



UNIVERSITÉ D'ANTANANARIVO
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE



MÉMOIRE POUR L'OBTENTION DU
DIPLÔME D'ÉTUDES APPROFONDIES DE CHIMIE

Option : Chimie Organique

Présenté par :

RAKOTOMALALA Andrianjafy

**SYNTHÈSE SOUS ATMOSPHÈRE CONTRÔLÉE ET
CARACTÉRISATION DU TÉTRABUTYLSTANNANE**

Soutenu publiquement le : 03 Août 2007

Devant la commission d'examen composée de :

Président	M ANDRIAMIZAKA Jean Dominique	Professeur Titulaire
Rapporteur	Mme RAHARINIRINA Annie Joséphine	Professeur
Examineurs	Mme RAKOTONDRAIBE Josette	Professeur Titulaire
	M RANDRIANOELINA Benjamin	Professeur Titulaire
	M RAFENOMANANTSOA Alphonse	Professeur Titulaire

Nom : RAKOTOMALALA

Prénom : Andrianjafy

Titre du mémoire : SYNTHÈSE SOUS ATMOSPÈRE CONTRÔLÉE ET
CARACTÉRISATION DU TÉTRABUTYLSTANNANE

RÉSUMÉ

Le travail développé dans ce mémoire illustre l'initiation à la synthèse organique et organométallique, l'analyse quantitative et qualitative ainsi que la caractérisation par des méthodes chromatographiques et spectroscopiques [CCM, CG, CLHP, CG/SM, CL/SM, RMN (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) à haute résolution] des produits obtenus. Un composé de l'étain tétravalent, le tétrabutylstannane, a été ainsi préparé au sein de l'éthoxyéthane pur et sec obtenu à partir de l'éthanol absolu issu de la canne à sucre cultivée à Madagascar. Les différentes techniques avancées liées à la manipulation de produits sensibles à l'air et à l'humidité (utilisation des agents désoxygénants et déshydratants, milieu strictement anhydre, rampe à vide-gaz inerte, tubes de Schlenk, etc.) sont également abordées.

Mots clés : Synthèse organique ; Synthèse organométallique; Analyse ; Éthanol absolu ; Éthoxyéthane pur et sec ; Atmosphère inerte ; Rampe à vide-gaz inerte ; Tétrabutylstannane.

ABSTRACT

This dissertation work presents the synthesis of some organic and organometallic compounds, their quantitative and qualitative analysis and their characterization by chromatographic methods (CCM, CG, CLHP), hyphenated methods (CG/SM, CL/SM), high resolution nuclear magnetic resonance (NMR ^1H , NMR ^{13}C , NMR ^{119}Sn). So, a tetraorganotin derivative, the tetrabutyltin, is prepared in anhydrous diethyl ether synthesized from the absolute ethanol obtained from the sugar cane cultivated in Madagascar. This dissertation describes also, the handling of air and moisture sensitive compounds which requires the use of desiccants and oxygen scavengers, strictly dry environment, inert-atmosphere and vacuum line techniques, etc.

Key words: Organic synthesis; Organometallic synthesis; Analysis; Absolute ethanol; anhydrous diethyl ether; Inert-atmosphere; Schlenk line; Tetrabutyltin.

Encadreur : Mme RAHARINIRINA Annie Joséphine, Professeur

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	5
Chapitre I	7
LES ORGANOSTANNANES EN SYNTHÈSE	7
A. LES COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES	8
B. LES COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES DE L'ÉTAIN TÉTRAVALENT	11
B.1. Les halogénures d'organostannanes	11
B.2. Les tétraorganostannanes	13
Chapitre II	16
LES SOLVANTS	16
A. L'ÉTHANOL	16
A.1. Production de l'éthanol de synthèse	17
A.2. Production de l'éthanol de fermentation	23
A.3. Production de l'alcool artisanal	30
A.4. Utilisation de l'éthanol	32
B. L'ÉTHOXYÉTHANE	33
B.1. Synthèse de l'éthoxyéthane	34
B.2. Utilisation de l'éthoxyéthane	37
C. LA PURIFICATION DES SOLVANTS	37
C.1. Purification préliminaire des solvants	38
C.2. Séchage absolu des solvants	41
C.3. Purification de l'éthoxyéthane	44
D. CONSERVATION DE L'ÉTHOXYÉTHANE PUR ET SEC	46
Chapitre III	47
LA MANIPULATION SOUS ATMOSPHÈRE CONTRÔLÉE	47
A. LA TECHNIQUE DE SCHLENK	47
B. LA VERRERIE SCHLENCK	49
C. TRANSFERT D'UN PRODUIT SOUS ATMOSPHÈRE INERTE	50
D. LE LAVAGE ET LE SÉCHAGE DE LA VERRERIE	50
E. LA BOÎTE À GANTS	51
Chapitre IV	52
LES MÉTHODES PHYSIQUES DE SÉPARATION ET D'IDENTIFICATION DES PRODUITS	52
A. LA CHROMATOGRAPHIE	52
A.1. La chromatographie en phase gazeuse	54
A.2. La chromatographie liquide à haute performance	55
A.3. La chromatographie sur couche mince	57

B. LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE.....	58
C. LE COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE SPECTROMÉTRIE DE MASSE.....	59
C.1. Le couplage chromatographie gazeuse spectrométrie de masse (CG/SM)	60
C.2. Le couplage chromatographie liquide spectrométrie de masse (CL/SM)	60
D. LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)	62
E. LA DISTILLATION	63
E.1. La distillation fractionnée.....	63
E.2. La distillation azéotropique	64
Chapitre V	66
LA RÉACTION ENTRE LE BROMURE DE BUTYLMAGNÉSIUM ET LE TÉTRACHLOROSTANNANE SOUS AZOTE	66
A. IDENTIFICATION DES DIFFÉRENTS CONSTITUANTS DU « TOAKA GASY AMBODIVOARA » PAR CL/SM.....	67
A.1. L'air, l'eau, H_2O , et l'acétone, CH_3COCH_3	67
A.2. Le méthanol, CH_3OH et l'éthanol, CH_3CH_2OH	68
A.3. Le propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$	72
A.4. L'acide acétique, CH_3COOH	75
A.5. L'acétate d'éthyle, $CH_3COOCH_2CH_3$	76
A.6. Le 1,1-diéthoxyéthane, $CH_3CH(OCH_2CH_3)_2$	78
A.7. Le butanoate d'éthyle, $CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$	80
B. L'ÉTHANOL A PARTIR DU « TOAKA GASY AMBODIVOARA »	83
B.1. Distillation fractionnée du « Toaka Gasy Ambodivoara »	83
B.2. Distillation azéotropique de l'éthanol à 96°	84
C. L'ÉTHOXYÉTHANE A PARTIR DE L'ÉTHANOL ABSOLU	85
C.1. Synthèse de l'éthoxyéthane à partir de l'éthanol absolu	85
C.2. Contrôle de pureté de l'éthoxyéthane par CPG	86
C.3. Purification de l'éthoxyéthane	88
D. LA RÉACTION ENTRE LE BROMURE DE BUTYLMAGNÉSIUM ET LE TÉTRACHLOROSTANNANE SOUS AZOTE	89
D.1. Synthèse du réactif de Grignard	89
D.2. Action du tétrachlorostannane sur le bromure de butylmagnésium	89
PARTIE EXPÉRIMENTALE	99
CONCLUSION	107
ANNEXES	110
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	113

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie de Synthèses Organique et Organométallique de la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo.

Je prie Monsieur le Professeur ANDRIAMIZAKA Jean Dominique, Enseignant-Chercheur et Responsable de l'option chimie organique de la formation doctorale en chimie à ladite faculté de bien vouloir trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les possibilités qu'il m'a données de poursuivre mon travail de recherche dans son laboratoire. Je lui exprime aussi mes remerciements pour la confiance et les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail. J'apprécie également le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame le Professeur RAHARINIRINA Annie Joséphine, Enseignant-Chercheur et Assesseur Responsable de la formation et de la recherche à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo, qui a eu la charge de m'initier à la recherche malgré ses multiples responsabilités. Tout au long de ce travail dont elle a assumé la direction scientifique, elle m'a fait profiter de ses conseils et de ses encouragements. Qu'elle soit infiniment remerciée pour la confiance et pour avoir consacré des moments précieux dans l'élaboration et la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à Madame le Professeur RAKOTONDRAIBE Josette, Enseignant-Chercheur et Responsable de l'option chimie de l'environnement de la formation doctorale en chimie à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo qui a bien voulu examiner ce mémoire et participer à ce jury.

Que Monsieur le Professeur RANDRIANOELINA Benjamin, Enseignant-Chercheur à l'Ecole Supérieure Polytechnique de l'Université d'Antananarivo, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance, car malgré ses nombreuses occupations, il a accepté généreusement de siéger parmi les membres du jury et d'examiner ce travail.

Monsieur le Professeur RAFENOMANANTSOA Alphonse, Enseignant-Chercheur, Chef du Département de Chimie Minérale et Chimie Physique à la Faculté des Sciences de l'Université d'Antananarivo me fait l'honneur de bien vouloir examiner et cautionner ce travail. Je lui adresse mes vifs et respectueux remerciements.

J'exprime également ma reconnaissance et mes remerciements à ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire et en particulier :

- Monsieur RANAIVONJATOVO Henri Jacques, Chargé de recherche au CNRS, Université Paul Sabatier de Toulouse–France, pour l'aide qu'il m'a apportée dans l'enregistrement des spectres de résonance magnétique nucléaire haute résolution et la réalisation des chromatogrammes et des spectres de masse par couplage avec la chromatographie en phase gazeuse.
- Monsieur RABAKOARIJAO Désiré, Chef du Laboratoire de Phytopharmacie et du Contrôle des Pesticides de la direction de la protection des végétaux pour l'analyse de l'éthoxyéthane par chromatographie en phase gazeuse.
- Monsieur RALAMBOMANANA Dimby Andrianina, pour la réalisation des chromatogrammes et des spectres de masse par couplage avec la chromatographie liquide à haute performance à l'Ecole Normale Supérieure de Lille pendant son séjour en France.

Je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire, chercheurs et techniciens, spécialement Monsieur RAMILIARIJONA Edmond, pour leurs témoignages de sympathie.

Je suis redevable envers ma famille qui m'a beaucoup encouragé et soutenu depuis toujours. Merci beaucoup !

Je ne saurais terminer sans une pensée émue pour le regretté RAKOTOMALALA Jeannot Olivier. Il avait été pour moi un exemple de dynamisme et de courage.

Finalement, Je remercie tous mes amis et collègues étudiants pour leur cordialité et leur soutien. Qu'ils trouvent ici ma sincère reconnaissance.

INTRODUCTION

L'étude de nouveaux composés organométalliques, à élément du groupe 14 (silicium, germanium, étain et plomb) constitue l'un des thèmes de recherche les plus développés en chimie organométallique et la compétition internationale est des plus importantes. Dans ce challenge permanent, notre travail concerne l'initiation à la synthèse, l'analyse quantitative et la caractérisation des composés de l'étain tétravalent. Les différentes techniques avancées abordées, celles liées à la manipulation de produits sensibles à l'air (milieu anhydre, rampe à vide-azote, tubes de Schlenk, etc.) ainsi que la résonance magnétique nucléaire à haute résolution (RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{119}Sn), la spectrométrie de masse, SM, la chromatographie en phase gazeuse, CG, la chromatographie liquide à haute performance, CL, le couplage chromatographie liquide spectrométrie de masse, CL/SM et le couplage chromatographie gazeuse spectrométrie de masse, CG/SM font également partie intégrante de ce thème de recherche où notre groupe est grandement impliqué.

Pour les réactifs de synthèse, notre choix s'est porté sur les produits disponibles au laboratoire et le solvant utilisé a été synthétisé à partir d'un produit local à bon marché.

Le premier chapitre est une mise au point bibliographique sur les organostannanes en synthèse. Nous présenterons succinctement les différentes voies d'accès à des composés organométalliques de l'étain tétravalent.

Le deuxième chapitre est consacré aux solvants. Nous exposerons tout d'abord une mise au point bibliographique sur la production de l'éthanol de synthèse et de l'éthanol de fermentation ainsi que de l'éthoxyéthane. Nous décrirons ensuite la purification de ces solvants.

Le troisième chapitre concerne la manipulation sous atmosphère contrôlée. Nous exposerons l'utilisation des techniques avancées employées en synthèse et analyse qualitative

organiques et organométalliques. Nous décrirons les techniques de manipulation en milieu anhydre et sous atmosphère inerte des dérivés sensibles à l'air et à l'humidité.

Le quatrième chapitre traite les méthodes physiques de séparation et d'identification des produits organiques et organométalliques. Diverses méthodes physiques d'analyse utilisées dans ce travail comme la chromatographie, la spectrométrie de masse, le couplage chromatographie spectrométrie de masse, la résonance magnétique nucléaire à haute résolution seront décrites succinctement.

Dans le cinquième chapitre la réaction entre le bromure de butylmagnesium et le tétrachlorostannane en milieu anhydre et sous azote sera analysée. La synthèse d'un des solvants employés, l'éthoxyéthane pur et sec, à partir d'un des constituants de l'alcool artisanal « Toaka Gasy Ambodivoara », l'éthanol, sera également décrite.

Chapitre I

LES ORGANOSTANNANES EN SYNTHÈSE

L'étain (Sn) est un des plus vieux éléments connus. L'étain était déjà connu dans l'Antiquité. On rencontrait des objets en étain en Chine et au Japon en 2000 avant Jésus-Christ et dans les tombeaux des Pharaons en 600 avant Jésus-Christ. Le bronze est le premier alliage de cuivre (80% Cu) et d'étain (20% Sn) qui a été réalisé et utilisé par l'homme. Son influence était si grande qu'on a désigné une période en se référant à cet alliage : "l'âge du bronze". L'étain est par importance le 51^{ème} élément constituant l'écorce terrestre ; celle-ci en contient $2,3 \cdot 10^{-4}\%$ jusqu'à une profondeur de 16 km. Les minéraux les plus importants sont la cassitérite (SnO_2) et la stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). Jules César a décrit l'exploitation de minerais d'étain dans les mines de Cornouailles (Angleterre).

Le chimiste suédois Berzelius, un des créateurs de la chimie moderne, a proposé le symbole Sn dérivé du mot latin *stannum*. Le nom *stannum* ou *stagnum* a été utilisé à l'origine pour un mélange d'argent et de plomb (qui correspondait en apparence à l'étain). On parle par exemple de chlorure stannique. L'étain est un métal gris-argenté, mou, malléable et ductile. Sur les surfaces en contact avec l'air il se forme un film d'oxyde. Il ne réagit ni avec l'oxygène ni avec l'eau, il réagit avec les acides et les bases. Comme tous les éléments du groupe 14, il donne un grand nombre de dérivés organiques, en particulier ceux du type $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ où R est un alkyle ou un aryle et X un atome monovalent tel que H, OR, NR_2 , un halogène ou un métal alcalin avec $n = 1, 2, 3$, ou 4. Les dérivés organiques de l'étain peuvent être très toxiques.

Les organostannanes sont des composés organiques de l'étain dont l'atome d'étain est lié au carbone par une simple liaison (Sn-C). Ces composés organiques de l'étain sont très utilisés comme réactifs et intermédiaires réactionnels en synthèse organique. Les organostannanes sont largement utilisés dans un grand nombre d'industrie, comme pesticides, comme catalyseurs de certaines réactions organiques et comme stabilisateurs pour les polymères. Par exemple, les oxydes, les acétates et autres dérivés du trialkylétain ont trouvé un large emploi dans l'agriculture comme fongicides. Les dérivés tri et dialkylés sont d'une grande utilité pour la conservation des bois et des peintures, comme enduit anti-mites, comme anti-boue dans l'industrie du papier et pour la destruction du ver solitaire des animaux domestiques. Les dérivés mono et dialkylés sont des stabilisateurs pour le chlorure de polyvinyle ou les caoutchoucs en agissant comme antioxydants et comme filtres antiradiations UV, et en réagissant avec leurs produits de décomposition. Par exemple, les coques des bateaux sont traités avec une peinture contenant du fluorure de tributylétain $(C_4H_9)_3SnF$ ou du fluorure de triphénylétain $(C_6H_5)_3SnF$ ou de l'oxyde de tributylétain $(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3$ pour empêcher la formation de la couche de mucilage à laquelle peuvent adhérer des spores ou des larves. On utilise également l'oxyde de tributylétain pour la préservation du bois (Ayrey *et al.*, 1974 ; Klimsch, 1977 ; Lanigan, 1978 et Sugavanam, 1980).

Les nombres d'application des organostannanes ne cessent d'augmenter. C'est pourquoi la chimie de l'étain est très développée dans tous les domaines. Par la suite, nous allons étudier les modes de préparation de ces composés.

A. LES COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES

Les composés organométalliques comportent une ou plusieurs liaisons carbone-métal :

- Les composés σ : la liaison entre carbone et métal fait intervenir une ou plusieurs liaisons σ . A cette catégorie appartiennent les complexes d'alkyles, les organométalliques les plus classiques, c'est à dire les organosodiques, les organomagnésiens, les organolithiens, les organocadmiens, les organozinciques, les organocuprates, les organolanthanides, les organophosphorés, les organostannanes, etc. ;
- Les composés π : la liaison entre carbone et métal fait intervenir une ou plusieurs liaisons π . Dans cette catégorie on trouve les complexes de carbènes, de carbynes, carbonyles,

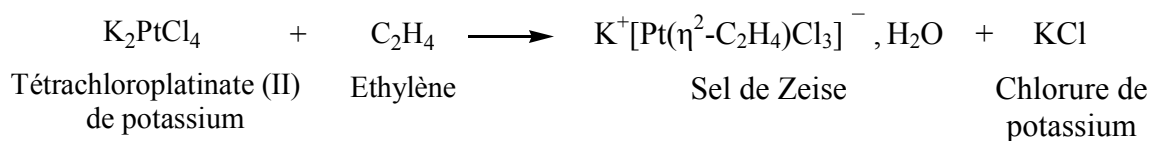
les complexes phosphorés, les complexes π -alcènes, π -alcynes, π -polyènes et π -polyényles fermés ou ouverts, etc. (Tableau I).

Il est à remarquer que certains complexes apparaissent comme des composés σ , par exemple les complexes carbonyles binaires $M(CO)_n$. En réalité la nature de la liaison entre le métal et le carbone du monoxyde de carbone CO est plus complexe : elle est la superposition d'une liaison σ et d'une liaison π à cause du pouvoir donneur et accepteur du monoxyde de carbone CO.

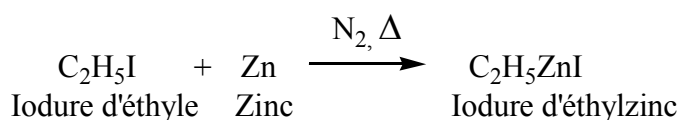
Tableau I. Exemples de composé σ et π .

Composé σ		Composé π	
C_6H_5Li	Phényllithium	$Fe(CO)_5$	Pentacarbonylfer
C_2H_5ZnCl	Diéthylzinc	$K^+[Pt(\eta^2-C_2H_4)Cl_3]^-$	Sel de Zeise
$P(CH_3)_3$	Triméthylphosphore	$(C_5H_5)_2Fe$	Ferrocène
$(C_4H_9)_3SnCl$	Chlorure de tributylstannane	$Cr(CO)_5[C(OCH_3)C_6H_5]$	Complexe carbénique de Fischer
$Pb(C_2H_5)_4$	Tétraéthylplomb	$Cl(CO)_4Cr \equiv CC_6H_5$	Complexe de carbyne

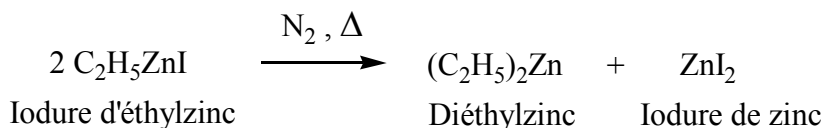
Historiquement, le premier complexe de l'éthylène avec un métal de transition répondant à cette définition est le sel de Zeise (Tableau I). C'est un complexe du platine obtenu sous forme de cristaux jaunes, stables à l'air, par le pharmacien danois W. C. Zeise en 1827. Nous pouvons le préparer en faisant barboter de l'éthylène dans une solution aqueuse de tétrachloroplatinate (II) de potassium (Coates *et al.*, 1970).



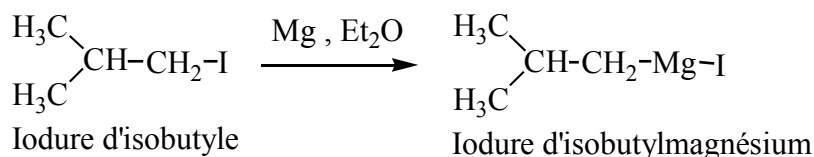
L'iodure d'éthylzinc a été décrit pour la première fois par Sir Edward Frankland en 1848 qui le préparait à partir d'iodure d'éthyle et de zinc. Cette préparation du premier organozincique marque le début de l'utilisation des composés organométalliques en synthèse organique. On écrivait à l'époque la réaction sous la forme :



En réalité, il obtint le diéthylzinc sous la forme d'un liquide incolore qui réagissait violemment sur l'eau, avec émission d'une longue flamme verte et qu'il désigna sous le terme général de *composé organométallique* (Brown, 1999).

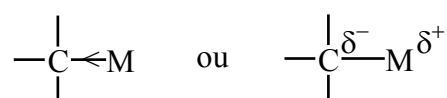


Le premier composé organomagnésien a été synthétisé par le chimiste français François Auguste Victor Grignard en faisant réagir l'iodure d'isobutyle et le magnésium dans l'éther ordinaire anhydre ou éthoxyéthane. Cette découverte lui valut le prix Nobel de chimie en 1912 conjointement avec Paul Sabatier pour les réactions d'hydrogénation catalytique (Brown, 1999).



Il est hors de propos de donner un historique complet, mais nous ne pouvons pas nier que la chimie organométallique de l'étain a connu un grand essor tout juste un demi-siècle. L'étain peut se trouver dans divers états d'oxydation : Sn(0), Sn(+II), Sn(+IV) et Sn(-IV). Les composés organiques de l'étain comportent des liaisons σ et π . De nombreux complexes de coordination SnL_m sont connus. Les ligands L apportent les doublets de liaison. Les ligands σ sont liés à l'étain par des liaisons σ . Certains ligands L peuvent engager un système π délocalisé dans la complexation et se lient à l'étain simultanément par n atomes. Ces ligands π sont désignés par L n-hapto et notés $\eta^n\text{-L}$ (Mathey et Sevin, 1991 ; Miessler et Tarr, 1998).

Dans un composé organométallique, la liaison carbone-métal est polarisée, le carbone, C, portant ainsi une charge partielle négative et le métal, M, positive comme il est indiqué ci-dessous :



La liaison carbone-étain se comporte différemment des autres liaisons carbone-métal des composés organométalliques. La polarité de la liaison carbone-étain est faible ce qui explique la stabilité de cette liaison. En effet, le Tableau II ci-dessous illustre la différence d'électronégativité entre l'atome de carbone et celle de l'atome métallique.

Tableau II. Comparaison de l'électronégativité du carbone avec quelques métaux dans le tableau de classification périodique des éléments (Emsley, 1993).

Elément	Na	Li	Mg	Zn	Cd	Fe	Cu	Sn	C
Electronégativité (Echelle de Pauling)	0,93	0,98	1,31	1,65	1,69	1,83	1,90	1,96	2,55

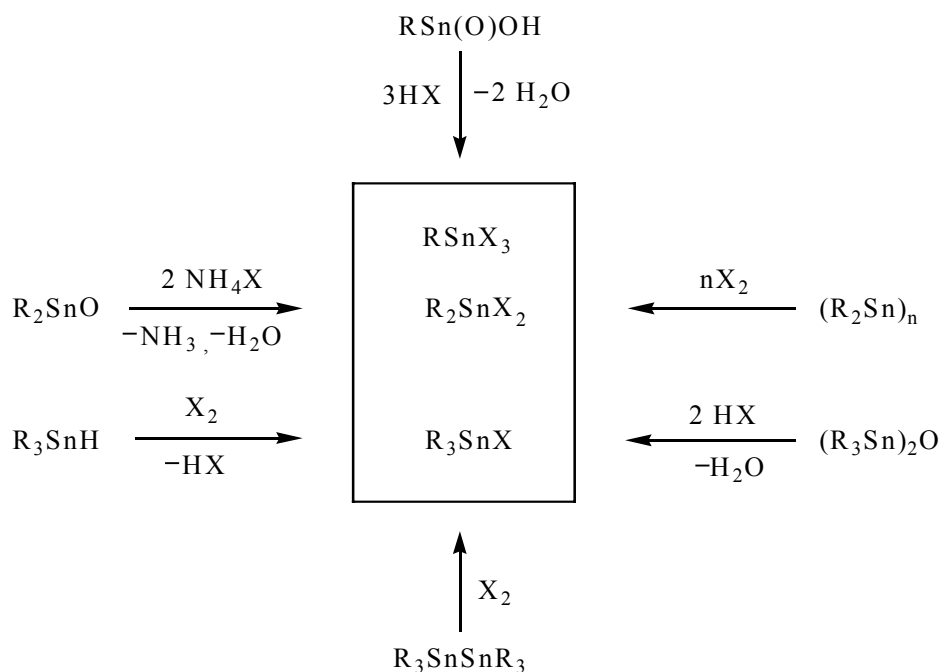
B. LES COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES DE L'ÉTAIN TÉTRAVALENT

Dans ce travail nous nous limiterons au cas des dérivés de l'étain tétravalent, les organostanniques. Plusieurs formes sont connues : RSnX_3 , R_2SnX_2 , R_3SnX et R_4Sn dont R est un radical alkyle, aryle etc. et X est un halogène. Ici encore le même atome d'étain peut être lié à deux halogènes différents.

Les dérivés organiques de l'étain tétravalent, les plus étudiés, se présentent habituellement sous forme de solide incolore ou de liquide visqueux stable à l'air et ne se décomposent qu'à des températures supérieures à 200°C. Il est à remarquer que certains composés hétérocycliques à base d'étain, récemment synthétisés, sont sensibles à l'air (Allen *et al.*, 1983).

B.1. Les halogénures d'organostannanes

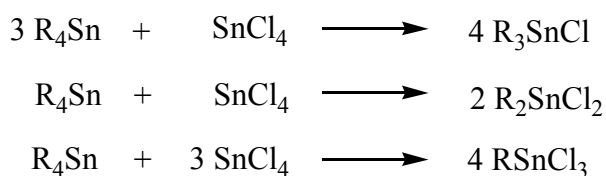
La Figure 1 (page 12) illustre diverses voies de synthèse de ces halogénures organiques de l'étain (IV), $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ avec $n < 4$ (Harrison, 1989).



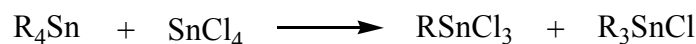
R=un radical alkyle, aryle... et X=un halogène

Figure 1. Mode d'obtention des halogénures d'organostannanes

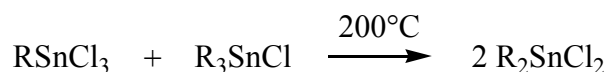
Les halogénures mono, di et trialkylstannanes sont des intermédiaires intéressants pour la préparation des nombreux composés organiques de l'étain. La méthode classique d'obtention de ces halogénures est la réaction de redistribution de Kocheshkov, réaction d'échange entre un tétraorganostannane, R_4Sn , et un halogénure de l'étain (IV), SnX_4 . (Pope et Peachey, 1897, 1903 ; Kocheshkov, 1926 et Moedritzer, 1966). Parmi les tétrahalogénures d'étain, le plus utilisé est le tétrachlorure d'étain SnCl_4 .



A température ambiante, la première réaction conduit à un mélange de deux halogénures mono et trialkylés :



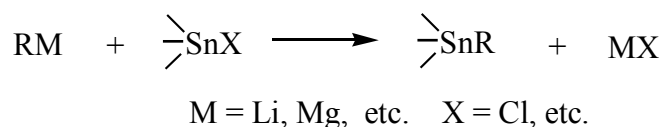
A haute température et en présence de quantités équimoléculaires de tétraalkylstannane et de tétrachlorure d'étain, cette première étape rapide est suivie par une deuxième étape lente qui conduit à la formation de composé dialkylé :



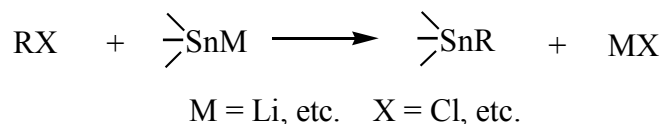
B.2. Les tétraorganostannanes

Les trois méthodes principales de synthèse de tétraorganostannanes, composés organiques de l'étain (IV), sont :

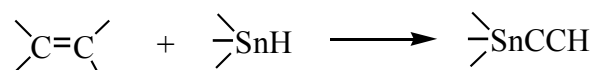
- Réaction entre un composé organométallique et un halogénure d'étain :



- Réaction entre un dérivé de l'étain et un halogénure d'alkyle :



- Réaction entre un hydruure de l'étain et un alcène :



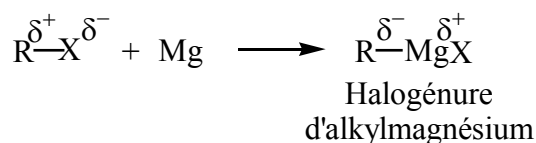
La première réaction est la plus importante et est utilisée industriellement (Van Der Kerk *et al.*, 1957 ; Bokranz et Plum, 1971).

Le tétraalkylstannane peut être synthétisé par réaction entre un composé organométallique contenant du magnésium, RMgX , et un halogénure d'étain (IV) :



Le composé organomagnésien mixte, RMgX , R étant un radical organique et X un halogène, est obtenu par réaction d'un dérivé halogéné avec un métal tel que Mg, grâce à un processus appelé métallation, en utilisant un solvant anhydre basique comme les éthers aliphatiques, les amines aliphatiques tertiaires, les amines aromatiques tertiaires, les éthers

aromatiques, les sulfures organiques, les sulfinones, les sélénures, les tellures organiques, les phosphines, etc. (Grignard *et al.*, 1937).



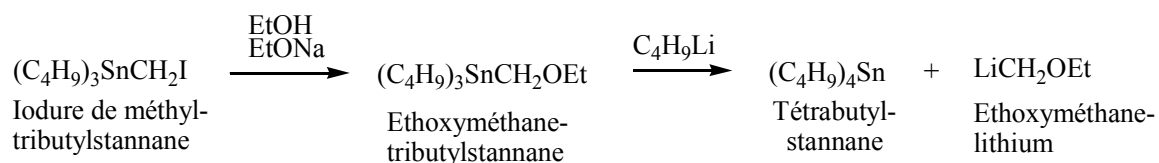
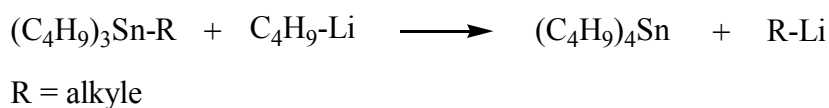
Dans les molécules de ces solvants basiques qui sont susceptibles de fixer la molécule RMgX, un élément, O, N, S, Se, Te ou P, présente deux valences supplémentaires.

Actuellement la méthode de préparation des organostannanes ne cesse de s'améliorer. L'irradiation par les ultrasons gagne une place très importante dans la recherche de nouvelles méthodes de synthèse. Par l'irradiation aux ultrasons, Zhao *et al.* (1997) ont alors synthétisé un grand nombre d'alkylstannanes en faisant mélanger de l'halogénure d'étain, du magnésium en tournures et de l'halogénure d'alkyle en présence de 1,2-dibromoéthane ou un pincé d'iode. Le rendement de cette réaction très rapide s'élève à 95%.

