

Techniques de séparation, purification et caractérisation en synthèse organique

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

Contacts : jean-louis.clement@univ-amu.fr

Techniques de séparation, purification et caractérisation en synthèse organique

Un des buts fondamentaux de la chimie est la synthèse de molécules organiques possédant des caractéristiques physico-chimiques variées. Le chimiste, par une succession d'étapes, est capable de créer ou reproduire ces molécules. Il y a différentes étapes lorsqu'on effectue une synthèse organique et le chimiste est toujours (surtout en industrie) à la recherche du meilleur compromis entre, rendement, pureté du produit, coût des matières premières, coût de la mise en œuvre, coût du recyclage etc. Il prêtera attention au choix des réactifs et leurs quantités, au choix du solvant, au choix d'un catalyseur, au choix des paramètres expérimentaux, au choix du montage, à la sécurité et au coût de la synthèse ainsi qu'à l'impact sur l'environnement

Mise en œuvre, Documentation : Quel réactif pour l'expérience ? Le réactif sera-t-il compatible avec les autres fonctions de la molécule ? => recherches bibliographiques (bases de données bibliographiques, articles, livres et revues spécialisés) Recherche de matériels adéquats = dans quelles conditions l'expérience doit-elle être conduite, atmosphère inerte ? solvant anhydre ? => Rédaction d'un protocole expérimental qui rend compte des réactifs nécessaires (quantités, solvant), du montage, des différentes opérations à mener (chauffer, refroidir, ajout goutte à goutte etc.) et des consignes de sécurité à prendre en compte.

Réaction : Les réactifs réagissent entre eux pour former un ou plusieurs produits dont celui attendu.

Séparations : produit brut Le résultat d'une synthèse est souvent le mélange de plusieurs produits (réactifs, produits, sous-produits, catalyseur, solvant etc.). Il existe différentes techniques (lavage, extraction (liq/liq, liq/sol), magnétisme, centrifugation, décantation, précipitation, filtration) qui permettent de séparer le produit attendu.

Purifications : produit pur Chromatographies, Distillation, Cristallisation/Recristallisation, Sublimation.

Caractérisation, Identification : Bien que l'on puisse suivre lors du déroulement de l'expérience, la formation du produit attendu, au terme du processus de préparation, il est nécessaire de vérifier la présence et la pureté de l'espèce formée. On utilise pour cela les propriétés physiques ou chimiques du composé : P_f, P_{eb}, Spectrométries (RMN, IR, Masse, UV/Vis, RX), Chromatographies, Analyse élémentaire, tests divers de caractérisation de fonctions (dont adduits, sels), Indice de Réfraction, Polarimétrie

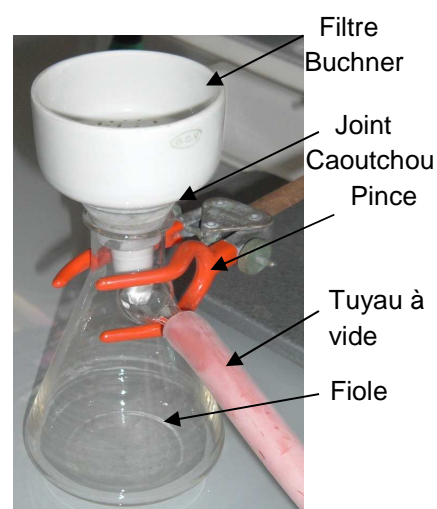
Séparation

Filtration

La filtration d'une solution permet de séparer les particules solides d'un liquide. Dans la filtration par gravité, le liquide s'écoule librement au travers d'un filtre (papier, coton hydrophile, laine de verre) maintenu dans un entonnoir.

Dans la filtration sous vide, 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 en porcelaine, 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 ; son emploi ne nécessite pas l'usage de papier filtre. La tige de l'entonnoir est posée dans une fiole à vide et l'étanchéité entre l'entonnoir et le col de la fiole est assurée par un cône en caoutchouc. L'ouverture latérale de la fiole 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. Attention : avec une trompe à eau, il faut prendre soin de "casser" le vide avant de fermer le robinet d'eau. L'ensemble des opérations pour filtrer sous vide peut se résumer ainsi :

- Prendre un Büchner en rapport avec le volume à filtrer, employer un filtre dont le diamètre recouvre bien toutes les perforations du Büchner sans pour autant "déborder" sur les bords 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.
- Transvaser l'ensemble du mélange dans l'entonnoir Büchner ; appliquer le vide en ouvrant le robinet jusqu'à aspiration de tout le liquide.
- 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.



Relargage, décantation, extraction

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant dont elle est difficile à séparer, à un autre, dont elle sera facilement isolable. Le solvant d'extraction est choisi selon certains critères comme celui d'avoir une grande affinité pour le composé à extraire et d'être le moins possible miscible avec le premier solvant.

En général on cherchera à faire passer une substance d'un milieu aqueux à une phase organique qui peut être plus facilement évaporée. Elle sera alors souvent : l'éther diéthylique (Et₂O), le chloroforme (CHCl₃), le pentane (C₅H₁₂), l'éther de pétrole (mélange d'alcanes).

La répartition de la substance à extraire entre les deux phases dépendra de son coefficient de partage $K = C_B/C_A$. On montre alors qu'il vaut mieux faire 3 extractions successives avec 10 mL (par ex.) de solvant qu'une seule de 30 mL.

Lors de l'extraction de produits organiques d'un milieu aqueux, on utilise également le fait que la solubilité de beaucoup de substances organiques dans l'eau est considérablement diminuée par la présence de sels inorganiques dissous (NaCl, CaCl₂). Cette opération est appelée RELARGAGE. L'autre avantage de cette technique est qu'elle diminue la solubilité partielle de certains solvants d'extraction.

L'extraction sera réalisée de la façon suivante :

- Mettre l'ampoule sur son support, prévoir de la place en dessous pour vous permettre de placer les erlens dans lesquels vous récupérerez les phases liquides,
- La solution ainsi que le solvant sont introduits dans l'ampoule, attention le robinet sera fermé ! !
- Après l'avoir bouchée de préférence avec un bouchon plastique, on l'inverse en retenant fermement ce bouchon et on ouvre aussitôt le robinet pour libérer l'excès de pression (dégazage), (attention l'ampoule est dirigée vers la hotte).
- Une vigoureuse agitation de 30 secondes, entrecoupée de dégazages, permet de réaliser une extraction efficace (dans certains cas ce dégazage peut être violent ex : neutralisation d'un acide par Na₂CO₃).
- Après avoir laissé reposer jusqu'à ce que les deux phases se séparent, on récupère la phase qui intéresse (prendre connaissance de la densité des solvants).
- 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 est introduite et une seconde extraction est réalisée.

Séchage de la phase organique

Avant d'évaporer une phase organique il est nécessaire de la sécher pour éliminer l'eau partiellement dissoute ou en suspension. On sèche une phase organique humide par contact direct avec un agent solide inorganique qui fixe l'eau lorsqu'il est ajouté. L'agent sera inerte chimiquement, aura une grande capacité et rapidité d'absorption de l'eau et sera le moins soluble dans le solvant dans lequel il est utilisé.

Les agents desséchants les plus couramment utilisés sont : CaCl₂ anhydre, MgSO₄ anhydre, Na₂SO₄ anhydre, CaSO₄ anhydre.

