

Hydrargyrum non mergitur

<i>Hydrargyrum non mergitur</i>	1
Hydratation du 2-méthylbut-3-yne-2-ol en présence d'un catalyseur ionique métallique.....	5
Lecture critique du document	6

Dans la course à la préparation des étudiants à l'épreuve de travaux pratiques de synthèse organique du BTS-chimiste, les collègues vont piocher dans le grand vivier des annales de cette épreuve. Près de 70 sujets sont disponibles sur le site RNChimie¹. Il est donc toujours possible d'y trouver de quoi illustrer la partie de cours traitée en enseignement. Ces sujets, plus ou moins complexes, plus ou moins longs, plus ou moins répétitifs, plus ou moins bien construits, permettent de synthétiser des solides, des liquides, illustrant les différentes techniques utilisées en synthèse organique ainsi que les différentes facettes de l'analyse. Ne se limitant pas à des sujets devant seulement être exécutés, beaucoup de ces TP présentent des « petits pièges » qui nécessitent non seulement la connaissance, mais aussi la maîtrise des opérations unitaires.

Dans cette époque propice à la notion de développement durable, il semble important de porter un regard critique non pas sur les techniques employées – même s'il semble évident que la microchimie devrait prendre une place bien plus importante, et que synthétiser dix grammes de produits ou vingt millilitres de liquide ne s'avère pas nécessairement judicieux, à moins qu'ils ne soient réutilisés dans des synthèses ultérieures² – mais que l'attention doit être portée sur les solvants et réactifs utilisés.

Nous attirons l'attention sur le fait que les industriels sont soumis à de plus en plus de contraintes quant à l'utilisation de

¹ http://www.educnet.education.fr/rnchimie/bts_c/annales/orga.htm

² Mais ces produits sont le plus souvent éliminés comme déchets.

produits toxiques (principalement les CMR : cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques³). Le développement des nouvelles technologies (activation par les micro-ondes par exemple, mais aussi sonochimie, liquides ioniques etc.) ainsi que la mise au point de synthèses dans des conditions douces, voire en phase aqueuse, est en plein développement et se banalise dans la recherche comme dans l'industrie. Il semble que nous devrions, dans notre enseignement, faire davantage écho à ces changements de comportement.

Nous avons observé depuis quelques années une amélioration des mélanges de solvants utilisés en CCM. L'hexane, le benzène ont laissé la place au cyclohexane, aux éthers de pétrole, le chloroforme au dichlorométhane et le méthanol à l'acétate d'éthyle (éthanoate...)⁴. Mais cette pratique n'est pas encore généralisée et beaucoup de produits toxiques sont encore manipulés, et parfois dans des conditions de sécurité insuffisantes⁵.

Il n'est donc pas inintéressant, en début de séance de travaux pratiques d'interroger les étudiants sur la toxicité des produits utilisés et synthétisés, sans oublier les éluants, les étalons du banc Kofler, les solvants de CLHP etc⁶., et discuter avec eux de l'éventuelle substitution d'un produit par un autre... quitte à devoir consacrer, en répartissant le travail sur l'ensemble d'un groupe, une heure à sa mise au point.

³ **Cancérogène** : R40 – R45 – R49, **Mutagène** : R46, **Reprotoxique** : R60 – R61 – R62 – R63.

⁴ Rappelons qu'un mélange acétate d'éthyle / éther de pétrole, peu coûteux et relativement peu toxique, sépare convenablement beaucoup de produits en CCM.

⁵ Non seulement les étudiants doivent travailler sous des hottes assurant une bonne aspiration, mais tout doit être mis en place pour neutraliser les produits. Un bécher d'acide chlorhydrique molaire à côté de l'aniline, de la soude à côté d'un chlorure d'acyle, du permanganate à côté du formaldéhyde, du thiosulfate à côté du dibrome ou de l'eau de javel à côté de l'hydrazine...