Les organostannanes et les halogénures d'alkylstannanes sont des réactifs très utilisés en synthèse organique et organométallique. Plusieurs voies de synthèse ont été développées. Voici deux des plus importantes de ces méthodes:

- Réaction d'échange métal-étain:

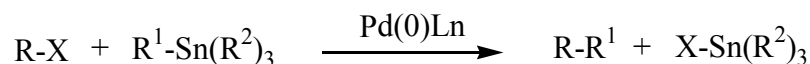
Le métal le plus utilisé est le lithium. L'action d'un organolithien sur un organostannane peut conduire à un autre organolithien et un nouveau dérivé de l'étain tétraalkylé :



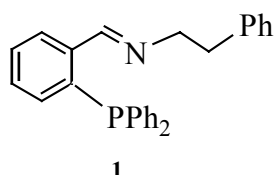
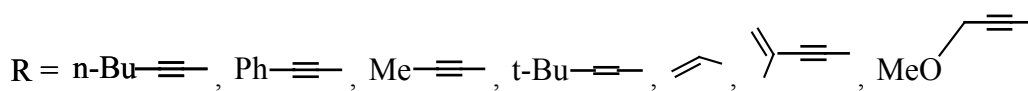
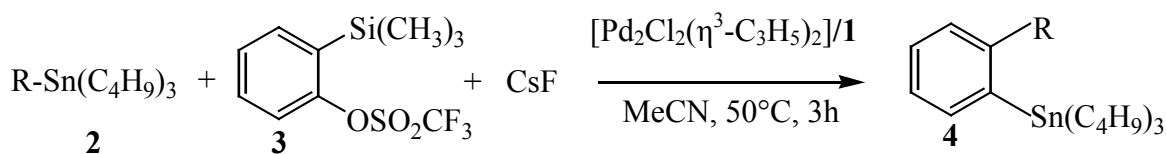
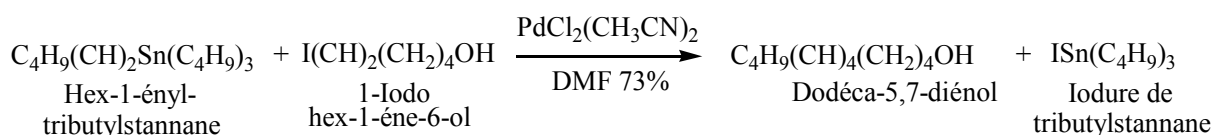
Cette réaction de transmétallation est souvent très rapide à température ambiante (comme dans le cas du lithium).

- Réaction de couplage:

Connue sous le nom de réaction de Stille, c'est une réaction entre un organostannane du type $R^1Sn(R^2)_3$ et un halogénure d'alkyle, RX , catalysée par des sels de Palladium, en général du type $Pd(PPh_3)_4$, $Pd(PPh_2)Cl_2$. Le catalyseur au palladium peut être introduit sous forme de complexes de $Pd(II)$ ou directement de la forme active $Pd(0)$. (Stille, 1986 ; Yoshida *et al.*, 2001).



Exemples :



1 = N-(2-diphénylphosphinobenzylidène)-2-phényléthylamine

2 = Tétraorganostannane à substituer

3 = 2-(Triméthylsilyl)phényltriflate

4 = Tétraorganostannane formé

Après cette mise au point bibliographique sur les tétraorganostannanes, nous allons étudier la réaction entre un composé organométallique et un halogénure d'étain (IV) sous atmosphère contrôlée au sein d'un solvant étheré.

Chapitre II

LES SOLVANTS

Les réactions chimiques ont lieu en général en phase liquide. Le milieu homogène facilite les interactions entre les réactifs, tandis que dans un milieu hétérogène de faibles surfaces sont en contact.

Les composés organométalliques du magnésium, sensibles à l'air et à l'humidité, sont le plus commodément préparés en faisant réagir directement un halogénoalcane avec le magnésium en suspension dans l'éthoxyéthane ou le tétrahydrofurane pur et sec.

Dans l'état d'omission de budget de recherche à l'université nous avons donc été amenés à utiliser les produits disponibles au laboratoire et à synthétiser le solvant étheré à partir de l'alcool artisanal, « Toaka Gasy Ambodivoara », un produit à bon marché et en quantité importante dans le pays.

A. L'ÉTHANOL

Les alcools sont abondants dans la nature, où ils apparaissent dans une diversité de structures complexes. Les alcools simples servent de solvants, d'autres interviennent dans la synthèse de molécules plus structurées. L'éthanol, ou alcool éthylique, est un alcool possédant

la structure semi développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. Usuellement désigné par la formule : EtOH c'est un liquide inflammable et dangereux pour l'œil. Il est soluble en toute proportion dans l'eau et dans le solvant polaire et apolaire. Ses propriétés physiques sont données dans le Tableau III.

Tableau III. Propriétés physiques de l'éthanol.

Masse molaire	46,069 g/mol
Masse volumique	7,894 kgm^{-3}
Température de fusion	158,8K (-114,4°C)
Température de vaporisation	351,5K (78,4°C)
Point d'éclair	17°C

L'éthanol a été appelé alcool par Paracelse (de son vrai nom Théophraste Bombast von Hohenheim), de l'arabe *al'kohl* qui signifie « principe subtil » (Allendy, 1937). Il se retrouve dans toutes les boissons alcoolisées. Dans la pharmacopée européenne, éthanol désigne l'éthanol absolu alors qu'alcool désigne l'éthanol (Brown, 1999).

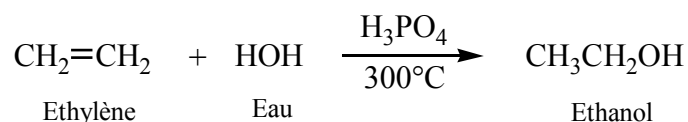
Historiquement, l'éthanol a été produit par fermentation directe de sucres naturels. La production de vin ou de bière fermentée est attestée dans l'empire babylonien dès 3000 av J.C. Les premières obtentions pures sont probablement dues aux alchimistes perses qui développèrent l'art de la distillation au VIII^e et IX^e siècle, siècle de l'ère chrétienne (Wikipedia, 2006).

Industriellement, l'éthanol est fabriqué par hydratation de l'éthylène et à partir de la biomasse lignocellulosique. Au laboratoire, il est possible d'obtenir l'éthanol à partir d'une grande variété de substrat.

A.1. Production de l'éthanol de synthèse

A.1.1. Par hydratation catalytique directe de l'éthylène, C_2H_4

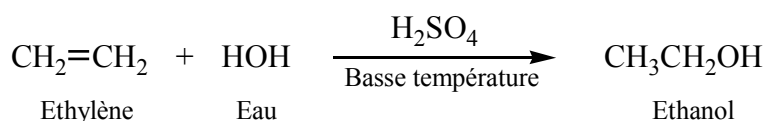
L'éthanol est obtenu en grandes quantités par hydratation de l'éthylène en présence de catalyseurs dont la majorité présentent un caractère acide. On citera notamment l'acide phosphorique, H_3PO_4 , et l'acide silicotungstique, $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$. Ces catalyseurs sont imprégnés généralement sur un support poreux. (Vollhardt et Schore, 1995).



Le produit final de l'hydratation de l'éthylène est un mélange contenant entre 10% et 25% d'éthanol en poids. Des distillations successives seront donc nécessaires pour obtenir un mélange plus concentré. Les conditions optimales pour la réalisation de cette réaction d'hydratation dépendent grandement du catalyseur utilisé, des caractéristiques du réacteur et des qualités du produit de départ.

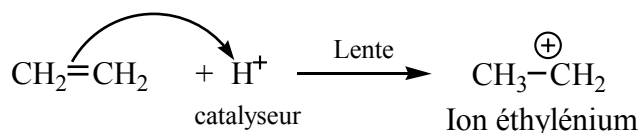
A.1.2. Par hydratation indirecte de l'éthylène

L'éthylène est mis en présence d'une solution aqueuse d'un acide dont le contre ion est faiblement nucléophile tels que l'acide sulfurique, H_2SO_4 , et l'acide perchlorique, HClO_4 . Ce procédé consomme une grande quantité d'acide sulfurique et nécessite en entrée un mélange gazeux de bonne qualité.

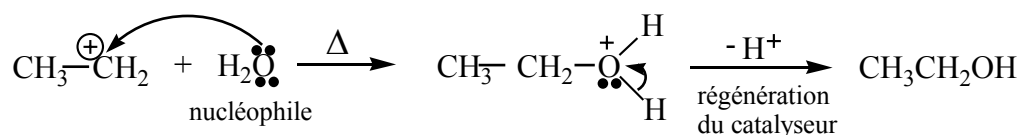


L'hydratation électrophile de l'éthylène, réalisée à basse température et en présence d'un grand excès d'eau, fait intervenir un mécanisme réactionnel en deux étapes :

Première étape : formation de l'ion éthylénium

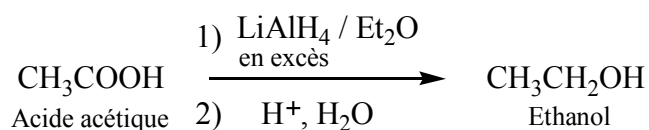


Deuxième étape : attaque de l'eau



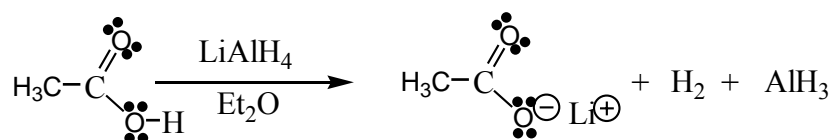
A.1.3. Par réduction de l'acide acétique

Les acides carboxyliques sont aisément réduits en alcools primaires au moyen de l'hydruure double d'aluminium et de lithium, LiAlH_4 , dans l'éther anhydre. L'aluminohydruure de lithium est un corps très réactif, particulièrement sensible à l'eau et à l'oxygène, et son utilisation réclame beaucoup de précaution. L'éther, et dans une moindre mesure le tétrahydrofurane, THF, sont parmi les rares solvants qui le dissolvent. Le caractère puissamment nucléophile de LiAlH_4 , rend cette espèce apte à effectuer après hydrolyse par de l'eau acide, la réduction de l'acide acétique en éthanol (Maitland, 2000).

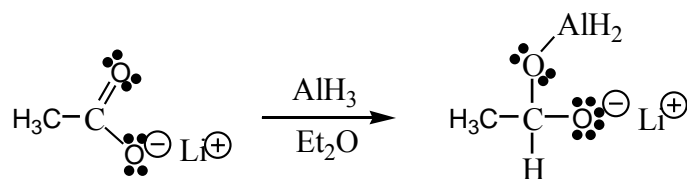


Le mécanisme réactionnel est le suivant :

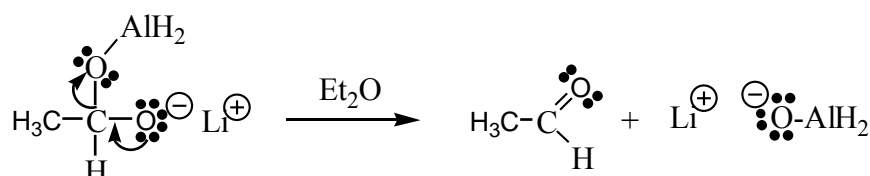
Première étape : formation de l'anion carboxylate (Ethanoate de lithium)



Deuxième étape : formation de l'alkoxyde de lithium

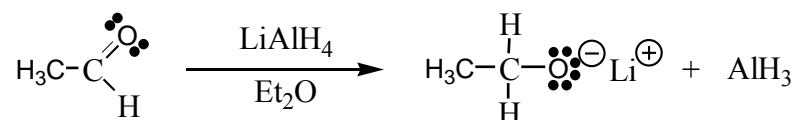


Troisième étape : formation de l'acétaldéhyde

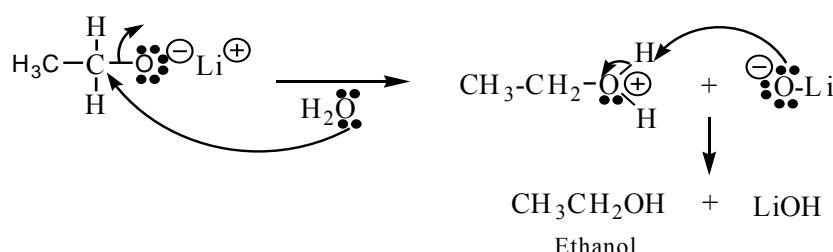


L'acétaldéhyde formé ne peut pas survivre en présence du puissant agent réducteur LiAlH_4 .

Quatrième étape : formation de l'alkoxyde (Ethoxyde de lithium)



Cinquième étape : hydrolyse



D'autres hydrures ont été utilisés comme : $\text{NaBH}_4 + \text{AlCl}_3$ dans le diglyme, BH_3 -THF, 9-BBN, $\text{LiAlH}(\text{OMe})_3$ dans le THF, AlH_3 dans le THF, $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ (DIBALH), $\text{NaAlEt}_2\text{H}_2$ (March, 1992).

A.1.4. Par réaction d'un réactif de Grignard avec le formaldéhyde, H_2CO

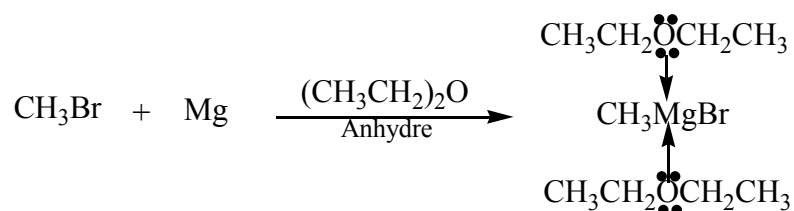
Au même titre que les hydrures, les réactifs organométalliques à base de magnésium ou de lithium sont capables d'attaquer le groupe carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone de manière à produire un alcool. La différence est qu'ici, une nouvelle liaison carbone-carbone se forme au cours de la réaction.

Les composés organométalliques contenant du lithium ou du magnésium sont les plus commodément préparés en faisant directement réagir un halogénoalcane avec le métal en suspension dans l'éthoxyéthane, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ou dans le tétrahydrofurane, THF et sont rarement isolés. Ils sont formés en solution et réagissent directement avec le substrat qu'on leur présente. Ces réactifs sont sensibles à l'air et à l'humidité ; ils doivent, dès lors, être préparés et manipulés à l'abri de l'air et dans des conditions rigoureusement anhydres.

La réaction du bromure de méthylmagnésium, CH_3MgBr , un réactif de Grignard, avec le formaldéhyde, H_2CO , au sein de l'éther anhydre, suivie d'une hydrolyse acide conduit à l'éthanol (Maitland, 2000).

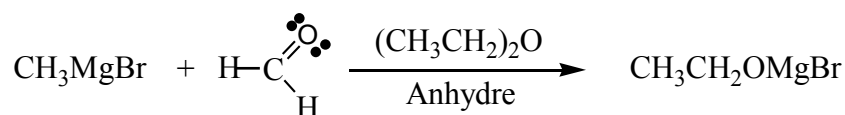
La synthèse s'effectue en trois étapes :

Première étape : formation du bromure de méthylmagnésium



Le réactif de Grignard se met en coordination avec le solvant : il se stabilise en se liant à deux molécules d'éther, affublant ainsi le magnésium d'un octet d'électrons.

Deuxième étape : addition du formaldéhyde



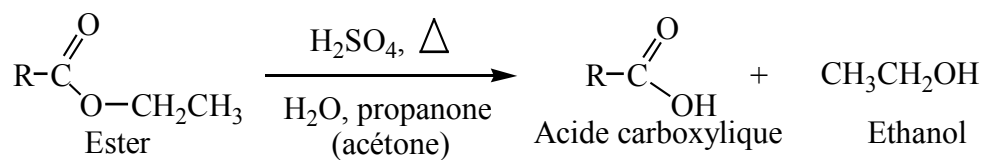
Troisième étape : hydrolyse



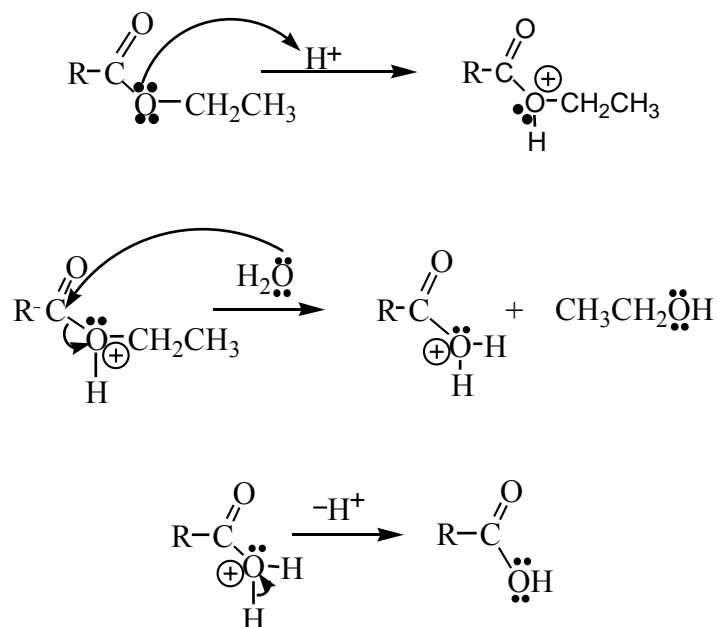
L'ajout d'un acide aqueux dilué donne naissance à l'éthanol à la suite de l'hydrolyse de la liaison magnésium-oxygène.

A.1.5. Par hydrolyse des esters

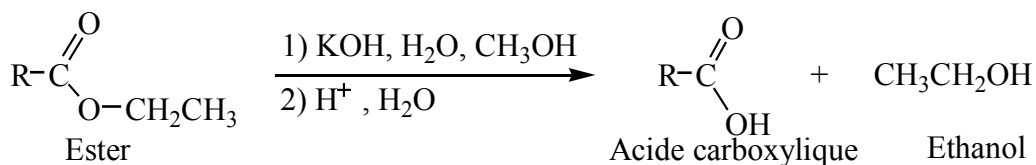
Les esters s'hydrolysent lorsqu'ils sont chauffés avec de l'eau en excès dans un solvant miscible à l'eau, en présence d'acide fort ou de base forte, fournissant ainsi l'acide carboxylique, ainsi que l'alcool dont ils étaient constitués (Vollhardt et Schore, 1995).



Mécanisme de l'hydrolyse des esters par catalyse acide

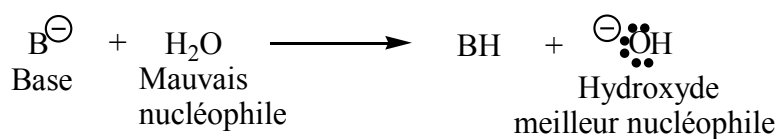


Un hydroxyde au moins stoechiométrique, permet également d'hydrolyser directement les esters.

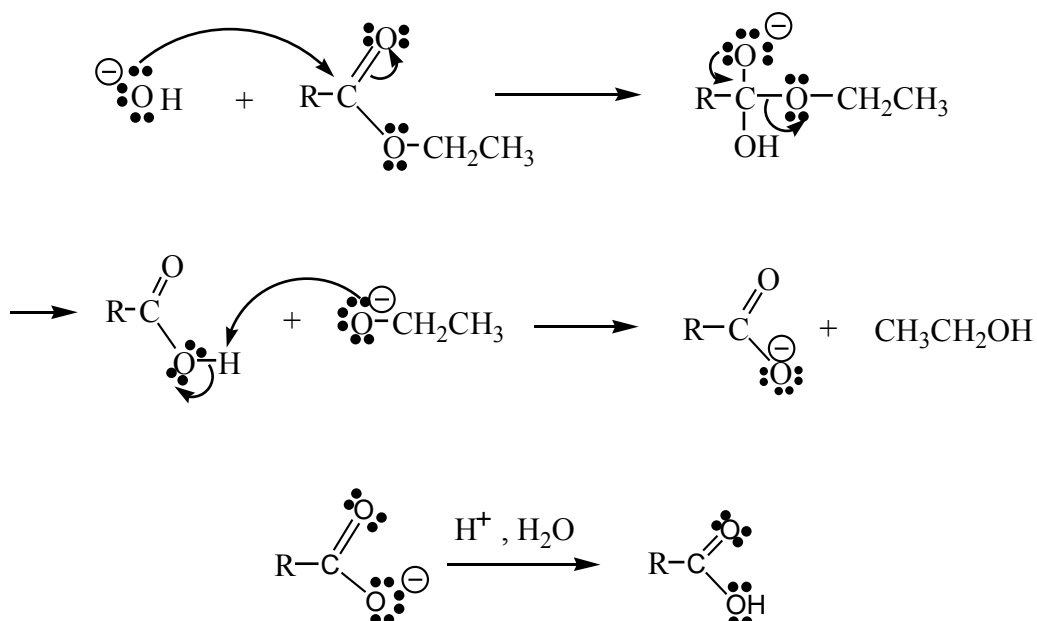


Mécanisme de l'hydrolyse des esters par catalyse basique

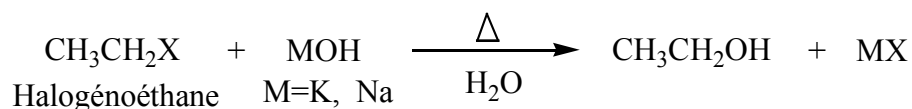
Le catalyseur basique transforme le mauvais nucléophile qu'est l'eau en un ion hydroxyde chargé négativement et, dès lors, bien meilleur nucléophile.



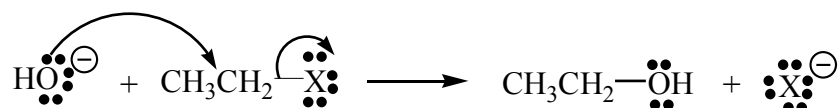
L'hydrolyse des esters est bien souvent exécuté en faisant intervenir directement un hydroxyde en guise de base et ce, en quantité au moins stoechiométrique.



A.1.6. Par substitution nucléophile d'halogénoalcane



La réaction d'halogénoalcane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$, avec de l'hydroxyde, MOH , en phase aqueuse, aboutit à de l'alcool et de l'halogénure suivant une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire :



A.2. Production de l'éthanol de fermentation

L'éthanol est aussi préparé par fermentation des sucres fermentescibles. L'éthanol ainsi produit est appelé « bioéthanol ». Ces sucres sont présents dans un état plus ou moins polymérisé dans de nombreuses espèces du monde végétal. Ils se présentent sous deux formes : ceux

directement fermentescibles, comme le glucose d'une part, et ceux aboutissant à des sucres fermentescibles après hydrolyse, comme le saccharose, l'amidon et la cellulose d'autre part.

Les matières végétales pourraient être classées en trois catégories :

Dans la première catégorie se trouvent les matières sucrées comme les fruits en général, les betteraves (racine sucrées), les tiges sucrées ; la canne à sucre est un exemple typique dont la mélasse résiduaire des sucreries est encore valorisable en éthanol par fermentation.

Dans la deuxième catégorie : l'amidon des matières amylacées est hydrolysé par action des enzymes ou hydrolyse acide, et transformé en glucose ou maltose. Il se trouve dans des grains en général, certains tubercules et rhizomes (pomme de terre, manioc, etc.).

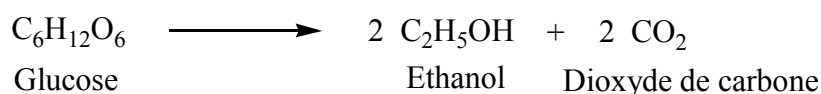
Dans la troisième catégorie se trouvent les matières cellulosiques, comme les bois, les tiges annuelles, etc., contenant de cellulose qui est un polymère de glucose (Mariller, 1951).

Suivant l'état de polymérisation, ces sucres sous forme de polymère de structure complexe sont transformés en sucre simple fermentescible par hydrolyse.

La fermentation, une réaction biochimique catalysée par des enzymes, consiste à la dégradation incomplète d'une molécule organique par de nombreux micro-organismes (levures, bactéries, etc.). Il existe divers types de réactions de fermentation suivant la nature des produits de la réaction : fermentation alcoolique, lactique, hétérolactique, acétique, butyrique, propionique, acétonobutyrique, etc.

A.2.1. La fermentation des sucres à six atomes de carbones (hexose)

Le terme fermentation est dérivé du mot latin *fervere*, qui signifie bouillir. En effet, l'observation d'un liquide en fermentation alcoolique principalement montre un dégagement important de gaz provoquant de la mousse, de l'écume et l'aspect d'un liquide en ébullition. En 1810, Gay-Lussac définit l'équation globale de la fermentation comme suit (Fahrasmane et Ganou-Parfait, 1997) :



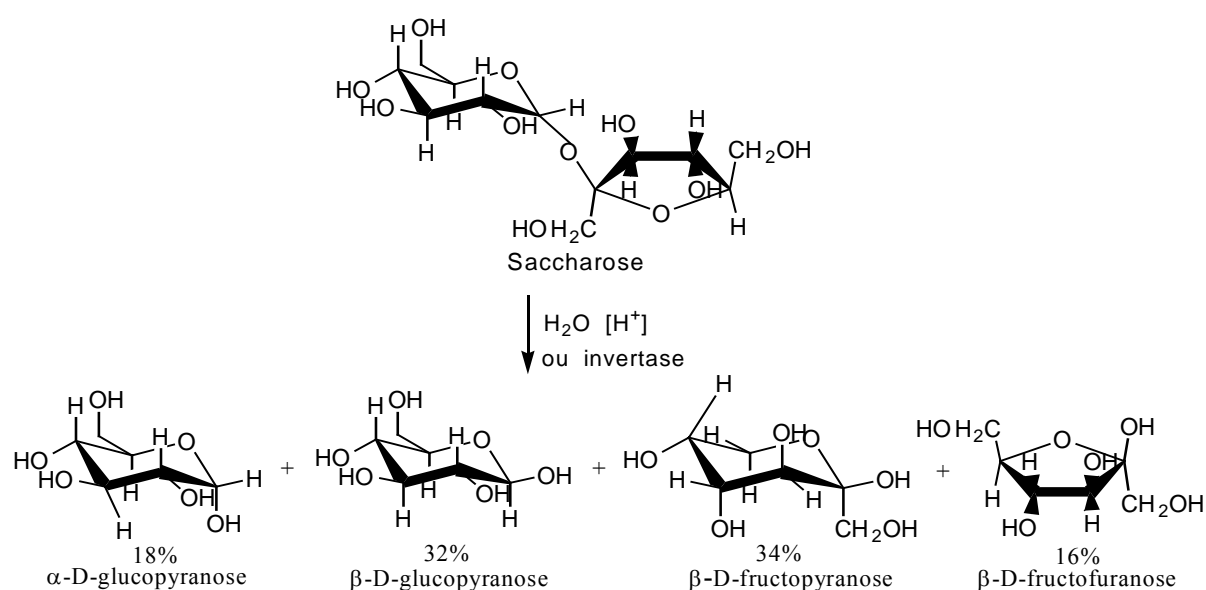
L'obtention de l'éthanol par fermentation des sucres, qui remonte à la préhistoire, est réalisée de nos jours pratiquement sans modification (Allinger *et al.*, 1987a). La première

opération appelée saccharification consiste à l'hydrolyse acide ou par des enzymes spécifiques de l'amidon, du saccharose ou de la cellulose afin d'obtenir les sucres fermentescibles correspondants.

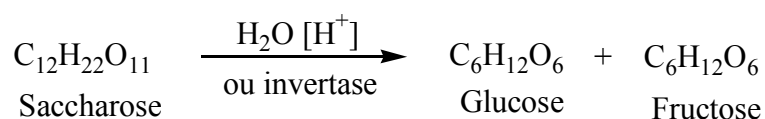
A.2.1.1. La saccharification

- **Le saccharose**

Le saccharose (ou *sucrose* en anglais) est un disaccharide. L'hydrolyse acide scinde la molécule en glucose et en fructose (Vollhardt et Schore, 1995).



Le bilan global de la saccharification du saccharose est le suivant :

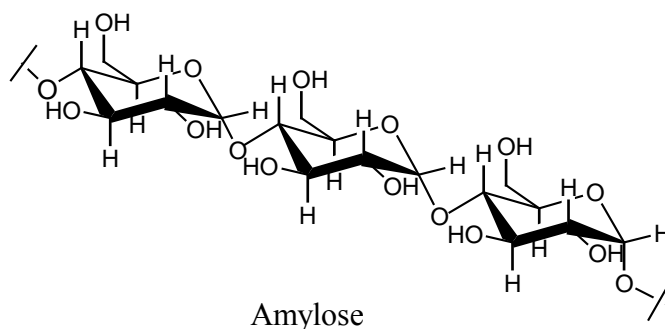


La nouvelle méthode d'extraction par voie sèche des granules d'amidon du blé et du maïs est maintenant très encourageante. Non seulement les granules apparaissent propres et intactes mais le coût de revient diminue aussi.

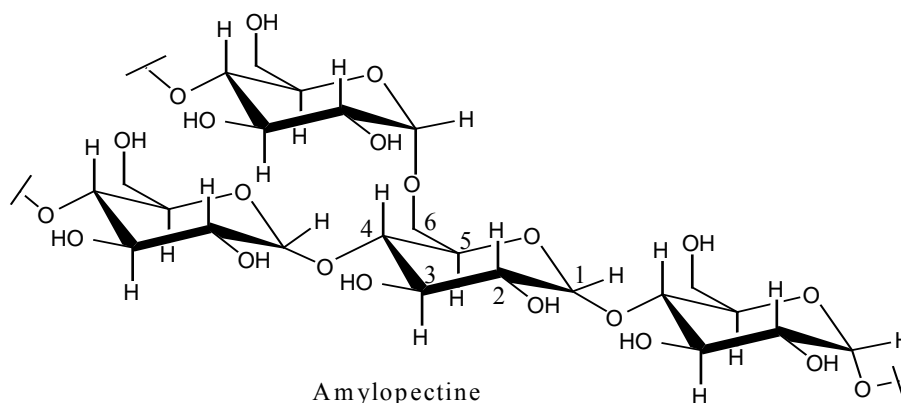
- **L'amidon**

L'amidon trouvé sous forme de grains est un polyglucose. Il est aisément hydrolysé en glucose par catalyse acide.

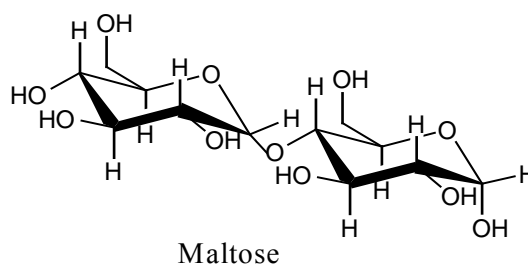
L'eau chaude fait gonfler les grains d'amidon et permet, le plus souvent, d'en séparer les deux constituants principaux : l'amylose (20%) et l'amylopectine (80%). L'amylose contient quelques centaines d'unités glucose par molécule (Vollhardt et Schore, 1995).



L'amylopectine est une chaîne ramifiée qui présente toutes les 20 à 25 unités glucose, un branchement au départ du carbone numéro six (6) de la structure de l'amylopectine ci-dessous. Certains amidons ne contiennent que de l'amylopectine.

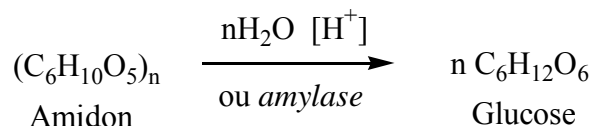


L'hydrolyse enzymatique ou l'hydrolyse acide partielle de l'amidon conduit au maltose ou sucre de malt qui est un dimère du glucose, c'est un disaccharide. Un enzyme contenu dans le malt, la diastase, transforme également l'amidon en maltose.



Le maltose s'hydrolyse en deux molécules de glucose soit par une solution aqueuse acide, soit par un enzyme de la levure de bière, la maltase. (Allinger *et al.*, 1987b).

