges, 120
- Agitateur vibrant, 125
- Air liquide, 96
- Alcènes (test), 487
- Alcool benzylique, 688
- Alcool furfurylique, 693
- Alcools (test), 493
- Alcools primaires (oxydation), 601
- Alcools secondaires (oxydation), 603
- Aldéhydes (test), 491
- Aldéhydes (réduction), 620
- Aldolisation, 664
- Alkylation des arènes, 517
- Amide (test), 490
- Amides (hydrolyse), 589
- Amines (test), 500
- Amines aromatiques cancérigènes, 25
- Amino-1 éthyl benzène, 250
- Amino-4 benzènesulfonamide, 757, 764
- Amino-4 benzoate d'éthyle, 775, 781
- Amino-4 toluène, 629
- Ampoule à liquide, 76
- Analyse élémentaire, 465

Analyse fonctionnelle en IR, 388
 Analyse qualitative, 461
 Anhydride diméthyl-4, 5 cyclohexène-4 dicarboxylique-1, 2, 737
 Anhydride diméthyl-4, 5 tétrahydro-1, 2, 3, 6 phtalique, 737
 Anhydride phosphorique (séchage), 259
 Anilide, 498
 Aniline, 758
 Aniline (nitro-4), 592
 Anneaux de Fenske, 174
 Anneaux Heli-Pack, 174
 Anneaux Raschig, 174
 Apiezon, 81
 Appareil à distiller (caractéristiques), 173
 Appareil de Fisher-Johns, 332
 Appareil de Gallenkamp, 331
 Appareil de Mettler, 331
 Appareils à point de fusion, 329
 Armoires chauffantes, 93
 Armoires frigorifiques, 97
 Aryldiazonium (sels), 635
 Arylhydrazines (réduction en), 640
 Aspirine, 578
 Auxochrome (groupement), 397
 Avogadro (nombre), 354
 Azéotrope, 184, 186
 Azote liquide, 96

B

β -bromostyrène, 741, 748
 Bains d'huile, 37
 Bains de glace, 95
 Bains de liquide, 90
 Bains de refroidissement, 37
 Bains de sable, 92
 Bains de vapeur, 93
 Banc Kofler, 332
 Bandes d'allongement, 375
 Baromètre à cadran, 110
 Baromètre à mercure, 106
 Baromètre anéroïde, 109
 Baromètre de Fortin, 108
 Baromètre enregistreur, 110
 Bathochrome (effet), 396
 Baume du Canada, 345
 Becs électriques, 86
 Beer-Lambert, 356
 Beilstein, 45, 49
 Bending, 358
 Benzaldéhyde (purification), 246

Benzaldéhyde-alcool benzylique (séparation), 223
 Benzamides, 500
 Benzène, 26
 Benzoate de méthyle, 570
 Benzoate de méthyle (hydroxy-2), 572
 Benzocaïne, 775
 Benzoïnation, 672
 Benzoïne, 683
 Benzopyrazine (dérivés), 726
 Benzoyl-3 propanoïque (acide), 529
 Bertrand (séparateur), 206
 Biot (loi), 346
 Bleu de Prusse, 469
 Blindage des noyaux, 420
 Blindages et déblindages (prévision), 429
 Bloc Maquenne, 333
 Boltzmann (relation), 417
 Bouilleur conique, 197
 Bouilleur piriforme, 197
 Bourdon (tube), 110
 Brevets, 44
 Brockmann (échelle), 274
 Brome (test), 487
 Bromo-1 butane, 512
 Bromo-2 butane, 510
 Bromo-2 phényl-1 éthène, 741
 Bromo-4 nitrobenzène, 535
 Bromoalcane, 506
 Bromure de n-butyle, 512
 Bromure de sec-butyle, 510
 Brûlures, 20
 Büchner (entonnoir), 136
 Butanone, 608

C

Caféine (extraction), 155
 Calcul de R_f , 287
 Canada (baume), 345
 Cancérigène, 24
 Cannizzaro, 687
 Caoutchoucs, 66
 Caractérisation de l'azote, 468
 Caractérisation des halogènes, 469
 Caractérisation du soufre, 467
 Carbone asymétrique, 345
 Carbonyles conjugués, 400
 Carvi (huile), 305
 Carvone-(S), 305
 Caséine (hydrolyse), 289
 Catalogues de produits, 40

