



Déshydratation d'un β -céto



- **Mettre en œuvre la déshydratation d'un β -céto en condition acide**
(distillation fractionnée, extraction liquide-liquide, séchage d'un liquide organique, mesure d'un indice de réfraction)
- **Évaluer le rendement de cette synthèse**
- **Évaluer la pureté de l'espèce chimique synthétisée**

Sous l'effet d'un chauffage fort, la 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one subit une déshydratation (qualifiée dans ce cadre de crotonisation puisqu'elle est conduite sur un β -céto). Le produit formé est la 4-méthylpent-3-èn-2-one, également nommée oxyde de mésityle. Selon Wikipedia, cette espèce chimique a une odeur qui évoque parfois l'urine de chat (mais rien ne vaut l'expérience personnelle pour se faire sa propre opinion du sujet). Dans les procédés industriels, elle est utilisée, après hydrogénation, pour diverses synthèses de vitamines, arômes ou fragrances.

La déshydratation est réalisée dans un montage de distillation fractionnée pour extraire le produit formé du milieu réactionnel. Les espèces organiques impliquées dans cette transformation sont non miscibles avec l'eau formée.

Données

β-céto ($C_6H_{12}O_2$) $M = 116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $T_{\text{eb}} = 166 \text{ }^\circ\text{C}$ $d = 0,94$ $n_D^{20} = 1,4235$		Liquide et vapeurs inflammables. Provoque une sévère irritation des yeux Manipuler avec des lunettes
Oxyde de mésityle ($C_6H_{10}O$) $M = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $T_{\text{eb}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ $d = 0,85$ $n_D^{20} = 1,4440$		Liquide et vapeurs inflammables. Nocif en cas d'ingestion ou de contact cutané Provoque une irritation cutanée et une sévère irritation des yeux. Toxique par inhalation, peut irriter les voies respiratoires. Éviter de respirer les vapeurs. Porter des gants et des lunettes.

Attentes concernant le compte-rendu

La forme du compte-rendu est laissée libre, mais son organisation doit reprendre, dans l'ordre, les points suivants :



- Tableau d'engagement.
- Présentation du protocole sous forme synoptique (par exemple, à l'aide d'organigramme détaillant le rôle de chaque phase de manipulation, les espèces chimiques présentes, celles retirées, etc.).
- Analyse de la pureté du produit synthétisé.
- Détermination du rendement de la synthèse.



Gestion du temps conseillée

- Travail préparatoire et mise en place du montage de distillation fractionnée : 30 min
- Réalisation de la distillation : 40 min
- Élaboration de la fin du protocole opératoire : 20 min
- Traitement de la fraction 2 : 40 min
- Contrôles de pureté : 50 min
- Nettoyage de la paillasse et des mains : 10 minutes

Travail préparatoire



- Lire le protocole et réfléchir aux modes de protection personnelle à mettre en place.
- Se documenter sur les techniques mises en œuvre :
 - Distillation fractionnée
 - CCM
 - Mesure d'un indice de réfraction
- Réfléchir au moyen d'isoler et de purifier l'oxyde de mésityle.



Bons réflexes en chimie organique

Même si l'énoncé du TP ne l'indique pas, il est fort utile de systématiser les tâches suivantes :

- Dresser un tableau d'engagement en calculant les quantités de matière apportées et les nombres d'équivalents pour identifier, le cas échéant, un solvant, un catalyseur, un réactif en excès.
- Écrire l'équation de la réaction et préparer le calcul du rendement.
- Identifier à l'avance les « temps morts » du protocole opératoire et les mettre à profit pour préparer les étapes suivantes de manipulations et avancer la rédaction du compte-rendu.
- Ranger la paillasse régulièrement pour faciliter son travail et donner au jury un sentiment d'organisation.
- Noter les observations en cours de route (température, changement de couleur, aspect, etc...) afin de pouvoir les indiquer au jury et proposer des interprétations lors des phases d'échange.

À la fin de la séance

- Évacuer les espèces organiques liquides dans le bidon « Solvants Organiques ».
- Mettre les solides à la poubelle.
- Remettre la paillasse en ordre.
- Se laver les mains avec du savon et de l'eau.