Le bilan global de la saccharification de l'amidon est le suivant :



- **La cellulose**

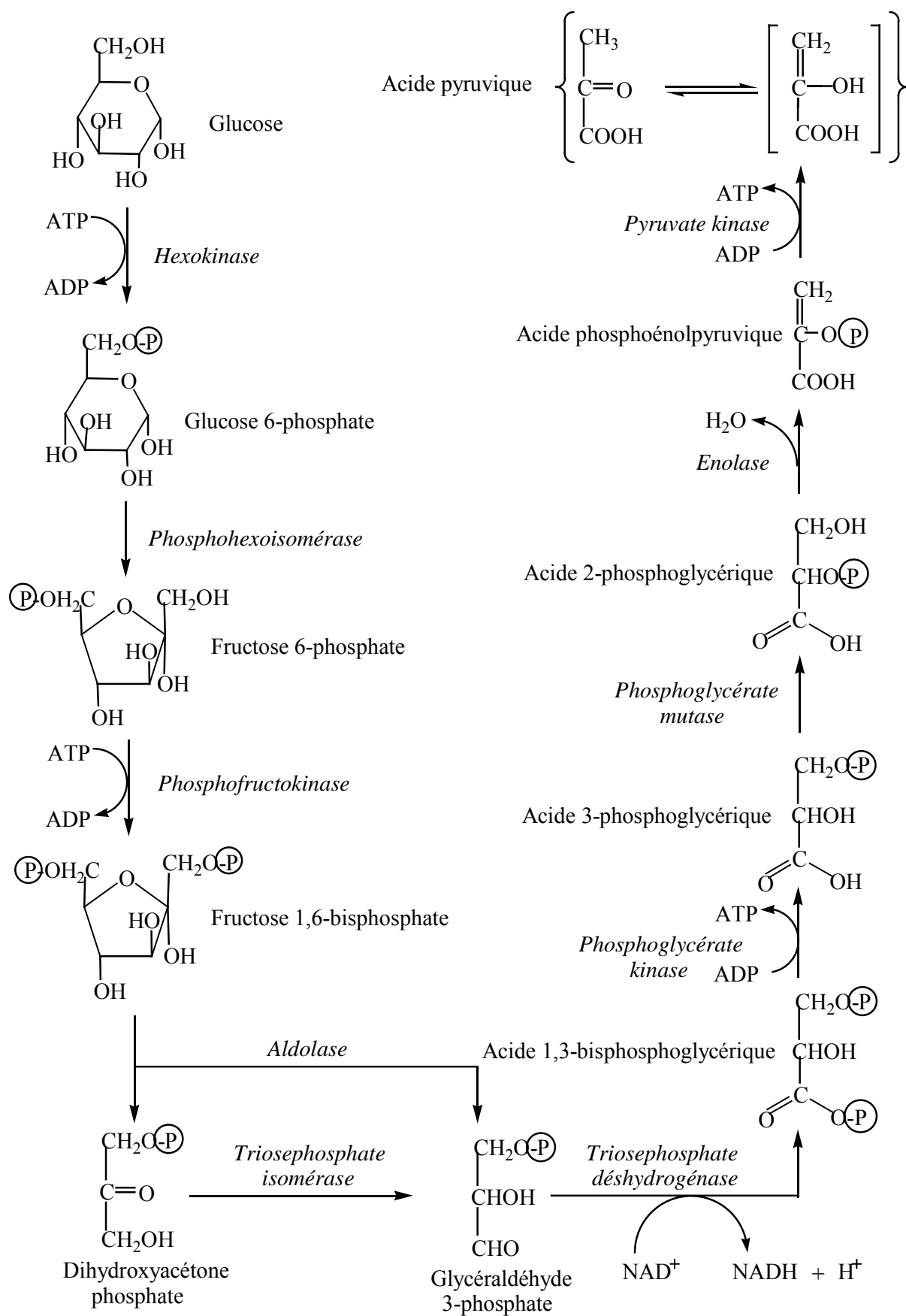
Parcival Zhang a présenté, lors du 231^{ème} meeting annuel de l'American Chemical Society (fin mars 2006 à Atlanta), un nouveau procédé qu'il a mis au point pour extraire les sucres de la cellulose. Ce procédé effectué à 50°C et à pression atmosphérique comprend trois étapes : prétraitement de la cellulose, saccharification acide et extraction par organosolvant. Les quatre produits résultant du fractionnement : lignine, sucres hemicellulosiques, cellulose amorphe et acide acétique sont valorisables (Wikipedia, 2006).

Par ailleurs, la cellulose amorphe peut être transformée en sucres par hydrolyse en présence d'enzymes spéciales. Ces sucres obtenus par saccharification du saccharose, de l'amidon et de la cellulose, sont prêts à être fermentés par des levures ou des bactéries.

La fermentation alcoolique transforme des sucres fermentescibles en éthanol, C₂H₅OH, et en dioxyde de carbone, CO₂. Sous l'action de la levure de bière cette dernière est capable de s'approvisionner en énergie. En fait, le glucose est tout d'abord transformé en acide pyruvique grâce à une voie réactionnelle complexe, la glycolyse ou voie de Emden-Meyerhof, qui fait intervenir divers enzymes. Par action de la levure, cet acide conduit ensuite à l'éthanol en milieux anaérobie.

A.2.1.2. La glycolyse

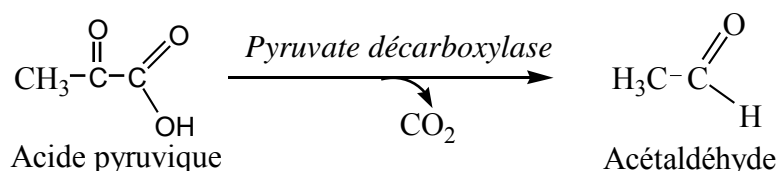
Considérons la fermentation alcoolique du saccharose. Par saccharification, une molécule de saccharose donne une molécule de glucose et de fructose. Par phosphorylation du glucose suivi d'isomérisation et par phosphorylation du fructose, ces deux sucres sont activés sous forme de fructose-6-phosphate en donnant de l'énergie (Weil, 1997). Et ce fructose-6-phosphate subit la suite de la réaction :



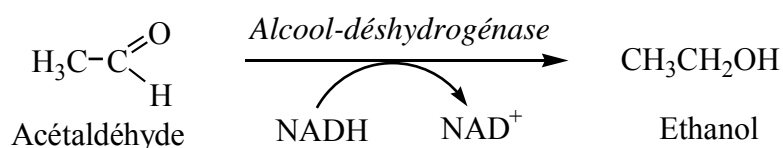
La voie de Emden-Meyerhof (Weil, 1997).

A.2.1.3. La fermentation alcoolique

La fermentation alcoolique c'est la transformation de l'acide pyruvique en éthanol et en dioxyde de carbone. Chez d'autres micro-organismes, et notamment la levure, l'acide pyruvique est, dans une première étape, décarboxylé ($-\text{CO}_2$) et forme de l'acétaldéhyde, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, grâce à un enzyme : le *pyruvate décarboxylase* qui a pour coenzyme, contenant le cation Zn^{2+} , le pyrophosphate de la thiamine (ou vitamine B1) (Weil, 1997).



Puis dans une deuxième étape, l'acétaldéhyde est réduit en éthanol cependant que le NADH est oxydé en NAD^+ ; la réaction est catalysée par un *alcool-déshydrogénase*.



La fabrication de l'éthanol à partir des plantes riches en cellulose est plus difficile et plus coûteux qu'à partir de l'amidon des matières amylacées ou du saccharose des plantes sucrières. Cependant, des recherches sur les technologies nécessaires pour fabriquer de l'éthanol à partir des matières lignocellulosiques sont en cours.

A.2.2. La fermentation des sucres à cinq atomes de carbones (pentose)

Dans les procédés précédents, seuls les hexoses fermentescibles sont transformés en éthanol. En particuliers les pentoses contenus dans la fraction lignocellulosique ne sont pas transformés. La bactérie recombinante ZM de *Zymomonas Mobilis* est capable de fermenter efficacement des pentoses (xylose et arabinose) en éthanol (Zhang *et al.*, 1995). La présence de glucose permet d'accélérer le processus.

De nouveaux procédés sont mis au point pour la production d'éthanol à partir de résidus cellulosiques, un mélange de sucres en cinq et six atomes de carbone, en utilisant la bactérie *Zymomonas Mobilis* (Zhang *et al.*, 1995).

A.3. Production de l'alcool artisanal

L'alcool artisanal est généralement connu sous le nom de « Toaka Gasy » à Madagascar. C'est une boisson alcoolisée très populaire surtout à l'occasion des fêtes. Sa production est presque partout dans l'île et est une activité vieille de plusieurs siècles (Randy, 2004). La dénomination du rhum « Toaka Gasy Ambodivoara » provient du lieu où il est fabriqué. Ambodivoara est une commune qui se trouve au sud de Marolambo, à la limite de la délimitation territoriale de la district de Fandriana, dans la région d'Amoron'i Mania. Elle est accessible uniquement à pieds (Randy, 2004). Ambodivoara est aussi un point de rencontre (marché de Toaka Gasy) pour les trafiquants de ce produit non autorisé par l'état malagasy (Andrianiana, 2002). Le « Toaka Gasy Ambodivoara » n'est autre que du rhum agricole, un produit naturel issu de la canne à sucre cultivée à Madagascar.

A.3.1. Le rhum

Le mot rhum serait une abréviation du mot anglais « rumbullion » qui signifie « grand tumulte ». Selon une autre explication suggérée, le mot « rhum » tirerait simplement du mot latin *saccharum* (sucre). Le rhum fut consommé dès les XVII^e siècle en Europe, plus précisément en Grande-Bretagne. Ses prétendues vertus médicinales en firent un composant obligatoire des rations à bord des navires de l'époque. En tant que boisson, il ne se répand en Europe et en Amérique du Nord qu'au cours du XVIII^e siècle.

Le rhum est fabriqué à partir de la canne à sucre. La canne à sucre (*Saccharum officinarum*) est une plante de la famille des Poacées. Elle est cultivée pour ses tiges. La récolte intervient au bout de onze mois après la plantation, avant la floraison. Les cannes sont coupées au ras du sol, la concentration en sucre étant maximale dans la partie basse de la tige, la partie supérieure est éliminée sur le champ ainsi que les feuilles. Les tiges sont coupées puis broyées par une série de moulins et arrosées entre chaque broyage pour optimiser l'extraction du jus. Le premier jus sucré produit est baptisé vesou ou moût. Le vesou est clarifié puis concentré pour extraire le sucre cristallisé brut, la cassonade. Le résidu liquide très épais, encore très sucré, noirâtre et visqueux, est la mélasse. Le vesou peut être également mis en fermentation dans des cuves. Sous l'effet des levures, les sucres du jus se transforment en alcool. On obtient ainsi au bout de 24 heures un vin de canne (à 5°). Ce vin ou grappe est ensuite distillé pour produire de l'eau de vie, le rhum, qui atteindra les 50 à 60°.

Le nom rhum désigne deux boissons distinctes obtenues à partir de matières premières différentes :

- Le rhum agricole obtenu à partir des premiers jus de la canne à sucre, du vesou dont le goût est plus fin ;
- Le rhum industriel, obtenu à partir des jus suivant, voir même à partir des mélasses est réservé plus spécialement aux aromatisations et aux usages culinaires.

Le rhum vieux est un rhum agricole, vieilli en fût de chêne pendant au moins trois ans. Il prend une teinte ambrée naturellement.

« L'inventeur » du processus de distillation, le père Labat, membre de l'ordre des Dominicains, a décrit le rhum comme « feu donnant de la force aux hommes et de la joie aux femmes ». A la fin du XVIIIe siècle, les Français utilisent le mot « rhum » pour désigner l'alcool de canne (Wikipedia, 2006).

A.3.2. Le « Toaka Gasy »

En général, la fabrication du rhum traditionnel malagasy, le « Toaka Gasy » comprend trois étapes :

- La préparation du moût ;
- La fermentation ;
- La distillation.

A.3.2.1. La préparation du moût

D'après Andrianiana (2002), les cannes sont coupées et ensuite hachées en morceaux avant d'être introduites dans la cuve de fermentation qui est un trou dans le sol, à peu près de 2 m de profondeur et 1 m de diamètre. Les parois du trou sont compactées pour éviter la perte du jus. Des plantes appelées « laro », en général 1/3 de la masse à fermenter sont ajoutées au-dessus. Le rotrala (*Evodia fatraina*), le fotona (*Leptolaera multiflora*) et le zamborizano (*Eugenia zambosa*) sont parmi les « laro » utilisées dans la fabrication du Toaka Gasy (Ramarokoto, 1996).

Le trou bien rempli est ensuite recouvert de feuilles de bananiers ou du ravalala puis bouché par de la boue de terre pour que le milieu soit anaérobie.

A.3.2.2. La fermentation

Sous l'action des enzymes et des levures contenues dans les cannes elles-mêmes et le « laro », la fermentation dure à peu près 7 à 15 jours à température ambiante (Andrianiana, 2002). D'après Ramananarivo (1978), les « laro » apportent des matières minérales comme l'azote, le phosphore, le calcium, etc. qui sont nécessaires à la nutrition des levures. Ils donnent aussi les caractères organoleptiques du rhum obtenu.

La disparition du bouillonnement qui n'est autre que le dégagement de gaz carbonique indique que la fermentation est terminée.

A.3.2 3. La distillation

Le contenu de la cuve de fermentation est transvasé dans un fût en tôle de 200 litres. De l'eau est ajoutée jusqu'à 1/4 de la hauteur du fût. Une grosse pierre est déposée sur le couvercle pour éviter toute vibration. Le réfrigérant est constitué par un tuyau en cuivre ou en bambou qui, d'une part, relie le couvercle et le récepteur de distillat et d'autre part, passe par un « lakana » constitué d'un trou d'arbre dont le cœur a été enlevé et où l'eau circule. Le chauffage est effectué de façon homogène, progressive et régulière pour éviter la surchauffe (Andrianiana, 2002).

Le distillat obtenu par cette distillation élémentaire est composé de :

- Tête à titre alcoolique élevé ;
- Cœur, le rhum ;
- Queue à faible degré alcoolique.

A.4. Utilisation de l'éthanol

L'alcool, dilué par de l'eau aromatisée en proportions diverses, est une boisson alcoolique. Une grande quantité de production de l'éthanol passe dans sa fabrication, l'alcool produit de façon artisanale (*Toaka Gasy*) a été destiné à cet usage.

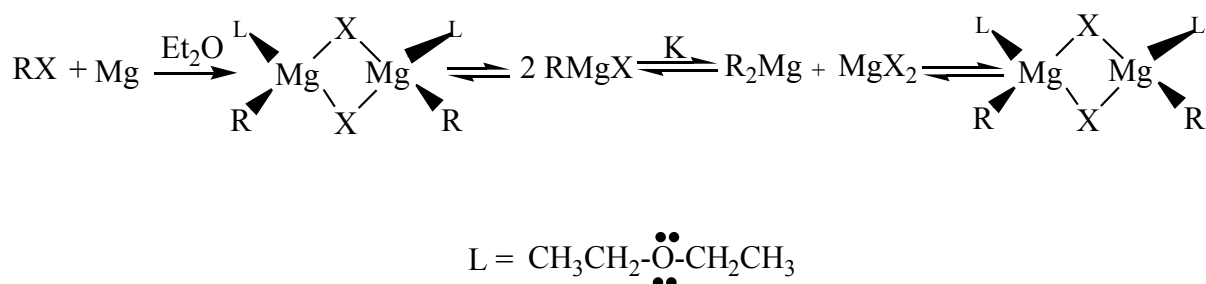
L'utilisation de l'éthanol comme solvant dans les parfums, les vernis et les gommes-laques, de même que comme intermédiaire de synthèse n'est pas nouvelle ; dans la synthèse, l'intérêt de l'éthanol est énorme. Par exemple, il est essentiellement utilisé comme réactif dans la synthèse de l'éthoxyéthane, qui est un solvant très utilisé au laboratoire.

La production de l'éthanol a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années en raison de la possibilité de l'employer comme additif de l'essence (biocarburant). Ainsi, son utilisation nécessite certaines précautions et il s'agit d'avoir recours à diverses solutions (mélange à faible taux d'éthanol avec de l'essence ou du diesel, usage de véhicules spéciaux, etc.). La composition de l'éthanol à l'essence peut varier de 0 à 85%. Avec le moteur diesel, un mélange d'éthanol déshydraté à hauteur de 3% sans modification de moteur ni additif est actuellement testé au Brésil.

La transformation de l'éthanol déshydraté, par une réaction d'addition avec l'isobutène, conduit à la formation de l'éthyltertiobutyléther (ETBE). Il est utilisé comme additif à hauteur de 5% à l'essence en remplacement du Plomb, il est dans ce cas appelé bio-additif. Ses propriétés (niveau d'octane élevé, faible pression de vapeur, tolérance parfaite à l'eau) en font un carburant particulièrement apprécié par les raffineurs. Il substitue le méthyltertiobutyléther (MTBE). L'éthyltertiobutyléther est actuellement la filière d'utilisation du bioéthanol la plus largement développée en Europe.

B. L'ÉTHOXYÉTHANE

Généralement, les éthers sont parfaitement inertes sauf dans le cas de dérivés cycliques tendus comme les oxacyclopropanes. Ils sont de ce fait fréquemment choisis comme solvants dans les réactions organiques et organométalliques. La plupart des réactions avec les composés organométalliques sont réalisées dans les éthers sous atmosphère inerte. Les premiers organomagnésiens, RMgX , ont été préparés dans l'éthoxyéthane anhydre. Pour stabiliser les halogénures d'alkylmagnésium, le solvant, l'éthoxyéthane, réalise une coordination avec le métal, le magnésium. En absence de cette coordination, la réaction est extrêmement difficile.



B.1. Synthèse de l'éthoxyéthane

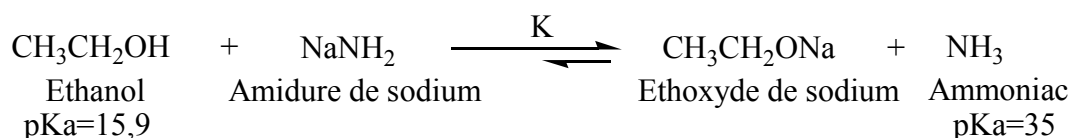
Les alcools peuvent se comporter comme des acides et comme des bases pour conduire à des alkoxydes et à des éthers respectivement. Les alkoxydes sont employés dans la méthode la plus courante de préparation des éthers.

B.1.1. Synthèse de l'éthoxyde de sodium, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$

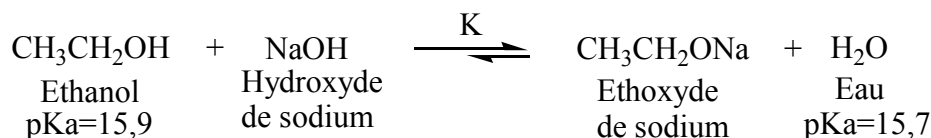
Les alcools peuvent être déprotonnés de manière à fournir leurs bases conjuguées, en l'occurrence les alkoxydes qui sont d'excellents nucléophiles.

L'utilisation d'une base plus forte que l'éthoxyde formé est indispensable. Comme exemples de telles bases, citons le diisopropylamide de lithium, $\text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$, le butyllithium, BuLi , l'amidure de sodium, NaNH_2 , ainsi que les hydrures des métaux alcalins, tel l'hydruire de potassium, KH (Maitland, 2000).

A titre d'exemple, citons la réaction de l'amidure de sodium avec l'éthanol, qui fournit de l'éthoxyde de sodium et de l'ammoniac (Vollhardt et Schore, 1995).

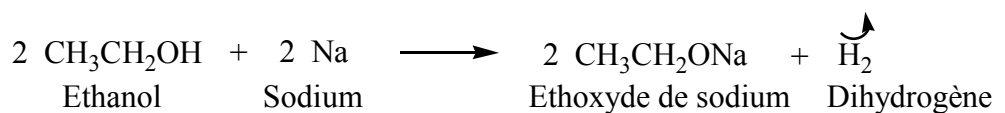


Les alkoxydes peuvent être générés en ajoutant un hydroxyde alcalin à l'alcool.



En présence de cette base, la moitié de l'alcool environ existera sous forme d'alkoxyde.

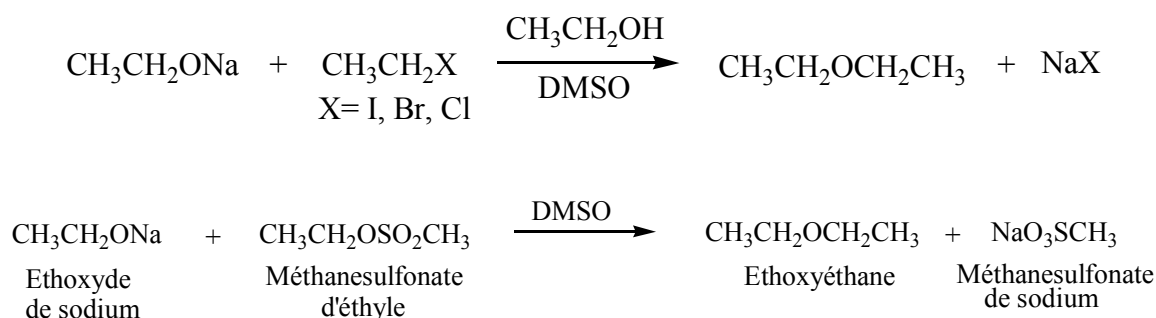
Les métaux alcalins (sodium, potassium, etc.) réagissent aussi avec les alcools pour conduire à des alkoxydes.



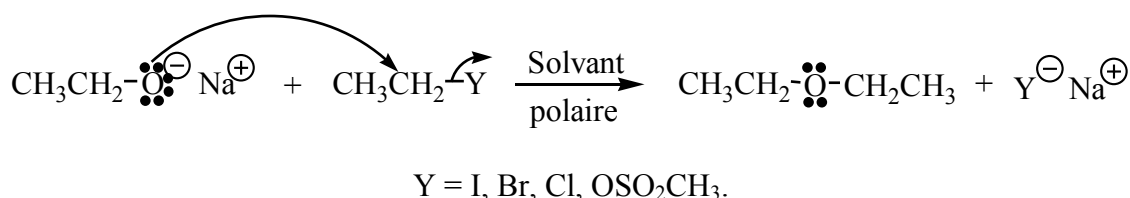
B.1.2. Synthèse de Williamson

La manière la plus simple de synthétiser un éther consiste à faire réagir un alkoxyde avec un halogénure primaire et non encombré ou avec un ester sulfonique lesquels n'ont pas enclins à subir des éliminations.

L'alcool dont provient l'alkoxyde peut être employé comme solvant mais d'autres molécules polaires, telles que le diméthylsulfoxyde (DMSO), C_2H_6OS , ou l'hexaméthylphosphoramide (HMPA), $C_6H_{18}N_3OP$, sont tout aussi, voire encore plus efficaces (Vollhardt et Schore, 1995).

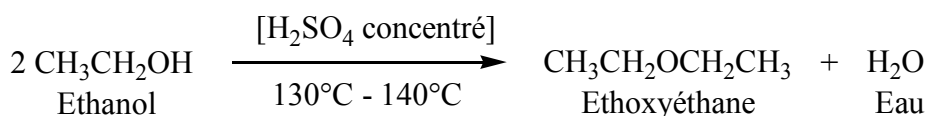


Le mécanisme réactionnel de substitution nucléophile d'ordre 2 (S_N2) est impliqué



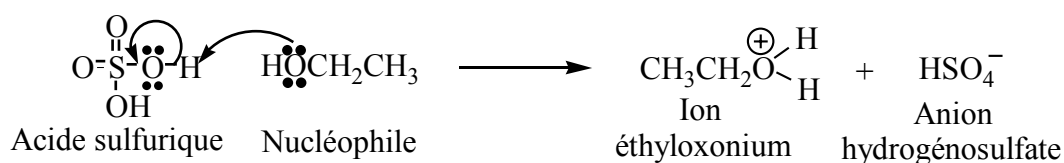
B.1.3. Traitement de l'éthanol par un acide fort ou déshydratation partielle

Le traitement des alcools par des acides minéraux forts non nucléophiles, comme par exemple, l'acide sulfurique, H_2SO_4 , à des températures convenables, conduit à la production d'éthers symétriques.



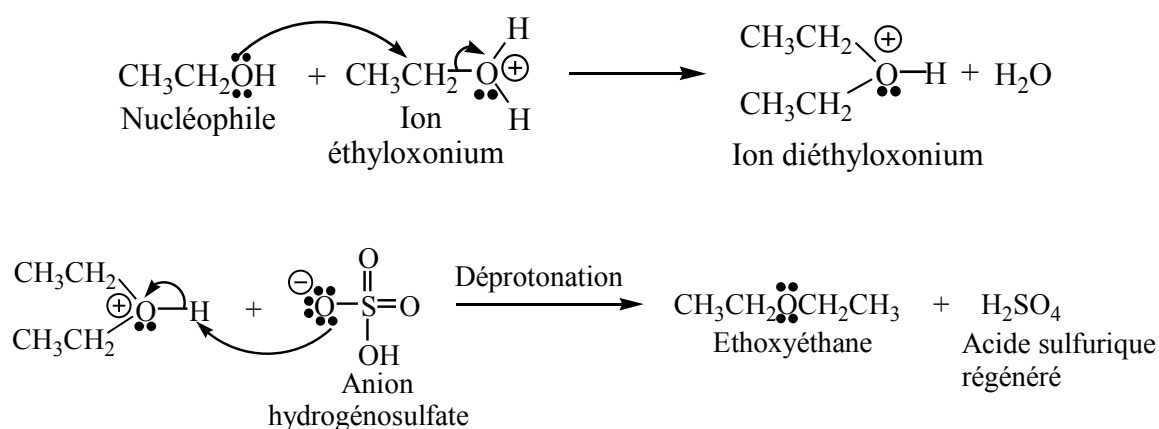
Le mécanisme de substitution nucléophile d'ordre 1 (S_N1) explique cette réaction. Le nucléophile le plus puissant qui soit présent en solution est l'éthanol de départ non protoné.

Première étape : formation de l'ion alkyloxonium

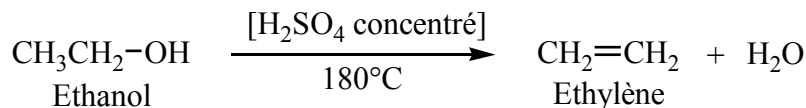


L'ion éthyloxonium qui est relativement stable subit ensuite une réaction, $\text{S}_\text{N}2$, en présence de l'éthanol. L'anion hydrogénosulfate est un nucléophile plus faible que l'éthanol.

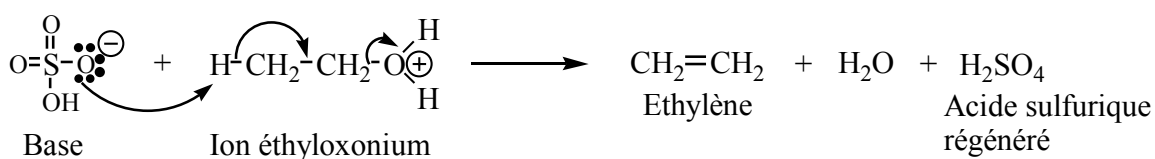
Deuxième étape : attaque nucléophile suivie de déprotonation



Il est à signaler que les hydracides conduisent à des halogénures qui sont des nucléophiles plus puissants que l'éthanol. A température plus élevée, 180°C , cette réaction se déroule selon un mécanisme d'élimination (E_2), au cours duquel une molécule d'alcool neutre ou un anion hydrogénosulfate joue le rôle de base qui attaque l'ion alkyloxonium et conduit à la formation d'un alcène.



La deuxième étape du mécanisme réactionnel devient :



B.2. Utilisation de l'éthoxyéthane

L'éthoxyéthane a été utilisé en médecine comme anesthésique général et antiseptique. Il produit l'inconscience en déprimant l'activité du système nerveux central. Son usage a été abandonné à cause des effets secondaires indésirables tels qu'une irritation du tractus respiratoire et de très fortes nausées.

L'éthoxyéthane, comme tous les éthers autres que les dérivés cycliques tendus, est parfaitement inerte et il est de ce fait utilisé au laboratoire, comme solvant des composés organiques et organométalliques.

C. LA PURIFICATION DES SOLVANTS

Le milieu réactionnel, dont l'influence est souvent capitale en chimie organique et en chimie organométallique, est formé quelquefois par une phase gazeuse, plus souvent par une solution homogène ou hétérogène.

Les réactions à l'état solide n'existent guère en chimie organique et en chimie organométallique, et les attaques directes de réactifs liquides sans solvant sont assez rares. En réalité, les réactions chimiques sont généralement effectuées en phase liquide au sein du solvant qui ne participe pas à la réaction sauf dans le cas de la solvolysse.

Lorsqu'un solide est mis en contact avec un solvant, il disparaît et une phase liquide homogène s'est formée. Le corps dissous est nommé soluté. Le liquide qui dissout est nommé solvant. Un même produit chimique peut être soluble dans des solvants variés.

Dans le cas de deux liquides, le solvant est le liquide le plus abondant, le soluté le moins abondant. Lorsque le milieu réactionnel est une solution hétérogène, le solvant doit bien couvrir le réactif insoluble ou le soluté est en suspension dans le solvant. Donc, le solvant doit être toujours en excès par rapport aux réactifs du milieu réactionnel ; il est alors important qu'une très faible quantité d'impuretés (oxygène, eau, peroxydes, alcènes, sels indésirables, etc.) soit présent dans un solvant.

Les méthodes usuelles de purification et de séchage des solvants sont : la distillation, le dégazage avec un gaz inerte, l'adsorption, le lavage, les réactions avec des agents avides d'eau et d'oxygène, etc.

C.1. Purification préliminaire des solvants

C.1.1. Élimination des alcènes

Les hydrocarbures liquides peuvent être débarrassés des alcènes qu'ils contiennent par lavage avec de l'acide sulfurique concentré, H_2SO_4 .

C.1.2. Pervaporation

C'est un procédé de séparation de liquides en solution, par vaporisation partielle au travers d'une membrane présentant une affinité préférentielle pour l'un des constituants. Le composant traversant la membrane s'évapore à la face aval, puis collecté à très basse pression dans un récipient sous vide, il est ensuite condensé et évacué. Les membranes peuvent être de type composite polymère ou céramique.

C.1.3. Refroidissement et décantation

La solubilité de l'eau diminue généralement avec la température. La teneur en eau dissoute dans un liquide peut être réduite par refroidissement du liquide à sécher aussi bas que possible. De l'eau libre apparaît qu'il suffit de retirer par décantation ; la décantation peut être accélérée en faisant passer le liquide au travers d'un coalesceur qui augmentera la taille des gouttes d'eau formées.

C.1.4. Distillation

L'eau contenue dans un hydrocarbure liquide (pentane, hexane, toluène, etc.) peut être réduite considérablement par distillation fractionnée en utilisant une colonne de 100 plateaux.

C.1.5. Dégazage

Lorsque le solvant ne réagit pas avec l'oxygène, il peut être désoxygéné facilement par barbotage de gaz inerte, comme l'azote ou l'argon, ou bien par passages successifs vide/gaz inerte.

Cette méthode n'est pas efficace avec certains solvants comme les éthers et les oléfines qui réagissent avec l'oxygène pour conduire aux peroxydes. Ils sont alors purifiés au préalable par des adsorbants ou d'autres voies chimiques.

C.1.6. Adsorption

Divers adsorbants peuvent éliminer l'eau et les peroxydes des solvants. Pour réduire considérablement l'eau, le tamis moléculaire 3 Å, 4 Å, 5 Å en perle de 2 mm et l'alumine neutre ou basique de degré d'activité I sont de loin les adsorbants les plus employés. Avant toute utilisation, ces adsorbants devraient être activés (Burfield *et al*, 1978).

Les tamis moléculaires sont des zéolithes cristallines (alumino-silicates) de synthèse dans lesquelles l'eau est retenue par adsorption dans de nombreuses cavités reliés par des pores calibrés de diamètre intérieur 3 Å, 4 Å, 5 Å. Ils peuvent être régénérés en les chauffant 3 heures à 250-320°C, ou environ 15 heures à 180°C, dans une étuve sous pression réduite ou dans un courant de gaz inerte sec. La régénération élimine totalement l'eau retenue (Shriver et Drezdzon, 1986).

L'alumine activée, Al_2O_3 , est régénérée à 500°C sous pression réduite ou dans un courant de gaz inerte sec (Chavanne *et al.*, 1991). Bien que certains adsorbants comme l'alumine activée élimine à la fois l'eau et les peroxydes, il est préférable de détruire tout d'abord tout peroxyde présent dans le solvant avant de le sécher complètement.

C.1.7. Détection des peroxydes

Tout solvant susceptible d'être contaminé par un peroxyde devrait être testé avant d'être séché. Les peroxydes sont des agents oxydants très puissants qui peuvent réagir violemment et provoquer de violentes explosions avec des agents fortement réducteurs tels que l'hydrure double de lithium et d'aluminium, LiAlH_4 , et les métaux alcalins. La présence de peroxydes dans un liquide organique peut être détectée par la formation d'une coloration brune intense en contact avec une solution aqueuse d'iodure de sodium.

C.1.8. Élimination des peroxydes

Lorsque la concentration en peroxydes est faible, le solvant peut être lavé par une solution aqueuse de sulfate ferreux. Dans le cas contraire, une large quantité de peroxydes est

éliminée en gardant le solvant sur de l'alumine activée ou en le faisant passer au travers d'une colonne d'alumine activée.

