



## Corrigé TP – Déshydratation d'un $\beta$ -céto

Le compte-rendu rassemble un certain nombre de raisonnements que chacun devrait mettre en œuvre spontanément face à un énoncé de TP de chimie organique, sans attendre, à ce stade de l'année, qu'on lui pose des questions ou qu'on lui réexplique les procédures-types abordées depuis le début de la PCSI.

### Analyse des données

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

### Sécurité

Ces pictogrammes conduisent à travailler sous hotte, avec **utilisation permanente des lunettes de sécurité**, y compris pendant la phase de nettoyage de la paillasse.

Concernant les gants, la manipulation du réactif n'exige pas leur utilisation, mais celle du produit la nécessite. En tout état de cause, les gants sont retirés dès que l'espèce chimique à risque a été manipulée : on ne garde pas ses gants pour écrire ou se gratter la tête.

### Caractérisation

Le produit attendu est **liquide** : il sera **purifié par distillation fractionnée**.

La mesure de son **indice de réfraction** fournira un premier critère d'identification. Non suffisant, il faudra l'associer à d'autres grandeurs caractéristiques comme la température d'ébullition pour pouvoir conclure à la pureté du produit.

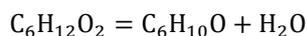
Une **chromatographie sur couche mince** faisant intervenir un échantillon du céto commercial, un échantillon de l'oxyde de mésityle commercial et un échantillon de l'espèce chimique isolée pourra confirmer la conclusion.

Enfin, l'enregistrement d'un **spectre infrarouge** pourra confirmer la conclusion.

## Préparation du calcul de rendement

### Équation de réaction

La transformation consiste en une déshydratation. L'équation de réaction s'écrit simplement :



### Tableau d'engagement

|                                  | Formule                             | Prélèvement       | Qt de matière introduite | Qt matière attendue |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------------|---------------------|
| <b><math>\beta</math>-cétole</b> | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ | 65 mL (soit 61 g) | 0,53 mol                 | 0                   |
| <b>Oxyde de mésityle</b>         | $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$   | –                 | –                        | 0,53 mol            |
| <b>Diode</b>                     | $\text{I}_2$                        | ~ 100 mg          | 0,5 mmol                 | 0,5 mmol            |

Le diode est introduit en proportion catalytique : il sert à améliorer l'aptitude nucléofuge du groupe hydroxyle. Par analogie avec l'activation par protonation, le diode sert à fixer temporairement un cation  $\text{I}^+$  sur le groupe hydroxyle.

### Masse de produit attendue dans le cas d'une transformation totale

$$m_{\text{produit si transfo totale}} = 0,53 \times 98 = 52 \text{ g}$$

### Expression du rendement

$$\rho = \frac{m_{\text{produit isolé}}}{m_{\text{produit si transfo totale}}} = \frac{m_{\text{produit isolé}} (g)}{52 \text{ g}}$$

L'ordre de grandeur typiquement obtenu est aux alentours de 80 % (une partie du produit est perdue dans les opérations successives de distillations et de traitement de la fraction 2, voir plus loin).

## Analyse du protocole

### Gestion du temps

La conduite des distillations fractionnées ne peut pas être considérée comme un « temps mort » dans le TP car il est nécessaire de surveiller en continu la température en tête de colonne pour changer le récipient collecteur du distillat à chaque variation nette de la température en tête de colonne.

### Actions à anticiper

- Préparer la cuve de chromatographie avance pour qu'elle soit saturée au moment de son utilisation.
- Réfléchir très tôt à la composition des différentes fractions de distillat pour concevoir le protocole de purification demandé.
- Peser les contenants destinés à recueillir le produit pour le calcul ultérieur du rendement.

## Présentation du protocole

### Phase 1 : distillation préparative

La **distillation préparative** consiste à utiliser un montage de distillation en tant que réacteur.

La déshydratation forme progressivement de l'eau conjointement à l'oxyde de mésityle.

**L'eau n'est miscible ni avec le réactif, ni avec le produit** : le contenu du ballon est un mélange hétérogène. Cela conduit aux conclusions suivantes :

- L'ébullition d'un mélange hétérogène se produit à une température  $T_H = T_{\text{hétéroazéotrope}}$  inférieure aux températures d'ébullition des espèces chimiques constituant le mélange :

$$T_H < T_{\text{éb,eau}}, T_{\text{éb,réactif}} \text{ et } T_{\text{éb,produit}}$$

**Par conséquent, la température  $T_H$  est nécessairement inférieure à  $T_{\text{éb,eau}} = 100\text{ °C}$ .**

- Tant que le contenu du ballon est un mélange hétérogène, la vapeur produite a la composition du mélange hétéroazéotrope : les espèces qui constituent la vapeur produite, mais démangent une fois la vapeur liquéfiée.