On procède de la manière suivante :

- Ajouter dans l'erenmeyer contenant la phase organique une petite quantité de MgSO₄.
- Agiter et attendre quelques minutes.
- Si les cristaux du desséchant ont tendance à s'agglomérer ou à coller aux parois du verre il faut ajouter une deuxième quantité de desséchant.
- Agiter à nouveau et renouveler une troisième fois l'opération si nécessaire (l'idéal est de laisser sécher le produit le plus longtemps possible).
- La phase organique est alors filtrée avant d'être évaporée.



Évaporateur rotatif

Pour éliminer rapidement un solvant pour récupérer un produit ou un brut de réactif, il est commode d'utiliser un appareil de distillation simple sous pression réduite tel que l'évaporateur rotatif. La diminution de pression est obtenue par une trompe à eau ou une pompe à membranes. Le ballon contenant le solvant est mis en rotation pour homogénéiser l'ébullition du solvant et améliorer l'évaporation. L'évaporation du mélange produisant du froid qui va abaisser la température du ballon, celui-ci est tiédi dans un bain marie.



Purification, Identification

Principe chromatographie

La chromatographie est une méthode physique de séparation d'un mélange. Elle est basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases : l'une *fixe* ou dite *stationnaire* pouvant être un liquide ou un solide, l'autre *mobile* pouvant être un liquide ou un gaz. C'est un principe général qui s'applique à la chromatographie sur couche mince, sur colonne de silice, HPLC et gaz. La séparation d'un mélange résultera :

- Pour une phase fixe solide, de phénomène d'adsorption et désorption successifs sur cette phase stationnaire, on parle alors de chromatographie d'adsorption.
- Pour une phase fixe liquide, de la différence d'affinité (solubilité) dans chacune des phases, on parle alors de chromatographie de partage.

CCM

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 par capillarité. La phase fixe est constituée de grain de silice SiO_2 (liés par un ciment) avec en surface des fonctions $-\text{OH}$ qui vont avoir des interactions avec le soluté (les molécules à séparer). L'échantillon solubilisé dans un solvant volatil est déposé sur la phase stationnaire (la plaque de CCM). Les constituants de l'échantillon sont élués et peuvent être identifiés par comparaison à l'éluition simultanée de témoins.

Polarité de l'éluant (phase mobile).

Le pouvoir éluant d'un liquide caractérise sa propriété de pouvoir entraîner des substances polaires lors de la chromatographie. Ce pouvoir éluant sera d'autant plus important qu'il sera lui-même plus polaire.

Polarité des adsorbants (phase stationnaire).

Plus un adsorbant est actif (plus il aura tendance à retenir les composés polaires. Ainsi, le gel de silice qui est un adsorbant polaire, retiendra de façon beaucoup plus importante de l'acide éthanoïque que de l'éther; lui-même étant bien plus adsorbé qu'un hydrocarbure.

Interactions entre le composé à analyser et les deux phases.

La vitesse de migration du soluté sera fonction des forces d'attraction de l'adsorbant vis à vis de ce soluté, et des forces d'entraînement de l'éluant qui tente de l'extraire de la surface de la phase fixe. L'importance de l'adsorption sur un support polaire comme la silice sera fonction donc de la polarité de la molécule. Plus la molécule sera polaire, et plus elle sera "retenue". On classe les principaux groupes fonctionnels suivant leur polarité de la manière suivante.

Ether de pétrole.
Cyclohexane.
Tétrachlorométhane
Trichloroéthène.
Toluène.
Dichlorométhane.
Ether diéthylique.
Trichlorométhane.
Ethanoate d'éthyle.
Pyridine.
Propanone.
Propan-1-ol.
Ethanol.
Méthanol.
Eau.
Acide propanoïque.

Papier, cellulose.
Amidon.
Talc.
Carbonate de sodium.
Oxyde de magnésium.
Gel de silice.
Alumine.

forces d'interactions
croissantes avec les
composés polaires.

R-H
R-X
ROR, RCOOR, RCOR, RCHO
RCONHR
RNH₂ R₂NH R₃N
ROH
H₂O
ArOH
RCOOH

Polarités croissantes

Polarité des éluants Polarité de la phase fixe Polarité des composés

Appareillage

Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont donc :

- 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 qui est fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide en matière plastique ou d'aluminium.
- L'échantillon : environ un microlitre 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.

La plaque lors de l'élution, est placée dans la cuve saturée en vapeur de solvant d'élution. Un bord de cette plaque trempe dans un fond de solvant, en prenant soin d'éviter tout contact entre le dépôt de l'échantillon et le solvant.

Développement de la plaque

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 verticale dans la cuve et le solvant qui en recouvre le fond monte par capillarité.

Le niveau de liquide est ajusté à environ 0,5 cm du fond de la cuve puis on introduit la plaque. Pendant le développement du chromatogramme, la cuve doit demeurer fermée et ne pas être déplacée. Lorsque la position du front du 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 fin, puis la plaque est séchée à l'air libre ou à l'aide d'un séchoir.

Les différents constituants de l'échantillon ne migrant pas à la même vitesse le long de la plaque, on obtient alors dans le cas idéal autant de taches que de constituants sur le trajet de migration du solvant.

Révélation

En dehors du cas particulier où les composés sont visibles à l'œil nu, il existe 2 manières de visualiser les taches.

- Utilisation d'un réactif spécifique de coloration.
- Utilisation de plaque contenant un matériau fluorescent et visualisation à l'aide d'un éclairage ultraviolet.

Les constituants de l'échantillon désactivent la fluorescence du matériau de sorte que la plaque est fluorescente partout sauf aux endroits où se trouvent les constituants. Certaines plaques de CCM contiennent un indicateur fluorescent permettant une résolution dans l'UV proche (366nm) ou lointain (254nm). L'indicateur UV₂₅₄ est un silicate de zinc activé au manganèse, dont le maximum d'absorption est à 254nm. Il présente une fluorescence verte. Il est sensible aux acides et sa fluorescence peut être éteinte par des solvants acides. L'indicateur UV₃₆₆ est également un pigment minéral avec un le maximum d'absorption est à 366nm. Il présente une fluorescence bleue.

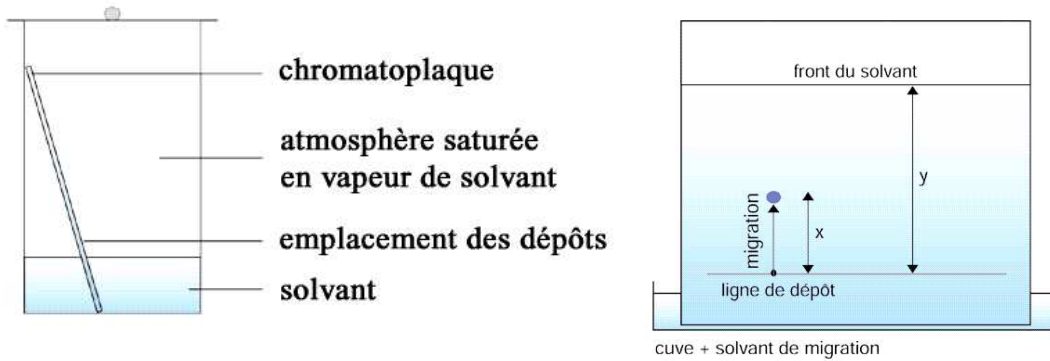
Calcul du R_f

La figure suivante montre le front de migration par capillarité du solvant à partir de la ligne de dépôt des échantillons. La tache correspond à un produit qui a migré sur une distance X alors que le solvant a migré sur une distance Y.

Le paramètre le plus utilisé pour l'analyse qualitative est le facteur de rétention R_f. La valeur de R_f est définie par le rapport de la distance parcourue par la substance sur la distance parcourue par le front de solvant. La valeur de R_f est donc comprise entre 0 et 1. Pour obtenir des R_f reproductibles, il est nécessaire d'opérer dans des conditions identiques : composition identique d'éluant, température constante, cuve saturée.....