- Catharomètres, 308
 CCM, 277
 Celite, 137
 Cellule infrarouge, 361
 Cétolisation, 664
 Cétones (test), 491
 Cétones (réduction), 620
 Chauffage au gaz, 85
 Chauffe ballon, 89
 Chauffe entonnoir, 89
 Chauffe réacteur, 89
 Chemical Abstract, 50
 Chiralité, 345
 Chlorhydrate d'hydroxylamine, 478
 Chloro-2 méthyl-2 propane, 507
 Chloro-4 toluène, 643
 Chloroalcane, 506
 Chlorotoluène (p), 643
 Chlorure d'acétamido-4
 benzènesulfonyle, 554, 762
 Chlorure d'hydroxylammonium, 478
 Chlorure de fer III (test), 487
 Chlorure de N-acétylsulfanyle, 554
 Chlorure de tertiobutyle, 507
 Chlorures d'arylsulfonyles, 549
 Chromatographe à gaz, 307
 Chromatographe liquide à haute
 pression, 319
 Chromatographie, 271
 Chromatographie d'adsorption, 272
 Chromatographie d'échange d'ions, 272
 Chromatographie d'exclusion, 272
 Chromatographie de partage, 275
 Chromatographie en phase gazeuse, 306
 Chromatographie liquide à haute
 pression, 318
 Chromatographie sur colonne, 294
 Chromatographie sur couche mince, 277
 Chromatographie sur papier, 290
 Chromel/Alumel, 105
 Chromophore isolé, 396
 Chromophores, 392
 Cinnamone, 677
 Claisen (transposition), 754
 Claisen (condensation), 669
 Claisen Schmidt (réaction), 668
 Clausius-Clapeyron, 161
 CLHP, 318
 Code NFPA, 35
 Coefficient d'absorbance, 356
 Coefficient d'extinction molaire, 356
 Coefficient de partage, 143
 Col de cygne, 178
 Colonne à bande tournante, 202
 Colonne à distiller, 174
 Colonne à remplissage, 174
 Colonne de Vigreux, 174
 Colonne Dufton, 174
 Communauté européenne (code), 32
 Composés aromatiques nitrés nocifs, 24
 Composés nitrés (test), 489
 Composés nitrés (réduction), 621
 Composés sulfurés, 27
 Composition d'un distillat, 172
 Concentration sous pression réduite,
 203
 Condensation à l'air libre, 165
 Condensation de Claisen, 669
 Condensation de Perkin, 741
 Condensation de Piria, 785
 Condensation des composés carbonylés,
 663
 Congélateurs, 97
 Conjugaison, 397
 Conservation des composés très secs,
 264
 Constante de couplage, 437
 Constante de Planck, 354, 413
 Constante magnétogyrique, 413
 Constantes (volumes de), 47
 Constantes d'écran, 425
 Contrôle de la pression, 209
 Copulation (réaction), 641
 Corps de remplissage, 174
 Couplage AB, 451
 Couplage spin-spin, 437
 Couplage vicinal, 438
 Couplages (notation), 441
 Couplages (ordres), 441
 Couples Chromel/Alumel, 105
 Couples Cuivre/Constantan, 105
 Couples Nickel-Chrome/Nickel allié,
 105
 Courbe d'ébullition, 169
 Courbe de rosée, 169
 Courbe de tension de vapeur, 160
 Courbes de distillation, 183
 CPG, 306
 Crésol (p), 649
 Cryostats, 97
 Cryothermostats, 97
 Cuivre/Constantan, 105
 Cyclohexane (purification), 221
 Cyclohexanol (méthyl-3), 626

Cyclohexène, 656
 Cyclopentanol, 785, 788
 Cyclopentanone, 786

D

Dangers (symboles), 30
 Débit de prélèvement, 177
 Décantation, 37, 139
 Décanteur de Dean et Stark, 140
 Déplacement chimique, 421
 Dérivés cristallisés, 491
 Déshydratation, 655
 Desséchants chimiques, 255, 257
 Dessiccateur, 261
 Destruction des peroxydes, 245
 Détecteur à ionisation de flamme, 310
 Détection des peroxydes, 245
 Dewar (vase), 96
 Dextrogyre, 345
 Diagramme liquide-vapeur, 168, 171
 Diazotation, 636
 Dibenzalacétone, 677
 Diels et Alder, 733
 Dihydroergostérol, 399
 Dinitro-2, 4 phénylhydrazones, 491
 Dinitro-2, 4 phénylhydrazine, 477
 Dinitro-3, 5 benzoates, 493
 Dioxyde de carbone, 96
 Diphenyl-1, 5 pentadiène-1, 4 one-3, 677
 Diphenyl-2, 3 benzodiazine-1, 4, 730
 Diphenyl-2, 3 quinoxaline, 730
 Distillation à pression atmosphérique, 194
 Distillation fractionnée, 169
 Distillation simple, 194
 Distillation sous pression réduite, 194, 201
 Dufton (colonne), 174