**Le distillat est biphasique tant que le contenu du ballon est un mélange hétérogène.**

Par conséquent, plusieurs récipients collecteurs doivent être prévus pendant la distillation fractionnée :

|                   | Température tête de colonne | Contenu   |
|-------------------|-----------------------------|---|
| <b>Fraction 1</b> | < 80°C                      | <i>A priori</i> , inutile, mais utilisé par sécurité pour collecter d'éventuelles espèces très volatiles contenues dans les échantillons commerciaux utilisés |
| <b>Fraction 2</b> | 80°C à 100 °C               | Mélange hétéroazéotrope biphasique (eau d'un côté et espèces organiques de l'autre)   |
| <b>Fraction 3</b> | Autour de 115–120 °C        | Oxyde de mésityle pur.  |



Les thermomètres utilisés lors de ce TP ne sont pas de grande précision. La température en tête de colonne associée à la fraction 3 devrait être la température d'ébullition de l'oxyde de mésityle, soit 135 °C sous 1 bar. Or, la température lue sur le thermomètre était plutôt aux alentours de 115 °C.



La stabilité de la température en tête de colonne lors du passage de la fraction 3 est le signe de la pureté du distillat. Comme la température en tête de colonne ne dérive pas vers la température d'ébullition du réactif (166 °C), il est raisonnable de considérer que tout le réactif a été converti ou alors que le réactif non converti est passé dans la fraction 2 (mélange hétéroazéotrope).

### Phase 2 : traitement de la fraction 2

La fraction 2 est un mélange hétérogène d'eau et d'une ou plusieurs espèces organiques. Dans le doute, il est raisonnable de considérer que le réactif et le produit constituent conjointement la phase organique.

Le réactif et le produit sont miscibles. En supposant que leur diagramme de phases liquide-vapeur ne présente pas d'homoazéotrope, il est *a priori* possible de les séparer par distillation fractionnée (leurs températures d'ébullition sont éloignées d'environ 30–40 °C).

La présence d'eau est un problème : tant que la fraction 2 contient de l'eau, le mélange est hétérogène et sa distillation produit un mélange hétéroazéotrope. Il faut donc éliminer l'eau pour isoler la phase organique, et ensuite, envisager la séparation des espèces de la phase organique par distillation fractionnée.

Étapes opératoires pour retirer l'eau du mélange hétéroazéotropique (fraction 2) :

|             | Matériel et Substances   | Commentaire   |
|-------------|--|---|
| Pré-séchage | Ampoule à décanter<br>Saumure (solution saturée de chlorure de sodium) | La phase aqueuse de la fraction 2 rejoint la phase aqueuse salée.<br>La forte concentration en sel contribue également à <b>transférer une partie de l'eau dissoute dans la phase organique vers le compartiment aqueux.</b>                        |
| Séchage     | Erlenmeyer avec bouchon<br>Sulfate de magnésium anhydre                | La quantité de solide introduit doit être raisonnable. L'agitation est modérée.<br>Le signe d'un séchage effectif est le <b>snow ball effect</b> .  |
| Filtration  | Entonnoir à liquide<br>Petit morceau de coton                          | Éviter la filtration sur papier filtre qui retient beaucoup de liquide. Privilégier un <b>morceau de coton</b> qu'il est possible d'essorer contre les parois de l'entonnoir, à la fin de la filtration, pour évacuer une partie du liquide retenu. |

### Phase 3 : distillation fractionnée de la fraction 2 traitée

Après avoir nettoyé le ballon, la fraction 2 séchée subit une distillation fractionnée. L'absence d'eau évite la formation d'un mélange hétéroazéotropique. Cependant, par mesure de précaution, il est préférable de prévoir deux récipients conteneur :

- un premier récipient pour accueillir l'éventuel mélange hétéroazéotropique si l'eau n'a pas été complètement retirée,
- un récipient collecteur propre et pesé pour recueillir le produit pur (température en tête de colonne stabilisée comme lors de la première distillation fractionnée autour de 115-120 °C.



Le contrôle de la température en tête de colonne assure normalement que le distillat ne contient pas de réactif. Il faut arrêter la distillation si la température en tête de colonne se remet à augmenter après le palier à 115-120 °C.



Il faut toujours surveiller le volume de liquide restant dans le ballon et arrêter la distillation avant que le contenu du ballon soit complètement vaporisé, car cela reviendrait à chauffer fortement les résidus au fond du ballon (risque de carbonisation dans le fond du ballon ou démarrage de transformations non souhaitées, éventuellement explosives).