⁶ Une feuille Excel est par ailleurs téléchargeable à l'adresse : http://www.educnet.education.fr/rnchimie/chi_org/xb/chimie-verte_vede.xls. Elle permet une estimation de l'impact environnemental de séances de synthèse.

Récemment, la réalisation du TP de préparation du benzoate de méthyle (sujet 2 du BTS 1999⁷), utilisant le méthanol à la fois comme réactif dans l'estérification et comme solvant de recristallisation dans la deuxième étape a été partiellement modifié en substituant le méthanol par de l'éthanol. On fabrique alors le benzoate d'éthyle : la synthèse fonctionne aussi bien et des produits moins toxiques sont manipulés⁸.

Dernièrement, nous avons cherché à réaliser l'hydratation d'un alcyne. Cette réaction est connue depuis plus d'un siècle⁹. Le catalyseur n'est rien d'autre que l'ion mercure(II), associé à l'acide sulfurique. La simple vue de la liste des précautions à prendre, des contraintes à respecter pour manipuler ce produit et des risques pour la santé fait froid dans le dos. Dans le cas étudié, le 2-méthylbut-3-yn-2-ol (texte tiré du BTS 1986), le protocole fait consommer 17 mmol soit 5 g de sulfate de mercure(II) pour 238 mmol d'alcyne. Un protocole utilisant 5 g par étudiant d'un produit très toxique se devait d'être revu¹⁰. Des essais réalisés ont montré que des proportions plus modestes (1,7 mmol soit 500 mg de catalyseur accompagnés de 35 mL d'acide sulfurique concentré) pouvaient suffire. La quantité d'acide sulfurique doit sans doute pouvoir être encore diminuée.

Mais pourquoi ne pas aller plus loin et chercher un autre catalyseur ?

Nous avons donc consacré deux séances à faire faire un criblage de catalyseur par les étudiants. Dans un premier temps

⁷ http://www.educnet.education.fr/rnchimie/bts_c/annales/tp/1999/2_session_1999.pdf

⁸ Si on souhaite réaliser la rectification de l'ester, la température d'ébullition passant de 198°C (pour l'ester méthylique) à 212°C (pour l'ester éthylique), il peut être nécessaire de la faire sous pression réduite.

⁹ **Ponomarev D.A. et Shevchenko S.M.**, Hydration of Acetylene: A 125th Anniversary, *J. Chem. Educ.*, **2007**, *84*, 1725.

¹⁰ Il est certain que la formation des étudiants en synthèse organique nécessite de les sensibiliser à la dangerosité et à la toxicité des produits ; il n'est pas question de ne les faire manipuler que des produits « verts », car il faut leur apprendre à connaître les risques, y compris toxicologiques, et à les maîtriser. Mais on peut être amené à optimiser un mode opératoire existant ou même à changer radicalement des conditions, comme, par exemple, des catalyseurs.

ont été testés des cations de métaux de transition : des ions fer(II), nickel(II), cuivre(II). Bilan, seul le groupe ayant utilisé, à titre comparatif, les ions mercure(II), a obtenu la cétone attendue.

La semaine suivante, l'autre groupe a cherché à tester l'action catalytique d'autres métaux. Comme le mercure est un élément lourd à orbitales f, notre choix s'est porté sur des ions de métaux lourds. Ont été utilisés des ions cérium(IV)¹¹, lanthane(III), plomb et bismuth(III). Une analyse en CPG-SM a montré que le réactif ressortait quasiment intact d'un séjour prolongé, à chaud, en milieu aqueux, avec les catalyseurs.

Finalement, la synthèse n'a pas marché... mais cela n'est pas gênant vu l'objectif de la séance.

Dans certains cas, il faut l'admettre, certains composés toxiques sont irremplaçables. Ici, les ions mercure(II) sont indispensables. Pourtant, d'autres conditions ont été essayées avec un certain succès, comme l'hydratation de l'hex-1-yne avec de l'acide sulfurique concentré (BTS 2008). Cela semble un cas assez isolé. L'utilisation de l'acide sulfurique seul pour l'alcyne étudié ici n'a pas donné de résultat.