Si les témoins placés à côté de l'échantillon ont été bien choisis, les taches ayant parcouru la même distance ont de grandes chances d'être de même nature que les constituants de l'échantillon.

Compte tenu du peu d'échantillon déposé sur la plaque, la CCM ne permet pas d'isoler une substance, ce n'est pas une méthode dite préparative. Cependant une substance a été localisée sur la plaque mais non identifiée, on peut gratter la tâche et l'étudier après dissolution dans un solvant à l'aide des méthodes d'identification (spectroscopie infrarouge, UV, spectrométrie de masse...).



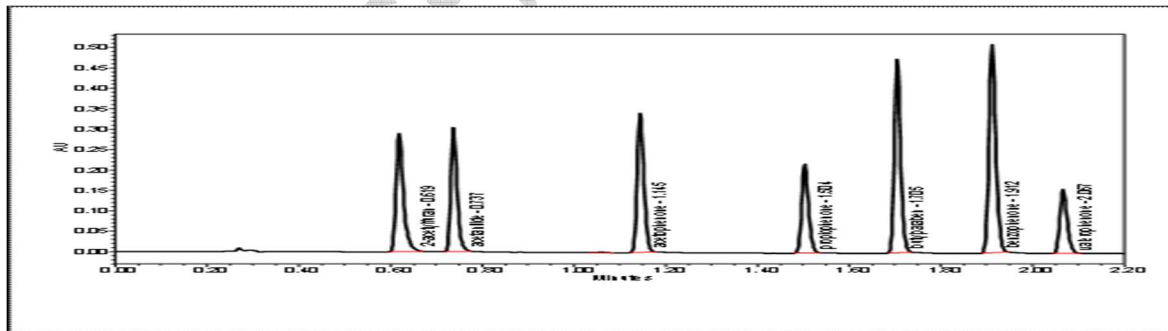
Chromatographie sur colonne de silice

Les grains de silice (0,04-0,06 mm) ne sont pas collés sur une plaque d'aluminium mais remplissent (un peu comme le ferait du sable) une colonne (en verre généralement). L'échantillon est alors déposé en haut de colonne. Il élue le long de la colonne, poussé par le solvant qui s'écoule par gravité. Les interactions mises en jeu lors de la séparation sont identiques à celles de la CCM. On récupère en sortie de colonne le solvant qui est fractionné dans des tubes à essai.

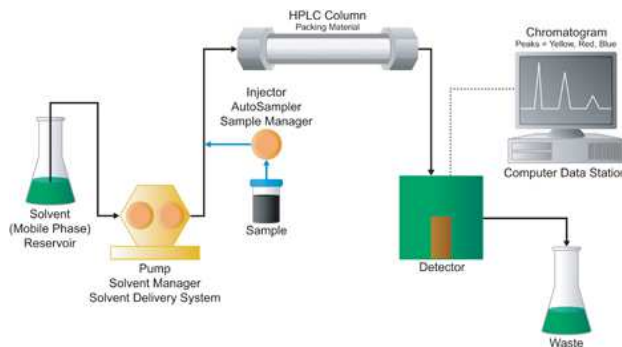
En fonction de la taille de la colonne (diamètre, longueur), on peut chromatographier de quelques mg à plusieurs dizaines de grammes d'échantillons. On parle donc de chromatographie préparative. Après avoir identifié la présence de la substance dans les différents tubes à essai, on isole le composé par évaporation du solvant.

HPLC (High performance liquid chromatography)

L'HPLC est une technique très performante et donc très utilisée pour séparer et/ou identifier des substances. Des grains de silices, d'extrême faible granulométrie (5 micromètres) sont compactés dans une colonne métallique dans laquelle le solvant doit circuler sous pression. Il en résulte un très fort *pouvoir séparatif* de la colonne. Les colonnes HPLC sont couplées à des pompes à solvant et à un détecteur et l'injection de l'échantillon peut être automatisée. Il existe aussi des colonnes HPLC de silice dites greffées, où les fonctions OH libres sont greffées par des chaînes aliphatiques (C18 par ex). On parle de chromatographie en phase inverse. Il existe une très grande diversité de silice greffée répondant à une multitude d'applications en laboratoire. La détection des composés peut se faire par UV (barrette de diode par ex). On obtient un chromatogramme où le temps de rétention (similaire au Rf) est le paramètre qui caractérise un composé.



Exemple de chromatogramme



Principe appareillage HPLC

GPC (Gaz phase chromatography)

En GPC, la phase mobile est un gaz (dit gaz vecteur, N_2 , Ar, H_2) qui traverse une colonne renfermant des granules poreux (GPC gaz/sol) ou recouverts d'un liquide très peu volatil (GPC gaz/liq). Par ailleurs, il existe des colonnes dit capillaires. La phase mobile étant un gaz, les composés à séparer doivent être chauffés et volatilisés au préalable dans un injecteur avant leur entrée dans la colonne qui est elle-même placée dans un four thermostaté. Bien pratique, la GPC est cependant réservée aux composés thermiquement stables et volatiles.