Réalisation

Un montage de distillation fractionnée est, dans un premier temps, utilisé à des fins préparatives. Ce montage permet à la fois de chauffer le milieu pour améliorer la cinétique de la déshydratation, tout en favorisant une évolution dans le sens direct en retirant du milieu le produit formé.

En toute vraisemblance, le diiode introduit sert à améliorer l'aptitude nucléofuge du groupe hydroxyle.



- Réaliser un montage de distillation avec un ballon de 100 mL.
- Introduire 65 mL de 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one, puis un cristal de diiode et une olive.
- Calorifuger l'ensemble pour minimiser les pertes thermiques vers le milieu extérieur.
- Séparer le distillat en trois fractions (trois récipients différents) :
 - Fraction 1 (bécher de 50 mL) : distillat correspondant à une température en tête de colonne $\theta < 80\text{ °C}$;
 - Fraction 2 (erlenmeyer rodé de 100 mL pré-pesé) : distillat tel que $80\text{ °C} < \theta < 125\text{ °C}$ (la température monte lentement puis se stabilise). Noter cette température et l'aspect du distillat ;
 - Fraction 3 (erlenmeyer rodé de 100 mL pré-pesé) : distillat tel que $125\text{ °C} < \theta < 135\text{ °C}$.
- Stopper la distillation avant qu'il ne reste plus de liquide dans le ballon.
- Conserver la fraction 3 : elle est *a priori* constitué d'oxyde de mésityle quasi-pur.



Questions qu'un examinateur pourrait vous poser pendant que vous manipulez

Comment préparer un montage de distillation fractionnée ?

La colonne à distiller utilisée est nommée colonne de Vigreux. Quel est son rôle ?

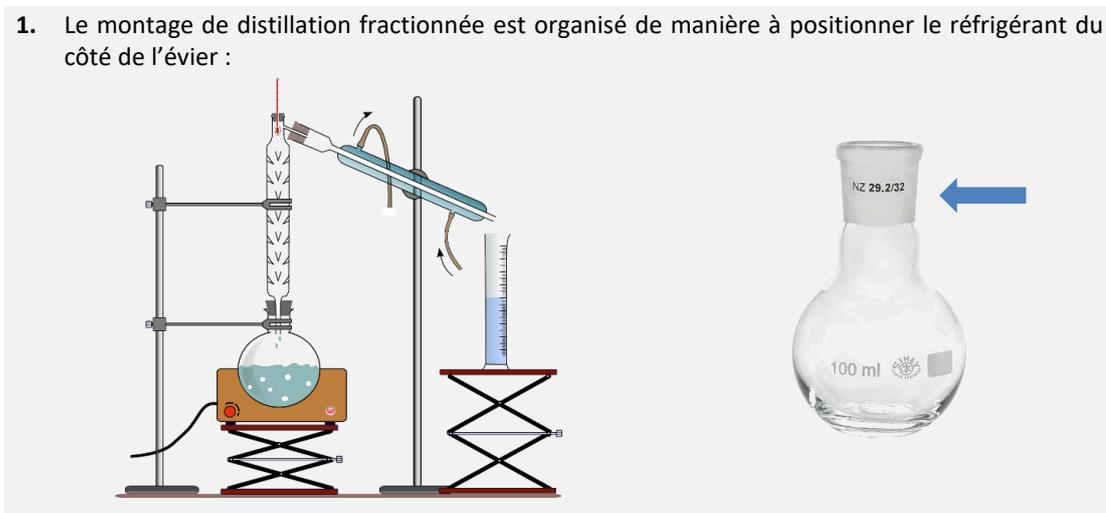
Comment choisir entre un réfrigérant droit et un réfrigérant à boules ?

Pourquoi sépare-t-on le distillat en plusieurs fractions ?

Pourquoi calorifuge-t-on ici la colonne à distiller et le ballon ?