Mais ne perdons pas de vue que la substitution de ces composés doit être envisagée, car tel est le nouveau défi imposé à l'industrie chimique, premier employeur de nos étudiants.

Nous proposons le texte du protocole des tests des différents catalyseurs donné aux étudiants ainsi qu'une étude critique de ce texte.

¹¹ Pour lesquels un titrage au sel de Mohr (ions fer(II)) a été envisagé afin de voir leur éventuelle réduction en ions cérium(III).

Hydratation du 2-méthylbut-3-yne-2-ol en présence d'un catalyseur ionique métallique

Q-1 Écrire l'équation de la réaction ainsi que le mécanisme. Envisager les produits parasites pouvant être formés.

Dans un ballon tricol convenablement équipé, introduire 100 mL d'eau. Refroidir dans un bain de glace. Tout en agitant, additionner lentement 25 mL d'acide sulfurique concentré. Refroidir jusqu'à ce que la température du milieu réactionnel revienne à température ambiante. Ajouter entre 1,5 et 5 mmol de catalyseur, selon la toxicité. Verser au goutte à goutte 300 mmol de 2-méthylbut-3-yn-2-ol dans la solution en agitant. **Attention, la réaction peut être très exothermique. Bien respecter le goutte à goutte. La température ne doit pas dépasser 60°C.**

Q-2 Déterminer les quantités respectives des réactifs. Calculer le volume théorique attendu, calculer la masse théorique de produit attendu.

Q-3 Préciser le rôle du catalyseur et de l'acide sulfurique.

L'addition terminée, porter ce mélange à reflux **doux** et maintenir le reflux pendant une heure. Laisser refroidir puis réaliser une hydrodistillation.

Q-4 Donner le principe succinct d'une hydrodistillation et d'un entraînement à la vapeur.

Q-5 Quels sont les produits entraînés par hydrodistillation ?

Q-6 Quel volume d'eau a été utilisé ?

Transvaser ce distillat dans une ampoule à décanter et extraire à l'éther diéthylique par portions de 20 mL. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre.

Passer le mélange en CPG (ou CPG-SM).

Q-7 Analyser le chromatogramme (et les fragmentogrammes si disponibles).

Une fois l'analyse effectuée, chasser l'éther à l'évaporateur rotatif, puis rectifier le produit attendu.

Q-8 Interpréter la courbe de rectification.

Q-9. Préciser dans quel bidon devra être jeté : le contenu du ballon, l'eau récupérée de l'hydrodistillation...

Prendre l'indice de réfraction et analyser le produit en CPG.

Q-10 Analyser le chromatogramme (et les fragmentogrammes si disponibles). Conclure sur la pureté du produit synthétisé et calculer le rendement corrigé.

Q-11 Analyser précisément le spectre IR afin de mettre en évidence la présence de produits parasites.

Q-12 Attribuer et analyser les spectres suivants :

Lecture critique du document

Hydratation du 2-méthylbut-3-yne-2-ol en présence d'un catalyseur ionique métallique

Q-1 Écrire l'équation de la réaction ainsi que le mécanisme. Envisager les produits parasites pouvant être formés.

Il y a en effet ici un nombre considérable de produits parasites susceptibles de se former : addition anti-Markovnikov élimination (déshydratation en milieu acide) du réactif ou du produit, polymérisations, cyclisations de Diels-Alder...

Dans un ballon tricol convenablement équipé, introduire 100 mL d'eau. Refroidir dans un bain de glace. Tout en agitant, additionner lentement 25 mL d'acide sulfurique concentré.

On peut ici faire faire un calcul de concentration de la solution d'acide sulfurique. Il est délicat d'envisager un calcul de pH.

Refroidir jusqu'à ce que la température du milieu réactionnel revienne à température ambiante. Ajouter entre 1,5 et 5 mmol de catalyseur, selon la toxicité.