Les peroxydes adsorbés par l'alumine peuvent être éliminés par lavage avec une solution aqueuse de sulfate ferreux.

C.1.9. Séchage par des agents desséchants chimiques

Les solvants organiques sont souvent mélangés avec de l'eau qui se présente sous forme d'une émulsion ou de gouttelettes visibles. Il est nécessaire de procéder à un séchage préalable avec un desséchant chimique usuel. Un solvant de qualité suffisante pour la majorité des travaux de chimie organique est ainsi obtenu.

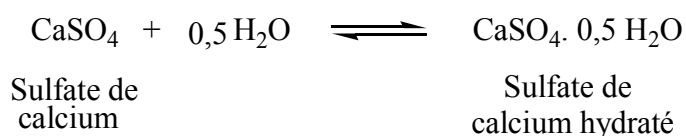
Les desséchants chimiques sont des solides inorganiques qui fixent l'eau lorsqu'ils sont ajoutés au liquide humide. Ils sont choisis parmi des sels anhydres susceptibles de s'hydrater, certains oxydes et certains hydroxydes.

Un bon agent desséchant chimique ne doit pas :

- Se dissoudre dans le liquide à sécher ;
- Provoquer, des réactions chimiques avec le liquide à sécher ;
- Donner un équilibre chimique avec l'eau, dans lequel la proportion d'eau résiduelle est trop élevée.

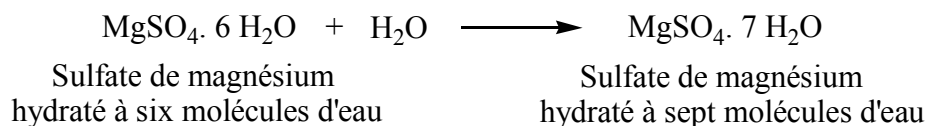
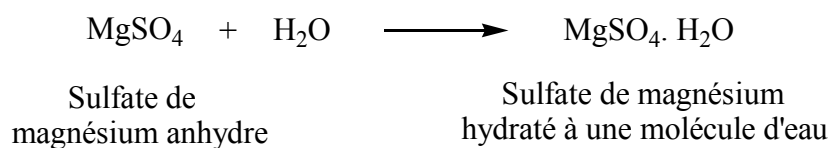
Mais il doit agir avec rapidité et sa capacité d'absorption de l'eau doit être excellente.

Les principaux agents desséchants, avec leurs qualités, leurs compatibilités et leurs incompatibilités sont donnés en annexe I. La plupart des agents desséchants chimiques réagissent avec l'eau pour conduire à des hydrates. Par exemple, le sulfate de calcium, CaSO_4 , forme avec l'eau un hydrate contenant seulement une demi-mole d'eau par mole de sulfate.



La capacité d'absorption du sulfate de calcium est faible : 1 g du desséchant n'élimine que 0,066 g d'eau environ.

La plupart des agents desséchants chimiques conduisent à une série d'hydrates en fonction de la proportion eau/desséchant présente. En effet, du sulfate de magnésium anhydre réagit avec l'eau pour conduire à des hydrates contenant 1 à 7 moles d'eau par mole de sulfate.



Lorsque la quantité d'eau est importante, il est nécessaire d'effectuer des séchages successifs. On peut dans ce cas, faire varier la nature du desséchant en commençant avec un composé ayant une capacité d'absorption élevée, comme le sulfate de sodium, et en terminant avec un composé ne laissant pas d'eau résiduelle c'est-à-dire d'intensité d'absorption élevée, comme le sulfate de calcium. Le solvant est ensuite dégazé et gardé dans un récipient sur un agent desséchant approprié sous azote ou argon.

Le choix d'une méthode de séchage dépend de la nature du solvant et de l'efficacité souhaitée du séchage. Si la méthode de séchage ordinaire est suffisante pour la majorité des travaux de chimie organique, la préparation de la plupart des réactifs organométalliques nécessitera le séchage total du solvant.

C.2. Séchage absolu des solvants

Les composés organométalliques sont des espèces fortement basiques et d'excellents nucléophiles. Les réactions avec de telles entités, par exemple les réactifs de Grignard, les organolithiens et les hydrures métalliques, doivent être réalisées dans des solvants très secs.

Bien que les méthodes citées précédemment soient suffisamment rigoureuses, il reste toujours une faible quantité d'impuretés dans le solvant. La présence de traces d'eau peut être facilement détecté en IR ; une intense bande d'absorption est alors observée vers 3590 cm^{-1} (Barbetta et Edgell, 1978).

Des solvants dont la teneur en eau est inférieure à 50 ppm sont disponibles sur le marché. Non seulement ils reviennent trop chers, mais encore ils doivent être séchés suivant les méthodes décrites ultérieurement (Leonard *et al.*, 1996).

Des solvants de grande pureté peuvent être obtenus par distillation à l'abri de l'humidité et des espèces oxydantes sur des agents desséchants et désoxygénants hautement réactifs.

Les travaux de Burfield, *et al* (1977, 1978, 1992), Burfield et Smithers (1980) nous donnent un éventail de techniques pour éliminer les traces d'oxygène, O₂, de dioxyde de carbone, CO₂, et d'eau, H₂O, présentes dans divers solvants. Des ouvrages spécialisés de Perrin *et al.* (1980) ainsi que ceux de Riddick *et al.* (1986) constituent des sources d'informations très utiles dans le choix d'agents desséchants et désoxygénants à utiliser pour chaque type de solvant.

Parmi ces agents desséchants et désoxygénants hautement actifs utilisés sont l'hydrure double d'aluminium et de lithium, LiAlH₄, des fils de sodium ou de sodium en morceaux, le sodium-benzophénone, le potassium-benzophénone, l'alliage de sodium-potassium et l'hydrure de calcium, CaH₂. Il est à souligner que le sodium métallique et l'hydrure de calcium n'agissent pas rapidement avec les impuretés même à la température d'ébullition du solvant.

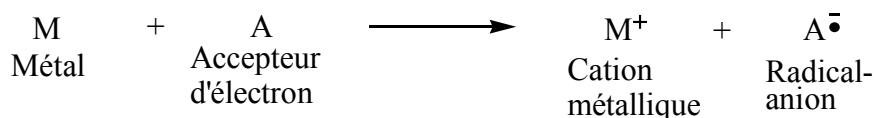
L'usage du sodium métallique, Na, comme desséchant est limité aux hydrocarbures saturés ou aromatiques et aux éthers : l'hydrogène dégagé pendant le séchage, l'hydroxyde de sodium formé ou le sodium métallique lui-même réagit avec de nombreux composés tels que les alcools, les dérivés halogénés, les acides carboxyliques, les esters, les aldéhydes, les cétones, etc. Si l'humidité du milieu est faible, l'action du sodium est très efficace et conduit à une élimination totale de l'eau. Si l'humidité est plus importante, son action peut être ralentie puis stoppée par le dépôt d'hydroxyde de sodium à sa surface. Pour retarder cette passivation, il est souhaitable d'employer un métal dont la surface active est importante. Le mieux est de l'utiliser sous forme de fils directement plongés dans le liquide à la sortie d'une filière à métaux alcalins. En l'absence de filière, on le coupe en lamelles très fines.

Quoique l'alliage liquide de sodium-potassium et l'hydrure double d'aluminium et de lithium soluble soient utilisés pour la purification des solvants, Shriver et Drezdson (1986) déconseillent leur utilisation. Ils peuvent être la cause d'explosions violentes s'ils ne sont pas manipulés avec de très grandes précautions. L'alliage liquide sodium-potassium est en quelque sorte dangereux parce que le super oxyde qui se forme à la surface du liquide métallique peut engendrer une explosion.

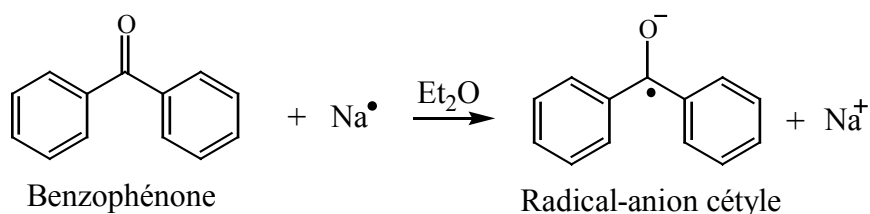
La distillation sur le sodium-benzophénone est beaucoup plus facile à manipuler et moins dangereuse pour un solvant prépurifié que celle sur le potassium-benzophénone. Le benzophénone sert d'indicateur. La coloration bleu violacé est due au radical-anion cétyle et indique que l'eau et les espèces oxydantes ont été éliminées.

En fait, les métaux alcalins, peuvent être utilisés en solution dans l'ammoniac liquide (point d'ébullition $=-33^{\circ}\text{C}$) (Allinger *et al.*, 1987a). On peut les utiliser tous à l'état de suspension dans des solvants inertes ou protiques, ou bien dans les mélanges des deux.

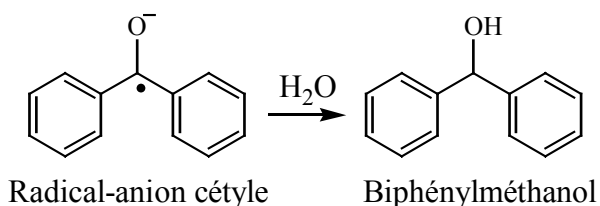
Lors des réductions par les métaux, un électron est transféré directement du métal à la molécule que l'on réduit (Allinger *et al.*, 1987a).



Dans le cas du sodium-benzophénone, il y a transfert d'un électron du sodium au benzophénone conduisant ainsi à la formation du radical-anion cétyle (March, 1992) suivant la réaction :



En présence d'eau, le radical-anion cétyle réagit immédiatement pour donner le biphénylméthanol (Benzhydrol) et la coloration bleue disparaît.

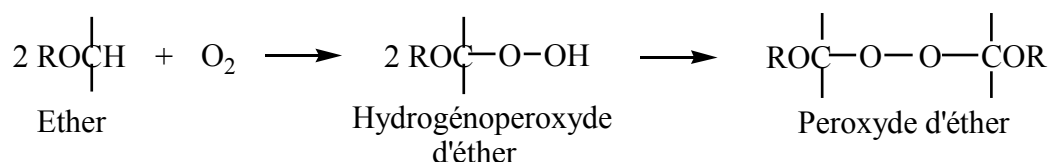


Cette réaction constitue un test de la présence d'eau dans le solvant.

Le solvant ainsi purifié est stocké à l'abri de l'humidité de l'air et de tout agent oxygénant, sur sodium ou sur tamis moléculaires préalablement activés et sous atmosphère inerte.

C.3. Purification de l'éthoxyéthane

Les éthers sont d'ordinaire plutôt inertes : ils dissolvent les solutés sans s'altérer chimiquement ou modifier la substance dissoute. Ils réagissent toutefois lentement avec l'oxygène pour donner naissance, selon des mécanismes radicalaires, à des peroxydes d'éther et à des hydrogénéperoxydes d'éther :



Cette réaction est activée par la lumière. Les éthers sont alors stockés en flacon brun.

Cependant ils peuvent, au cours d'un stockage prolongé, devenir dangereux à la suite de la formation de ces peroxydes d'éther qui sont instables et peuvent se décomposer de manière explosive particulièrement sous l'influence d'une élévation de température.

Il est indispensable, avant toute opération nécessitant le chauffage d'un éther et plus particulièrement avant sa purification par distillation, de vérifier l'absence de peroxydes et le cas échéant, de les éliminer.

C.3.1. Détection de peroxydes

Les peroxydes organiques peuvent être facilement mis en évidence:

- Dans des solutions aqueuses et des solvants organiques avec des réactifs de divers firmes comme par exemple le Perex-Test ;
- A l'aide du réactif de Jorissen : l'apparition d'une coloration rouge indique la présence de peroxydes (Chavanne *et al.*, 1991) ;

- Par l'oxydation de l'iodure de potassium en iode : le peroxyde oxyde I^- en I_2 et la coloration en bleue de la solution aqueuse traduit la présence de peroxydes ;
- A l'aide d'une solution de $Na_2Cr_2O_7$: l'ion Cr^{IV} forme avec le peroxyde un composé de couleur bleue soluble dans l'éther.

C.3.2. Destruction de peroxydes

Les peroxydes organiques peuvent être facilement désactivés sans danger avec des réducteurs comme :

- Une solution de chlorure ou de sulfate de Fer (II) et également de Fer (III) ;
- Une solution de sulfite ou d'hydrogénosulfite de sodium.

Les peroxydes inorganiques sont réduits en produits de réaction moins dangereux par l'introduction dans une solution de thiosulfate de sodium en acidifiant le cas échéant.

Les peroxydes peuvent également être éliminés par filtration à travers une colonne d'oxyde d'aluminium basique ou neutre. Ce procédé est intéressant lorsqu'on désire obtenir un solvant le plus anhydre possible. L'efficacité de l'oxyde d'aluminium dépend de la teneur en peroxydes et en humidité du solvant traité. Il est fortement recommandé d'effectuer un test de détection de peroxydes sur l'éther sortant de la colonne.

C.3.3. Séchage de l'éthoxyéthane

Après élimination des peroxydes, la purification de l'éther consiste à éliminer l'eau avec laquelle il est mélangé. La présence d'eau peut être due à sa solubilité dans l'éther (1,5% dans l'éthoxyéthane) (Chavanne *et al.*, 1991).

Comme cela a été déjà exposé, le séchage de l'éther peut être effectué en deux étapes : le séchage ordinaire et le séchage absolu :

- L'hydruure de calcium, CaH_2 , et le chlorure de calcium, $CaCl_2$, peuvent être utilisés comme agents desséchants lors du séchage ordinaire de l'éther. Ce qui conduit à un solvant dans lequel la présence d'eau est à peine perceptible en spectroscopie de l'infrarouge. Ce séchage, de qualité suffisante pour la majorité des travaux de chimie organique, est insuffisant pour, par exemple, préparer un réactif de Grignard ;

- Pour la préparation d'un composé organomagnésien, très sensible à l'humidité, l'éther préalablement séché va être distillé, sous atmosphère inerte, sur du sodium–benzophénone, un des agents desséchants et désoxygénants hautement actifs. L'absence de traces d'eau est indiquée par la coloration bleu violacé de la solution correspondant à la formation du radical-anion cétyle.

D CONSERVATION DE L'ÉTHOXYÉTHANE PUR ET SEC

L'éthoxyéthane pur et sec obtenu est ensuite maintenu sous atmosphère inerte (argon ou azote) dans un flacon de Schlenk à deux voies préalablement séché à l'étuve et purgé. Du fait que le récipient est ouvert de temps en temps pour y faire des prélèvements, l'éthoxyéthane sec est conservé sur du fil de sodium métallique ou sur tamis moléculaire.

Chapitre III

LA MANIPULATION SOUS ATMOSPHERE CONTRÔLÉE

Certains composés, comme par exemple les organolithiens, les réactifs de Grignard, les organoboranes, les hydrures métalliques, les cuprates, le tétrachlorure de titane et les solvants secs, sont sensibles à l'oxygène, au dioxyde de carbone et/ou à l'eau. Ils doivent, dès lors, être préparés et manipulés à l'abri de l'air et de l'humidité, en d'autres termes, sous atmosphère contrôlée et dans des conditions rigoureusement anhydres.

Pour travailler en atmosphère contrôlée, la technique la plus couramment employée est celle de Schlenk qui comprend l'utilisation d'une rampe à vide-gaz inerte (Figure 2, page 48) et de tubes de Schlenk (Figure 6, page 49). Elle permet la synthèse, la purification et la caractérisation de composés sensibles à l'air et/ou à l'eau. Elle permet de plus d'augmenter le rendement de certaines synthèses délicates.

A. LA TECHNIQUE DE SCHLENK

La manipulation des composés sensibles à l'air et à l'humidité se fait sous atmosphère inerte. L'argon et l'azote sont les gaz inertes les plus couramment utilisés sans purification préalable. Le passage du gaz inerte à travers une colonne séchant (CaCl_2) puis à travers une

colonne de silicagel bleu (desséchant et indicateur d'humidité) est nécessaire pour se retrouver en conditions strictement anhydres.

Plus lourd que l'azote, de densité $1,251 \text{ kg.m}^{-3}$ à 25°C , l'argon, de densité $1,784 \text{ kg.m}^{-3}$ à 25°C (Emsley, 1993), offre une barrière plus efficace contre l'atmosphère extérieure mais le risque d'explosion lors des manipulations à basses températures n'est pas à exclure. L'azote, meilleur marché et plus facile à manipuler, est alors le plus utilisé.

L'alimentation en gaz se fait selon l'une des méthodes suivantes :

- Soit le réacteur est surmonté d'un septum au-dessus duquel on place un ballon de boudruche rempli de gaz inerte. L'air a été chassé à l'intérieur du réacteur au préalable et remplacé par du gaz inerte. Le ballon permet de maintenir une pression légèrement supérieure à celle de la pression atmosphérique. Le septum permet aussi de pouvoir introduire les réactifs à l'aide de seringues. Ce montage est recommandé pour des réactions de petites quantités et une manipulation de courte durée (moins de 24 heures) ;
- Soit à l'aide d'une rampe à vide-gaz inerte pour des réactions à plus grande échelle. Ce système, permettant successivement une mise sous vide ou sous gaz inerte du milieu réactionnel, se présente généralement sous deux formes : une rampe à vide-gaz inerte à simple flux dont l'alimentation en gaz inerte se fait en alternance du vide et une rampe à double flux, en fait, composé de deux rampes, l'une mise sous vide et l'autre mise sous gaz inerte ; un robinet à trois voies permet de brancher un montage alternativement sur le vide ou sur le gaz inerte et à la sortie de la rampe se trouvent deux colonnes, l'une au mercure pour le vide et l'autre à l'huile pour le gaz inerte. Un piège à azote liquide protège la pompe à vide à l'entrée de la rampe. Ces éléments sont donnés dans les Figures 3 et 4 de la page 49.

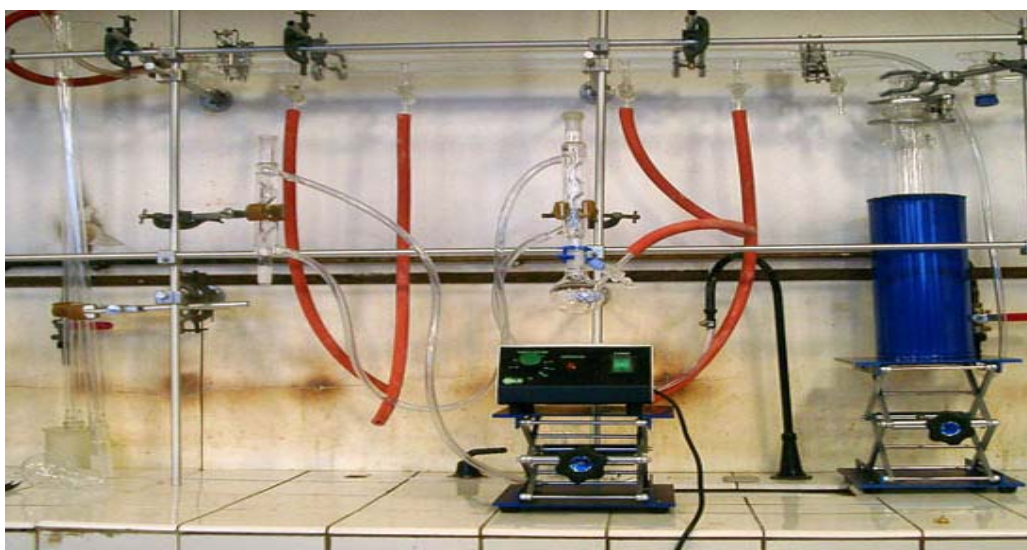


Figure 2. Rampe à vide-gaz inerte à double flux (Komiya, 1997 ; Harwood *et al.*, 1999)

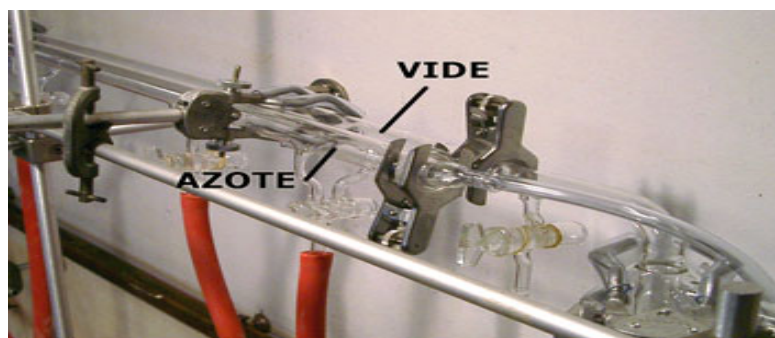


Figure 3. Les deux rampes d'une rampe à vide-gaz inerte à double flux



Figure 4. Robinet à trois voies



Les deux colonnes



un piège à azote liquide

(Komiya, 1997 ; Harwood *et al.*, 1999)

B. LA VERRERIE SCHLENCK

Pour opérer sous atmosphère inerte, nous utilisons le plus souvent des tubes de Schlenk munis de robinets en verre ou Teflon®, ou de valve permettant de faire le vide et d'introduire du gaz inerte, et par extension les flacons de Schlenk : les ballons tricol ou bicols, à fond plat, rond ou pointu ou en forme de poire, les tubes ou ballons récepteurs, les tubes d'assemblage, les tubes coudés, les allonges, les réfrigérants, les colonnes à distiller, les séparateurs de Pauly, les ampoules à brome ou à décanner, etc., qui sont tous munis de rodages coniques normalisés avec ergots et, ou non, de robinets en verre ou Teflon® (Figures 5 et 6). Le Teflon® ou polytétrafluoroéthylène est une résine fluorée, qui se présente comme une matière blanche à surface lisse et propre, non poreuse et hydrofuge. Il n'absorbe pas l'humidité. La température d'emploi peut atteindre 200°C à 250°C (Anonyme, 1978).

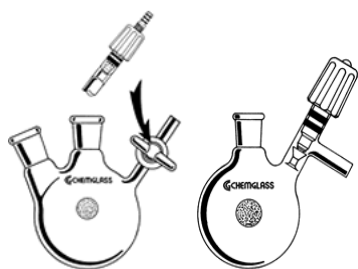


Figure 5. Flacons de Schlenk



Figure 6. Tubes de Schlenk

(Shriver et Drezdzon, 1986)

Les graisses de silicones, de trifluorochloroéthylène ou de polytrifluorochloroéthylène sont utilisées pour le graissage des rodages, des robinets, des joints coniques et sphériques rodés en verre, etc. De faible tension de vapeur, elles conviennent pour les travaux sous vide. Leur température d'emploi va de -20°C à 250°C et leur résistance chimique est exceptionnelle (Anonyme, 1978). Elles présentent une excellente propriété lubrifiante et s'éliminent complètement aux solvants et détergents usuels. Au laboratoire, nous avons utilisé de la graisse de silicones (Rhodorsil®).

C. TRANSFERT D'UN PRODUIT SOUS ATMOSPHERE INERTE

Le transvasement des liquides sensibles à l'air et à l'humidité, d'un flacon à un autre, doit s'effectuer à l'aide d'une seringue remplie de gaz inerte ou d'une canule en acier inoxydable ou en verre ou en Téflon® souple. Une pression positive est appliquée dans le récipient contenant le liquide à transférer et une pression négative dans le flacon récepteur.

D. LE LAVAGE ET LE SÉCHAGE DE LA VERRERIE

Avant utilisation, toute verrerie doit être bien trempée dans un bain d'alcool et d'hydroxyde de potassium, KOH, puis lavée abondamment à l'eau pure et à l'acétone, séchée à l'étuve à 125°C pendant au moins 6 heures et laissée refroidir dans un courant de gaz inerte sec ou dès la sortie de l'étuve, l'entrée de gaz est connectée à une rampe à vide-gaz inerte. Après lavage et séchage, les seringues normales sont conservées dans un dessiccateur en verre sur un agent desséchant, comme par exemple, P_2O_5 . Les micros seringues, une fois lavées, sont séchées

sous vide dans un dessiccateur à vide dont l'étanchéité est assurée par un joint souple en caoutchouc synthétique.

E. LA BOÎTE À GANTS

La manipulation (pesée d'échantillon, transfert et synthèse) de substances extrêmement sensibles à l'oxygène et à l'humidité peut être faite en boîte à gants.

Il s'agit d'une enceinte fermée où la pression de gaz inerte est ajustée par des électrovannes. Elle est connectée à un épurateur compact de H_2O et d' O_2 . Un SAS permet de faire le vide avant d'introduire les produits et le matériel dans la boîte. Un catalyseur présent dans la boîte à gants capte les dernières traces d'eau ou d'oxygène.

Nous pouvons y travailler en plaçant les mains dans des gants spéciaux, un exemple de boîte à gants est montré dans la Figure 7.



Figure 7. Boîte à gants de marque Jacomex BS210 S-Année 1996. (Duclaux L.et Azais P.)

Le séchage absolu et la distillation sur des agents desséchants et désoxygénants hautement réactifs de l'éthoxyéthane ainsi que la synthèse d'un dérivé de l'étain (IV) au sein de l'éthoxyéthane pur et sec seront réalisés en milieu anhydre à l'abri de l'humidité et des espèces oxydantes sous atmosphère contrôlée en utilisant la technique de Schlenk.

Chapitre IV

LES MÉTHODES PHYSIQUES DE SÉPARATION ET D'IDENTIFICATION DES PRODUITS

Diverses méthodes physiques d'analyse permettent de caractériser un produit pur ou de séparer et/ou d'identifier les différents constituants d'un mélange comme la chromatographie, la spectrométrie de masse, le couplage chromatographie spectrométrie de masse, la résonance magnétique nucléaire (RMN), etc.

A. LA CHROMATOGRAPHIE

La chromatographie est avant tout une technique de séparation. Elle est également une technique de quantification des constituants d'un mélange. L'avantage de la chromatographie est de permettre la séparation en un temps relativement court. Les deux paramètres caractérisant au mieux la chromatographie moderne sont donc séparation et vitesse d'analyse. De plus, la chromatographie est l'une des rares techniques qui soit applicable à la fois à très grande et à très petite échelle : elle permet d'isoler aussi bien quelques centaines d'atomes que quelques centaines de grammes.

Le mot chromatographie vient du grec *khromatos*, couleur et *graphein*, écrire. Cette origine s'explique historiquement. La préhistoire de la technique remonte assez loin, de sorte que

l'on peut dire que de nombreux chimistes firent de la chromatographie sans le savoir. Ainsi, en 1512, Hieronymus Brunschwig, chirurgien à Strasbourg, sépara l'éthanol des impuretés qu'il contenait par passage du mélange à travers une colonne remplie d'éponges imprégnées d'huile d'olive, en employant la vapeur d'eau comme éluant. En 1897, David Talbot Day, chef de la division des ressources minérales de l'American Geological Survey, parvint à fractionner du pétrole dans de longs tubes remplis de terre à foulon ou de calcaire pulvérisé (Jaussaud, 1996). Le botaniste russe Mikhaïl Semenovich Tswett sépara en 1903 des pigments végétaux (chlorophylles, carotènes et xanthophylles) en solution dans de l'éther de pétrole sur des colonnes remplies de substances adsorbantes. Tswett (1906) baptisa son procédé « chromatographie » comme l'enregistrement graphique des couleurs, se référant ainsi aux bandes de différentes couleurs observées lors de la séparation des pigments végétaux et inventa le terme de « chromatogramme ».

De nos jours, ce terme recouvre plus généralement toutes les méthodes d'analyse physico-chimique de séparation des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse. Elles sont basées sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases non miscibles, l'une stationnaire ou fixe (solide adsorbant, solide poreux, ou liquide fixé sur un support inerte), l'autre mobile (liquide ou gaz).

Les techniques chromatographiques peuvent être classées selon les phases mobiles [les chromatographies en phase gazeuse (CPG), les chromatographies en phase liquide (CPL)] et selon les mécanismes de séparation (la chromatographie de partage, la chromatographie d'exclusion, la chromatographie d'adsorption, la chromatographie d'adsorption en phase inversée, la chromatographie sur échangeurs d'ions, la chromatographie d'affinité). Les Tableaux IV (page 54) et Tableaux VI (page 56) donnent les types de techniques chromatographiques.

Parmi les méthodes chromatographiques, les plus courantes sont la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP).

A.1. La chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse a été découverte par Archer John Porter MARTIN et Richard Laurence Millington SYNGE (Arpino *et al.*, 1995).

La phase mobile est un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène) appelé gaz vecteur qui sert à entraîner les constituants à travers la colonne. Le passage des constituants vers la phase mobile ne dépend pas de leur solubilité mais de leur pression de vapeur.

Il existe deux types de chromatographie en phase gazeuse (Tableau IV) selon la nature de la phase stationnaire : la chromatographie gaz-liquide et la chromatographie gaz-solide.

Tableau IV. Les deux types de chromatographie en phase gazeuse selon la nature de la phase stationnaire.

Chromatographie en phase gazeuse		
Type	Mécanisme de séparation	Phase stationnaire
Gaz/Liquide	Partage (partition)	Dans les colonnes remplies conventionnelles : granulé poreux inerte enrobé de liquide
		Dans les colonnes capillaires à tube ouvert : paroi interne de la colonne qui sert de support
Gaz/Solide	Adsorption	Granulé poreux

La colonne capillaire est à l'heure actuelle couramment utilisée en CPG. Elle offre le moyen de séparation le plus efficace et/ou le plus rapide.

Les composés thermolabiles, peu volatils, polaires de masse moléculaire supérieure à 400-500, ne peuvent pas être analysés par CPG. Le domaine de la CPG est aussi limité vers les hauts poids moléculaires. Seulement 20% environ des substances organiques peuvent être analysées par CPG. (De Graeve *et al.*, 1986).

Les techniques de détection utilisées sont fonction de la sensibilité recherchée et de la substance à analyser. Le Tableau V présente les principaux détecteurs utilisés en chromatographie en phase gazeuse et en chromatographie en phase liquide.

Tableau V. Principaux détecteurs utilisés en chromatographie en phase gazeuse et en chromatographie en phase liquide. (De Graeve *et al.*, 1986).

Type de détecteur	Chromatographie	Composé détecté
Réfractomètre	CLHP	Tous composés
Ionisation de flamme	CPG	Tous composés organiques
Spectromètre de masse	CPG, CLHP	Tous composés organiques
Catharomètre	CPG	Tous composés
Photomètre et spectrophotomètre UV	CLHP	Composés à absorbance élevée
Thermoïonique (N, P)	CPG	Composés avec hétéroatomes
Photomètre de flamme (S, P)	CPG	Composés avec hétéroatomes
Capture d'électrons	CPG	Halogènes
Electrochimique	CLHP	Oxydoréduction
Fluorimètre	CLHP	Fluorescence

Contrairement à la chromatographie en phase gazeuse la chromatographie en phase liquide ne permet pas l'analyse des substances gazeuses ou volatiles. Mais elle n'est limitée ni par la volatilité des solutés ni par leur stabilité thermique.

A.2. La chromatographie liquide à haute performance

Le début de la chromatographie liquide à haute vitesse, plus tard appelée à juste titre chromatographie liquide à haute performance ou à haute pression (CLHP) peut être située à 1967 grâce aux travaux de Huber et Huzsman (Rosset *et al.*, 1991).

La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants appelé solvant d'élution ou éluant. Elle a un double rôle : celui d'entraîner les constituants à travers la colonne et celui de solubiliser les constituants du mélange.

Deux types de chromatographies liquide (Tableau VI), peuvent être y associés :

- La chromatographie liquide-liquide : c'est une chromatographie de partage (phase normale, phase inversée) ;
- La chromatographie liquide-solide : c'est une chromatographie d'adsorption, d'échange d'ions et d'exclusion.

La haute résolution en chromatographie en phase liquide ne signifie pas colonne capillaire comme en CPG mais seulement choix optimisé des phases. En chromatographie en phase liquide, l'optimum d'efficacité est obtenu avec les colonnes remplies de particules de 3 à 5 μm et de diamètre intérieur de 1 à 2 mm. Les colonnes capillaires pour obtenir la même efficacité par mètre devraient avoir un diamètre intérieur égal au diamètre des particules utilisées pour les colonnes conventionnelles. La puissance de séparation de la chromatographie en phase liquide ne peut provenir alors que du terme sélectivité c'est-à-dire du couple phase stationnaire–phase mobile (De Graeve *et al.*, 1986).