E

Eau dans un composé organique, 213
 Ébullition, 162
 Échelle de Brockmann, 274
 Échelle δ , 422
 Échelle τ , 422
 Effet bathochrome, 396
 Efficacité d'une colonne, 175
 Élastomères fluorés, 66
 Éluant, 271
 Émulsion, 141
 Énantiomères, 345
 Encres commerciales (analyse chromatographique), 290

Engorgement, 177
 Entonnoir Büchner, 136
 Entonnoir en verre fritté, 136
 Entonnoir Hirsch, 136
 Entraînement à la vapeur, 150, 213, 216
 Entretien du matériel, 79
 Enveloppes chauffantes, 88
 Épiradiateurs, 86
 Équation de Clausius-Clapeyron, 161
 Équation de Fenske, 180
 Équilibre liquide-vapeur, 160
 Équilibre liquide-vapeur (mélange binaire), 165
 Essence de wintergreen, 573
 Estérification, 561
 Esters (test), 488
 Esters (hydrolyse), 588
 Étalonnage d'un thermomètre, 334
 Éthanoate de méthyl-3 butyle, 569
 Éther allylique du gaïacol, 751
 Éthers (purification), 244
 Étiquetage, 32
 Étuve, 93, 263
 Étuves réfrigérées, 97
 Eugénol (ortho), 754
 Évaporateur rotatif, 211
 Évaporation, 162
 Explosifs, 17
 Extracteur de Kumagawa, 151
 Extracteur de Soxhlet, 151
 Extraction, 37, 241
 Extraction continue, 147
 Extraction discontinue, 145
 Extraction liquide-liquide, 142
 Extraction solide-liquide, 149, 151

F

Facteur d'enrichissement (distillation), 167
 Felkin (agitateur), 122
 Fenske (anneaux), 174
 Fenske (équation), 180
 Filtration par gravité, 133
 Filtration par gravité à chaud, 135
 Filtration sous vide, 136
 Filtration sur cotons, 258
 Filtration sur papiers spéciaux, 258
 Filtre conique, 133
 Filtre plissé, 133
 Filtres Polaroid, 345
 Fiacher (synthèse indolique), 722
 Fisher-Johns (appareil), 332

Fortin (baromètre), 108
 Friedel et Crafts, 36, 517
 Fusion, 327
 Fusion au sodium, 465, 466

G

Gaïacol (éther allylique), 751
 Gallenkamp (appareil), 331
 Gattermann, 646
 Gaz porteur, 271
 Gaz sous pression, 38
 Gaz vecteur, 271
 Glissement chimique, 421
 Graisses d'usage courant, 81
 Grignard, 36, 699
 Groupements fonctionnels (test), 474

H

Halogénéation, 505
 Handbook, 49
 Hantzsch (synthèse), 723
 Heli-Pack (anneaux), 174
 Hélianthine, 651
 Hélices en verre, 174
 Herreschhof (agitateur), 122
 Hertz, 418
 Hétérocycles azotés (synthèse), 719
 Hexanedioate d'éthyle, 567
 Hinsberg (test), 483
 Hirsch (entonnoir), 136
 Hooke, 357
 Huile de carvi, 305
 Huile de clou de girofle (analyse chromatographique), 290
 Huile de clou de girofle (isolement), 227
 Huiles d'usage courant, 81
 Hydrocarbures aromatiques, 27
 Hydrocarbures polycycliques, 27
 Hydrodistillation, 213
 Hydrogénosulfite de sodium, 478
 Hydrolyse, 587
 Hydrolyse de la caséine, 289
 Hydrolyse des acétals, 591
 Hydrolyse des amides, 589
 Hydrolyse des composés organométalliques, 591
 Hydrolyse des esters, 588
 Hydrolyse des imines, 590
 Hydrolyse des nitriles, 590
 Hydrolyse des sels de diazonium, 590
 Hydroxy-2 benzoate de méthyle, 572
 Hydroxy-2 nitro-5 benzaldéhyde (test), 486