Ici, aucune indication n'est donnée. Aux étudiants de lister les phrases R&S pour savoir comment manipuler les catalyseurs.

Verser goutte à goutte 300 mmol de 2-méthylbut-3-yn-2-ol dans la solution en agitant.

Si l'étudiant met l'alcyne dans l'ampoule de coulée en ayant mis au préalable l'acide sulfurique concentré dedans sans l'avoir rincée, il assiste à une destruction par oxydation de l'alcyne !

Attention, la réaction peut être très exothermique. Bien respecter le goutte à goutte. La température ne doit pas dépasser 60 °C.

Q-2 Déterminer les quantités respectives des réactifs. Calculer le volume théorique attendu, calculer la masse théorique de produit attendu.

Aucune indication n'est donnée. A l'étudiant de savoir ce qu'il obtient et de consigner l'ensemble des propriétés physico-chimiques dans un tableau de type celles disponibles sur RNChimie :

http://www.educnet.education.fr/rnchimie/chi_org/tp/fiche_securite.pdf

http://www.educnet.education.fr/rnchimie/chi_org/tp/fiche_renseignements_chimie_organique.pdf

Q-3 Préciser le rôle du catalyseur et de l'acide sulfurique.

L'addition terminée, porter ce mélange à reflux **doux** et maintenir le reflux pendant une heure. Laisser refroidir puis réaliser une hydrodistillation.

Q-4 Donner le principe succinct d'une hydrodistillation et d'un entraînement à la vapeur.

Il est anecdotique de connaître la différence entre les deux montages, mais on peut considérer que cela doit faire partie de la culture générale des TS chimistes.

Q-5 Quels sont les produits entraînés par hydrodistillation ?

On rappelle que beaucoup de produits organiques non miscibles dans l'eau forment des hétéroazéotropes. Ici on peut considérer que réactifs et produits peuvent être entraînés. On rappelle également que l'hydrodistillation n'est en aucun cas une méthode de purification mais qu'elle permet d'isoler les molécules organiques d'un milieu.

Q-6 Quel volume d'eau a été utilisé ?

Notons qu'aucune indication n'est donnée sur le volume d'eau à ajouter. A l'étudiant d'ajouter la quantité suffisante pour aller au bout de son hydrodistillation.

Transvaser ce distillat dans une ampoule à décanter et extraire à l'éther diéthylique par portions de 20 mL. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre.

A l'étudiant de renouveler le nombre de fois nécessaire : 3 fois semble raisonnable.

Passer le mélange en CPG (ou CPG-SM).

Q-7 Analyser le chromatogramme (et les fragmentogrammes si disponibles).

Cette analyse permet de voir si l'hydratation a été effectuée ou non. En cas de non obtention de la cétone, il n'est pas nécessaire d'aller plus loin.

Une fois l'analyse effectuée, chasser l'éther à l'évaporateur rotatif, puis rectifier le produit attendu.

A l'étudiant de savoir quelle fraction recueillir. On attend également une courbe de rectification.

Q-8 Interpréter la courbe de rectification.

Q-9. Préciser dans quel bidon devra être jeté : le contenu du ballon, l'eau récupérée de l'hydrodistillation...

Il paraît important d'attirer l'attention des étudiants sur les rejets des différents produits.

Prendre l'indice de réfraction et analyser le produit en CPG.

Q-10 Analyser le chromatogramme (et les fragmentogrammes si disponibles).

Conclure sur la pureté du produit synthétisé et calculer le rendement corrigé.

Q-11 Analyser précisément le spectre IR afin de mettre en évidence la présence de produits parasites.

L'analyse d'un spectre IR ne doit pas se limiter à constater que l'on a bien obtenu le produit attendu. Il doit mettre en évidence la présence résiduelle de réactifs, la formation de produits parasites etc.

Q-12 Attribuer et analyser les spectres suivants :

S'ensuivent une série de spectres IR, de masse, RMN proton...