Tableau VI. Les deux types de chromatographie liquide.

Chromatographie en phase liquide		
Type	Mécanisme de séparation	Phase stationnaire
Liquide/solide	Adsorption	Solide poreux
	Échange d'ions	Solide à la surface duquel se trouve des sites ioniques qui permettent à l'aide d'un solvant approprié l'échange d'ions présents dans la phase mobile
	Exclusion (filtration sur gel, perméation de gel)	Solide dont la dimension des pores permet la séparation des espèces selon leur taille
Liquide/Liquide	Partage Phase normale	Solide poreux inerte enrobé de liquide (de moins en moins utilisée)
	Partage Phase inversée	Solide poreux sur lequel sont greffées des chaînes hydrocarbonées non polaires

La chromatographie liquide à haute performance ou à haute pression (CLHP) est généralement associée à une détection UV. La phase stationnaire est balayée en permanence par un débit constant de phase mobile. Le mélange est injecté en début de colonne et élué par la phase mobile. A la sortie de la colonne, les constituants sont récupérés suivant leur temps de rétention et identifiés comparativement à ceux des produits étalons pris dans les mêmes conditions. La nature de la phase stationnaire et de la phase mobile est choisie en fonction de la polarité des constituants à séparer.

Le temps de rétention (T_R) d'un constituant est le temps écoulé entre l'instant où l'échantillon est injecté et celui où le pic correspondant à ce constituant atteint sa valeur maximale.

Les temps passés par le constituant dans la phase mobile (T_m) et dans la phase stationnaire (T'_r) sont reliés par la relation :

$$T_r = T_m + T'_r$$

Le temps mort, T_m , est le même pour tous les composés tandis que les temps réduits ou corrigés, T'_r , diffèrent selon les constituants (De Graeve *et al.*, 1986).

A.3. La chromatographie sur couche mince

Avant d'entreprendre une séparation par chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide, il est nécessaire de rechercher le meilleur éluant et la phase stationnaire adéquate par la chromatographie sur couche mince.

En 1899, le biologiste hollandais Beyerinck observa la diffusion d'une goutte d'un mélange d'acide chlorhydrique et sulfurique, à travers une mince couche de gélatine. Il nota que les constituants du mélange, migrant à des vitesses différentes, apparaissaient sous la forme de deux anneaux concentriques révélables, l'un par du nitrate d'argent et l'autre par le chlorure de baryum. La chromatographie sur couche mince fut réellement introduite en 1938 par les deux chercheurs russe Izmailov et Shraiber (Jaussaud, 1996).

La chromatographie sur couche mince est une chromatographie d'adsorption. La phase stationnaire est une couche mince d'adsorbant (gel de silice, alumine, kieselguhr, cellulose) fixé sur un support inerte (plaque de verre, feuille semi rigide de matière plastique ou d'aluminium). L'éluant, un solvant pur ou un mélange de solvants, migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon à analyser déposé en un point de la phase stationnaire.

Plus l'adsorption d'un soluté sur la phase stationnaire est élevée, plus le rapport frontal, R_f , est faible et le temps d'émergence élevé.

Le rapport frontal, R_f , d'un composé est une constante et constitue une de ses caractéristiques physiques. Il est défini par le rapport suivant :

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par le soluté}}{\text{distance parcourue par la phase mobile}}$$

B. LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Depuis l'expérience de Wien en 1898, un grand nombre de spectromètres de masse différents ont été et continuent à être développés. En 1912, J. J. Thomson obtient des spectres de masse de O_2 , N_2 , CO , CO_2 et de $COCl_2$. En 1913, il montre l'existence de deux isotopes 20 et 22 du néon. Dempster en 1918 et Aston en 1919 construisent respectivement les premiers spectromètres à aimant et à focalisation de vitesse. En 1930, R. Conrad applique la spectrométrie de masse à la chimie organique. En 1957, apparaissent les premiers spectromètres couplés à la chromatographie en phase gazeuse, en 1964 ceux couplés à la chromatographie en phase liquide et en 1967 l'introduction des premiers couplages avec ordinateur (De Hoffmann *et al.*, 1994).

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse en phase gazeuse qui occupe une place privilégiée grâce à ses caractéristiques : sensibilité et limite de détection inégalées. Elle permet à la fois d'accéder à la mesure de la masse moléculaire d'un composé ainsi que d'obtenir des données structurales. Le composé isolé se trouve dans un état excité qui provoque sa fragmentation. L'analyse de ces fragments informe sur la structure de la molécule. Chacun des ions formés est caractérisé par son rapport masse/charge (m/z) et l'appareil est capable de séparer ces ions et de les détecter, les caractériser qualitativement et quantitativement.

Il y a trois systèmes d'introduction des échantillons :

- Pour l'analyse de composés de grande pureté : l'entrée chauffante valable pour les composés volatils et thermostables, l'entrée directe destinée aux composés liquides et solides de plus faible volatilité ;
- Pour les échantillons complexes comprenant divers constituants : le chromatographe en phase gazeuse ou en phase liquide.

Il existe diverses méthodes d'ionisation, par exemple :

- L'impact électronique (EI), le plus courant, inventé par Dempster et perfectionné par Bleakney et par Nier (Bleakney, 1929) : l'ionisation est réalisée dans une enceinte où règne une très basse pression de 10^{-9} à 10^{-4} torr pour que toute collision soit improbable. La molécule reçoit de l'énergie transférée d'un mince faisceau d'électrons et s'ionise en un radical-cation, l'ion moléculaire. Selon l'énergie transférée à l'ion moléculaire, il y aura plus ou moins de fragmentations ;

- L'ionisation chimique (CI) (Harrison, 1983) : cette ionisation plus douce que la précédente consiste à produire des ions par collision de la molécule à ioniser avec des ions du plasma du gaz réactif. Les ions primaires du gaz réactif ont été obtenus par impact électronique ;
- Autres méthodes d'ionisation douces : la désorption de champ (FD), le bombardement par des atomes ou des ions rapides (FAB), la désorption laser (LD), la désorption par plasma (PD), le «thermospray» (TSP), l'ionisation à pression atmosphérique (API) dont l'électrospray (ES ou ESI), le plasma couplé inductivement (ICP), l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI), et la désorption et ionisation laser assistée par matrice (MALDI) ;
- L'électrospray (ES ou ESI) ou ionisation par électronébulisation : elle est réservée aux grosses molécules dont les masses excèdent 1000Da (composés organométalliques, polymères, etc.). Comme elle requiert la mise en solution de l'échantillon à analyser, il semble être la méthode d'ionisation idéale pour le couplage d'un spectromètre avec un chromatographe liquide. Les charges des gouttelettes du brouillard (*spray*) sortant du tube capillaire du chromatographe sont créées par un champ électrique intense. Les ions polychargés sont produits par transfert de charges des molécules du solvant lors de l'évaporation de ce dernier.

Il est à remarquer que, dans l'optique du couplage avec les techniques chromatographiques, seules la désorption de champ et la technique FAB ne peuvent pas s'appliquer (De Hoffmann *et al.*, 1994).

C. LE COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Il est très utile de coupler une méthode de séparation, telle la chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide, à une méthode d'identification comme par exemple, la spectrométrie de masse. En effet, pour analyser un mélange, on fait précéder le spectromètre de masse par un analyseur chromatographique de gaz ou de liquide (CG/SM ou CL/SM).

D'une façon ou d'une autre, les produits de la chromatographie doivent être introduits successivement, sous forme gazeuse, dans la source du spectromètre de masse où doit régner un vide poussé de l'ordre de 10^{-4} torr (0,01 pascals ou 100 nbar ou 10^{-7} atm) (De Hoffmann *et al.*, 1994). Ces contraintes du vide étant connues, il est clair que le fait de coupler un chromatographe en phase gazeuse ou en phase liquide avec un spectromètre de masse entraîne des limitations quant au débit de gaz admissible dans la source du spectromètre de masse.

Lors de l'élution, le chromatographe fournira un débit donné d'éluat, liquide ou gazeux, généralement à pression atmosphérique. Si l'éluat est liquide, une mole donnera environ 24 litres de gaz à la pression atmosphérique. Un débit chromatographique de gaz de 1 cm^3 par minute exige un débit de pompage de la source du spectromètre de masse de 10^7 cm^3 par minute sous 10^{-4} torr, soit 150 litres par seconde (De Hoffmann *et al.*, 1994).

Il est alors nécessaire que le débit chromatographique de gaz ne soit pas excessif pour que l'éluat d'un chromatographe liquide soit entièrement vaporisé dans la source du spectromètre de masse. En pratique, les capacités des pompes utilisables en spectrométrie de masse s'étendent de 50 à 1000 litres par seconde, de sorte que le débit maximum se situera aux environs de 5 cm^3 par minute de gaz sous une atmosphère.

C.1. Le couplage chromatographie gazeuse spectrométrie de masse (CG/SM)

Le premier couplage CG/SM fut réalisé en 1957 par HOLMES en Suède. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse permet l'identification directe de la composition d'un mélange, la séparation et l'identification de ses différents constituants.

Parmi les différents modes d'interfaçage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse qui ont été décrits, le couplage direct et le couplage ouvert sont les plus utilisés. Quelques caractéristiques sont présentées en annexe II, qui peut guider l'analyste dans le choix de l'interface. Un dispositif séparateur est utilisé pour permettre d'envoyer vers la source d'ions du spectromètre de masse un effluent débarrassé de son gaz vecteur : le séparateur moléculaire à jet de Becker-Rhyage en 1964, le séparateur moléculaire à effusion gazeuse de Watson-Biemann (1964) ou le séparateur moléculaire à membrane de Llewellyn-Littlejohn (1966).

C.2. Le couplage chromatographie liquide spectrométrie de masse (CL/SM)

Les termes chromatographie liquide à haute vitesse ou chromatographie liquide à haute performance ou chromatographie liquide à haute pression sont sans doute excessifs et pour certains peuvent prêter à confusion. La caractéristique fondamentale de la chromatographie liquide moderne est la grande vitesse de la phase mobile ce qui nécessite la mise en oeuvre de pression relativement élevée. De même, le terme de haute performance peut prêter à confusion.

En conséquence le terme de chromatographie liquide ou CL suffit amplement pour caractériser cette technique moderne d'analyse associant pouvoir de séparation et vitesse de séparation.

Le couplage CL/SM permet le même type d'étude qu'en couplage CG/SM pour des substances peu volatiles. Il est plus délicat que le couplage CG/SM du fait que pour faire de la spectrométrie de masse il faut produire des ions en phase gazeuse. C'est techniquement difficile de mettre en œuvre et pose beaucoup de problèmes surtout pour l'ionisation des échantillons.

Certaines techniques de couplage CL/SM ont été essayées par Ryhage en 1964, par Meijer et Wijvliet en 1970 et par Tal'rose en 1968 (De Hoffmann *et al.*, 1994)

Différentes méthodes de couplage sont actuellement utilisées :

- Le couplage par courroie mobile (« moving belt ») ou par l'interface « Particle Beam » (PB) qui sont basées sur la vaporisation sélective du solvant d'élution avant de pénétrer dans la source d'ions du spectromètre de masse ;
- La « Direct Liquid Introduction » (DLI) ou « Continuous Flow FAB » (CF-FAB) qui se base sur la détection du débit de liquide introduit dans l'interface pour obtenir un débit pouvant être pompé directement dans la source soit environ 5 µl par minute. Les colonnes CLHP capillaires ou une division de débit à la sortie de la colonne CLHP classique ;
- Le « thermospray » (TSP), « l'ionspray » (ISP), version améliorée de l'électrospray (ES) ou l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) peuvent faire face à des débits de l'ordre du ml par minute.

Quelle que soit la technique d'ionisation utilisée, on distingue trois modes d'acquisition de données chromatographiques : le balayage, la détection d'ions sélectionnés, ou la détection de réactions sélectionnées.

On ne conçoit plus actuellement le couplage chromatographie gazeuse spectrométrie de masse (CG/SM) ou le couplage chromatographie liquide spectrométrie de masse (CL/SM) sans couplage d'un système de traitement de données en ligne directe. Un tel système comprendra un processeur d'acquisition, un moyen magnétique des données, et un ordinateur avec ses accessoires.

Le spectromètre fournit au cours du temps un comptage du nombre d'ions détectés et une grandeur physique indicatrice de la masse de ces ions.

Avec les programmes disponibles commercialement, l'ordinateur sera à même d'effectuer : la gestion de l'acquisition des données, l'interprétation des résultats, l'enregistrement de spectres sous différents formats, la comparaison de spectres, l'enregistrement de chromatogrammes complets ou de masses, à deux ou trois dimensions, sous divers formats, la soustraction d'un spectre d'un autre, la recherche en bibliothèque, le calcul de la composition élémentaire pour une masse donnée, le calcul des abondances isotopiques pour une formule donnée et leurs comparaisons aux valeurs expérimentales et l'extraction de certains spectres d'une analyse etc. (De Hoffmann *et al.*, 1994).

D. LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

Le noyau, de spin nucléaire non nul d'un atome absorbe les rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique en présence d'un fort champ magnétique en émettant des signaux caractéristiques. Les absorptions peuvent se présenter sous forme de pics simples ou sous forme de motifs plus complexes.

Ce phénomène appelé résonance magnétique nucléaire (RMN) a été découvert par Isidore Isaac Rabi en 1938. En 1946, deux chercheurs Felix Bloch et Edward Mills Purcell ont mis en évidence la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H). Ils se partagèrent le prix Nobel de physique en 1952. L'idée sur la résonance magnétique nucléaire à deux dimensions (RMN 2D) fut proposée en 1971 par Jean Jeener et dut son essor surtout aux travaux théoriques du chimiste suisse Richard Ernst qui obtint le prix Nobel de chimie en 1991. L'œuvre de ce dernier est consacrée essentiellement à la spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire dans plusieurs dimensions et à haute résolution. Les progrès ne cessèrent de s'enchaîner, un autre Suisse, Wuthrich (prix Nobel de chimie en 2002) a fait l'étude tridimensionnelle du proton en 2002.

La résonance magnétique nucléaire à haute résolution est l'outil d'analyse actuellement le plus utilisé en chimie organique. Elle est capable de distinguer les atomes d'hydrogène, de carbone ou d'étain dans des environnements structuraux différents. Les noyaux les plus étudiés sont le ^1H (abondance 99,98%), le ^{13}C (1,10%), le ^{31}P (100%) le ^{19}F (100%), le ^{119}Sn (8,58%) et l'azote ^{15}N (0,37%) qui présentent tous un spin nucléaire non nul égal à 1/2.

La résonance magnétique nucléaire de l'étain (RMN ^{119}Sn) représente un outil performant pour élucider la structure des dérivés de l'étain. En combinaison avec la résonance

magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C) et la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), cette spectroscopie permet de caractériser précisément l'organostannane.

L'enregistrement d'un spectre de RMN ^{13}C est difficile non seulement à cause de la faible abondance naturelle de l'isotope 13 du carbone mais aussi à cause du couplage entre les noyaux du ^{13}C et ^1H . Cette dernière complication peut être éliminée par le découplage du proton en bande large (mode BB $\{^1\text{H}\}$).

En mode BB $\{^1\text{H}\}$, les signaux recueillis apparaissent sous forme de pics normaux (singulets positifs) relatifs au carbone quaternaire (Cq) et au carbone secondaire (CH_2), sous forme inversée (singulets négatifs) attribuables au carbone tertiaire (CH) et au carbone primaire (CH_3).

Grâce à l'interprétation de la nature des massifs obtenus (multiplets), à la connaissance des déplacements chimiques δ en ppm (positions des absorptions de RMN) et le phénomène de couplage spin-spin, il est possible de suggérer la structure développée de l'échantillon.

E. LA DISTILLATION

La distillation est la principale méthode de séparation des constituants d'un mélange généralement liquide en utilisant les volatilités différentes de ces constituants. Après une succession de vaporisation et de condensation (distillation élémentaire), le distillat est recueilli. Dans le cas d'une seule séquence vaporisation/condensation, la distillation est dite simple.

Les propriétés physiques des constituants, de l'appareillage utilisé et des méthodes de distillation utilisées présentent une grande importance dans l'efficacité de la séparation.

La distillation pourrait être utilisée à l'isolement d'un composé pur, la purification d'un composé, l'élimination d'un solvant, la séparation des constituants d'un mélange, etc.

E.1. La distillation fractionnée

Une distillation fractionnée consiste en une suite de distillations élémentaires réalisées dans un appareil à distiller unique. Pour des composés qui se dégradent thermiquement ou dont le point d'ébullition est trop élevé à la pression atmosphérique, on réalise une distillation fractionnée sous pression réduite.

Le pouvoir séparateur est un des caractéristiques principales d'un appareil à distiller de laboratoire. Le pouvoir intrinsèque d'une colonne à distiller est mesuré en plateaux théoriques. Par définition, le nombre de plateaux théoriques, établi au reflux total, dans des conditions expérimentales définies, est le nombre de séquences « vaporisation-condensation » réalisables entre la surface du liquide et le niveau le plus haut de la colonne. Il dépend de plusieurs facteurs et généralement exprimé en HEPT (hauteur équivalente à un plateau théorique) tel que :

$$HEPT = \frac{h}{n}$$

h = hauteur de la colonne et n = nombre de plateaux théoriques de la colonne

Plus la HEPT est élevée, plus le pouvoir intrinsèque de la colonne est faible. Le Tableau VII ci-dessous donne une correspondance approximative entre le nombre minimum de plateaux théoriques nécessaire pour séparer deux composés et l'écart entre leur point d'ébullition.

Tableau VII. Correspondance entre le nombre minimum de plateaux théoriques et l'écart entre les points d'ébullition (Chavanne *et al.*, 1991).

Différence entre les points d'ébullition	2	5	10	20	32	53	80
Nombre de plateaux théoriques (au reflux total)	80	32	16	8	5	3	2

E.2. La distillation azéotropique

Contrairement au mélange idéal, l'azéotrope est un mélange liquide homogène des constituants, présentant une température d'ébullition constante sous une pression donnée, dont la vapeur a la même composition que le mélange (Angenault, 1991). Ce phénomène empêche l'obtention à l'état pur de certains corps par simple distillation du mélange. Il y a donc là un risque d'erreur dans l'emploi du point d'ébullition comme critère de pureté.

En général, il existe deux types d'azéotrope (Mesplède et Queyrel, 1993) :

Un azéotrope à température d'ébullition maximum dit négatif car il y a influence négative sur la volatilité ; exemple : mélange chloroforme-acetone, eau-acide ;

Un azéotrope à température d'ébullition minimum dit positif qui est le plus fréquent. C'est le cas du mélange éthanol-eau dont le point d'ébullition est inférieur à ceux des deux constituants.

La formation d'azéotrope est souvent un obstacle à la bonne séparation des constituants du mélange par simple distillation. Aussi procède-t-on à la distillation azéotropique. Il consiste à former un azéotrope ternaire en introduisant un troisième composé comme le benzène, le toluène, et le cyclohexane. Ce composé appelé entraîneur doit former un azéotrope à température d'ébullition minimum avec le composé à séparer et qui doit être aussi suffisamment volatil.

Pour l'éthanol, l'utilisation du benzène forme un azéotrope ternaire dont la température d'ébullition est de 64,85°C. Le mélange contient à pression atmosphérique 7,4% d'eau, 74,1% de benzène et 18,5% d'éthanol (Wuithler, 1958). Dans la pratique, la connaissance de la quantité d'eau dans l'éthanol permet de déterminer la quantité de benzène nécessaire.

La distillation de ce mélange permet de recueillir trois fractions :

L'azéotrope ternaire eau-benzène-éthanol ;

L'azéotrope binaire benzène-éthanol ;

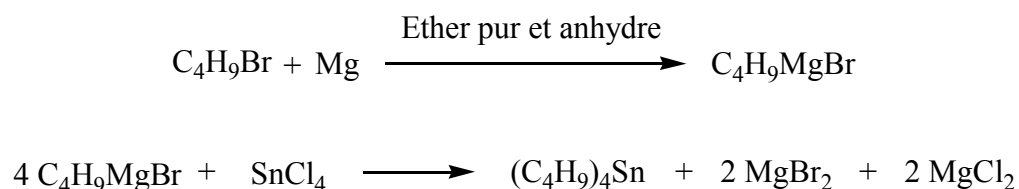
L'éthanol anhydre.

Chapitre V

LA RÉACTION ENTRE LE BROMURE DE BUTYLMAGNÉSIUM ET LE TÉTRACHLOROSTANNANE SOUS AZOTE

Habituellement les organostannanes sont synthétisés à partir des organomagnésiens ou organolithiens avec un halogénure d'alkylétain, au sein de l'éther anhydre (Iddon *et al.*, 1983). Cette méthode est plus générale pour l'alkylation de l'étain.

Pour la synthèse du tétrabutylstannane, $(C_4H_9)_4Sn$, nous avons choisi la voie organomagnésienne en faisant réagir le tétrachlorostannane sur le réactif de Grignard préparé, C_4H_9MgBr suivant les réactions :



Le bromure de butylmagnésium et le tétrachlorostannane sont sensibles à l'humidité et aux espèces oxydantes. Ces réactions devraient être alors conduites sous atmosphère inerte.

Le solvant utilisé, l'éthoxyéthane, est synthétisé à partir de l'éthanol de fermentation obtenu par distillation du rhum agricole « Toaka Gasy Ambodivoara », un produit naturel issu de la canne à sucre cultivée dans la région d'Amoron'i Mania à Madagascar.

A. IDENTIFICATION DES DIFFÉRENTS CONSTITUANTS DU « TOAKA GASY AMBODIVOARA » PAR CL/SM

L'échantillon est un rhum agricole de titre alcoométrique 49° (test avec un alcoomètre). L'analyse faite par CL/SM nous permet de quantifier ses constituants et de les séparer en un temps relativement court.

D'après le chromatogramme et le spectre de masse enregistrés, l'échantillon est un mélange complexe. Les temps de rétention, T_r , des produits étalons sont portés au Tableau VIII. L'identification de chaque constituant de l'échantillon est difficile car on n'a pas pu utiliser qu'un nombre limité de produits étalons. Chaque constituant de l'échantillon, récupéré à la sortie de la colonne du chromatographe, a été repéré et identifié comparativement au temps de rétention du produit étalon pris dans les mêmes conditions.

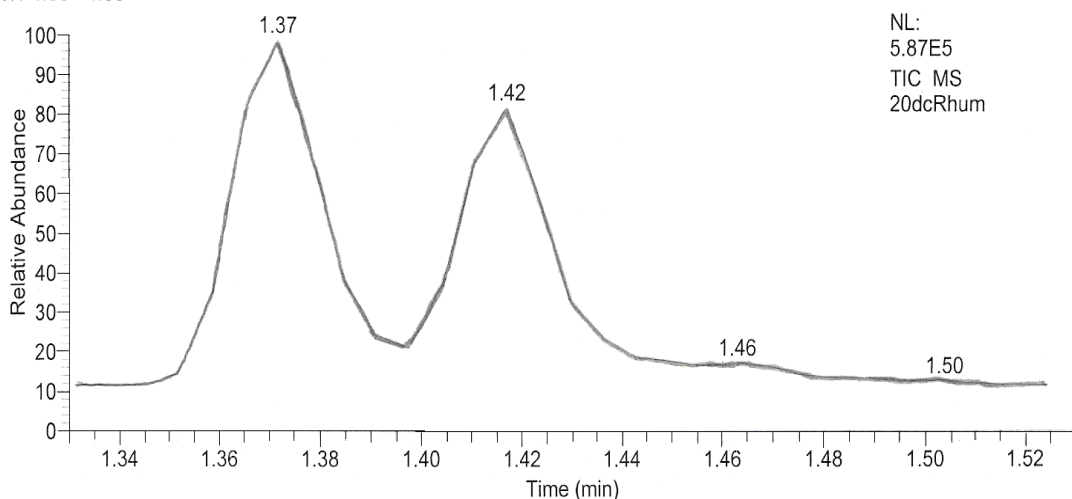
Tableau VIII. Temps de rétention des produits étalons utilisés pour l'analyse de l'échantillon de « Toaka Gasy Ambodivoara ».

Produits étalons	Air	Eau	Méthanol	Ethanol	t-Butanol	Acétone
Temps de rétention (min)	1,38	1,42	1,47	1,65	1,75	1,66

A.1. L'air, l'eau, H_2O , et l'acétone, CH_3COCH_3

Dans un premier temps, le chromatogramme obtenu permet directement d'identifier trois constituants de l'échantillon : l'air, l'eau et l'acétone dont les temps de rétention correspondent à ceux des produits étalons et de conclure que le mélange ne contient pas du t-butanol. La Figure 8 de la page 68 illustre les chromatogrammes de produits de temps de rétention compris entre 1,33 min à 1,53 min et entre 1,59 min et 2,37 min.

12/20/2004 12:46:07 PM
 rhum pduit brut n:1 split 1/200 0.02ul debit: 1ml/mn
 RT: 1.33 - 1.53



rhum pduit brut n:1 split 1/200 0.1ul debit: 1ml/mn
 RT: 1.59 - 2.37

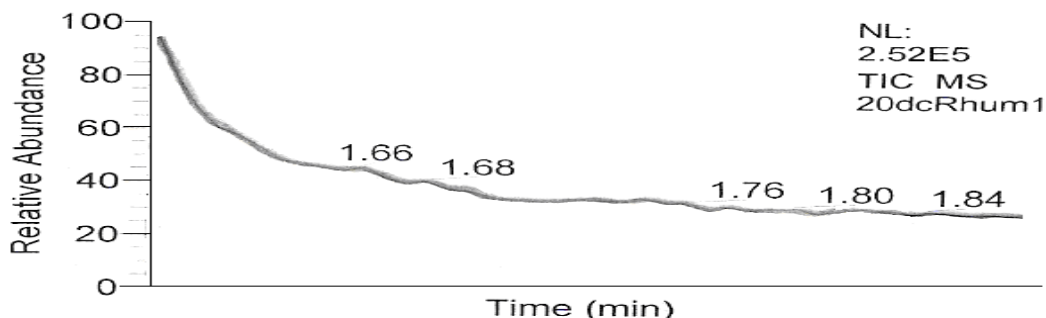


Figure 8. Chromatogrammes des constituants de $1,33 < T_r < 1,53$ et $1,59 < T_r < 2,37$ (min)

Le couplage de la chromatographie liquide à la spectrométrie de masse (CL/SM) est alors nécessaire pour identifier les autres constituants.

A.2. Le méthanol, CH_3OH et l'éthanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Une certaine différence a été notée entre les temps de rétention du méthanol et de l'éthanol composant l'échantillon et ceux des produits étalons. Il est alors intéressant de comparer les deux spectres de masse des produits de T_r mesurés entre 1,46 min et 1,48 min (Figure 9, page 69).

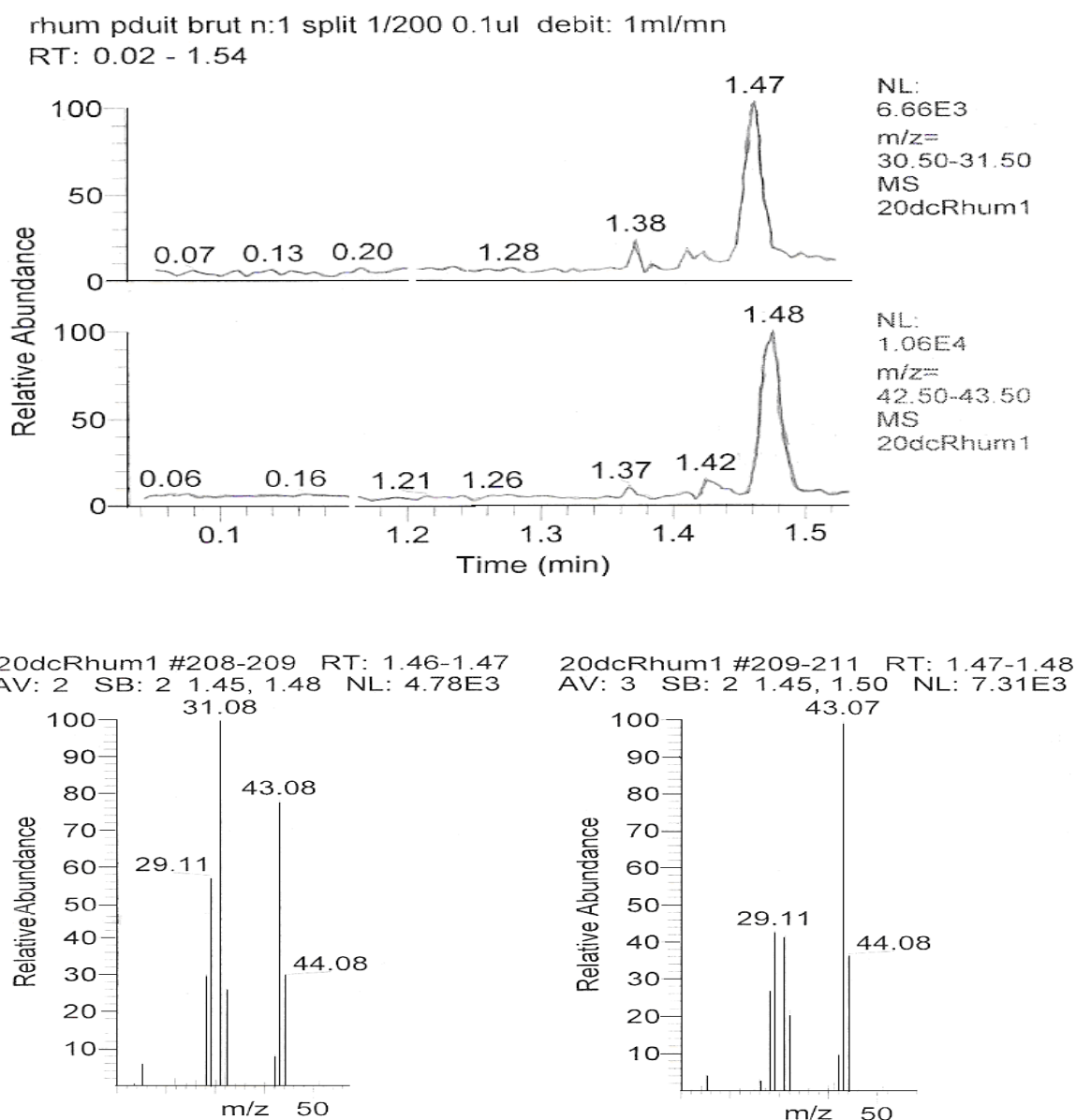
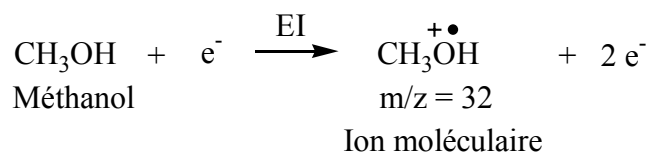


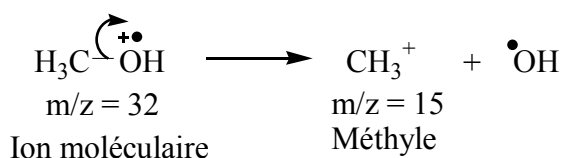
Figure 9. Chromatogramme et spectres de masse des constituants de $1,46 < T_r < 1,48$ (min)

Le premier spectre obtenu à $1,46 \text{ min} < T_r < 1,47 \text{ min}$ contiennent des ions à m/z 15, 29, 31, 32, 43 et 44, tandis que seules les ions à m/z 29, 43 et 44 sont présents dans le deuxième spectre obtenu à $1,47 \text{ min} < T_r < 1,48 \text{ min}$. On peut en conclure que les fragments du méthanol de $T_r = 1,46 \text{ min}$ apparaissent à m/z 15, 29, 31 et 32. Par application des règles de parité, en l'absence d'azote, l'ion à m/z 32 est un radical-cation, à nombre impair d'électrons, obtenu par impact électronique :

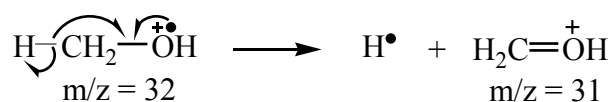


Cet ion moléculaire va se fragmenter :

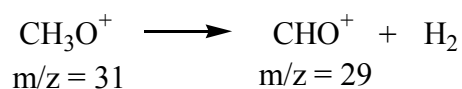
- La rupture de la liaison adjacente à l'oxygène se produit plus tard après l'ionisation. Le fragment méthyle emporte la charge tandis que l'oxygène, même s'il a un potentiel d'ionisation faible, emporte l'électron et forme un radical neutre que l'on ne peut pas observer sur le spectre :



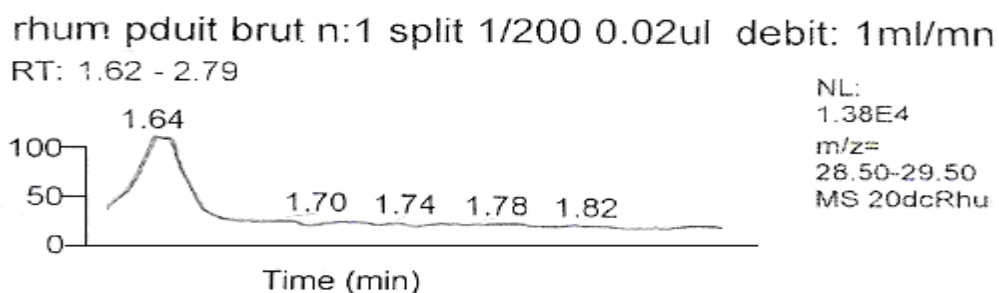
- L'ion le plus intense correspond à la rupture de la liaison en α de l'oxygène initiée par le site radicalaire :



- Une perte d'une petite molécule, l'hydrogène H_2 , conduit au pic à m/z 29 :



L'interprétation du chromatogramme et spectre de masse du produit correspondant au temps de rétention mesuré entre 1,64 min et 1,65 min (Figure 10, page 71) permet d'identifier l'éthanol de $T_r = 1,64$ min qui constitue une partie essentielle du « Toaka Gasy Ambodivoara ».