Hydruure de lithium et d'aluminium, 620, 622
 Hydruure de sodium et de bore, 620, 622

I

Imines (hydrolyse), 590
 Indice de réfraction, 337
 Indole (dérivés), 721
 Injecteur, 308
 Intensité des couplages (RMN), 453
 Interprétation de spectres de RMN (produits inconnus), 455
 Interprétation des spectres IR, 372
 Intoxication, 20
 Iodoalcane, 507
 Iodoforme, 479
 Iodure de trialkylméthylammonium, 501
 Isochrones (protons), 439
 Isopentyle (acétate), 569

J

J (valeurs), 454
 Jasmin synthétique, 741
 Jauge de Mac Leod, 114
 Jauge de Pirani, 115
 Jauges électroniques, 115
 Joints rodés, 67
 Jones (réactif), 475
 Jorissen, 18

K

Kayser, 353
 Kofler (banc), 332
 Kumagawa (extracteur), 151

L

Lampe ultraviolette, 39
 Lassaigne (test), 465
 Laurent (polarimètre), 348, 349
 Lavage (phase organique), 148
 Lévogyre, 346
 LiAlH_4 , 620, 622
 Liège, 66
 Lippich (polarimètre), 348, 349
 Liquide partiellement miscibles, 188, 189
 Liquides non miscibles, 189, 19
 Lixiviation, 150
 Lœv et Godman, 297
 Loi de Beer-Lambert, 356
 Loi de Biot, 346
 Loi de Hooke, 357
 Lubrification, 80

Lucas (test), 476
Lumière polarisée, 345

M

Mac Leod (jauge), 114
Magnétogyrique (constante), 413
Manomètre à cadran, 111
Manomètre à membrane, 113, 116
Manomètre à mercure, 112
Manomètre en U fermé, 113
Manomètre en U ouvert, 115
Maquenne (bloc), 333
Matières plastiques, 65
Mélanges azéotropes, 184, 186
Mélanges sulfo-chromiques, 80
Mercure (dérivés), 29
Mesure du point de fusion, 335
Métaux, 18, 65
Méthanol-butanol (distillation), 220
Méthode de Gattermann, 646
Méthode de Sandmeyer, 644
Méthoxy-2 allyl-6 phénol, 751, 754
Méthoxy-2 allyloxybenzène, 751
Méthylacétophénone (p), 525
Méthyl-2 butène, 659
Méthyl-2 hexanol-2, 707
Méthyl-2 pentène-2 al, 674
Méthyl-2 phényl-2 propane, 521
Méthyl-3 butyle (acétate), 569
Méthyl-3 cyclohexanol, 626
Méthyl-3 cyclohexanol (analyse des isomères), 317
Méthyl-4 acétophénone, 525
Méthyl-4 benzènesulfonate de sodium, 556
Méthyl-4 phénol, 649
Méthyléthylcétone, 608
Méthylorange, 651
Mettler (appareil), 331
Microdessicateur, 263
Micromètre, 353
Moment magnétique nucléaire, 413
Multiknit, 174

N

N-(nitro-4 phényl)-éthanamide, 538
N-acétylsulfanilamide, 762
N-phényléthanamide, 581
N-phényléthanamide, 760
NaBH₄, 620, 622
Nanomètre, 353
Nettoyage du matériel, 79

NFPA, 34
Nickel, 65
Nickel-Chrome/Nickel allié, 105
Nicol (prisme), 345
Nitrate de cérium (test), 475
Nitration, 36, 533
Nitrés (composés), 489
Nitriles, 490
Nitriles (hydrolyse), 590
Nitroacétanilide (p), 538
Nitro-3 benzoate de méthyle, 541
Nitro-4 acétanilide, 538
Nitro-4 aniline, 592
Nitro-4 benzoate d'éthyle, 779
Nitroprussiate de sodium, 467
Nitroso (cancérigènes), 26
Noir de carbone, 235
Nombre d'Avogadro, 354
Notation des couplages, 441