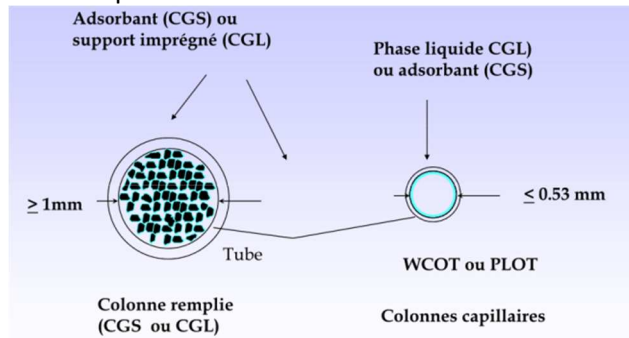


Schéma colonne Source Université du Val de Marne, LISA

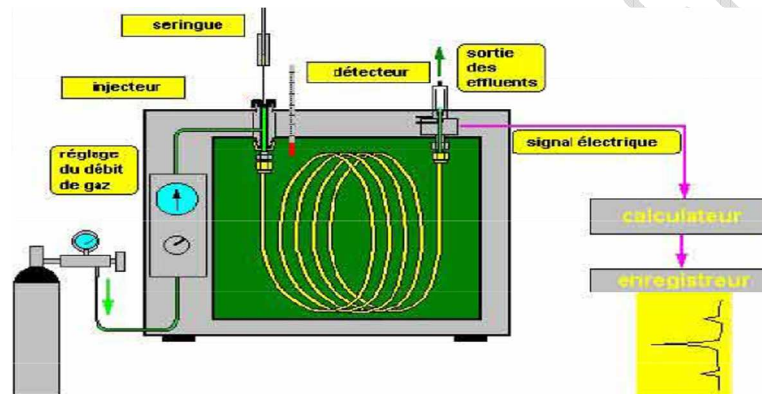
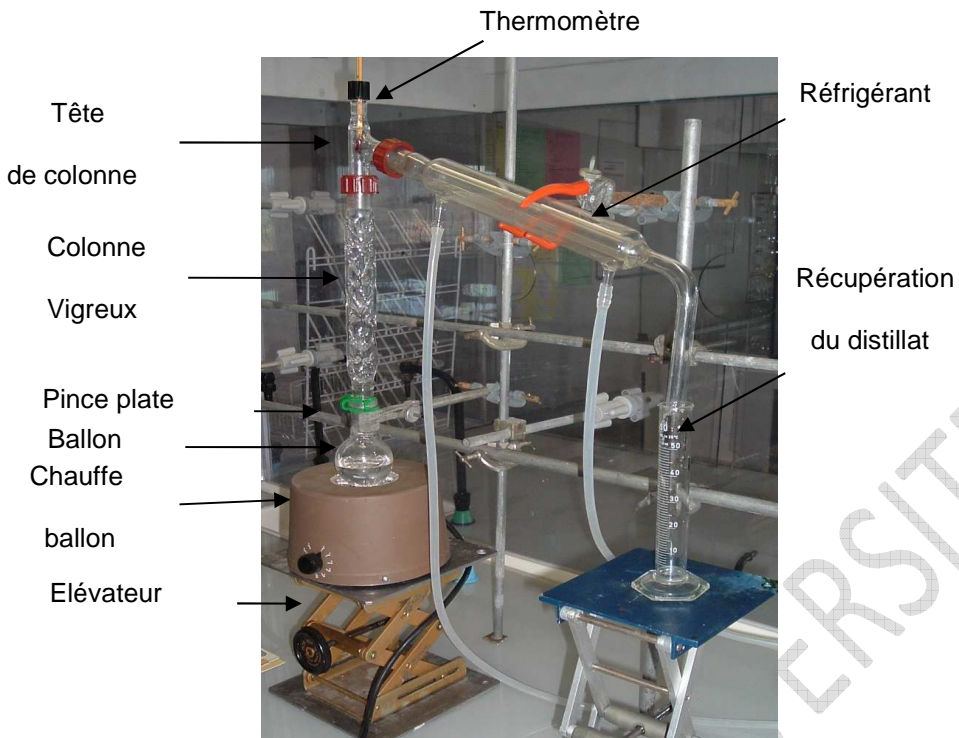


Schéma appareillage GPC Source Université du Val de Marne, LISA

Distillation

La distillation représente la dernière étape de la purification des liquides. Nous utiliserons une colonne de type vigreux qui ne peut servir qu'à séparer des produits dont les points d'ébullition sont nettement différents. Vérifier dans le Hand-Book les points d'ébullition. La colonne Vigreux est un tube de verre garni intérieurement de pointes de verre sur lesquelles se condensent les vapeurs s'échappant du liquide à purifier. Plus la colonne est longue, meilleure est la séparation des constituants du mélange.



Supposons que l'on veuille séparer de cette manière deux produits A et B dont les points d'ébullition sont 50°C et 90°C (voir schémas ci-dessous).

Soit une solution initiale A + B contenant 5% de A et 95% de B. Lorsque cette solution est chauffée (ligne en pointillé), l'ébullition est atteinte à la température de 87°C (L_1) la composition de la vapeur en équilibre thermique avec le liquide L_1 est la suivante 20% de A, 80 % de B. Cette vapeur V_1 plus riche que le initial en composé A, va se condenser sur les premières pointes de la colonne vigreux et le liquide obtenu est L_2 contenant 20% de A et 80% de B. Ce liquide L_2 est vaporisé à son tour (Eb : 78°C) et donne naissance à une vapeur V_2 (50% de A et 50% de B).

Cette vapeur V_2 condensée donne le liquide L_3 (50% de A) lequel est vaporisé à la température de 63°C pour donner les vapeurs V_3 (80% de A et 20% de B). La condensation de cette vapeur conduit au liquide L_4 de même composition et de température d'ébullition égale à 53°. De L_4 s'échapperont les vapeurs V_4 (95% de A et 5% de B) qui elles-mêmes donneront le liquide L_5 puis les vapeurs V_5 (100% de A).

Si la colonne est suffisamment longue, les vapeurs arrivant au sommet sont des vapeurs de A pur, et leur température est égale à 50°C. Les vapeurs condensées à ce moment-là dans le réfrigérant à eau, donnent du liquide A pur.

Tant que des vapeurs de A arrivent au sommet de la colonne, la température reste constante (pallier de distillation).

Pendant ce temps, le liquide contenu dans le ballon à distiller s'enrichit en B, ainsi que les vapeurs qui se condensent dans la colonne.

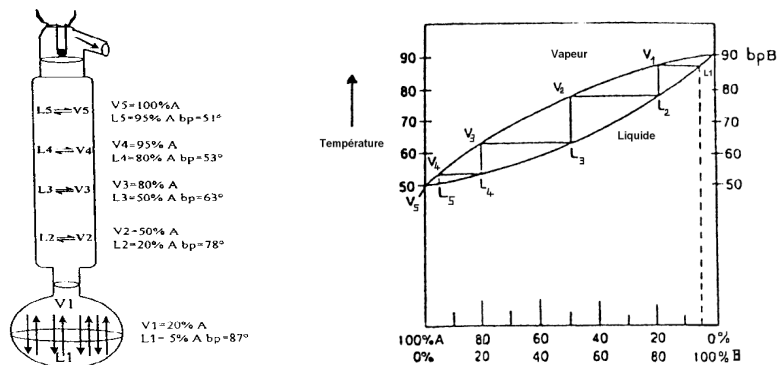


Figure 1 : Diagramme d'équilibre liq/vap d'un mélange binaire

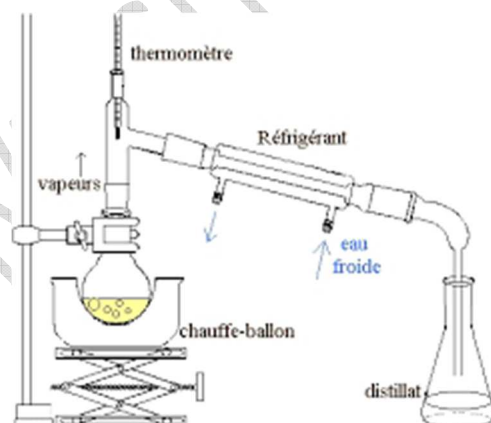
Au moment où les vapeurs de B arrivent au sommet de la colonne, la température monte d'autant plus rapidement que la séparation des deux constituants du mélange est meilleure; la température se stabilise à température d'ébullition de B lorsque les vapeurs de B pur se condensent à leur tour dans le réfrigérant. On ne recueille que le distillat condensé à la température d'ébullition du produit que l'on souhaite et ce dans un récipient propre, sec et préalablement taré.

Pour avoir une bonne séparation, il faut chauffer doucement. La distillation doit être lente : il y a une succession d'équilibre liquide-vapeur entre le ballon et la tête de colonne qui doivent avoir le temps de s'établir. Pour prévenir une surchauffe du liquide et des soubresauts, ajouter dans le ballon quelques grains de pierre ponce. On arrête la distillation dès que la température des vapeurs au sommet de la colonne devient supérieure d'un ou deux degrés à la température d'ébullition du produit préparé, sans toutefois attendre que le ballon soit complètement vide. Remarque : les tables donnent généralement le point d'ébullition à la pression de 760 mm Hg, la température lue peut être légèrement différente.

Hydrodistillation

L'hydrodistillation s'apparente à une distillation d'un mélange de 2 liquides de miscibilité nulle (eau, huiles essentielles par ex.). Contrairement à ce qui est observé pour un mélange homogène de liquide, le mélange bout à une température constante et indépendante de sa composition. La composition de la vapeur émise dans le bouilleur puis condensée est la même tout au long de la distillation jusqu'à épuisement de l'un des 2 liquides. Ainsi, une colonne à distiller n'est pas nécessaire. Ce type de distillation a pour objectif la récupération d'un composé organique contenu dans un milieu hétérogène difficile à distiller directement ou à extraire avec un solvant. L'application typique est l'obtention des huiles essentielles. Dans le cas d'un mélange eau/huiles essentielles, le mélange aura un point d'ébullition inférieur à 100°C.