20dcRhum #236-239 RT: 1.64-1.65
 AV: 4 SB: 9 1.63, 1.68-1.73 NL: 4.24E4

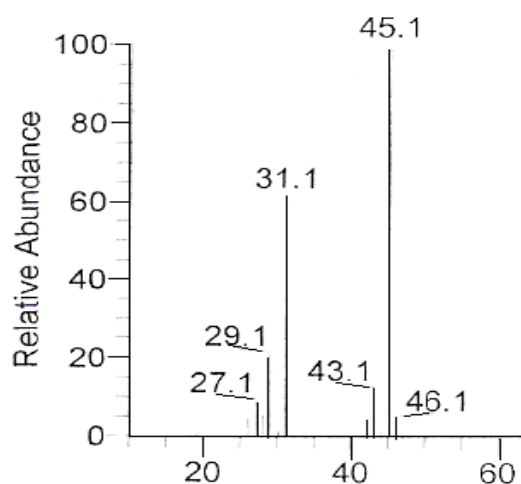
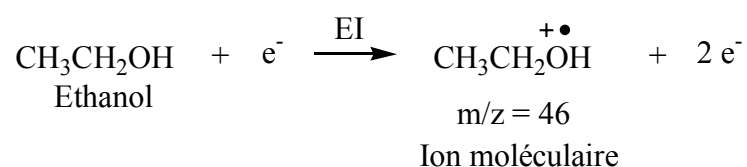


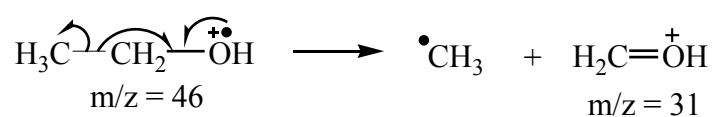
Figure 10. Chromatogramme des constituants de $1,62 < T_r < 2,79$ (min) et spectre de masse EI du constituant de $1,64 < T_r < 1,65$ (min)

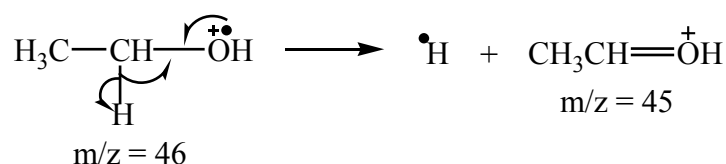
Comme précédemment, le radical-cation moléculaire est obtenu par impact électronique :



La fragmentation de ce radical-cation permet d'illustrer les mécanismes suivants :

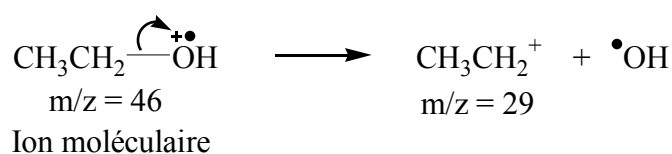
- Une rupture de la liaison en α de l'oxygène de l'ion moléculaire conduit à la formation des ions à m/z 31 et 45 :



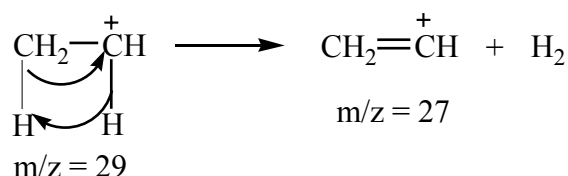


- Le spectre de masse de l'éthanol, un alcool primaire, se complique parfois par l'existence du pic à m/z 43, CH_3CO^+ , au voisinage du pic moléculaire $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^+$ (Silverstein *et al.*, 1998).

- Une rupture induite de la liaison adjacente à l'oxygène de l'ion moléculaire, conduit à la formation du cation CH_3CH_2^+ à m/z 29.



- Une rupture de deux liaisons avec rétention de la charge et une perte d'une petite molécule permet la formation du fragment $\text{CH}_2=\text{CH}^+$ à m/z 27.

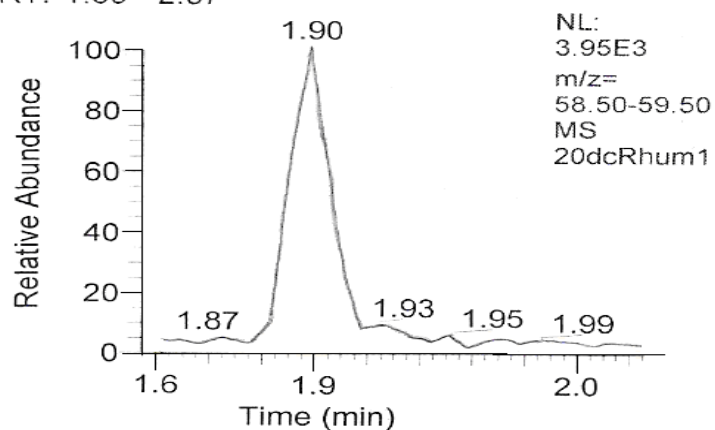


Par la suite, nous n'allons étudier que les fragmentations de quelques constituants du « Toaka Gasy Ambodivoara » permettant d'illustrer les mécanismes qui sont fréquents, très spécifiques et bien compris en spectrométrie de masse.

A.3. Le propanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

La Figure 11 de la page 73 montre le chromatogramme et le spectre de masse du propanol de temps de rétention $T_r = 1,90$ min.

12/20/2004 01:08:06 PM
 rhum pduit brut n:1 split 1/200 0.1ul debit: 1ml/mn
 RT: 1.59 - 2.37



20dcRhum1 #272-274 RT: 1.89-1.91
 AV: 3 SB: 8 1.86-1.87, 1.93-1.96 NL: 6.83E3

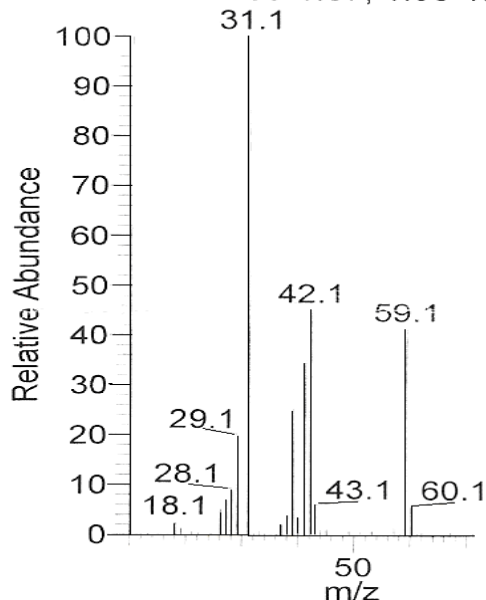
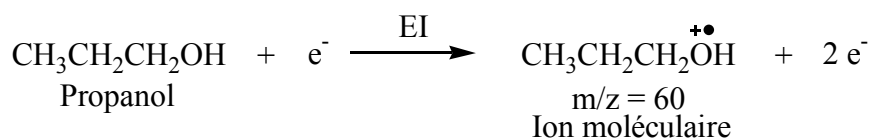
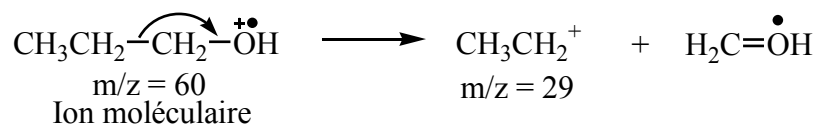


Figure 11. Chromatogramme et spectre de masse du propanol

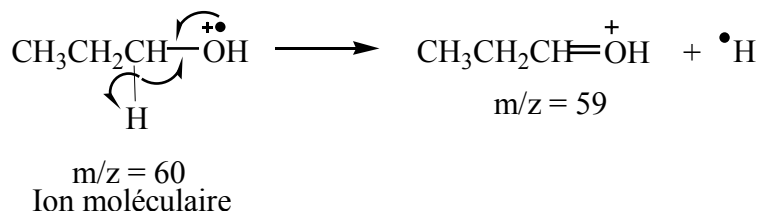
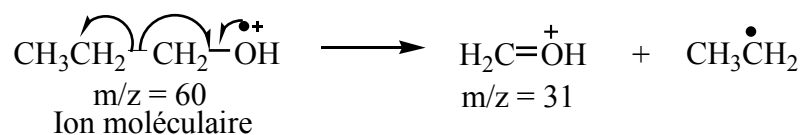
Le pic à la masse 60 Da correspond à l'ion moléculaire formé par impact électronique :



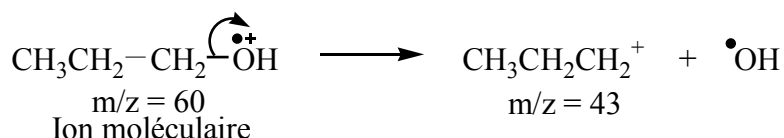
- Une rupture de la liaison en α de l'oxygène de l'ion moléculaire, initiée par le site cationique, conduit à la formation de l'ion à m/z 29 et un radical neutre :



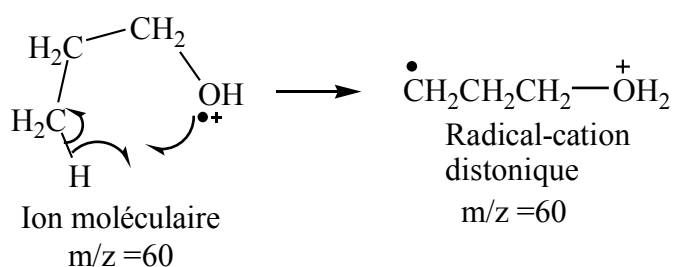
- Une rupture de la liaison en α de l'oxygène de l'ion moléculaire, initiée par le site radicalaire, conduit à la formation des ions à m/z 31 et 59 :



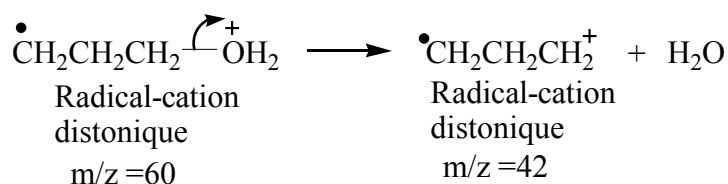
- Une rupture induite de la liaison adjacente à l'oxygène de l'ion moléculaire conduit à la formation du cation propyle, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ à m/z 43 :



- Le réarrangement consistant en un transfert d'un atome d'hydrogène sur le site radical-cation par l'intermédiaire d'un cycle à cinq atomes permet d'obtenir un radical-cation distonique où le site radicalaire est séparé du site cationique :



Ce radical-cation distonique subit une fragmentation induite par le site cationique et forme une molécule neutre, H_2O et un nouveau radical-cation à m/z 42 :



A.4. L'acide acétique, CH₃COOH

Le chromatogramme et le spectre de masse de l'acide acétique de Tr = 2,04 min sont donnés dans la Figure 12.

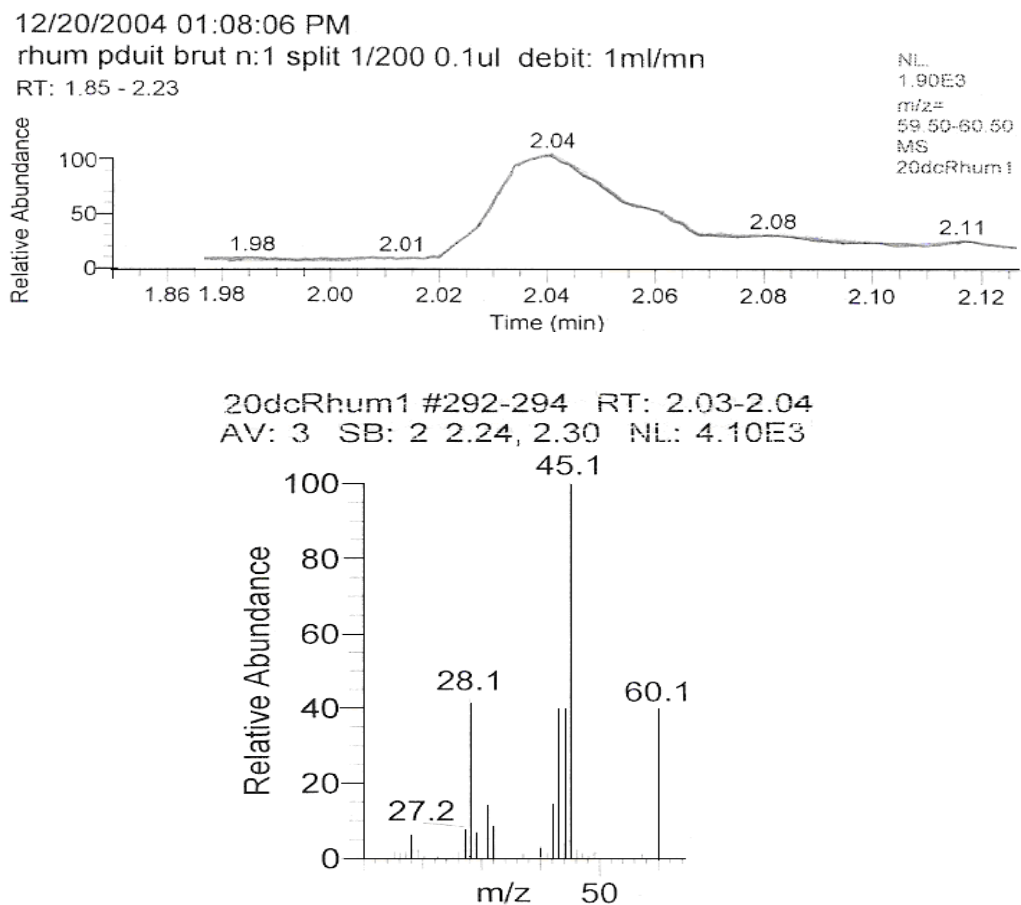
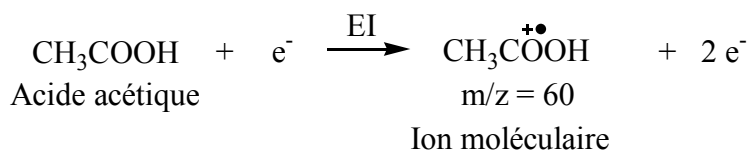
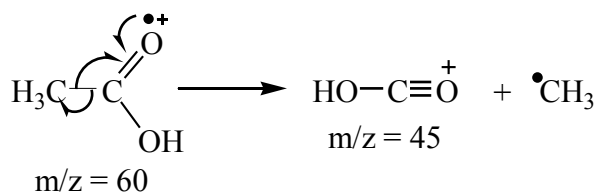


Figure 12. Chromatogramme et spectre de masse de l'acide acétique

Par impact électronique, le radical-cation moléculaire à $m/z = 60$ s'est formé dans la source :



La fragmentation principale correspond à une rupture de la liaison en α de l'oxygène de l'ion moléculaire conduisant à la perte d'un radical méthyle, et l'ion le plus intense qui est le cation HO-CO⁺ à 45 Da :



A.5. L'acétate d'éthyle, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

La Figure 13 donne le chromatogramme et le spectre de masse de l'acétate d'éthyle de temps de rétention $T_r = 2,26$ min.

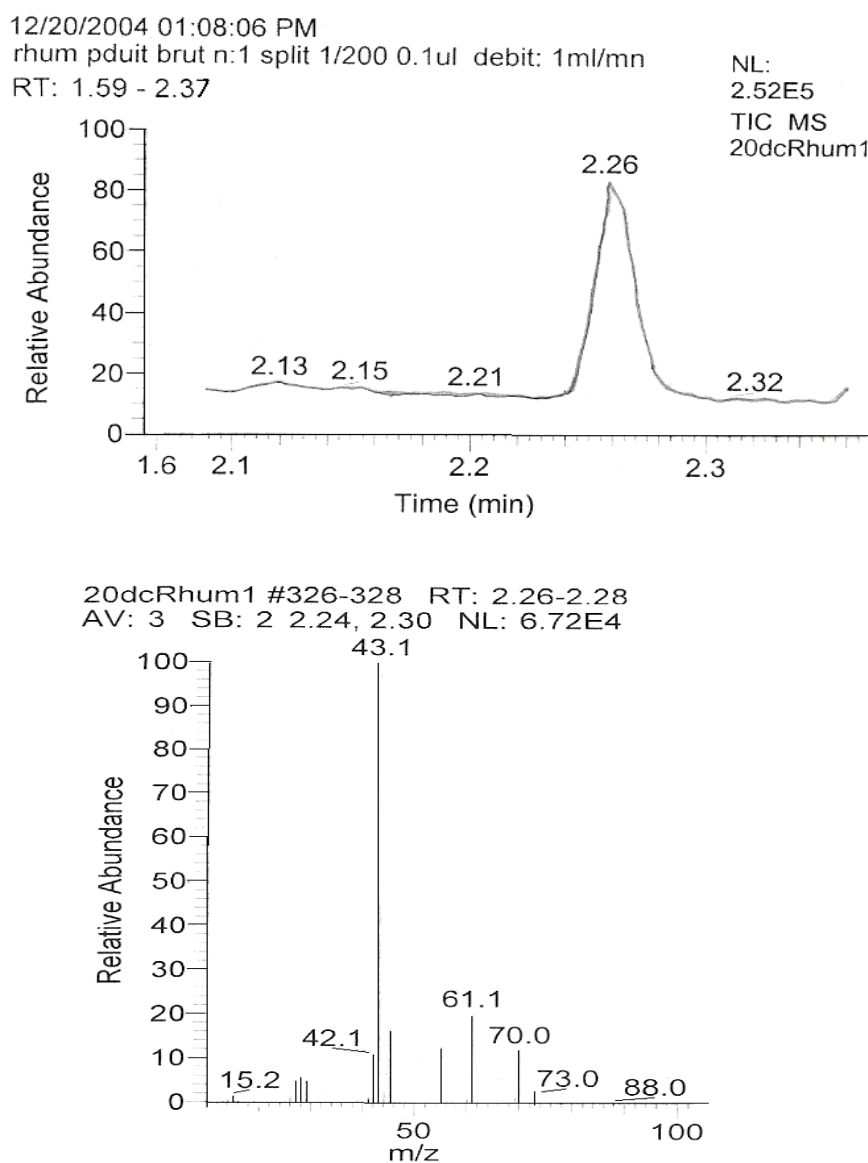
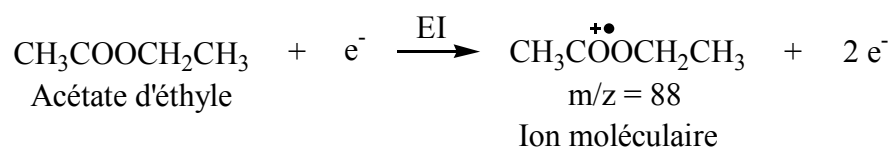


Figure 13. Chromatogramme et spectre de masse de l'acétate d'éthyle.

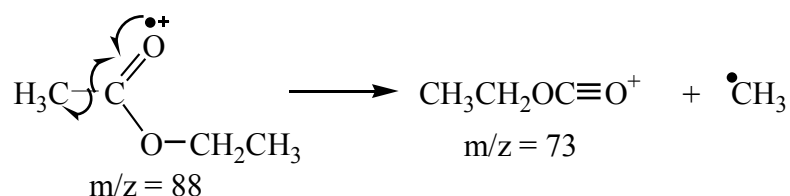
Sous impact électronique, la molécule d'acétate d'éthyle s'ionise en un radical-cation :



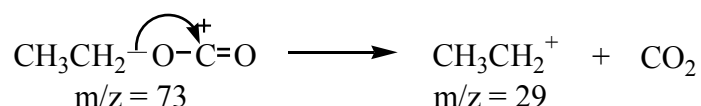
La présence d'hétéroatomes saturés électronégatifs (oxygène, fluor) empêche en général l'observation de l'ion moléculaire. En fait, son intensité dépendra de l'ensemble des

groupements présents (De Hoffmann *et al.*, 1994). Ainsi, l'acétate d'éthyle donnera un ion moléculaire faible.

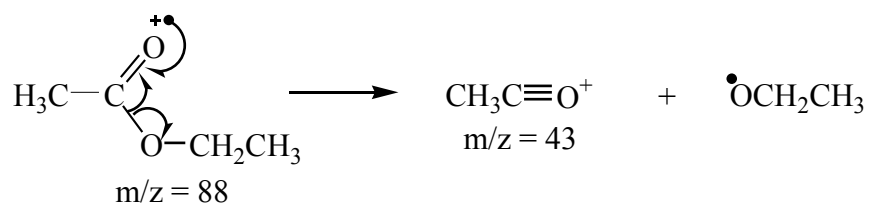
- Le cation correspondant au pic à m/z 73 est formé par une rupture de la liaison en α de l'oxygène initiée par le site radicalaire de l'ion moléculaire :



- Une rupture de la liaison en α du carbone, initiée par le site cationique du cation à m/z 73 conduit à la formation du cation à m/z 29 :



- Une rupture au niveau de l'autre liaison en α de l'oxygène initiée par le site radicalaire de l'ion moléculaire, conduit à la formation du cation à m/z 43 :



- Les fragments à m/z 15 et 45 sont probablement formés à partir du cation à m/z 60 qui est obtenu à partir du radical-cation distonique (III) résultant du réarrangement de Mc Lafferty de (I).

- Par le réarrangement de Mc Lafferty, un transfert d'hydrogène sur le site radical-cation en passant par un cycle à six atomes, le radical-cation distonique (II), s'est formé :

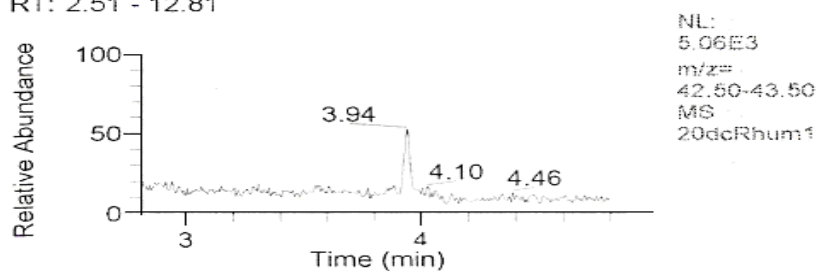

$$\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}-\text{H}}{\overset{+}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot & \longrightarrow & \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}-\text{H}}{\overset{+}{\text{C}}}-\text{O}\cdot \\ \text{m/z} = 88 & & \text{m/z} = 60 \end{array}$$

- $$\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})-\text{O}^\bullet & \longrightarrow & \overset{+}{\text{C}}(\text{OH})=\text{O} + \bullet\text{CH}_3 \\ \text{m/z} = 60 & & \text{m/z} = 45 \end{array}$$

- $$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\underset{\text{O}\cdot}{\text{C}}}-\text{OH} \\ m/z = 60 \end{array} \longrightarrow \text{CH}_3^+ + \text{COOH}$$
- $m/z = 15$

78

12/20/2004 01:08:06 PM
 rhum pduit brut n:1 split 1/200 0.1ul debit: 1ml/mn
 RT: 2.51 - 12.81



20dcRhum1 #568-569 RT: 3.93-3.94
 AV: 2 SB: 5 3.89-3.91, 3.97-3.98 NL: 1.55E4

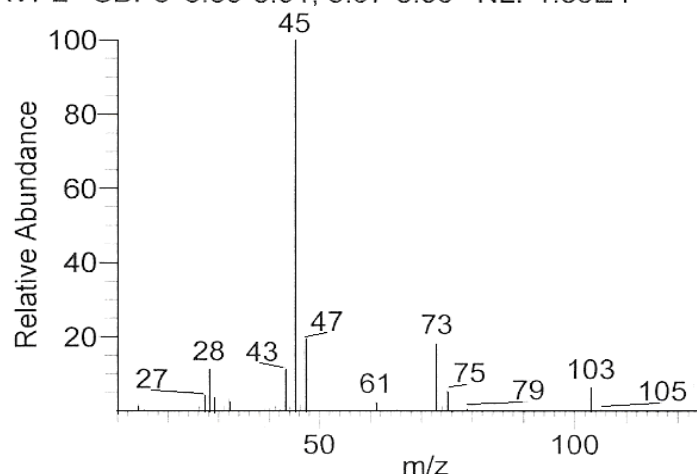
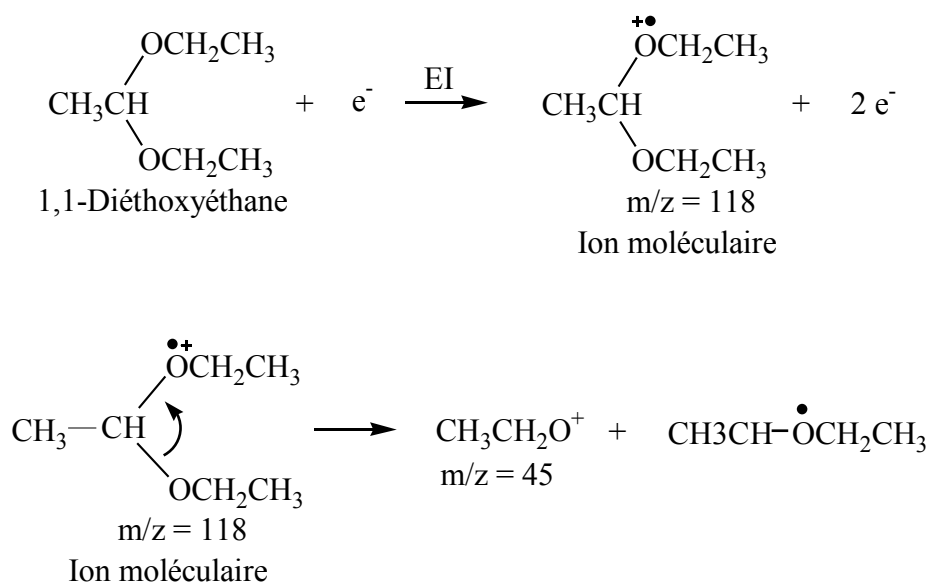


Figure 14. Chromatogramme et spectre de masse du 1,1-diéthoxyéthane

- L'ionisation par impact électronique produit des fragmentations de l'ion moléculaire dont le pic principal à $m/z = 45$ est obtenu par rupture de la liaison en α de l'oxygène chargée de l'ion moléculaire, initiée par le site cationique :



A.7. Le butanoate d'éthyle, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

L'interprétation du chromatogramme et du spectre de masse (Figure 15) permet d'identifier le butanoate d'éthyle de temps de rétention $T_r = 5,68$ min.

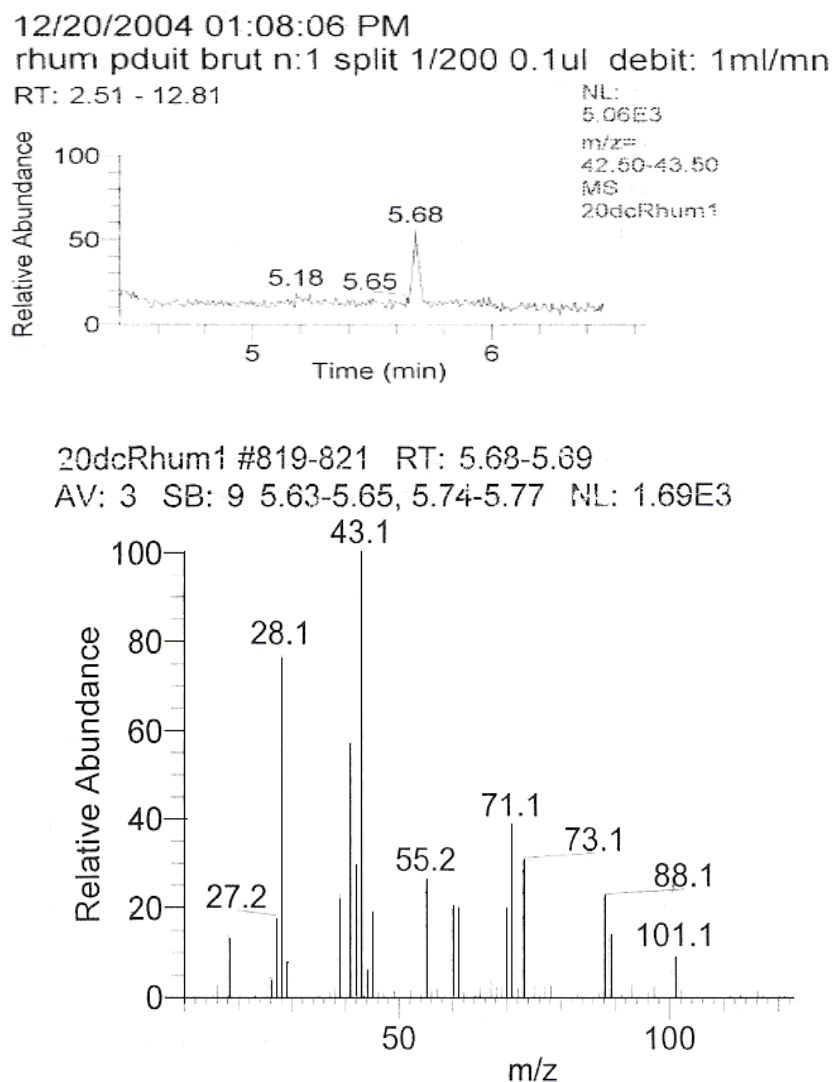
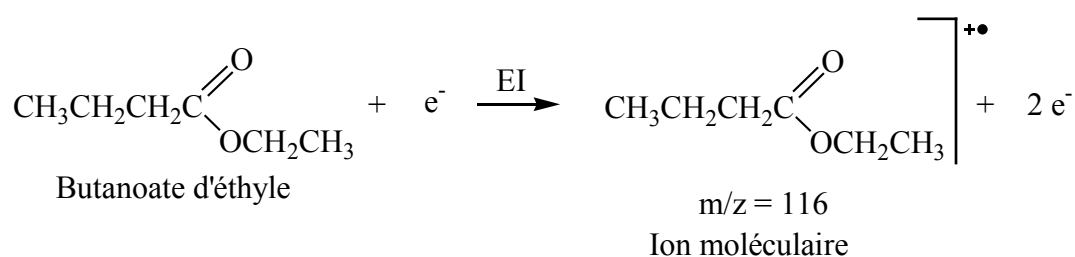


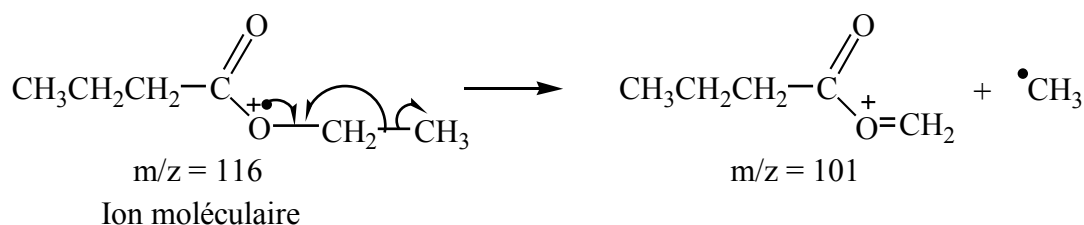
Figure 15. Chromatogramme et spectre de masse du butanoate d'éthyle.