## Contrôle de pureté

### Température d'ébullition

En temps normal, si le thermomètre est de qualité, une température stable en tête de colonne est un premier indicateur de pureté du distillat. Celle-ci est généralement proche de la température d'ébullition tabulée du produit pur.

## Indice de réfraction

L'indice de réfraction du liquide est un second indicateur de pureté.

Lors de la comparaison avec la valeur de référence (tabulée le plus souvent à 20 °C), il est parfois nécessaire d'opérer une correction pour ramener la valeur mesurée à une température 20 °C.

Pendant cette séance, un groupe a obtenu une valeur  $n_D^{23} = 1,4400$ . La loi fournie dans l'énoncé pour tenir compte de la différence de température donne :

$$n_D^{20} = n_D^{23} + 4,5 \cdot 10^{-4} \times (23 - 20) = 1,4414$$

Pour pleinement apprécier l'écart avec la valeur tabulée, il faudrait disposer de l'incertitude-type sur l'indice de réfraction afin de calculer un **z-score** (ou **écart normalisé**).

En admettant une incertitude-type  $u(n_D) = 2 \cdot 10^{-3}$ , le z-score est inférieur à 2 : la valeur mesurée paraît compatible avec la valeur tabulée.

$$z = \frac{|(n_D^{20})^{\text{tabulé}} - (n_D^{20})^{\text{mesuré}}|}{u(n_D)} = \frac{|1,4440 - 1,4414|}{2 \cdot 10^{-3}} = 1,3 < 2$$

## Chromatographie sur couche mince

Le cétole (réactif) et l' $\alpha$ -énone (produit) ont des structures relativement semblables, mais on peut s'attendre à ce que l'**alcool** migre plus lentement sur la plaque de gel de silice en raison des **liaisons hydrogène** qu'il établit avec **les groupes hydroxyles présents en surface du gel de silice**.

Ni l'alcool, ni l' $\alpha$ -énone ne présente de cycle aromatique ou de système conjugué étendu. La **révélation par UV est par conséquent impossible**.

L'agent de **révélation chimique** retenu ici est la 2,4-DNPH. Sa solution dans l'éthanol est de couleur jaune foncé. Lorsque la DNPH réagit avec une cétone ou un aldéhyde, un produit coloré est formé : il est jaune vif pour le cétole et rouge pour l' $\alpha$ -énone ce qui permet de repérer leurs positions sur la plaque dont le fond est devenu jaune foncé après pulvérisation la solution de DNPH.

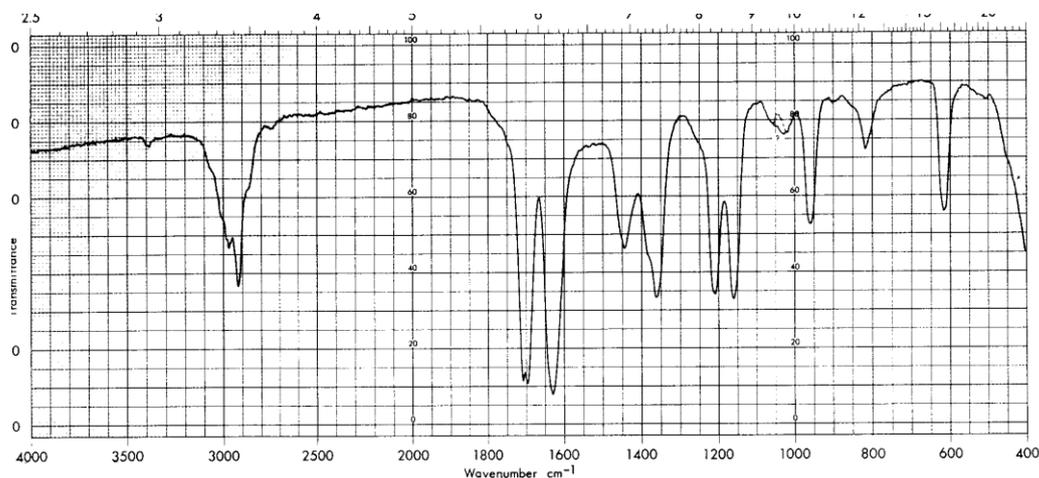
Les **rapports frontaux** des deux espèces sont assez proches, ce qui ne facilite pas forcément l'analyse, surtout quand les dépôts sur la ligne de base sont trop conséquents :

$$R_f(\text{cétole}) = 0,30 \qquad R_f(\alpha\text{-énone}) = 0,50$$

L'analyse de la plaque de CCM permet de conclure que la fraction avant purification (2N), la fraction 2 purifiée par distillation fractionnée (2P) et la fraction 3 ne contiennent plus de réactif (R), tout du moins, pas en grande quantité.