O

o-eugénol, 751
Ordres de couplages, 441
Organométalliques (hydrolyse), 591
Ortho eugénol, 754
Ouvrages de compilation, 45
Ouvrages généraux, 47
Ouvrages spécialisés, 40
Ouvrages techniques, 46
Oxo-3 butanoate d'éthyle, 680
Oxydation, 36, 601
Oxydation des alcools primaires, 601
Oxydation des alcools secondaires, 603
Oxydation des chaînes latérales aromatiques, 603

P

p-chlorotoluène, 643
p-crésol, 649
p-méthylacétophénone, 525
p-nitroacétanilide, 538
p-toluènesulfonate de sodium, 556
p-toluidine, 498, 629
(p-toluidino)-4 pentène-3 one-2, 792
Pascal, 105
Pastillage pour l'IR, 369
Pentanol-3, 704
Percolation, 150
Perkin, 741
Perkin (séparateur), 206
Peroxydes (destruction), 245
Peroxydes (détection), 245

- Peroxydes organiques, 17
 Phase fixe, 271
 Phase mobile, 271
 Phase stationnaire, 312
 Phénols, 487
 Phénols (extraction), 242
 Phénols nocifs, 24
 Phényl-1 éthylamine, 250
 Phényluréthanes, 495
 Picrates, 500
 Pirani (jauge), 115
 Piria, 785
 Pistolets à air chaud, 86
 Plan de polarisation, 345
 Planck (constante), 354
 Plaques chauffantes, 87
 Plaques chromatographiques, 279
 Plastiques, 65
 Plateaux théoriques, 175
 Platine, 65
 Plomb (dérivés), 29
 Point d'ébullition, 163
 Point d'éclair, 192
 Point de fusion, 327
 Polarimètre, 348
 Polarimètre de Laurent, 348
 Polarimètre de Lippich, 348
 Polarimètre de Zeiss, 348
 Polarimétrie, 345
 Polarité, 273 - 233
 Polarité des adsorbants
 (chromatographie), 273
 Polarité des groupements fonctionnels,
 275
 Polarité des phases (chromatographie),
 273
 Polaroid (filtres), 345
 Polyamide, 66
 Polychlorure de vinyle, 66
 Polyènes conjugués, 398
 Polyéthylènes, 65
 Polypropylène, 65
 Polytétrafluoroéthylène, 65
 Polytrifluorochloroéthylène, 66, 81
 Porcelaine, 64
 Pouvoir rotatoire, 346
 Pouvoir séparateur, 173
 Précession d'un proton, 415
 Prélèvement (distillation), 170
 Pression (unités), 107
 Pression absolue d'un gaz, 105
 Pression effective d'un gaz, 105
 Pression normale, 106
 Pression réduite, 38
 Pression réduite (distillation), 194
 Pression réduite (production), 207
 Pression réduite (régulation), 208
 Pression réelle d'un gaz, 105
 Pression relative d'un gaz, 105
 Pression résiduelle d'un gaz, 105
 Prisme de Nicol, 345
 Produits cancérogènes, 24
 Propanal, 605
 Propionaldéhyde, 605
 Pureté optique, 347
 Purification d'un composé, 191
 Purification des éthers, 244
 Purification du benzaldéhyde, 246
 Purification par voie chimique, 241
 Pyrazole (dérivés), 720
 Pyridine (dérivés), 723
 Pyrrole (dérivés), 719
Q
 Quinoléine, 727
 Quinoléine (dérivés), 724
 Quinoxaline (dérivés), 726
R
 Raccords non rodés, 70
 Raschig (anneaux), 174
 Réacteurs, 73
 Réactif de Grignard, 703
 Réactif de Jones, 475
 Réactif de Jorissen, 18
 Réactifs inorganiques (risques), 29
 Réactifs organométalliques (risques), 29
 Réaction de benzoïnation, 672
 Réaction de Cannizzaro, 687
 Réaction de Claisen Schmidt, 668
 Réaction de Gatterman, 646
 Réaction de Sandmeyer, 638
 Réaction de Schiemann, 638
 Réaction de Williamson, 751
 Réactions avec départ d'azote, 640
 Réactions de copulation, 641
 Réactions de Diels et Alder, 733
 Réactions de Friedel et Crafts, 517
 Réactions de Grignard, 699
 Recristallisation, 231
 Recristallisation (solvants usuels), 233
 Rectification, 198
 Rectification sous pression réduite, 203
 Réduction, 619
 Réduction avec un métal, 623
 Réduction des aldéhydes, 620