L'énergie transférée lors de l'ionisation par impact électronique permet des fragmentations de l'ion moléculaire. Les mécanismes sont reportés ci-dessous :

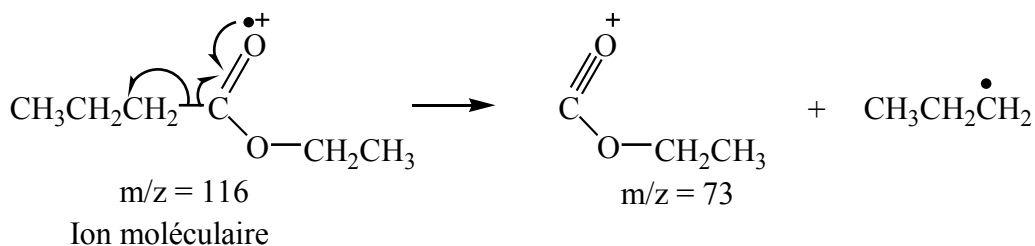
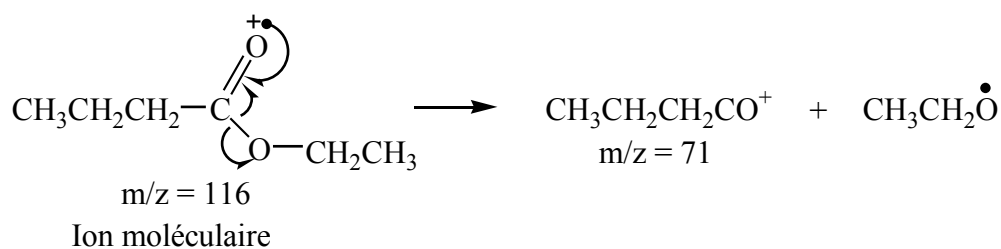


Dans les radicaux-cations, la charge peut se délocaliser sur l'entière de la molécule. Cependant, l'oxygène à faible potentiel d'ionisation la portera préférentiellement.

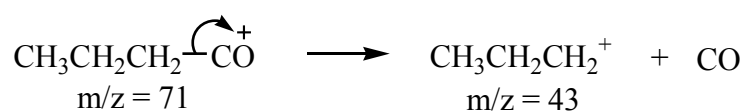
- Une rupture de la liaison en α de l'oxygène chargée de l'ion moléculaire, initiée par le site radicalaire conduit au cation à m/z 101 :



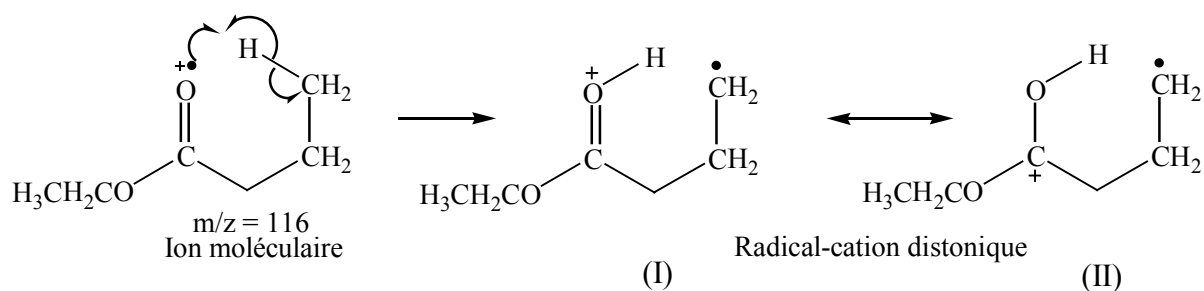
- Une rupture de la liaison en α de l'oxygène de l'ion moléculaire, initiée par le site radicalaire conduit aux cations à m/z 71 et 73 :



- Une rupture induite de la liaison adjacente du carbonyle de l'ion à m/z 71 conduit à la formation de l'ion à m/z 43 :

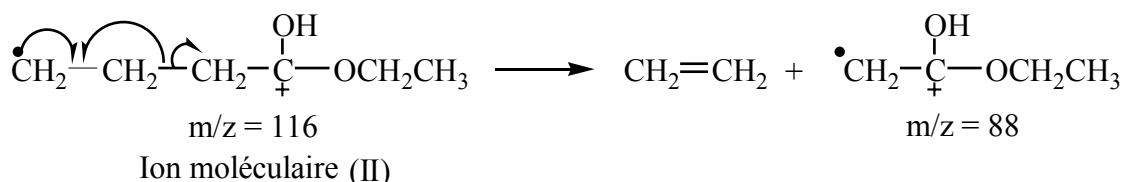


- Par un réarrangement de Mc Lafferty, un transfert d'hydrogène sur le site radical-cation par l'intermédiaire d'un cycle à six atomes, un radical-cation distonique s'est formé :

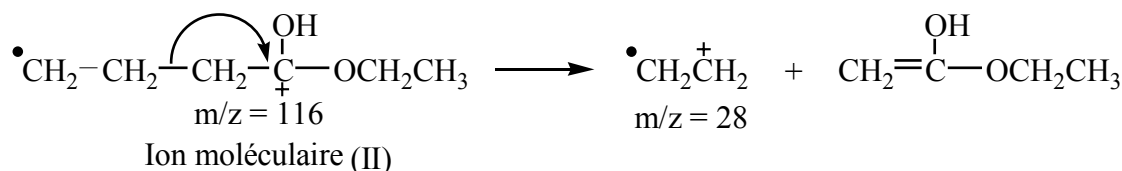


Le radical-cation distonique (II), moins stable, subit une rupture de la liaison en α du site chargé.

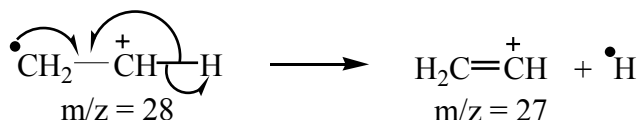
- Initiée par le site radicalaire, (II) se fragmente pour donner le radical-cation à m/z 88 par élimination d'une molécule neutre, l'éthylène :



- Initiée par le site cationique, l'élimination d'une molécule neutre rend compte de la présence du radical-cation à m/z 28 :



- Une rupture de la liaison en α de la charge, initiée par le site radicalaire de l'ion à m/z 28 conduit à la formation du cation à m/z 27 :



D'une part, l'ion moléculaire du butanoate d'éthyle, un ester aliphatique, est absent sur le spectre de masse de la Figure 15 (page 80) dû à la présence de l'oxygène, hétéroatome électronégatif saturé ; d'autre part, l'ionisation par impact électronique est une méthode

destructive et produit des fragmentations de l'ion moléculaire, ce dernier n'est pas alors observable sur le spectre de masse (Figure 15, page 80). Il est alors nécessaire d'employer une méthode plus douce comme l'ionisation chimique, qui permet d'obtenir l'ion pseudomoléculaire. Cette technique pourrait confirmer que ce constituant de $T_r = 5,68$ est bien le butanoate d'éthyle.

Le Tableau IX ci-dessous reprend les constituants déterminés à partir des informations contenues dans les chromatogrammes et les spectres de masse obtenus par couplage CL/SM. La concentration de chaque constituant du mélange n'a pas pu être déterminée.

Tableau IX. Résultat de l'analyse du « Toaka Gasy Ambodivoara » par CL/SM.

Constituants	T_r (min)	Masse (Da)	m/z (Th)
Air	1,38		
Eau	1,42	18	
Acétone	1,66	58	
Méthanol	1,46	32	15, 29, 31, 32
Ethanol	1,64	46	27, 29, 31, 43, 45, 46
Propanol	1,90	60	29, 31, 41, 42, 43, 59, 60
Acide acétique	2,04	60	43, 45, 60
Acétate d'éthyle	2,26	88	15, 29, 42, 43, 45, 61, 70, 73, 88
1,1-Diéthoxyéthane	3,94	118	45, 73, 103
Butanoate d'éthyle	5,68	116	27, 28, 43, 71, 73, 88, 101

T_r = temps de rétention (Minute)

m/z : c'est le rapport du nombre de masse par le nombre de charge (Thomson)

Masse : c'est la masse moléculaire calculée en utilisant la masse de l'isotope principal de chaque élément (Dalton).

B. L'ÉTHANOL A PARTIR DU « TOAKA GASY AMBODIVOARA »

B.1. Distillation fractionnée du « Toaka Gasy Ambodivoara »

Par distillation à la pression atmosphérique du « Toaka Gasy Ambodivoara », de l'éthanol à 96° a été obtenu. Il a été reconnu par son odeur et sa densité $d = 0,83 \text{ g/cm}^3$. En effet,

l'analyse par CL/SM et le test du titre alcoométrique, à l'aide d'un alcoomètre, de la fraction passant à 76°C le confirme.

Les volumes des différents constituants avec leurs températures de passage obtenus par distillation fractionnée de l'échantillon du « Toaka Gasy Ambodivoara » sont portés dans le Tableau X.

Tableau X. Résultat de la distillation fractionnée de 250 cm³ de l'échantillon du « Toaka Gasy Ambodivoara ».

Fractions	Températures de passage (°C)	Volumes (cm ³)	Aspects
Têtes	75	5	Trouble
1	76	110	Odeur d'alcool
2	79	3	Limpide
3	84	4	Limpide
4	95	30	Visqueux
5	96	83	Visqueux
résidu		13	Brun visqueux

B.2. Distillation azéotropique de l'éthanol à 96°

L'éthanol et l'eau forment un azéotrope binaire dont le titre alcoométrique est de 96°. Pour éliminer l'eau on va procéder à la distillation azéotropique en utilisant le benzène comme entraîneur. La quantité de benzène nécessaire est calculée en fonction de la quantité d'eau dans l'éthanol. Il faut alors 74,1 g de benzène pour entraîner 7,4 g d'eau pour l'éthanol à 96° (Wuithler, 1958).

L'azéotrope ternaire (eau-benzène-éthanol) passe en premier, suivi de l'azéotrope binaire (benzène-éthanol). L'éthanol absolu passe à 76°C.

Les températures de passage des différentes fractions de la distillation azéotropique du mélange de 250 cm³ d'éthanol à 96° et 94,66 cm³ de benzène, ainsi que leurs volumes et aspects respectifs sont donnés dans le Tableau XI.

Tableau XI. Résultat de la distillation azéotropique de l'éthanol à 96°.

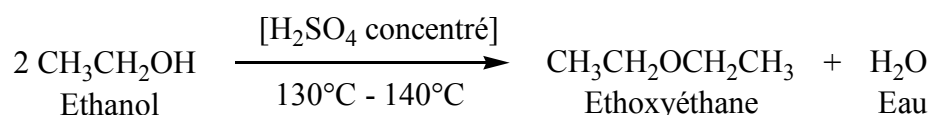
Fractions	Températures de passage (°C)	Volumes (cm ³)	Aspects
Têtes	59	2	Trouble
1 : Eau-benzène-éthanol	61,5-63	140	Trouble
2 : Benzène-éthanol	65		
3 : Éthanol absolu	76	192	Limpide
Résidu		8	Trouble

Le test du titre alcoométrique de la troisième fraction, l'éthanol absolu, donne 99°. Théoriquement, la séparation des deux premières fractions, l'azéotrope ternaire et l'azéotrope binaire, dont les températures de passage ne diffèrent que de deux unités nécessite une colonne de 80 plateaux (Tableau VII de la page 64). Les températures de passage des constituants sont différentes de celles qui sont données dans la littérature (par exemple, 78°C/760 mm Hg, pour l'éthanol) à cause de la différence d'altitude. L'alcool absolu à 100% est difficile à obtenir à cause de la propriété hygroscopique de l'éthanol.

C. L'ÉTHOXYÉTHANE A PARTIR DE L'ÉTHANOL ABSOLU

C.1. Synthèse de l'éthoxyéthane à partir de l'éthanol absolu

Dans cette étude, la méthode utilisée pour la synthèse de l'éthoxyéthane est le traitement de l'éthanol absolu par l'acide sulfurique concentré :



Comme décrite à la page 36, la réaction s'effectue en deux étapes :

- Une réaction de protonation de l'éthanol par l'acide sulfurique suivant un mécanisme de substitution nucléophile d'ordre 1 (SN₁) ;
- Une attaque nucléophile, suivant un mécanisme SN₂, suivie de déprotonation.

A côté de l'éthoxyéthane, de l'éthanol et un mélange éthanol-éther ont été produits (Tableau XII). La distillation fractionnée permet d'isoler l'éthoxyéthane.

Tableau XII. Résultat de la synthèse de l'éthoxyéthane.

Fractions	Températures de passage (°C)	Volumes (cm ³)	Aspects
Têtes	30	2	Trouble
1	32	65	Odeur d'éthoxyéthane
2	35-42	2	Mélange incolore
3	76	21	Odeur d'éthanol

L'éthanol pourrait être obtenu :

- Soit par décomposition de l'éthoxyéthane formé. En effet, une longue ébullition avec de l'acide sulfurique étendue provoque l'hydrolyse de l'éther.
- Soit par l'addition trop rapide ou par un chauffage non contrôlé. Une addition trop rapide entraîne la distillation directe de l'éthanol versé et la diminution de la température du mélange réactionnel. Le contrôle de la température est donc un facteur déterminant pendant la synthèse. Le résidu est un liquide brun visqueux, qui pourrait être de l'acide sulfurique régénéré et hydraté.

C.2. Contrôle de pureté de l'éthoxyéthane par CPG

Un échantillon d'éthoxyéthane obtenu est analysé par CPG. La méthode utilisée est l'étalonnage externe. La solution standard est formée par un mélange d'alcool absolu et d'éther diéthylique pour chromatographie. Le chromatogramme de l'échantillon standard et celui de l'échantillon d'éthoxyéthane sont donnés dans les Figures 16-a et 16-b de la page 87.

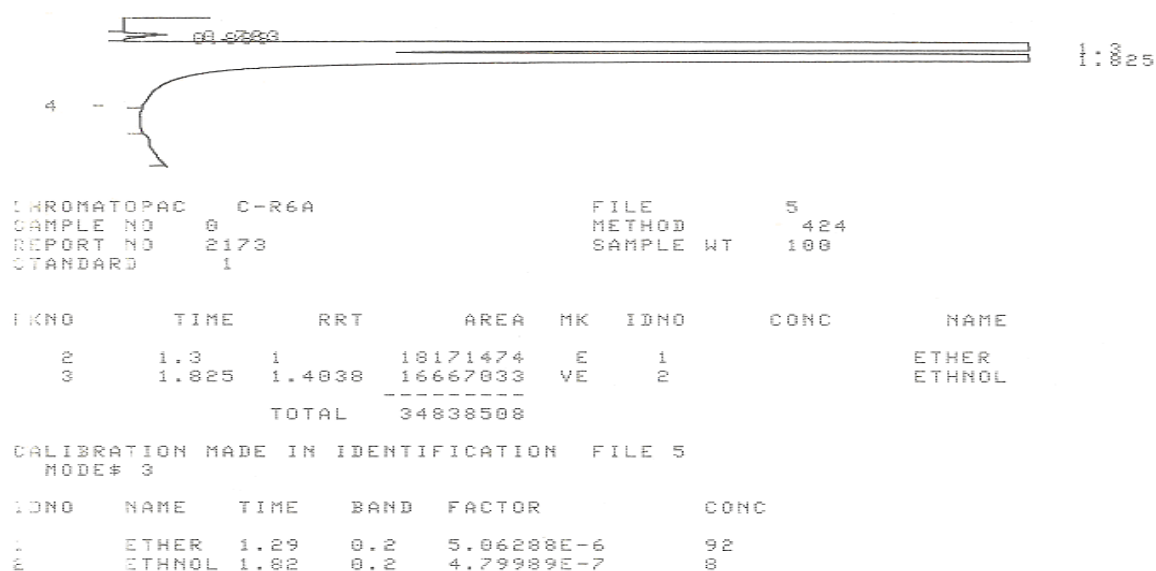


Figure 16-a. Chromatogramme de l'échantillon standard

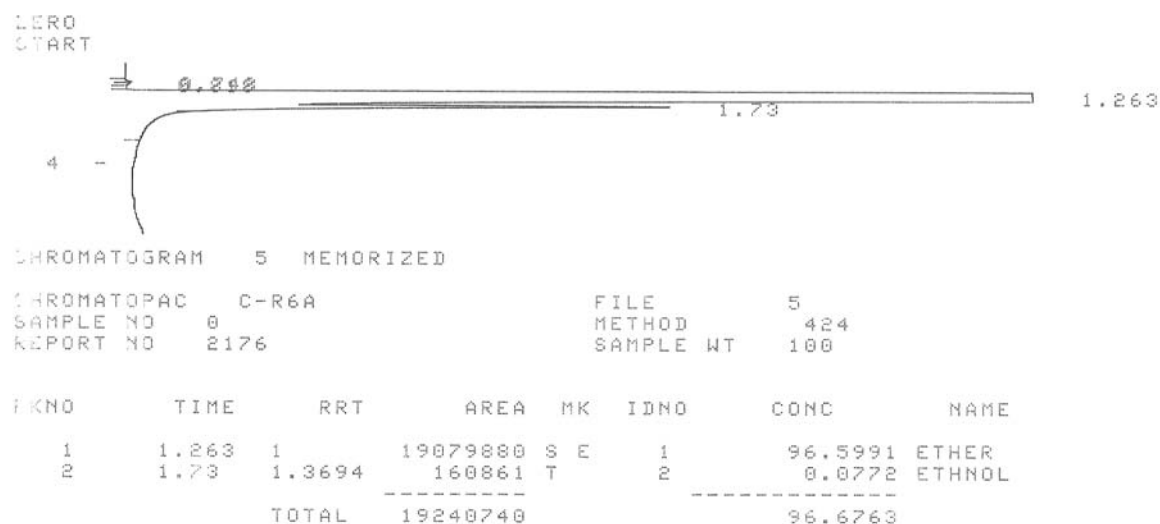


Figure 16-b. Chromatogramme de l'échantillon d'éthoxyéthane analysé par CPG

Le temps de rétention dépend de la température de la colonne du chromatographe et de la variation du débit du gaz vecteur. Ce qui pourrait expliquer les différences entre les temps de rétention de l'éthoxyéthane $T_r = 1,29$ min (Figure 16-a), $T_r = 1,26$ min (Figure 16-b) et de l'éthanol $T_r = 1,82$ min (Figure 16-a), $T_r = 1,73$ min (Figure 16-b) des deux chromatogrammes. Les temps de rétention diminuent quand la température et le débit augmentent, les pics s'affinent et se rapprochent.

L'échantillon d'éthoxyéthane analysé par CPG contient encore de l'éthanol. Ces traces d'éthanol peuvent être éliminées par l'action du CaCl_2 , qui forme avec l'éthanol le complexe $(\text{CaCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$.

C.3. Purification de l'éthoxyéthane

C.3.1. Détection de peroxydes

Avant de sécher l'éthoxyéthane obtenu, il est indispensable d'effectuer un test de détection de peroxydes. Nous avons opté pour le test par l'oxydation de l'iodure de potassium en iode. La solution n'a pas viré au bleu ce qui montre l'absence de peroxydes.

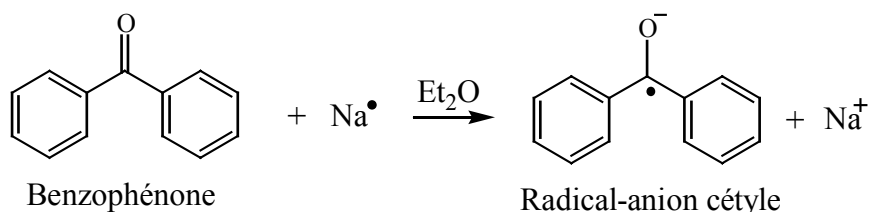
C.3.2 Presséchage de l'éthoxyéthane

Comme cela a été déjà exposé, le solvant utilisé pour la synthèse d'un composé organomagnésien très sensible à l'humidité doit être le plus anhydre possible. Il est alors nécessaire de procéder à un séchage préalable de l'éthoxyéthane dépourvu de peroxyde avec un desséchant chimique usuel. Pour éliminer la plus grande partie de l'eau soluble dans l'éthoxyéthane, il a été séché sur du sulfate de sodium anhydre, Na_2SO_4 . Le séchage préliminaire est ensuite terminé par l'action du chlorure de calcium anhydre, CaCl_2 , un composé d'intensité d'absorption élevée pour enlever l'eau non absorbée par le sulfate de sodium et les traces d'éthanol.

Cette méthode de séchage ordinaire n'est pas suffisante pour la préparation des réactifs organométalliques réalisée dans la suite de ce travail. Le séchage total de l'éthoxyéthane sur des agents hautement actifs s'impose.

C.3.3. Séchage absolu de l'éthoxyéthane sur sodium

L'éther préalablement séché et dégazé est ensuite porté au reflux sous atmosphère d'azote, sur du sodium–benzophénone, un des agents desséchants et désoxygénants hautement actifs. L'apparition de la coloration bleu violacé de la solution correspondant à la formation du radical-anion cétyle indique l'élimination totale d'eau :



L'éthoxyéthane pur et sec est ensuite gardé sous azote dans un récipient sur du tamis moléculaire, 4 Å en perle de 2 mm de diamètre, préalablement activé.

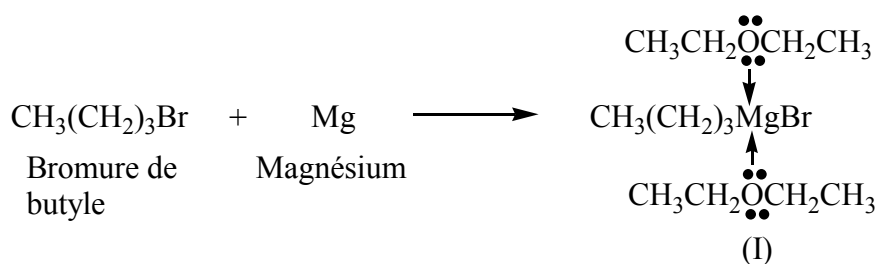
D. LA RÉACTION ENTRE LE BROMURE DE BUTYLMAGNÉSIUM ET LE TÉTRACHLOROSTANNANE SOUS AZOTE

Avant d'analyser la réaction entre le bromure de butylmagnésium, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{MgBr}$, et le tétrachlorostannane, SnCl_4 , nous allons réaliser tout d'abord la réaction de métallation au sein de l'éthoxyéthane anhydre et sous azote.

D.1. Synthèse du réactif de Grignard

Le bromure de butylmagnésium, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{MgBr}$, a été préparé par réaction du bromure de butyle, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, fraîchement distillé et conservé sous azote, avec du magnésium en tournures, séché et conservé à l'étuve, en utilisant l'éthoxyéthane pur et sec obtenu précédemment comme solvant.

L'oxygène de l'éthoxyéthane présente deux valences supplémentaires et peut alors se lier avec le réactif de Grignard formé. Ainsi, deux molécules d'éthoxyéthane stabilisent par coordination l'organomagnésien obtenu en formant le complexe (I) :



Le complexe (I), étant très sensible à l'humidité et aux espèces oxydantes, n'a pas été isolé.

D.2. Action du tétrachlorostannane sur le bromure de butylmagnésium

Le réactif de Grignard, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{MgBr}$, en solution dans l'éthoxyéthane et préparé *in situ* par action entre le bromure de butyle et le magnésium, s'est révélé très réactif vis-à-vis du tétrachlorostannane, SnCl_4 , en solution dans l'hexane.

Le mélange réactionnel a été porté au reflux de l'hexane pendant trois heures pour que la réaction soit complète. Après hydrolyse, décantation, extraction liquide-liquide avec l'éthoxyéthane et élimination de tous les produits volatils par distillation fractionnée (Tableau XIII), le produit obtenu est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG/SM.

Tableau XIII. Élimination des solvants et récupération du produit obtenu.

Fractions	Température du bain d'huile (°C)	Températures de passage (°C)	Volumes (cm ³)	Aspects
Têtes	40	30	5	Trouble
1 : éthoxyéthane	40	35-42	230	Incolore
2 : hexane	80	62	90	Incolore
3	125		75	Liquide visqueux incolore

Avant de séparer et d'identifier les différents constituants de la troisième fraction par couplage chromatographie en phase gazeuse spectrométrie de masse, la recherche de l'éluant approprié et de la phase stationnaire adéquate a été effectuée par la chromatographie sur couche mince. Pour ce faire, l'alumine, le gel de silice et la cellulose ont été utilisés comme phase stationnaire et l'hexane, le chloroforme, le dichlorométhane, l'éthanol, le méthanol, l'éther de pétrole, le cyclohexane et le diéthyléther comme éluant sous forme de solvant unique ou d'un mélange pour modifier l'activité.

Après préparation de la cuve chromatographique avec l'hexane comme éluant, dépôt de l'échantillon sur la plaque d'alumine, développement du chromatogramme, révélation à la vapeur d'iode et sous une lampe UV (254 nm), deux taches de R_f respectifs 0,05 et 0,94 ont été observées. Une technique beaucoup plus perfectionnée peut être alors utilisée pour réaliser la séparation et l'identification des constituants de cette troisième fraction.

Le chromatogramme obtenu par l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, CG/SM de la Figure 17 de la page 91 montre quatre pics : le premier est encore un mélange car il présente un épaulement mais les trois derniers ont été bien résolus. L'échantillon est donc au moins un mélange de quatre substances caractérisées par leurs temps de rétention (Tableau XIV).

Tableau XIV. Temps de rétention et abondance de chaque fraction.

Fractions	Temps de rétention (min)	Abondance
1	02,786 – 02,972	22000
2	10,193 – 10,342	260000
3	10,582 – 10,673	12000
4	10,862 – 10,971	38000

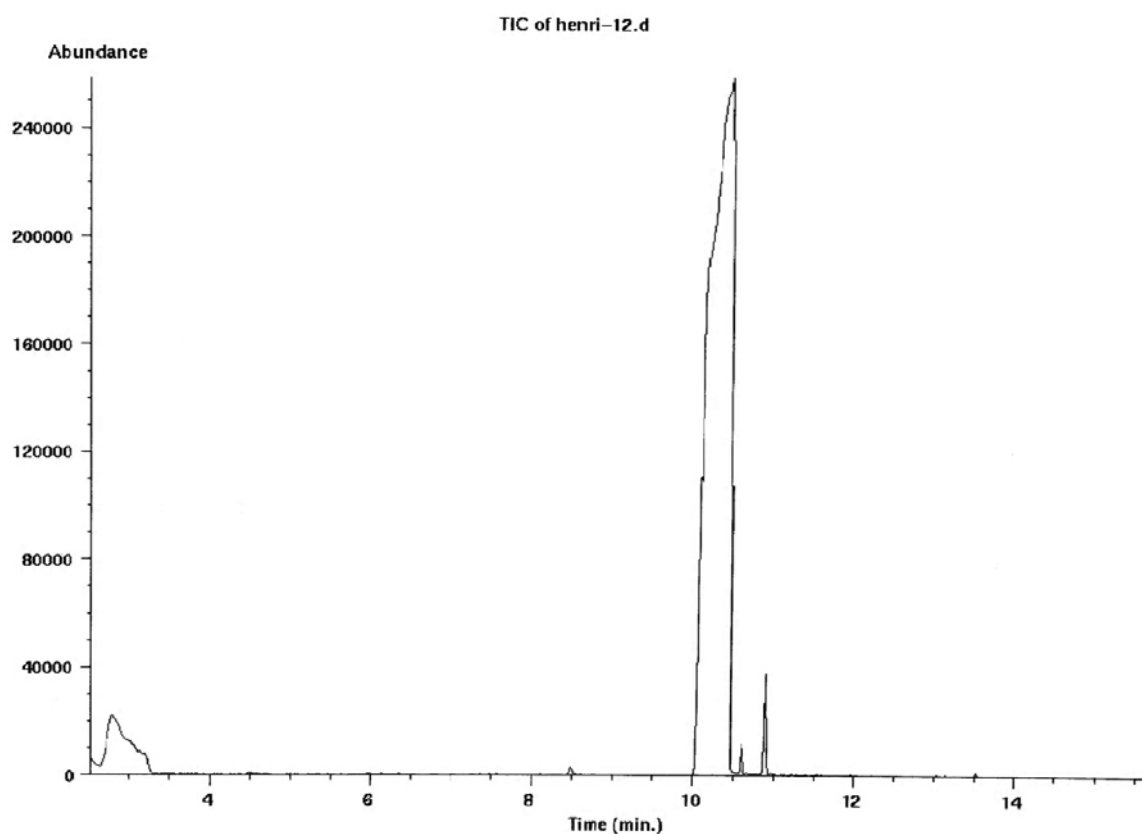


Figure 17. Chromatogramme du produit analysé par CG/SM

Comme on ne dispose pas de produits étalons dont les temps de rétention correspondent à ces valeurs du Tableau XIV, nous allons analyser les spectres de masse obtenus pour identifier chaque fraction. La Figure 18 (page 92) montre un spectre de masse enregistré au début de l'élution du premier pic chromatographique de $T_r = 02,786-02,972$ min.

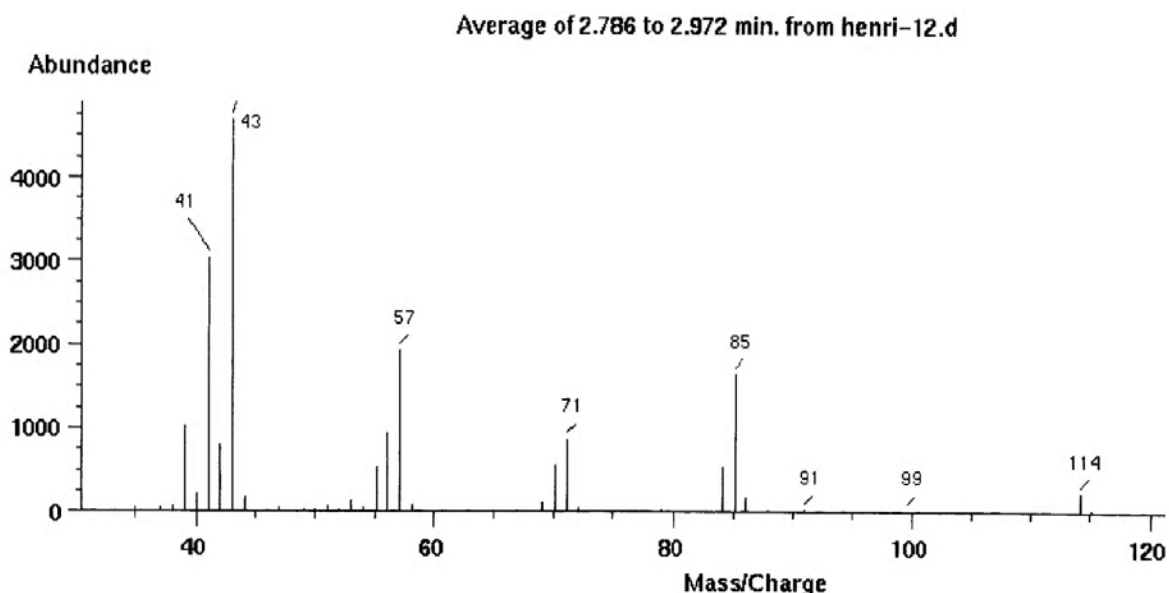
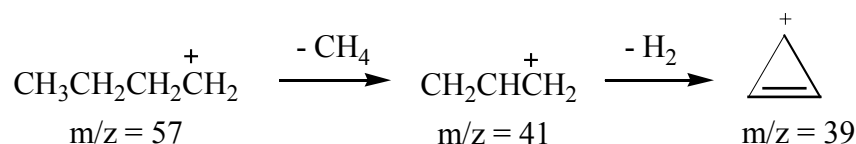
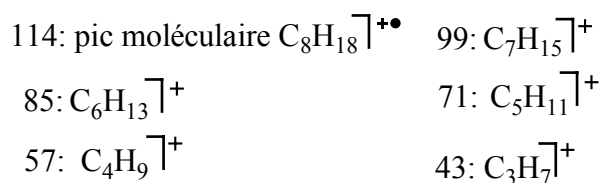


Figure 18. Spectre de masse du constituant de Tr = 2,786-2,972 min.