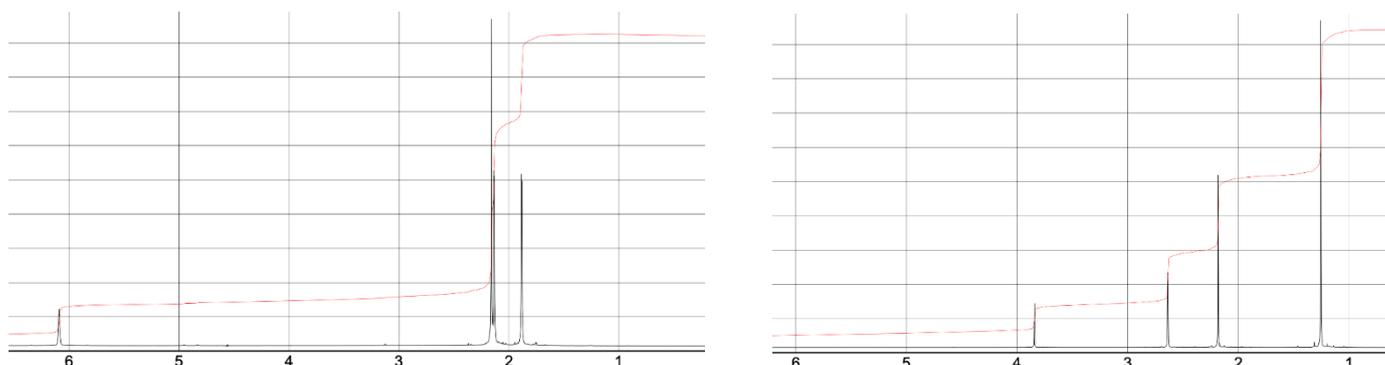
## Spectre infrarouge



Le spectre infrarouge ne montre pas de bande de vibration prononcée au-delà de  $3200\text{ cm}^{-1}$ , signe que le cétole n'est *a priori* pas abondant dans la fraction 3. La présence d'une bande de vibration intense autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  confirme la présence d'une double liaison C=O dans l'espèce isolée, ainsi qu'une bande de vibration caractéristique de la double liaison C=C vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

La conjugaison entre ces deux doubles liaisons abaisse légèrement les nombres d'onde de vibration par rapport aux valeurs habituelles.

### Spectres de RMN de l'hydrogène $^1\text{H}$



| Spectre de gauche |   | Signal | $\delta$ (ppm) | Intégration | Multiplicité   | Attribution |
|-------------------|---|--------|----------------|-------------|--|-------------|
|                   | 1 | 6,1    | 1 H            | s           | H <sub>c</sub> éthylénique ( $\delta$ caractéristique)   |             |
|                   | 2 | 2,2    | 3H             | s           | Groupes méthyles (CH <sub>3</sub> ) <sub>a</sub> et (CH <sub>3</sub> ) <sub>b</sub> diastéréotopes (non équivalents par non rotation autour de la liaison C=C) |             |
|                   | 3 | 2,15   | 3H             | s           | ( $\delta$ caractéristique pour un groupe d'atomes d'hydrogène en $\alpha$ d'une double liaison)   |             |
|                   | 4 | 1,9    | 3H             | s           | Groupe méthyle (CH <sub>3</sub> ) <sub>d</sub> isolé. ( $\delta$ caractéristique pour un groupe d'atomes d'hydrogène en $\alpha$ d'une double liaison)         |             |

| Spectre de droite |   | Signal | $\delta$ (ppm) | Intégration | Multiplicité  | Attribution |
|-------------------|---|--------|----------------|-------------|---|-------------|
|                   | 1 | 3,9    | 1 H            | s           | H <sub>b</sub> alcoolique   |             |
|                   | 2 | 2,5    | 2H             | s           | Groupe méthylène (CH <sub>2</sub> ) <sub>c</sub> isolé ( $\delta$ caractéristique pour un groupe d'atomes d'hydrogène en $\alpha$ d'une double liaison, légèrement déblindé par l'atome d'oxygène proche) |             |
|                   | 3 | 2,2    | 3H             | s           | Groupe méthyle (CH <sub>3</sub> ) <sub>d</sub> isolé ( $\delta$ caractéristique pour un groupe d'atomes d'hydrogène en $\alpha$ d'une double liaison)   |             |
|                   | 4 | 1,3    | 6H             | s           | Groupes méthyles (CH <sub>3</sub> ) <sub>a</sub> isolés. ( $\delta$ caractéristique pour un groupe d'atomes d'hydrogène d'une groupes alkyles)  |             |