- Réduction des cétones, 620
- Réduction des composés nitrés, 620
- Réduction en arylhydrazines, 640
- Reflux, 170
- Réfraction, 337
- Réfractomètre, 339
- Réfractomètre Abbe, 339
- Réfractométrie, 337
- Refrigérants, 74
- Refrigérateurs, 97
- Région 1000-600, 379
- Région 1500-1000, 378
- Région 4000-1500, 373
- Régions d'un spectre IR, 372
- Règle de Scott, 403
- Règles d'étiquetage, 32
- Règles de Woodward-Fieser, 399
- Régulateur à impulsions, 94
- Régulateur à mercure, 208
- Régulateur à triacs, 94
- Régulateur électronique, 209
- Relation de Boltzmann, 417
- Réseau, 363
- Résonance magnétique nucléaire, 413
- Revues, 44
- R_f (calcul), 287
- Rhéostats, 94
- RMN, 413
- Rotation d'un proton, 415
- Rotation spécifique, 346
- Rotation spécifique (détermination), 350
- Ruban chauffant, 89
- S**
- Salage, 142
- Salicylate de méthyle, 572
- Sandmeyer, 638, 644
- Savon (préparation), 598
- Schiemann, 638
- Scott (règle), 403
- Séchage, 255
- Séchage à l'air libre, 261
- Séchage azéotropique, 258
- Séchage de la verrerie, 79
- Séchage ordinaire, 255
- Séchage total, 259
- Sels d'aryldiazonium, 635
- Sels de diazonium (hydrolyse), 590
- Semicarbazones, 491
- Séparateur à robinets, 206
- Séparateur de Bertrand, 206
- Séparateur de fractions, 206
- Séparateur de Perkin, 206
- Séparateur rotatif, 206
- Série éluotrope, 273
- Silice, 64
- Silicones, 66, 81
- Simplification des spectres RMN, 452
- Skraup (synthèse), 724
- SN1, 506
- SN2, 505
- Sodium métallique (séchage), 259
- Solution binaire idéale, 183
- Solution binaire non idéale, 184
- Solvants chlorés, 26
- Solvants d'extraction, 144
- Soxhlet, 151
- Spectre électromagnétique, 354
- Spectromètre RMN, 418
- Spectrophotomètre IR, 364
- Spectrophotomètre UV, 406
- Spin nucléaire, 413
- Spin-spin (couplage), 437
- Stretching, 358
- Substances aminées nocives, 23
- Substances cancérogènes, 28
- Substances explosives, 17
- Substances irritantes, 22
- Substances nocives polyhalogénées, 23
- Substances toxiques, 22
- Substances très toxiques, 21
- Substitution par Cl, Br et CN, 638
- Substitution par F, 638
- Substitution par H, 639
- Substitution par I, 637
- Substitution par NO₂, 638
- Substitution par OH, 639
- Substitution avec départ d'azote, 637
- Sulfanilamide, 757, 764
- Sulfo-chromique (mélange), 80
- Sulfonation, 545
- Sulfure de plomb, 468
- Surchauffe, 164
- Symboles de danger, 30
- Symboles internationaux, 32
- Synthèse d'hétérocycles azotés, 719
- Synthèse de Grignard, 699
- Synthèse de Skraup, 724
- Synthèse indolique, 722
- Synthèse pyridinique de Hantzsch, 723
- Synthèses magnésiennes, 699
- Système de codage, 32
- Systèmes A_aM_mX_x, 447
- Systèmes A_nX_p, 443