Éléments de réponse¹

1. Le montage de distillation fractionnée est organisé de manière à positionner le réfrigérant du côté de l'évier :



¹ Ces éléments de réponse seront justifiés ultérieurement lors du cours sur les équilibres liquide-vapeur de mélanges.

- 1^{ère} étape :** en premier lieu, régler le support élévateur à mi-hauteur afin de pouvoir éloigner la source de chaleur et immerger le ballon dans un bain froid en cas d'emballement.
- 2^{ème} étape :** fixer solidement le ballon. C'est la pièce la plus importante à fixer car elle supporte toutes les autres. Positionner la pince plate dans la partie profilée du rodage (voir flèche sur le schéma).
- 3^{ème} étape :** la colonne de Vigreux est stabilisée à l'aide d'une pièce à trois doigts pour éviter que le montage ne bascule. Il est inutile de la serrer trop fort.
- 4^{ème} étape :** installer une tête de colonne et y introduire un thermomètre.
- 5^{ème} étape :** fixer des tuyaux à un réfrigérant droit, puis relier le réfrigérant à la tête de colonne. Le fixer à l'aide d'une pièce en veillant à ne pas créer de tensions entre les pièces de verrerie. Cette pince évite la bascule du montage et la chute du réfrigérant qui devient particulièrement lourd une fois rempli d'eau. Pour rappel, l'entrée d'eau froide dans le réfrigérant se fait par l'ouverture la plus basse.
- 6^{ème} étape :** disposer, à la sortie du réfrigérant droit, une allonge courbe, puis un récipient surélevé posé sur un support élévateur afin de recueillir le distillat.

2. La colonne à distiller installe un **gradient de température décroissant lors de l'ascension de la vapeur**. La vapeur produite au niveau du ballon est toujours constituée d'un mélange d'espèces chimiques. L'ascension de la vapeur dans la colonne entraîne progressivement une diminution de sa température ce qui fait évoluer sa composition.

Dans l'idéal, et en dehors des cas d'homoazéotropie, la vapeur n'est plus constituée que d'une seule espèce chimique à son arrivée en tête de colonne. Elle y est liquéfiée par le réfrigérant.

3. Les parois parallèles d'un **réfrigérant droit permettent l'écoulement d'un liquide**. Ce réfrigérant est installé en position oblique.

Au contraire, les alvéoles d'un **réfrigérant à boules maximisent la surface d'échange thermique** pour limiter les pertes de matière dans un montage à reflux. À ce titre, le réfrigérant à boules est installé verticalement. Ses alvéoles gêneraient l'écoulement de liquide si ce réfrigérant était fixé de manière oblique.

4. Le suivi de la température tout au long de la distillation fractionnée est essentiel. Le distillat récupéré contient le produit désiré dans des proportions variables. La non-miscibilité de cette espèce chimique avec l'eau entraîne **la production d'un distillat dit hétéroazéotrope (mélange d'eau et d'espèces organiques) tant que de l'eau est présente dans le ballon**. La proportion du produit désiré dans le distillat s'accroît au fur et à mesure de la distillation. La fraction 1, pauvre en produit, sera sacrifiée, alors que la fraction 3, constituée du produit quasi-pur, sera conservée. La fraction 2, de composition intermédiaire, sera retraitée pour maximiser le rendement de la synthèse.

5. La température en tête de colonne va s'approcher de 135 °C lorsque le produit pur sera distillé. Comme la colonne de distillation installe un gradient de température décroissant, la température dans le ballon et le bas de la colonne doivent être largement supérieures à cette température. Par conséquent, pour éviter que l'air ambiant du laboratoire ne refroidisse trop la verrerie et empêche d'atteindre 135 °C en tête de colonne, il faut procéder à une isolation thermique partielle du montage.

La fraction 2 est assimilée à un mélange d'eau et d'oxyde de mésityle. **En conserver quelques gouttes pour la CCM.**



Appel

- Proposer un protocole pour récupérer l'oxyde de mésityle contenu dans la fraction 2.
- Exposer **oralement** votre proposition au professeur.



Après échange avec le professeur, mettre en œuvre le protocole ou celui qui vous sera remis.