Au laboratoire l'équipement sera simplement constitué d'un ballon surmonté d'une tête de colonne de distillation et d'un réfrigérant. Un thermomètre et/ou une ampoule de coulée peut(t)vent être rajoutés, cette dernière servant à recharger en eau le ballon de distillation.



Recristallisation

La purification des solides par recristallisation est basée sur la différence de solubilité à chaud et à froid qui existe dans un solvant entre le solide à purifier et l'impureté qui l'accompagne. Le montage utilisé sera un montage à reflux. Le choix du solvant est primordial. Le solide à recristalliser doit être très soluble au reflux du solvant et très peu soluble dans ce solvant à froid. Le solvant choisi ne doit pas interagir chimiquement avec le solide à purifier.

Les impuretés seront :

- Soit insolubles à chaud dans ce solvant et sont alors éliminées par une filtration de cette solution à chaud.
- Soit elles sont solubles dans le solvant chaud et le restent en grande partie lors du refroidissement. Elles seront donc éliminées avec le filtrat lors de l'isolement du solide par filtration à froid.
- Soit elles sont solubles voire très solubles à chaud dans le solvant choisi et quasi insolubles dans ce même solvant à froid, ce qui rend la recristallisation peu efficace.

Dans sa forme la plus simple, c'est-à-dire lorsque le solide et l'impureté présentent des différences de solubilité importantes le processus de recristallisation est le suivant :

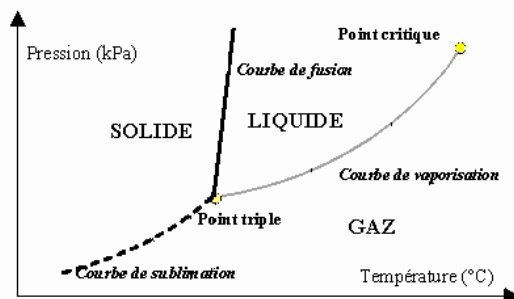
- Dissoudre la substance à purifier dans le minimum de solvant adéquat, à une température proche de la température d'ébullition du solvant.
- Filtrer la solution à chaud (l'entonnoir sera préalablement chauffé) pour la débarrasser de toutes les impuretés insolubles à chaud (cette filtration n'est pas indispensable si la solution chaude est limpide).
- Laisser cette solution refroidir lentement jusqu'à ce que le soluté cristallise.
- Filtrer à nouveau la solution mais à froid cette fois-ci pour séparer les cristaux de la solution mère.
- Laver, sécher et contrôler la pureté du produit.

On s'aperçoit que grâce à cette technique, les cristaux du produit purifié sont débarrassés:

- Des impuretés solubles à froid dans le solvant de recristallisation.
- Des impuretés insolubles à chaud dans ce même solvant de recristallisation.

Sublimation

La sublimation est une méthode de purification des solides organiques qui permet d'isoler un composé situé dans un mélange à condition que les autres produits se subliment à des températures plus élevées. La sublimation est le passage direct de l'état solide à l'état gazeux. La récupération du produit se fait par refroidissement des vapeurs au contact d'un "doigt" ou d'un entonnoir.

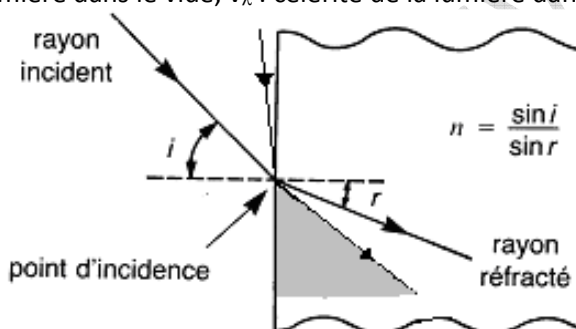


Indice de réfraction

Les composés transparents sont caractérisés par leur indice de réfraction n tel que :

$$n = c/v_\lambda$$

c : célérité de la lumière dans le vide; v_λ : célérité de la lumière dans le milieu considéré.



L'angle incidence et l'angle de réfraction d'un rayon lumineux arrivant sur un dioptre sont liés par la relation de Descartes : $\sin i = n \sin r$ (l'indice de l'air étant égal à 1). L'angle du rayon réfracté tend vers une limite quand le rayon incident devient rasant. Il y a une zone sombre. L'observateur règle l'incidence de ce faisceau au voisinage de l'angle limite de manière à ce qu'une partie du rayon soit réfracté (zone claire) et l'autre réfléchi (zone sombre). La mesure de cet angle limite conduit à la mesure de n .

Cet indice caractéristique de la substance étudiée. Dépendant de la longueur d'onde employée, il permet de caractériser un corps pur ou la composition d'un mélange à partir d'une droite d'étalonnage. Attention l'indice de réfraction est sensible à la température suivant la relation : $n^{20} = n^t + 0.00045(t-20^\circ\text{C})$ (en ° Celsius). Il est donné dans la littérature pour la raie D du sodium (589 nm). Il est noté alors n_D^{20} . Des prismes compensateurs permettent d'obtenir des mesures à partir de la lumière blanche.

Point de fusion

Le point de fusion des corps purs est une constante physique caractéristique et constitue donc un critère de pureté et permet l'identification d'une substance.

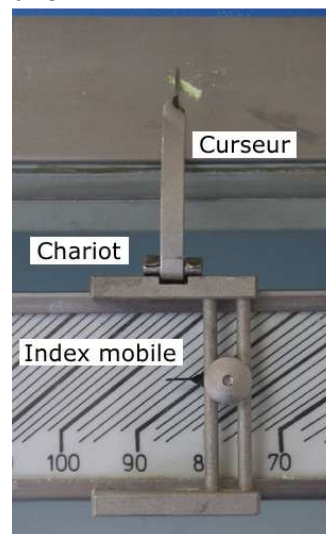
La prise du point de fusion d'un solide au banc Kofler est rapide et simple à mettre en œuvre au laboratoire. La présence d'impuretés fait en général chuter le point de fusion (cf. diagramme solide-liquide) (produit humide, mal recristallisé, ...). Un produit pur présente un point de fusion bien net : la transition solide-liquide a lieu sur un intervalle de moins de un degré.

Ainsi la mesure du point de fusion d'un produit après purification permet elle, d'avoir une bonne évaluation de la qualité du produit fabriqué.

A l'état solide, les molécules d'un solide cristallisé, occupent des positions presque fixes, dans un réseau bien défini. Lorsque la température augmente, l'agitation moléculaire augmente également jusqu'à ce que le réseau s'effondre. Il y a alors apparition d'une phase liquide. Lorsqu'un corps est pur, la température reste constante pendant toute cette phase, l'énergie apportée servant uniquement à briser le réseau cristallin. Ce phénomène s'appelle la fusion.

Il se peut que des substances se décomposent avant ou en même temps que la fusion. Les points de fusion sont alors peu reproductibles.

Il y a de deux types d'appareil qui permettent de mesurer un point de fusion : les appareils à gradient de température, type BANC DE KOFLER (cf. photo) et les appareils à tube capillaire.



Le banc Kofler est avant tout une plaque chauffante, il est donc impératif de respecter les précautions suivantes :

- Il doit être manipulé sans gants. En effet, un contact, même furtif, des gants en latex avec la partie chaude de la plaque peut les faire fondre sur la peau et provoquer des brûlures importantes.
- Il doit être placé loin des solvants volatils et inflammables.