Systèmes conjugués, 397

T

Tamis moléculaires, 260
 Taux de reflux, 177
 Température de fusion, 327
 Temps de rétention, 309
 Tertio-butylbenzène, 521
 Test à l'acide nitreux, 484
 Test au chlorure de fer III, 487
 Test au nitrate de cérium IV, 475
 Test au sulfure de carbone et sel de nickel, 486
 Test de combustion, 464
 Test de Hinsberg, 483
 Test de l'hydroxy-2 nitro-5 benzaldéhyde, 486
 Test de l'iodoforme, 479
 Test de Lassaigne, 465
 Test de Lucas, 476
 Test de solubilité, 471
 Test de Tollens, 480
 Test des groupements fonctionnels, 474
 Test du brome, 487
 Tête de reflux, 178
 Têtes de colonne à distiller, 178
 Tétrachlorométhane, 26
 Tétrachlorure de carbone, 26
 Tétradécanoate de propanetriol-1, 2, 3, 154
 Thermomètre (étalonnage), 334
 Thermomètre à dilatation de liquide, 100
 Thermomètres à contact, 103
 Thermomètres à résistance, 103
 Thermomètres à thermocouple, 104
 Thermomètres électriques, 103
 Thiele (tube), 329
 Tollens (test), 480
 Toluènesulfonate de sodium, 556
 Toluidide (p), 498, 629
 Traitement au noir de carbone, 235
 Trajet optique, 362
 Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$, 392
 Transition $\pi \rightarrow \pi^*$, 393
 Transition $n \rightarrow \sigma^*$, 394
 Transition $n \rightarrow \pi^*$, 394
 Transition dans l'UV, 392
 Transmission, T, 356
 Transposition de Claisen, 754
 Trialkylméthylammonium (iodure), 501
 Tribromo-1, 3, 5 benzène, 767, 770

Tribromo-2, 4, 6 aniline, 768
 Triméthyl-2, 4, 6 quinoléine, 791-794
 Trimyristine (extraction), 154
 Triphénylcarbinol, 715
 Triphénylméthanol, 715
 Trouton (règle expérimentale), 181
 Tube de Bourdon, 110
 Tube de Thiele, 329
 Turboagitateur, 123

U

Unités de pression, 107

V

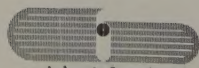
Vapeur (entraînement), 150
 Vapeur saturante, 160
 Vapeur sèche, 162
 Vaporisation à l'air libre, 162
 Vase de Dewar, 96
 Vaseline, 81
 Verre borosilicaté, 64
 Verre sodo-calcique, 63
 Verres, 63
 Vibrations d'allongement, 358, 377
 Vibrations dans l'infrarouge, 357
 Vibrations de déformation, 358
 Vibrations de valence, 358
 Vibromixer, 125
 Vigreux (colonne), 174
 Volatilité relative, 167
 Volumes de constantes, 47

W

Williamson, 751
 Wintergreen (essence), 573
 Woodward-Fieser (règles), 399

Z

Zeiss (polarimètre), 348, 349
 Zirconium, 65
 Zwitterions, 548



Achévé d'imprimer
au Canada

Imprimerie
Gagné Ltée
Louiseville

Chimie organique expérimentale

Résultat de l'expérience industrielle et pédagogique d'enseignants français et québécois, ce manuel est essentiellement destiné:

- aux futurs techniciens chimistes des Lycées d'enseignement technologiques (BTn et BTS) et des Instituts universitaires de technologie en France;
- aux étudiants des Collèges d'enseignement général et professionnel du Québec;
- aux étudiants appartenant à un cycle de formation générale;
- aux techniciens qui souhaitent perfectionner leurs connaissances professionnelles.

Le choix et la présentation des techniques, de leur technologie et des modes opératoires ont été élaborés avec le souci de dispenser un enseignement conforme aux méthodes modernes employées dans les laboratoires industriels et universitaires. Pour cette raison, la notion de sécurité est développée tout au long de l'ouvrage. La présentation didactique encourage la réflexion des étudiants au moyen de questions d'ordres théorique et pratique insérées dans le texte; elles facilitent, avec les réponses et les solutions regroupées à la fin du manuel, le contrôle des connaissances. Quatre parties composent l'ouvrage. La première présente les démarches intellectuelle et pratique inhérentes à la synthèse organique; la deuxième est consacrée aux exposés des principales techniques expérimentales et de leur technologie, complétés parfois par des travaux d'application pratique. L'étude des deux premières parties est indispensable pour réaliser correctement les préparations proposées dans les autres parties du manuel. La troisième partie est un recueil d'expériences conduisant chacune à la préparation d'un ou de plusieurs composés organiques. Enfin, la quatrième partie, destinée plus particulièrement à des étudiants possédant déjà une bonne formation pratique en chimie organique, propose la synthèse de quelques produits en plusieurs étapes réactionnelles.



BELIN

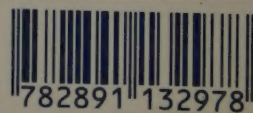


9 782701 113975

ISBN 2-7011-1397-0



MODULO



9 782891 132978

ISBN 2-89113-297-1