Contrôle de pureté du produit formé

L'ordre de ces manipulations importe peu. Il sera conditionné par l'accessibilité des postes de mesure. Il serait judicieux de ne pas faire la queue pour rien.



- Rappeler la température d'ébullition mesurée lors de la distillation pour l'oxyde de mésityle à la pression du laboratoire.
- Mesurer l'indice de réfraction de la fraction 3 d'une part, et de la fraction 2 purifiée d'autre part. Le cas échéant, rassembler ces deux fractions en fonction du résultat de ces mesures.



Questions qu'un examinateur pourrait vous poser pendant que vous manipulez

Comment manipuler le réfractomètre d'Abbe ?

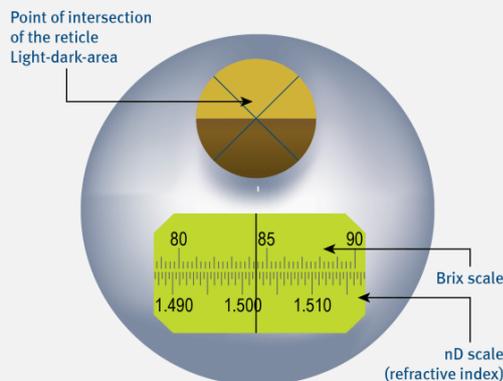
À quoi correspond l'échelle graduée en % ? Est-elle utile ici ?

Les indices de réfraction sont souvent tabulés à 20 °C. Si la mesure n'est pas réalisée à cette température, comment comparer la valeur mesurée et la valeur tabulée ?

Éléments de réponse

1. Étapes de manipulation du réfractomètre d'Abbe :

- 1ère étape :** Déposer deux gouttes du liquide à analyser sur le prisme fixe préalablement nettoyé et séché. Refermer le prisme mobile. Allumer la source de lumière après s'être assuré que l'opercule est bien ouvert.
- 2ème étape :** À l'aide de la grosse molette, positionner le curseur au voisinage de la valeur tabulée de l'indice de réfraction de l'espèce pure.
- 3ème étape :** À l'aide de la petite molette, régler la netteté de l'interface sombre-clair.
- 4ème étape :** À l'aide de la grosse molette, positionner enfin l'interface sombre-clair de manière qu'elle coïncide avec le centre du réticule.



5ème étape : Lire la valeur de l'indice de réfraction sur l'échelle idoine.

- 2.** L'échelle Brix n'indique pas une valeur d'indice de réfraction. Elle est utilisée dans l'industrie agroalimentaire et les producteurs de fruits (vignerons, etc.) pour déterminer rapidement une valeur approchée de la teneur massique en sucres de certains jus de fruits.

3. Lorsque le réfractomètre n'est pas thermostaté par circulation d'eau, et si la température θ du laboratoire n'est pas trop éloignée de 20 °C (température habituelle de tabulation des indices optiques), il est possible de corriger la valeur mesurée à la température θ pour la ramener à une valeur à 20 °C grâce à la formule : $n^{20} = n^{\theta} + 4,5 \cdot 10^{-4} \times (\theta - 20)$.



- ❑ Réaliser une chromatographie sur couche mince :
- Préparer, bien en amont, la cuve de chromatographie en y introduisant l'éluant (mélange cyclohexane/acétate d'éthyle dans un rapport volumique 1:1).
 - Dans un petit bécher, réaliser une solution dans l'éther diéthylique de la fraction 3. La concentration visée est de 2 % en volume (c'est-à-dire une goutte de la fraction 3 pour 50 gouttes d'éther ce qui représente environ 2 à 3 mL).
 - Réaliser, dans les mêmes conditions, une solution étherée à 2 % de la fraction 2 non purifiée et une solution étherée à 2 % de la fraction 2 purifiée.
 - Déposer sur une plaque de gel de silice, le réactif et le produit commerciaux (solutions déjà préparées par l'équipe technique) ainsi que les solutions des fractions 3 et 2 purifiée et non purifiée.
 - ⚠ **Attention : procéder par pression très brève du capillaire sur le gel de silice et attendre le séchage complet. Un dépôt suffit généralement !**
 - Après élution, révéler la plaque par pulvérisation d'une solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine.
 - ⚠ **Procéder sous hotte et avec des gants lors de la révélation.**
 - Mesurer les rapports frontaux et interpréter leur différence.