De plus, pour assurer la stabilité du gradient de température, il faut le placer à l'abri des courants d'air, loin des fenêtres et des portes en particulier.

Le banc Kofler doit être allumé 30 à 45 minutes avant la mesure, ceci afin de permettre l'établissement du gradient de température le long de la plaque. Ce temps d'équilibration est une caractéristique du banc indiquée dans la notice du constructeur. Le voyant vert sert de témoin : son clignotement indique que le banc est équilibré. Son utilisation sera vue au cours des séances.

Utilisation du banc Kofler : mesure et étalonnage

Il est nécessaire d'étalonner le banc avant de procéder à la mesure. On utilise pour cela des *solides étalons* fournis par le constructeur qui sont une dizaine d'échantillons de solides purs dont la température de fusion est connue précisément. On choisira l'étalon dont la température de fusion est la plus proche de celle que l'on doit mesurer. Dans le cas le plus général, la température de fusion du solide est inconnue. Il est alors nécessaire d'évaluer par une première mesure la température de fusion du composé inconnu afin d'étalonner l'appareil dans la zone de température adéquate.

Pour étalonner et mesurer :

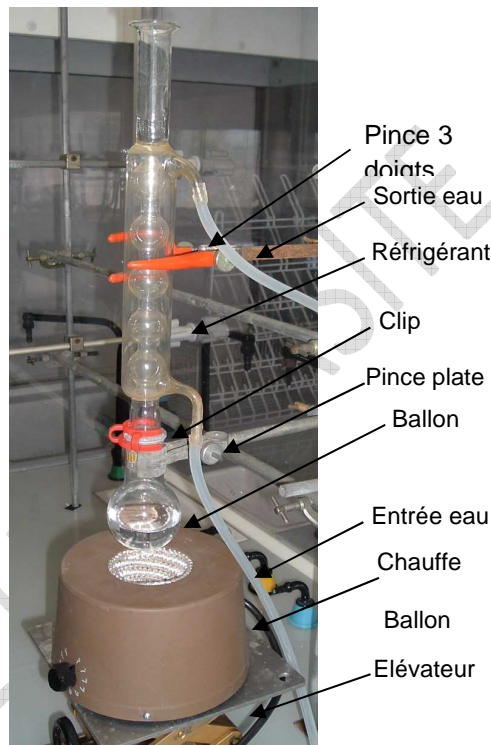
- Déposer une pointe de spatule de solide sec (étalon par ex) et finement broyé dans une zone de température inférieure à sa température de fusion.
- Déplacer lentement le solide vers la zone chaude. Utilisez la pointe d'une petite spatule.
- Repérer la température de fusion à l'apparition de la première goutte de liquide. Déplacer le chariot mobile de manière à mettre le curseur à la limite des phases liquides et solides.
- S'il s'agit de l'étalon, déplacez verticalement l'*index mobile* jusqu'à ce qu'il indique la température de fusion de l'étalon. On ne déplacera plus alors cet index.
- S'il s'agit du composé, notez la température de fusion en plaçant le curseur aux limites des phases.
- Nettoyez la plaque avec un chiffon propre.

C'est dans ce livre que vous trouverez les caractéristiques des produits purs qu'ils soient minéraux ou organiques. Vous aurez accès aux points d'ébullition ou de fusion, aux indices de réfraction s'ils existent et aux densités. Vous trouverez également des informations sur la solubilité des composés chimiques dans divers solvants, notamment pour les produits organiques. Il reste la référence incontournable !!!

Outre les caractéristiques physiques des produits purs, on trouvera également la composition et le point d'ébullition de nombreux mélanges azéotropiques.

Montage à reflux

Un montage à reflux permet d'effectuer une réaction (ou une recristallisation) à une température constante, celle d'ébullition du solvant. Les vapeurs qui se dégagent du ballon sont condensées et retombent dans le milieu réactionnel. Le chauffe ballon pourra être remplacé par un bain d'huile et un agitateur magnétique, la pierre ponce par un barreau aimanté.

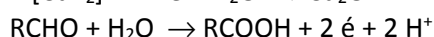
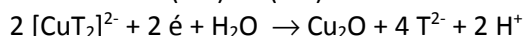
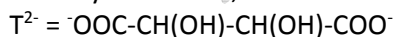


Tests chimiques de caractérisation des fonctions organiques

Il existe différents tests spécifiques (plus ou moins !) des fonctions organiques. Les principaux sont réunis dans le « Chimie Organique Expérimentale » Chavanne, Beaudoin, Jullien, Flamand ed. MODULO p 474.

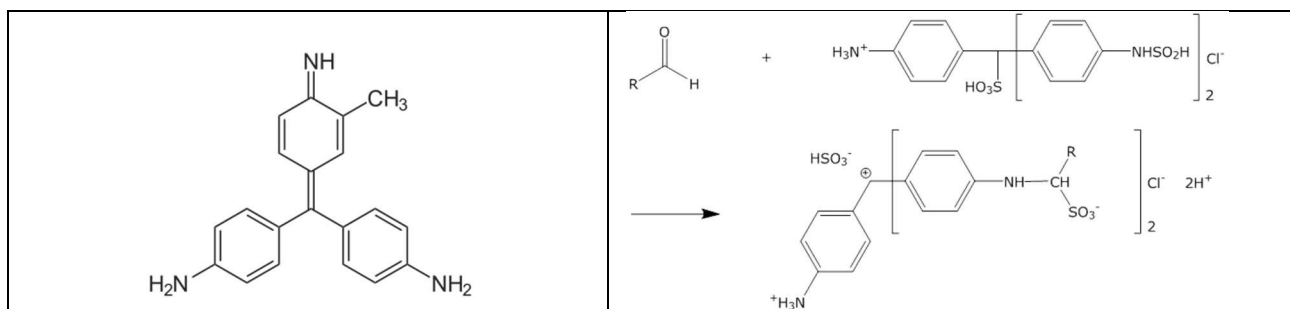
Liqueur de Fehling

Ce test permet de caractériser les aldéhydes (sucres). On le réalise en préparant une solution de Cu^{2+} et de Sels de Seignette. Il s'agit d'une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 mise en présence de l'ion tartrate. L'ion tartrate est un ligand bidentate qui forme avec les ions cuivre (II) le complexe plan carré $[\text{CuT}_2]^{2-}$. On chauffe la solution en présence de l'aldéhyde à tester, la coloration rouge brique qui apparait est caractéristique.



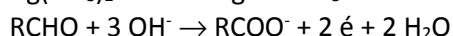
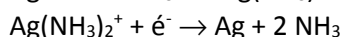
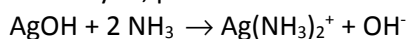
Réactif de Schiff

C'est une solution incolore qui tourne au rose fuchsia en présence d'aldéhyde, cependant il faut être prudent car ce test n'est pas forcément spécifique.



