

LC 10 : Séparation purification et contrôle de pureté

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Introduction

IDÉE GÉNÉRALE DE CÉDRIC : TOUT AXER AUTOUR DU CHOIX DES SOLVANTS À CHAQUE ÉTAPE !!!

On sait que quand on réalise la synthèse organique d'un produit qui nous intéresse, soit des restes de réactifs, soit des sous-produits sont le plus souvent laissés dans le milieu réactionnel. Or dans l'industrie les molécules chimiques produites doivent respecter un cahier des charges assez contraignant : on comprends bien que dans les médicaments ou dans l'alimentation il est primordial de s'assurer de la bonne qualité des composés chimiques utilisés. Donc lorsqu'un composé chimique est produit à l'issu d'une synthèse, il reste encore quelques étapes avant de pouvoir l'utiliser. On va s'intéresser à l'acide benzoïque qui est un conservateur alimentaire, connu plutôt sous le nom de E210 qu'on peut retrouver à l'arrière de certains produits alimentaires. Il est produit à partir d'une réaction chimique appelée réaction de Canizzaro (*sur slide*)

Synthèse de l'acide benzoïque par la réaction de Canizzaro

Matériel à demander

- Hydroxyde de potassium solide
- Cyclohexane/acétate d'éthyle
- Benzaldéhyde
- Ether diéthylique
- Acide chlorydrique concentré
- Alcool benzylique
- Acide benzoïque
- Erlenmeyer pour les dilutions
- Ballon de 25 et 100 mL
- Cristalliseur avec glace
- Réfrigérants à eau
- Agitateur magnétique chauffant
- Ampoule à décanter de 100 mL
- Buchner
- Fiole à vide
- Papier pH
- Cuve à CCM plaques et pilulier et capillaires
- Plaques poreuses

On est en fin de synthèse maintenant et on a obtenu ce qu'on appelle un brut réactionnel. Qu'est ce qu'il y a dedans ? Plein de trucs. La première chose qu'on va chercher à faire c'est récupérer le composé qui nous intéresse. Plusieurs méthodes sont possibles en fonction de la situation :

1 Séparation du composé d'intérêt

1.1 Extraction liquide-liquide

Pour extraire le composé d'intérêt du brut réactionnel, on cherche naturellement à utiliser une de ses propriétés physico-chimique qui serait différente de celle des sous-produits et permettrait de l'isoler. On va utiliser sa solubilité : chaque espèce en solution possède une solubilité différente selon le solvant dans lequel elle est dissoute.

Comparaison sur slide des solubilités des produits dans l'éther et dans l'eau

L'idée ainsi va être

C'est ce qu'on appelle une **extraction liquide liquide** : lorsque le composé d'intérêt est plus soluble dans un solvant que les autres sous-produits on peut envisager une extraction liquide-liquide. On extrait le composé d'intérêt d'une phase pour le récupérer dans une autre, dans laquelle il est plus soluble.

Explication sur slide

Les solvants doivent être non miscibles pour assurer la séparation.

On remet le tableau des solubilités des produits

Extraction liquide-liquide

Principe

Lors du mélange de deux phases un soluté peut se répartir entre les deux selon un équilibre de partage, régi par une constante de partage K . On peut montrer que pour une constante donnée une extraction est plus efficace en répétant l'extraction n fois avec un petit volume que 1 fois avec un volume n fois plus grand. Lors du mélange des deux phases, formation d'une surpression car les solvants utilisés sont volatiles. Lors du mélange des deux solvants il peut y avoir une chaleur de mélange qui suffit à faire s'évaporer une petite quantité de solvant, créant ainsi une surpression. L'énergie mécanique de l'agitation contribue aussi un peu à cette évaporation.

Protocole

- Placer l'ampoule face à soi, robinet sur la droite. Retourner l'ampoule en plaçant le bouchon au creux de la paume de la main et en tenant le corps de l'ampoule avec les doigts. Ouvrir le robinet immédiatement. Refermer, agiter, recommencer jusqu'à ne plus avoir de dégagement gazeux.
- Ici c'est la phase aqueuse qui nous intéresse : lors des premières extractions laisser un peu de phase orga dans l'aqueuse pour en perdre le moins possible. Pour la dernière, arrêter la coulée avant le ménisque pour n'avoir pas du tout de phase orga.
- Bien repérer la phase d'intérêt en comparant les densités ou test de la goutte d'eau. Ici c'est la phase orga (éther a une densité de 0,7)

1.2 Séparation solide-liquide

Si on se trouve en présence d'un brut réactionnel biphasique, c'est à dire avec un des composés qui est en phase solide et l'autre en phase liquide, on peut aussi utiliser les différences de solubilité et réaliser une séparation solide-liquide.

Si la phase solide est peu soluble dans un solvant on peut la séparer par essorage ou filtration : si le composé d'intérêt est l'espèce soluble on parle de filtration, si c'est le solide, c'est un essorage.

A l'issue de la réaction de Cannizzaro on avait obtenu le benzoate donc en toute rigueur si on veut obtenir l'acide benzoïque il suffit d'acidifier le milieu.

On récupère la phase aqueuse, on la place dans un erlenmeyer de 50mL et on la refroidit dans un bain de glace. Puis elle est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentré. La réaction est exothermique. On contrôle le pH avec un papier indicateur. On attend l'apparition d'un précipité blanc. Pourquoi ça précipite à $\text{pH} = 6$????