Questions qu'un examinateur pourrait vous poser pendant que vous manipulez

- Pourquoi est-il crucial de réaliser des taches de faible diamètre lors du dépôt sur la plaque de CCM ?*
- Pourquoi la cuve doit-elle être saturée en éluant pendant toute la durée de l'élution ?*
- Comment accélérer le retour à la saturation après ouverture de la cuve ?*
- Comment fonctionne la technique de révélation utilisée ici ?*

Éléments de réponse

1. L'interprétation d'une CCM suppose la capacité à différencier les taches à l'issue de la migration. Plus les taches sont larges, plus elles **risquent de se recouvrir**. Dans un tel cas, l'expérimentateur peut ne percevoir qu'une seule tache et conclure faussement à la pureté d'un dépôt.

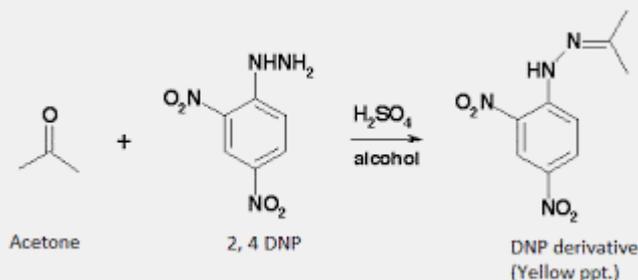
Cette mise en garde est d'autant plus importante que les **taches tendent à s'élargir par diffusion** au cours de la phase d'élution.

Le geste correct consiste à **ne pas laisser le capillaire en contact prolongé avec le gel de silice**. Il faut opérer par contact très bref, quasi-instantané. D'autre part, avant de renouveler un dépôt, il faut attendre l'évaporation du solvant.

Lorsque la révélation de la plaque peut se faire sous rayonnement UV, on s'assure que la quantité de matière déposée suffit. On procède à un second dépôt uniquement si la tache ne se voit pas à l'issue du premier dépôt.
2. Lors de l'élution, seule la progression de l'éluant par capillarité le long du gel de silice est recherchée. Or, si l'atmosphère interne de la cuve n'est pas saturée en éluant, **l'ascension par capillarité est en compétition avec l'évaporation de l'éluant**. C'est pourquoi, saturer préalablement la cuve tend à minimiser le phénomène d'évaporation de l'éluant.

3. L'ouverture de la cuve pour introduire la plaque de CCM entraîne automatiquement une désaturation de son atmosphère interne et automatiquement, une reprise de l'évaporation. Par conséquent, **l'introduction de la plaque doit se faire rapidement**. D'autre part, il est possible d'introduire dans la cuve un morceau de papier filtre enroulé en cylindre pour augmenter la surface à partir de laquelle l'évaporation a lieu. Ceci permet de minimiser la durée du retour à la saturation. Dès que l'atmosphère est à nouveau saturée, l'ascension par capillarité redevient le seul phénomène impliquant l'éluant.
4. La révélation sous rayonnement UV est ici inopérante car les espèces déposées sur le gel de silice n'absorbent pas dans l'UV proche. Seules les espèces présentant un système conjugué étendu comme les dérivés aromatiques présentent cette caractéristique.

Le réactif pulvérisé sur la plaque réagit spécifiquement avec les aldéhydes et cétones. Le produit formé entre la DNPH et les dérivés carbonyles a une couleur caractéristique qui contraste avec le reste de la plaque. On identifie ainsi les endroits où ont migré les dérivés carbonyles.



- Enregistrer un spectre IR et l'interpréter.
- Attribuer et interpréter les spectres de RMN ^1H du réactif et du produit (CDCl_3 – 300 MHz) au verso.

S'il reste du temps...

Proposer un mécanisme réactionnel en catalyse acide pour la réaction entre une cétone et la DNPH.