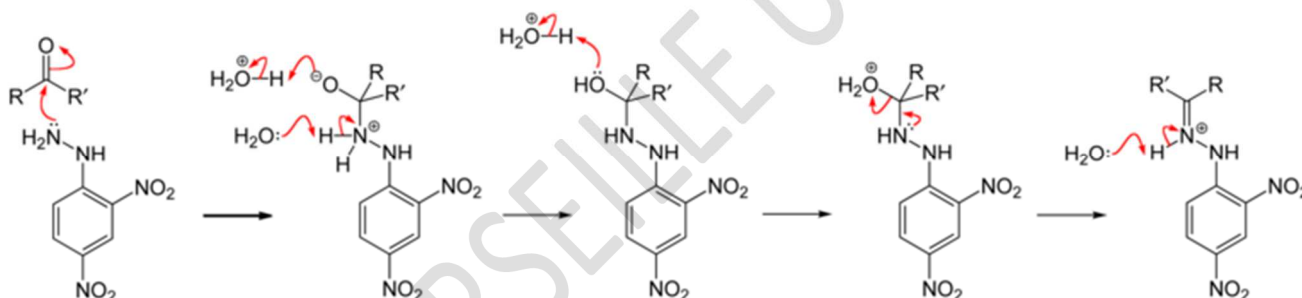
Test de Tollens

Préparer dans un tube à essais le réactif de Tollens (nitrate d'argent ammoniacal) par ajout de solution de NH_3 dilué goutte à goutte dans $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ jusqu'à redissolution complète du précipité de AgOH(s) . Ajouter alors environ 1 mL d'aldéhyde, puis chauffer dans un bain marie. La paroi interne se recouvre d'un film d'argent.



Test DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine)

Ce test est basé sur le caractère électrophile du C sp² de la fonction carbonyle. La DNPH est dissous dans une solution aqueuse acide. La réaction de la DNPH avec le composé carbonyle consiste en une addition nucléophile et conduit à un adduit qui va précipiter dans la solution aqueuse. Le précipité (jaune/orangé) a un point de fusion caractéristique du composé carbonyle initial.



ANNEXE : Spectrométrie IR et UV/Vis

Principes de la spectroscopie infra-rouge

C'est l'interaction entre le champ électrique de l'onde et le moment électrique permanent ou créé par la vibration moléculaire et modulé par celle-ci. Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, les molécules absorbent et l'énergie apportée est alors consommée, la **transmission** diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

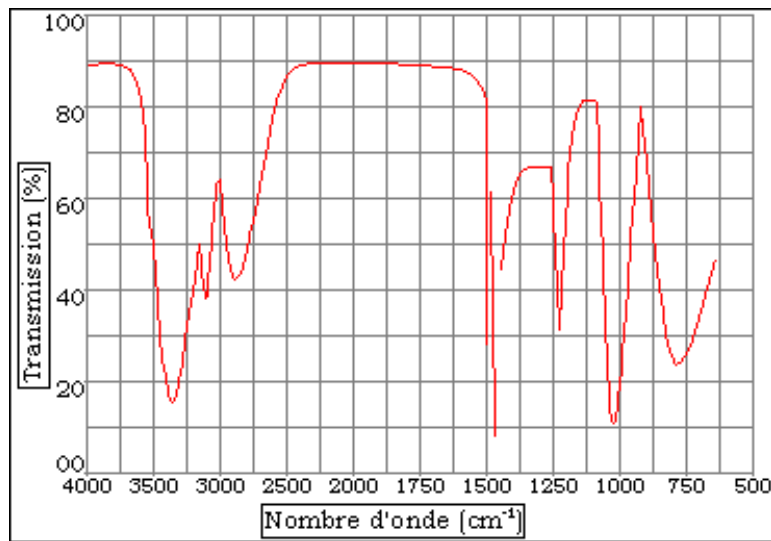
Il existe différents types de vibrations :

les vibrations d'élongation, généralement intenses

les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

La spectroscopie IRTF permet donc de mettre en évidence des structures chimiques telles que des fonctions carbonyle, alcool, ester, amide ...). C'est pourquoi cette technique est une méthode d'analyse simple pour la mise en évidence des structures chimiques des polymères.

Exemple du spectre de l'éthanol. On constate différentes bandes de transmission minimale (d'absorption maximale) à certains nombres d'onde.



Principe de fonctionnement du spectroscopie

Il existe principalement deux types de spectroscopes IR : les traditionnels et les spectroscopes IR à transformée de Fourier, ou FT-IR. Dans les deux cas, le principe de fonctionnement est assez complexe à décrire. Nous ne proposons que des approches simplifiées du fonctionnement.

Spectroscopes IR traditionnels

Dans les spectroscopes traditionnels, le schéma de principe est le suivant : une source émet une série de radiations dans le domaine infrarouge, un monochromateur sélectionne la longueur d'onde, l'onde est dédoublée pour aller d'une part au détecteur (I°) et d'autre part traverse la cellule contenant l'échantillon, puis allant au détecteur (I). Le rapport I / I° est calculé et le monochromateur fait varier la longueur d'onde. Un graphe est alors émis, graphe représentant la transmission ($T = I / I^{\circ}$) en fonction du nombre d'onde.

Spectroscopie IR à transformée de Fourier

Dans les spectromètres IR à transformée de Fourier, ce n'est pas par un balayage d'une onde monochromatique que se construit le spectre mais un paquet d'onde contenant les ondes du domaine IR est émis et c'est par analyse de Fourier que les signaux sont séparés et interprétés en un spectre représentant la transmission ($T = I / I^{\circ}$) en fonction du nombre d'onde.

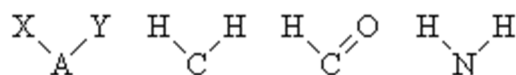
Modes de vibration

Remarque préliminaire.

Dans la plupart des ouvrages, les modes de déformation sont donnés en anglais. Nous les ferons figurer entre parenthèses.

On distingue deux mode de déformation : les *vibrations d'allongement* (stretching) et les *vibrations de déformation* (bending).

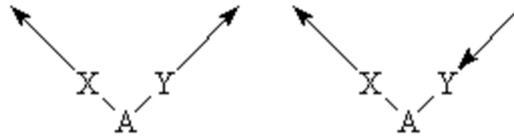
Nous illustrerons notre propos sur un exemple de type AXY, trois atomes non alignés.



Vibrations d'allongement ou d'élongation

Pour un système à trois atomes non alignés on a 2 modes de vibrations d'allongement : une vibration symétrique et une antisymétrique. Il existera une fréquence pour chacun de ces deux modes.

Vibration symétrique Vibration antisymétrique



Vibrations de déformation

On distingue les déformations dans le plan et les déformations hors du plan.

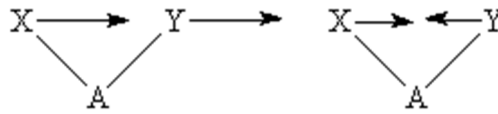
⇒ Déformations dans le plan.

Il s'agit de la modification de l'angle de liaison.

Vibrations de déformation b et d

Rotation b (rocking)

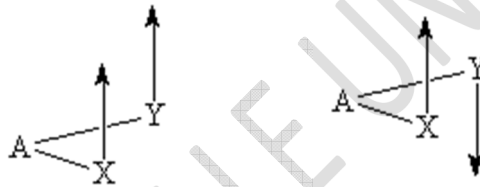
Cisaillement d (scissoring)



⇒ Déformation hors du plan.

Vibrations de déformation hors plan

Balancement w (wagging) Torsion t (twisting)



Sachant qu'à chaque vibration correspond une bande sur le spectre, un spectre IR devient rapidement complexe. Certaines bandes sont néanmoins atténuées ou éliminées, à cause des faits suivant :

- si la vibration n'entraîne pas de variation du moment dipolaire (cas des molécules à haute symétrie),
- si les vibrations se produisent à des fréquences trop proches,
- si l'absorption est trop faible.

Réalisation du spectre

Tout dépend de la nature du produit. Voici l'inventaire des méthodes.

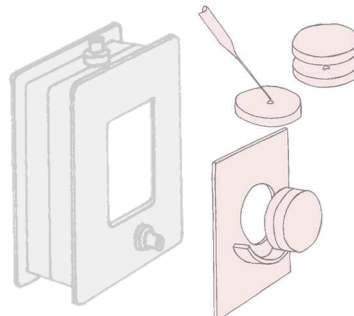
Liquide pur : il est appliqué directement sur les fenêtres. Une ou deux gouttes suffisent.