Extraction liquide-solide

Protocole

- Fixer un entonnoir Buchner sur la fiole à vide, et relier la fiole à la pompe. Papier filtre dans le Buchner, y déposer quelques gouttes d'eau distillée pour l'humidifier. Allumer la pompe. S'assurer que le vide est fait en appuyant à la main sur le haut du Buchner. Déposer le mélange solide/liquide et attendre...
- Préparer un bécher d'eau distillée plongé dans un cristalliseur rempli de glace.
- Eteindre la pompe, verser un peu d'eau au fond du Buchner. Avec le coté fin d'une spatule casser les morceaux de solide pour les mélanger à l'eau. Rétablir le vide pour essorer. Répéter 2 à 3 fois.

Bon là on a l'impression d'avoir bien récupérer notre produit mais il faut le vérifier, et avoir une manière systématique de le vérifier. Pour ça plusieurs méthodes

2 Contrôle de pureté du produit extrait

2.1 Point de fusion

Première idée : température de fusion des corps purs sont tabulées. Donc on peut réaliser des mesures des températures de fusion pour s'assurer que le produit est bien un corps pur.

Si on obtient :

- $T_f < T_{f,tab}$: le produit contient des impuretés
- $T_f > T_{f,tab}$: le solide n'est pas parfaitement essoré, il reste du solvant.

Prise de la température de fusion au banc Koffler

Attendue à 122,3 degrés.

2.2 CCM

On a vu aussi qu'une molécule peut être polaire/apolaire, protique/aprotique : différence d'affinité vis à vis de solvants.

Principe de la CCM, rappels

Basée sur la différence d'affinité des substances à analyser vis à vis d'une phase stationnaire et d'une phase mobile :

- La plaque est recouverte de silice, solide. Des constituants, gazeux ou liquides, vont s'adsorber, c'est à dire se fixer à la surface de la plaque (attention à ne pas confondre avec l'absorption ou il y a interpénétration) en établissant différents types de liaisons intermoléculaires (liaisons H, van-der-waals).
- La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants appelée éluant qui va migrer le long de la plaque par capillarité.

On dépose les espèces sur la phase stationnaire et elles vont migrer par capillarité à une vitesse qui va dépendre des interactions qu'elles créent avec la phase mobile et avec la phase stationnaire : les composés les plus polaires migrent le moins vite car ils font le plus d'interaction avec la silice de la plaque par exemple.

Chromatographie sur couche mince

- 5 dépôts à faire : Alcool benzylique pur, benzaldéhyde pur, acide benzoïque commercial, solide obtenu dilué dans l'acétate d'éthyle, co-dépôt.
- Eluant : Acétate d'éthyle/cyclohexane en proportions 4/6

2.3 Spectre IR

La technique qu'on vient d'utiliser nous a permis indirectement d'obtenir des informations sur le type de liaisons que peut faire la molécule, mais on peut directement obtenir des informations sur les liaisons intramoléculaires qui existent en faisant un spectre IR qui nous révèle la présence de groupes caractéristiques !

Spectre IR du produit obtenu

Les résultats obtenus nous montrent qu'on a des impuretés. Pourquoi ? Lorsqu'on a fait précipiter tout ça le solide qu'on a fabriqué a enfermé en lui des impuretés qui étaient présentes dans le milieu réactionnel... On va chercher à s'en débarrasser.

3 Purification du produit obtenu

3.1 Recristallisation

On va exploiter deux propriétés distinctes des espèces en présence :

- Différence de solubilité des impuretés et du produit que l'on souhaite purifier (acide benzoïque)
- Augmentation de la solubilité d'un composé avec la température

Pour éliminer ces impuretés il faut faire le chemin inverse et redissoudre le solide en chauffant puis faire recristalliser en laissant refroidir. On solubilise dans le moins de solvant possible pour limiter les pertes. Pour le choix du solvant il faut : produit d'intérêt très soluble à chaud et peu soluble à froid pour perdre le moins de solide possibles, et impuretés solubles dans le solvant même à froid. Il faut aussi que la temp de fusion du solide soit plus grande que celle d'ébullition du solvant, et enfin qu'il n'y ai pas de réaction chimique entre le solvant et le produit. Une fois le solide reformé à froid on filtre à nouveau.

Principe de la recristallisation

- On choisit un solvant tel que :
 - le produit d'intérêt est très soluble à chaud et peu soluble à froid
 - les impuretés sont solubles à chaud et à froid
 - Aucune réaction possibles à chaud
 - température de fusion du solide plus faible que la température d'évaporation du solvant
- On réalise un montage à reflux pour dissoudre l'ensemble produit d'intérêt + impuretés dans le minimum de solvant
- Une fois que tout est dissous on laisse évaporer
- Une fois le solide reformé on filtre à nouveau

3.2 Evaporateur rotatif

Si il y a le temps

4 Conclusion

On a vu dans cette leçon comment séparer le produit qui nous intéresse en fin de synthèse de tout le reste du brut réactionnel, et ce suivant la phase qui contient le produit. On a vu également comment vérifier si ce produit était pur, et dans le cas général, qu'il ne l'était pas. Il a donc fallu trouver des manières de le purifier, pour pouvoir assurer les bonne propriétés du composé que l'on utilise ensuite dans un autre contexte (ici, dans l'alimentaire par exemple). Il faut ensuite s'assurer que ces différentes étapes de séparations, purifications et contrôles de pureté ne nuisent pas au rendement de la réaction, chercher des stratégies d'optimisation de synthèse, et également qu'ils s'inscrivent dans une logique de chimie verte : il ne faut pas utiliser trop de solvant,

et limiter les déchets de manière générale en faisant les extractions et purifications de manière intelligente et efficaces. + On peut également noter l'usage de nombreux solvants lors du traitement, cependant beaucoup de solvant en chimie organique sont toxiques ou dangereux, c'est pourquoi on cherche à limiter leur utilisation