Solide en cristaux : il est mélangé à un sel, passé dans une presse pour former un film et placé dans le spectroscope. Le sel utilisé couramment est du bromure de potassium (+2 points à celui qui lira ça).

Solide dilué. Parfois, pour des raisons de commodité, on dissout les cristaux dans un solvant pour réaliser son spectre IR.

Cellule

Préparation des pastilles



Interprétation d'un spectre

Le spectre IR s'étale en général de 4000 à 600 cm^{-1} . De nombreuses bandes sont dues aux différents modes de vibration des liaisons. Le spectre IR se complique encore davantage à cause des harmoniques (overtone in english) et des résonances de Fermi.

Les harmoniques apparaissent à des fréquences qui sont des multiples de la vibration fondamentale. Par exemple, la vibration de déformation de la liaison C-H des alcynes absorbe entre 610 et 700 cm^{-1} . Et bien sur le même spectre on observe un pic entre 1380 et 1220 cm^{-1} qui correspond à une harmonique.

Les pics attribués aux résonances de Fermi sont dus à un couplage entre une fréquence fondamentale et une harmonique.

Les zones principales

On peut compartimenter le spectre IR en trois zones.

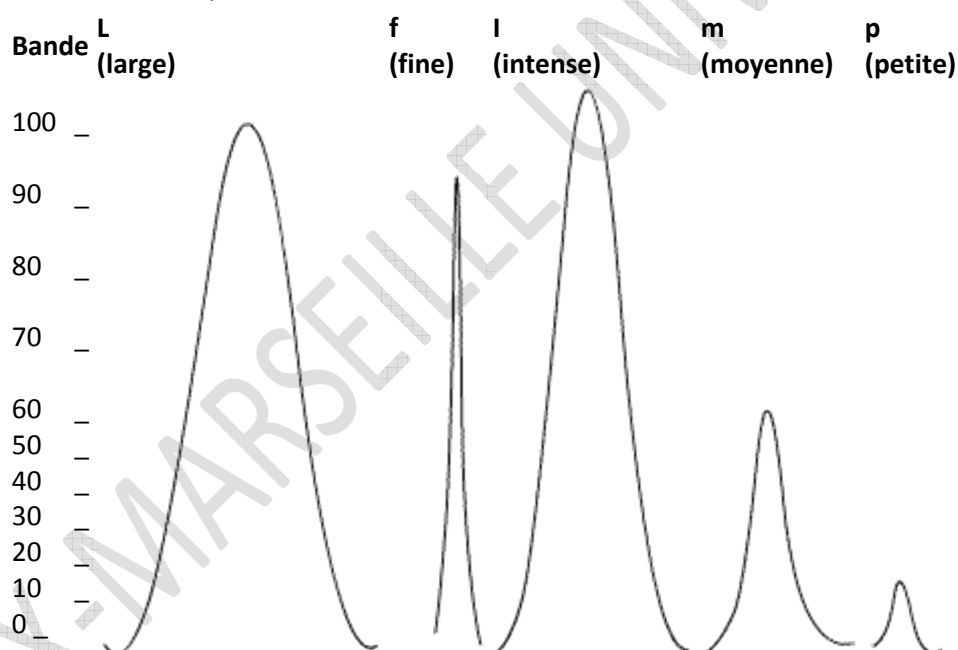
De 4000 à 1500 cm^{-1} , on observe les bandes d'allongement des groupements principaux : O-H, N-H, C-H, C=O, C=C.

De 1500 à 1000 cm^{-1} , on a une partie plus complexe, qualifiée d'empreintes digitales du composé. On y trouve les bandes de déformation, mais aussi les bandes d'allongement C-O et O-H.

Enfin, de 100 à 600 cm^{-1} , on trouve les bandes caractéristiques des structures éthyléniques ou aromatiques.

Les différents types de bandes

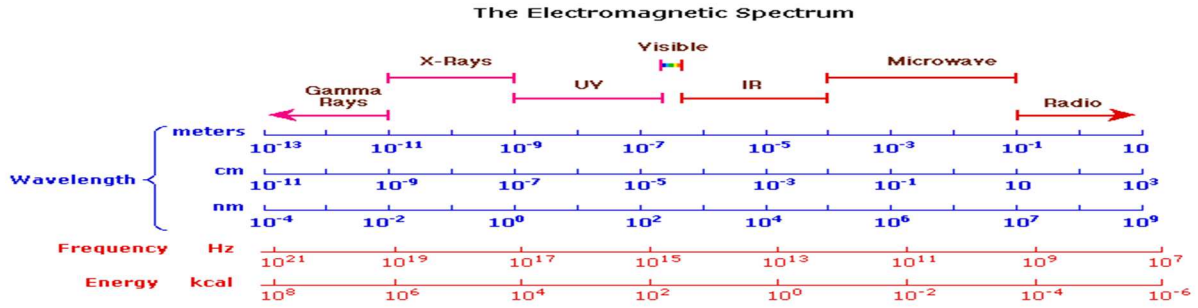
Sur un spectre IR, les bandes peuvent avoir différentes formes. On utilisera les abréviations suivantes :



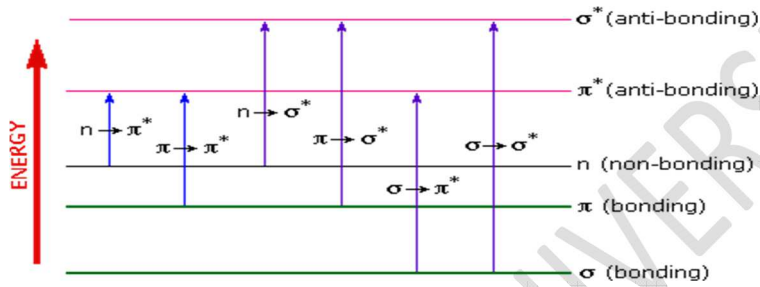
Principe de la spectrométrie UV/Vis

Quand un composé est exposé à la lumière, si l'énergie de cette dernière correspond à une possible transition électronique, il y aura absorption de celle-ci et transition d'un électron d'une orbitale moléculaire vers une autre orbitale d'énergie plus élevée. On parle de transition HOMO \rightarrow LUMO. Le spectre obtenu, présentera donc l'absorbance du composé en fonction de la longueur d'onde. En solution diluée et pour une longueur d'onde donnée, il existe une relation linéaire (Relation de Beer-Lambert) qui relie l'absorbance à la concentration du composé dans la solution analysée. Dans cette relation intervient un paramètre appelé le coefficient d'extinction molaire (ϵ). Ce paramètre dépend de l'espèce, du solvant (pH), de la longueur d'onde, de la température. Il traduit en quelque sorte la capacité du chromophore à absorber la lumière.

Spectre des ondes électromagnétiques



Transitions possibles



Chromophore	Exemple	Excitation	λ_{max} , nm	ϵ	Solvant
C=C	Ethene	$\pi > \pi^*$	171	15,000	hexane
C≡C	1-Hexyne	$\pi > \pi^*$	180	10,000	hexane
C=O	Ethanal	$n > \pi^*$	290	15	hexane
		$\pi > \pi^*$	180	10,000	hexane
N=O	Nitromethane	$n > \pi^*$	275	17	éthanol
		$\pi > \pi^*$	200	5,000	éthanol
C-X	X=Br	$n > \sigma^*$	205	200	hexane
	X=I	$n > \sigma^*$	255	360	hexane

Effet de la conjugaison