Le spectre de masse (Figure 18) montre un pic à m/z 114 qui peut être le pic moléculaire de l'octane, C_8H_{18} , ne portant pas d'atome d'azote. En impact électronique le pic moléculaire d'un hydrocarbure saturé linéaire est faiblement observé. La perte de 15 Da est typique de l'élimination d'un groupement méthyle CH_3 . Les séries d'ions du spectre de masse à m/z 43, 57, 71, 85 et 99 s'interprètent par rupture σ et par perte de masse de 14 Da correspondant à CH_2 . L'ion à m/z 57 peut se fragmenter par perte de petites molécules neutres (butane et hydrogène) pour produire les ions propénium à m/z 41 et cyclopropénium à m/z 39.

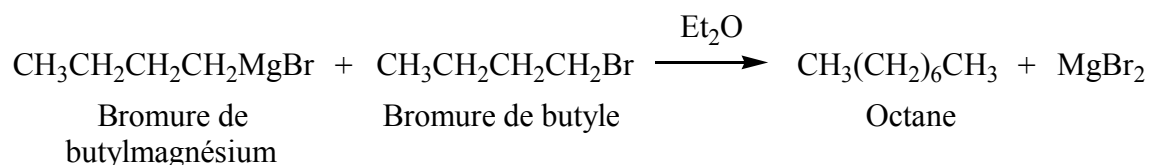


Les principaux pics du spectre de masse sont facilement attribués :



Le spectre de masse (Figure 18) correspond donc à celui de l'octane de $T_r = 2,786-2,972$ min qui pourrait être obtenu par la réaction de couplage de Wurtz.

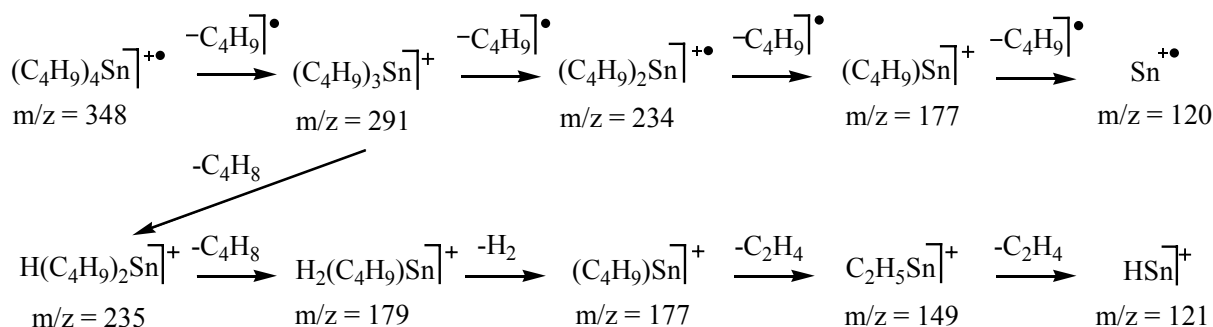
Les composés organométalliques contenant des métaux électropositifs comme le sodium, Na, le potassium, K, etc. réagissent rapidement avec les halogénoalcanes pour donner des alcanes. Par contre cette réaction de duplication est plus lente avec les organolithiens et les réactifs de Grignard, ici le bromure de butylmagnésium.



Le spectre de masse de la fraction majoritaire de l'échantillon analysé par CG/SM de temps de rétention $T_r = 10.193\text{-}10.342$ min est montré dans la Figure 19-a de la page 94.

Selon la réaction de redistribution de Kocheshkov, quatre produits de l'étain tels que le tétrabutylstannane, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ de masse 348 Da ; le chlorure de tributylstannane, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ de masse 325 Da ; le dichlorodibutylstannane, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ de masse 303 Da et le trichlorobutylstannane, $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ de masse 281 Da pourraient être obtenus. Or, le spectre n'indique ni une perte de masse de 35 Da ni un amas isotopique à m/z 35 indiquant la présence du chlore.

La présence du massif isotopique de l'étain à m/z 120, indique la présence de l'atome d'étain dans le produit. Les séries d'ions 120, 177, 234 et 291 constituent une perte de radical C_4H_9 de 57 Da. Nous attribuons alors le pic de m/z 291 au cation $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]^+$. Le pic à m/z 121 correspond au cation SnH^+ obtenu par perte d'éthylène, C_2H_4 , du cation $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}^+$ à m/z 149. Nous n'avons pas pu observé le pic de l'ion moléculaire mais les pics principaux du spectre de masse (Figure 19-a, page 94) sont facilement attribués aux fragments du tétrabutylstannane, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$:



Le spectre de masse expérimental de la Figure 19-a (page 94) a été comparé au spectre de masse théorique de la Figure 19-b (page 94) extrait de la base de données SDBS (*Spectral Data Base System*) en tenant compte de la répartition isotopique de chaque élément. Le pic moléculaire n'a pas été observé dans les deux cas. Les différents amas isotopiques à m/z 41, 57, 120, 149, 177, 234 et 291 caractéristiques du tétrabutylstannane sont présents dans les deux types de spectres de masse. Les conditions expérimentaux ne sont pas les mêmes dans l'enregistrement des spectres de masse théorique et expérimental ce qui pourrait expliquer certaines différences entre les deux spectres de masse.

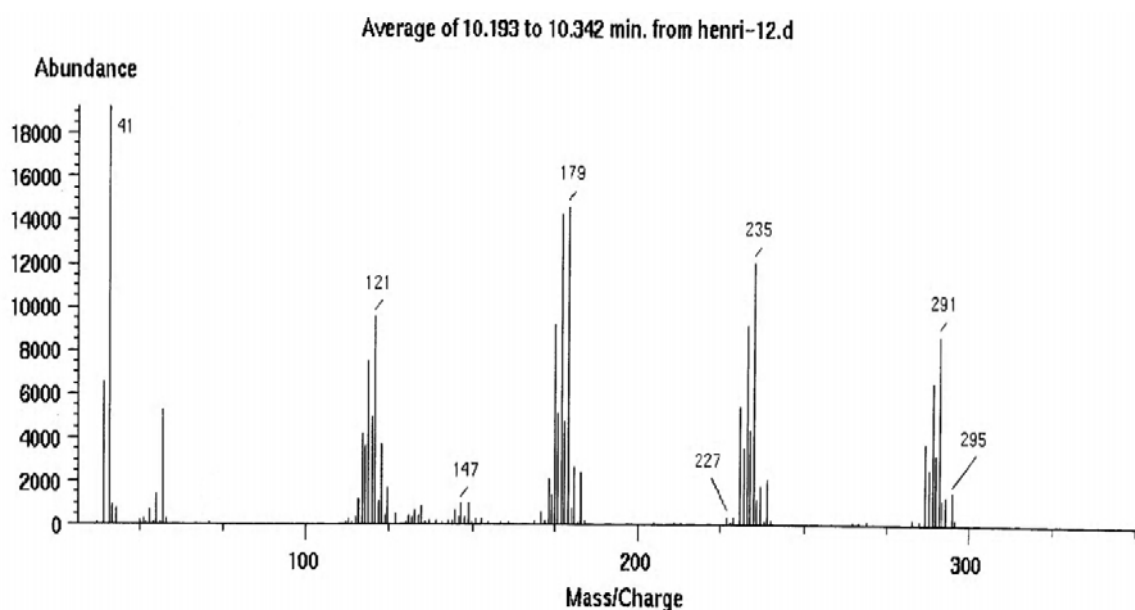


Figure 19-a. Spectre de masse expérimental du constituant de Tr = 10.193 – 10.342 min

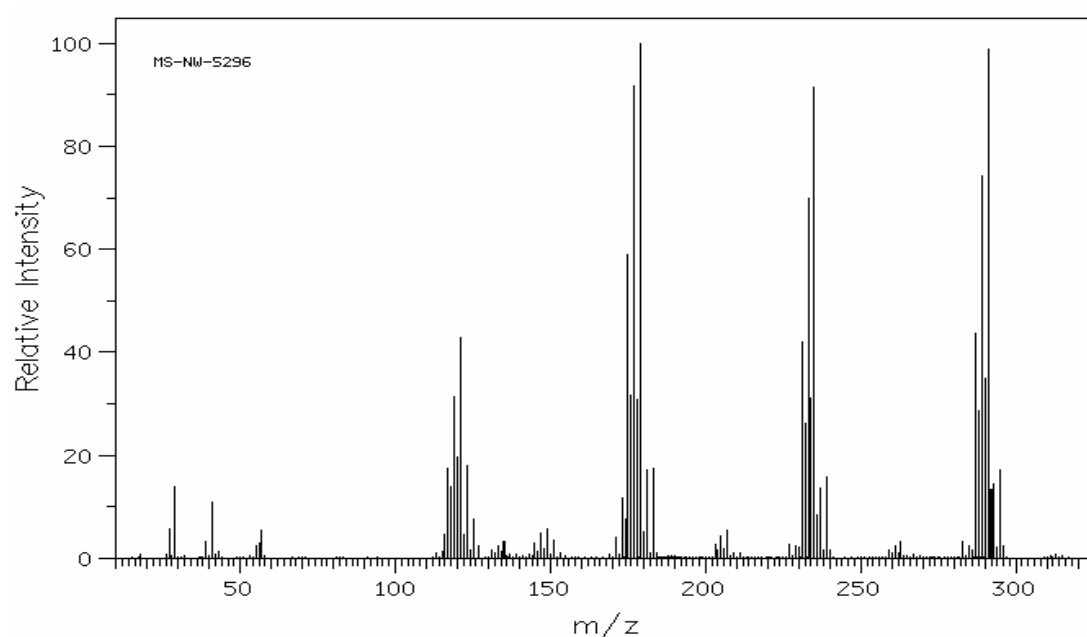


Figure 19-b. Spectre de masse théorique du Tétrabutylstannane

Le spectre de RMN ^{119}Sn à 111,920 MHz enregistré avec découplage du proton à 300,180 MHz montre que nous avons pu obtenir le tétrabutylstannane et l'identifier par ses caractéristiques physico-chimiques.

$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ RMN ^{119}Sn (CDCl_3) $\{^1\text{H}\}$:

$$\delta^{119}\text{Sn} = -11,911 \text{ ppm}, {}^1J(^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C}) = 313,264 \text{ Hz}$$

D'une part, le déplacement chimique à champ fort, $\delta^{119}\text{Sn} = -11,911 \text{ ppm}$, du constituant majoritaire en RMN ^{119}Sn (Figure 20) de l'échantillon analysé par CG/SM peut en effet correspondre à un atome d'étain lié à quatre radicaux alkyles, et d'autre part, la constante de couplage ${}^1J(^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C}) = 313,264 \text{ Hz}$ est en accord avec un couplage entre un atome d'étain et un atome de carbone liés par une simple liaison.

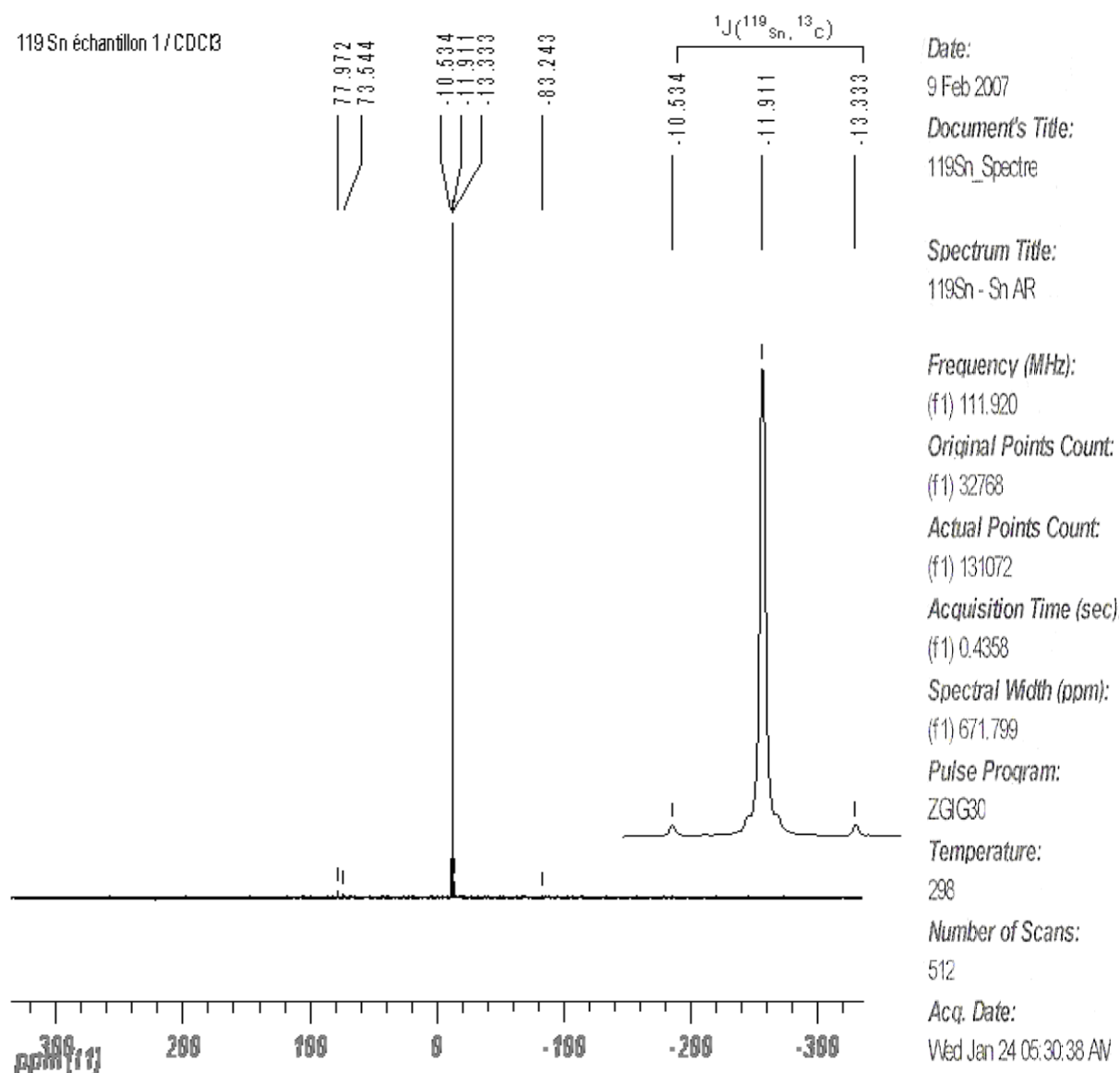
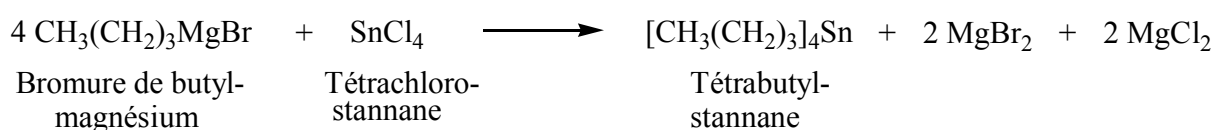


Figure 20. Spectre de RMN ^{119}Sn de l'échantillon analysé par CG/SM

Ce déplacement chimique et cette constante de couplage sont tout à fait analogues à ceux du tétrabutylstannane mentionnés dans la littérature :

$\delta^{119}\text{Sn} = -11,5 \text{ ppm}$ et $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 314,0 \text{ Hz}$ (Wrackmeyer, 1999 ; Mann et Taylor, 1981).

Ainsi l'action du bromure de butylmagnésium sur le tétrachlorostannane, très exothermique, conduit au tétrabutylstannane comme produit principal. Aucun dérivé chloré de l'étain, le chlorure de tributylstannane, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$, ou le dichlorodibutylstannane, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$, ou le trichlorobutylstannane, $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ ne s'est formé. Le tétrachlorostannane a été alors totalement consommé.



L'analyse des spectres de RMN ^{13}C et RMN ^1H de l'échantillon analysé par CG/SM nous permet ensuite de confirmer l'obtention du tétrabutylstannane et de l'octane dans l'action du tétrachlorostannane sur le bromure de butylmagnésium. Pour situer précisément chaque carbone dans la molécule du produit majoritaire, le tétrabutylstannane, la RMN ^{13}C est nécessaire.

La Figure 21, page 97 montre le spectre de RMN ^{13}C à 75,478 MHz relatif à l'échantillon analysé par CG/SM enregistré avec découplage du proton en large bande à 300,180 MHz réalisé en séquence de J modulé. Les signaux recueillis sont des singulets positifs représentant les trois types différents de carbone secondaire (CH_2) et un singulet négatif à $\delta = 13,573 \text{ ppm}$ indiquant la présence d'un seul carbone primaire (CH_3).

Les informations sur les couplages directs entre les noyaux du ^{13}C et du ^{119}Sn qui résonnent dans des gammes de fréquences différentes permettra de lever l'indétermination entre les trois singulets attribuables aux trois carbones secondaires de chaque radical butyle lié à l'atome central métallique, Sn.

Les valeurs des constantes de couplage directe $^nJ(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$ calculées à partir du spectre de RMN ^{13}C (Figure 21) sont en accord avec celles du tétrabutylstannane mentionnées dans la littérature (Mann et Taylor, 1981).

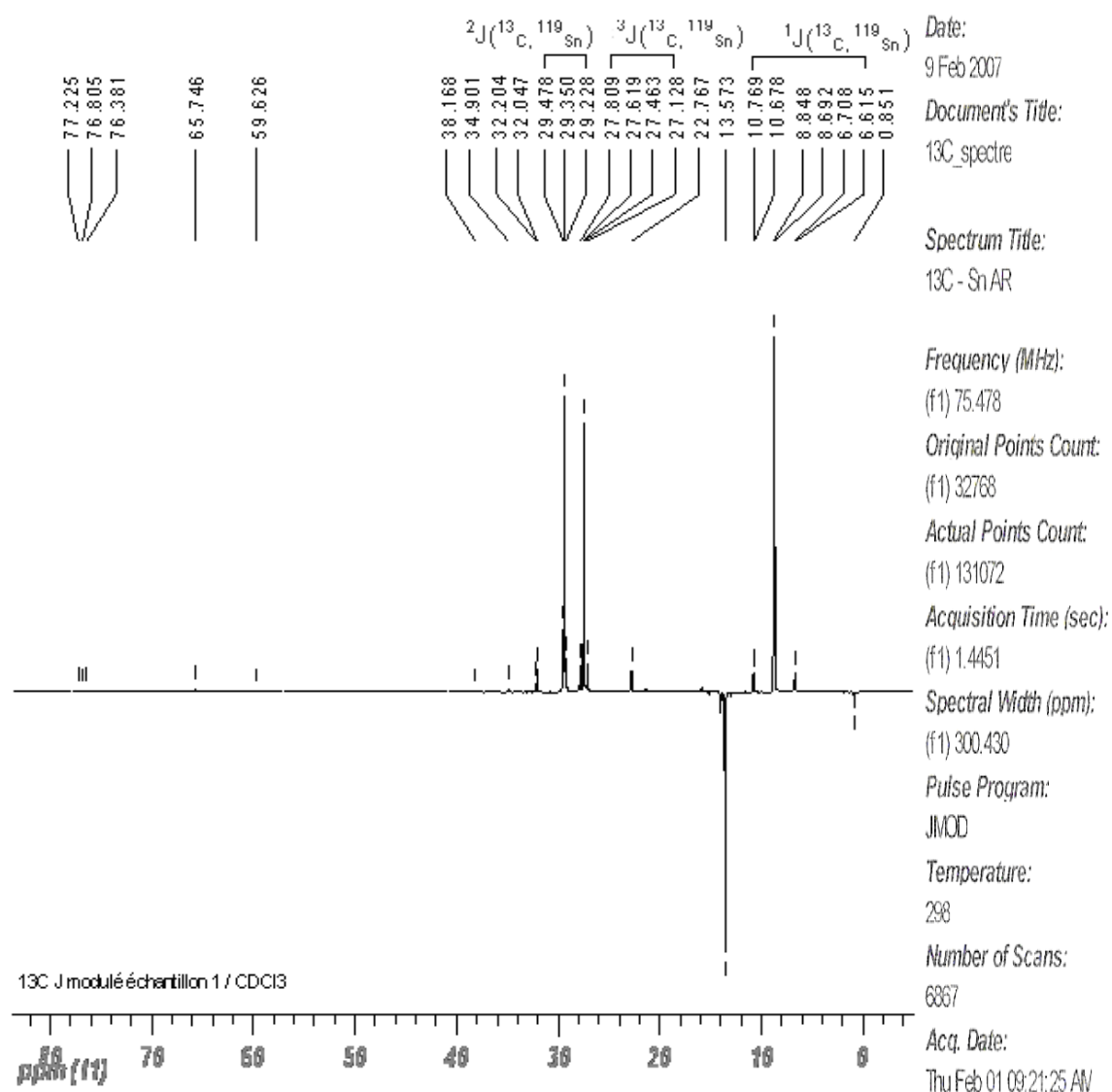


Figure 21. Spectres de RMN ^{13}C de l'échantillon analysé par CG/SM

On peut en déduire les déplacements chimiques de chaque type d'atome de carbone (Tableau XV).

Tableau XV. Attribution des déplacements chimiques des CH_2 du tétrabutylstannane.

δ en ppm	$^n\text{J} (^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$	Spectre de la fig 21 $^n\text{J} (^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$ en Hz	Littérature $^n\text{J} (^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$ en Hz	Type de carbone
8,692	$^1\text{J} (^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$	313,5	314,0	CH_2 en α de l'étain
29,350	$^2\text{J} (^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$	18,9	20,0	CH_2 en β de l'étain
27,463	$^3\text{J} (^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$	51,4	52,0	CH_2 en γ de l'étain

Le spectre de RMN ^1H à 300,180 MHz de l'échantillon (Figure 22) est très complexe et révèle l'obtention de plusieurs produits secondaires comme l'octane à côté du produit principal, le tétrabutylstannane, qui ont été caractérisés par l'utilisation conjointe de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et de la résonance magnétique nucléaire à haute résolution du ^{119}Sn , ^{13}C et du ^1H .



98

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PRÉPARATION DE L'ALCOOL ABSOLU

Appareil pour distillation fractionnée

L'ensemble de l'installation comporte : un ballon de distillation surmonté d'une colonne de Vigreux muni d'un thermomètre en tête de colonne et d'un réfrigérant droit. Les différentes fractions de distillation sont récupérées dans des récepteurs d'un séparateur de Pauly. Lors de la distillation le ballon est plongé dans un bain d'huile chauffé à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La température du bain est contrôlée à l'aide d'un thermomètre.

Obtention de l'éthanol à 96° par distillation fractionnée

Un échantillon de 250 cm³ de « Toaka Gasy Ambodivoara » est introduit dans un ballon de 500 cm³ surmonté d'une colonne de Vigreux de vingt-six plateaux de 2,5 cm de diamètre et de 1 m de longueur. La cuve du thermomètre se trouve bien juste en dessous du niveau de la tubulure latérale de la colonne. Le bain d'huile est chauffé assez rapidement jusqu'au voisinage de la température d'ébullition de l'éthanol, 76°C, puis ralenti pour permettre de recueillir à peu près une goutte de distillat par seconde. La température de chauffage est réglée pour obtenir un débit régulier du distillat. Les paliers de distillation devraient être bien repérés pour pouvoir changer de ballon récepteur pour chaque nouvelle fraction. A la fin de la distillation, la température du bain d'huile a atteint 100°C. Le chauffage est arrêté lorsqu'il ne reste plus qu'un résidu visqueux dans le ballon de distillation. Après avoir enlevé le moyen de chauffage, le tout est laissé refroidir jusqu'à température ambiante.

Les températures de passage et les volumes des différents constituants obtenus sont donnés dans le Tableau X (page 84).

Nous avons obtenu 110 cm³ d'éthanol à 96°, de température d'ébullition 76°C. Le titre alcoométrique de l'alcool est mesuré à l'aide d'un alcoomètre avec une température de référence de 20°C. L'alcoomètre est plongé dans une éprouvette de 100 cm³ contenant 80 cm³ d'éthanol à mesurer. Après immobilisation de l'alcoomètre, le titre alcoométrique est lu directement sur les graduations ; il est tangent à la surface du liquide en bas du ménisque. Sa densité, $d = 0,83 \text{ g/cm}^3$, a été déterminée par pesée d'un pycnomètre du type Gay-Lussac de 10 cm³, à bouchon rodé avec capillaire, rempli d'eau distillé puis rempli d'éthanol.

Le rendement en volume d'éthanol obtenu par rapport au volume de « Toaka Gasy Ambodivoara » distillé est égal à 44%.

Distillation azéotropique avec du benzène

Pour entraîner 7,4 g d'eau dans l'éthanol à 96°, il faut utiliser 74,1 g de benzène. La masse de benzène nécessaire est donc :

$$m_B = m_{H_2O} \frac{74,1}{7,4} \text{ (g)}$$

m_B , la masse de benzène nécessaire
 m_{H_2O} , la masse d'eau contenue dans l'éthanol

Nous allons alors verser 250 cm³ (4,51 moles) d'éthanol à 96° et 94,66 cm³ (1,06 moles) de benzène préalablement distillés dans un ballon de 500 cm³ d'un appareil pour distillation fractionnée analogue à celui de l'expérience précédente. La procédure de la distillation est la même que celle décrite précédemment. La température maximum du bain d'huile est de 80°C. Les températures de passage des différentes fractions de la distillation azéotropique du mélange ainsi que leurs volumes respectifs sont donnés dans le Tableau XI, (page 85). L'alcool absolu obtenu de densité égale à 0,79 g/cm³ est à 99°.

SYNTHÈSE DE L'ÉTHOXYÉTHANE PUR ET SEC

Synthèse de l'éthoxyéthane

L'appareil de synthèse est composé d'un ballon tricol de 250 cm³ muni d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un tube d'assemblage à branche latérale inclinée à 15° relié à un réfrigérant droit descendant amenant la vapeur dans un ballon récepteur.

Le ballon récepteur est refroidi à une température inférieure à 0°C (mélange glace + sel). A l'aide de l'ampoule latérale, 50 cm³ (0,86 mole) d'éthanol absolu sont versés dans le ballon tricol puis 22 cm³ d'acide sulfurique, H₂SO₄, concentré à 98% sont ajoutés, goutte à goutte et par portion de 5 cm³. Pendant l'addition, le mélange réactionnel est agité à l'aide d'un agitateur magnétique et refroidi par un courant d'eau froid.

Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel maintenu sous agitation, est chauffé doucement au bain d'huile jusqu'à 145°C. Ajoutons alors 55 cm³ (0,94 mole) d'éthanol absolu.

L'addition est contrôlée de façon à maintenir la température à 145°C. La formation de bulles sur la surface du milieu réactionnel au début de l'addition indique que la réaction démarre bien. Après l'addition, qui a duré 45 minutes, le milieu réactionnel est abandonné sous agitation en le laissant revenir à température ambiante. Nous avons recueilli 90 cm³ de produit dans le ballon récepteur refroidi à - 4°C.

La distillation fractionnée du produit piégé, 90 cm³, conduit à 65 cm³ d'éthoxyéthane. Le palier de distillation de l'éthoxyéthane est 31 - 32°C. Après avoir recueilli les têtes, on tourne le collecteur de fraction afin de recueillir l'éthoxyéthane dans un récepteur propre. Le résultat de la distillation fractionnée est donné dans le Tableau XII (page 86).

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse de la fraction passant à 32°C confirme l'obtention de l'éthoxyéthane, $T_r = 1,263$ min, mais ce dernier contient encore un peu d'éthanol, $T_r = 1,73$ min. Le rendement de la synthèse par rapport au volume d'éthanol absolu utilisé est égal à 68,92%.

Séchage et purification de l'éthoxyéthane

Détection et élimination de peroxydes

Un test de détection de peroxydes a été effectué. En effet, 1 cm³ de solution à 10% d'iodure de potassium, KI, 0,5 cm³ d'éthoxyéthane, C₄H₁₀O, 0,5 cm³ d'acide acétique, CH₃COOH, et quelques gouttes d'empois d'amidon sont introduits dans un tube à essais. Un produit a été toujours ajouté lentement en agitant au fur et à mesure et en maintenant l'axe du tube à essais vers le mur de la hotte. La solution obtenue a été bien agitée, le résultat est négatif car l'apparition d'une coloration bleue n'a pas été observée.

Nous avons pris le soin d'éliminer toutes traces de peroxydes non décelables lors du test précédent par filtration à travers une colonne d'oxyde d'aluminium basique. Pour cela, 250 cm³ d'éthoxyéthane est filtré à travers une colonne de 2,5 cm de diamètre et 40 cm de longueur, contenant 35 g d'oxyde d'aluminium basique.

Présséchage sur Chlorure de calcium anhydre, CaCl_2

Pour éliminer la plus grande partie d'eau, du sulfate de sodium anhydre, Na_2SO_4 , est introduit dans 250 cm^3 d'éthoxyéthane exempt de peroxydes jusqu'à ce que le sulfate de sodium se déplace librement dans la solution. On laisse le mélange se reposer toute une nuit dans un ballon bouché par un bouchon rodé en verre puis on le filtre à l'aide d'un papier filtre. A l'éthoxyéthane ainsi présséché est ajouté du chlorure de calcium anhydre, CaCl_2 , pour enlever l'eau non absorbée précédemment. Après un séjour de 12 heures, la solution a été filtrée puis dégazée et gardée dans un ballon bicol sec et sous azote.

Séchage absolu de l'éthoxyéthane sur sodium

Séchage de l'appareil à reflux

L'appareil de reflux composé d'un ballon surmonté d'un réfrigérant à boule est relié d'une part à la trompe à eau et d'autre part à une sortie de la rampe à vide-azote à simple flux. Un flacon de garde est placé entre la trompe à eau et l'appareil pour éviter les retours d'eau éventuels. Pour chasser l'air et les traces d'humidité, l'appareil et la rampe à vide-azote mis sous vide sont passés à la flamme du bec bunsen. Après les avoir laissés revenir à température ambiante, le vide est coupé puis l'azote est introduit en basculant lentement le robinet à trois voies. Nous avons contrôlé le débit de l'azote à l'aide du bulleur à huile relié à la rampe à vide-azote. Le système est alors sous atmosphère d'azote.

Préparation de fils de sodium

Dans un ballon bicol sec de 500 cm^3 sont introduits 230 cm^3 de l'éthoxyéthane présséché. L'air a été chassé au préalable à l'intérieur du ballon sec et remplacé par de l'azote. Ce ballon, non relié à la rampe à vide-azote, est surmonté d'un septum au-dessus duquel on place un ballon de baudruche rempli d'azote.

Le sodium métallique, stocké à l'abri de l'air et recouvert d'huile de paraffine, est manipulé avec prudence, loin de tout contact éventuel avec de l'eau (risque d'explosion et d'incendie). Pour augmenter la surface active du sodium, il est utilisé sous forme de fils, directement introduits dans le ballon contenant de l'éthoxyéthane à la sortie d'une filière à métaux alcalins. Des bulles se forment immédiatement sur la surface du métal de sodium et le ballon devient chaud ce qui indique encore la présence de traces d'humidité. Un séchage total de l'éthoxyéthane sur des agents desséchants hautement actifs est bel et bien nécessaire.

Séchage de l'éthoxyéthane sur fils de sodium

En augmentant le débit d'azote, le ballon de l'appareil de reflux est par la suite remplacé rapidement par le ballon bicol contenant l'éthoxyéthane sur fils de sodium surmonté d'un ballon de baudruche rempli d'azote. Une pincée de benzophénone y est introduite. Après avoir enlevé le ballon de baudruche, le débit du courant d'azote est ajusté. Lorsque l'éthoxyéthane est porté au reflux (température du bain d'huile maintenue à 60°C) pendant 16 heures, il apparaît une coloration verte sur les surfaces des fils de sodium. La couleur du mélange réactionnel s'évolue en bleue puis en bleue violacée due à la formation du radical-anion cétyle indiquant que l'éthoxyéthane est absolument sec. Le chauffage est ensuite coupé et le système laissé revenir à température ambiante. L'éthoxyéthane sec est conservé sur fils de sodium et sous azote dans le ballon réactionnel débarrassé du réfrigérant à boule.

Purification de l'éthoxyéthane sec par distillation fractionnée sous azote

Comme précédemment, un appareil pour distillation fractionnée relié à une sortie de la rampe à vide-azote est séché et purgé de l'air qu'il contiendrait. Un récepteur est constitué d'un ballon bicol de 250 cm³. En augmentant le débit d'azote, le ballon de distillation fractionnée est ensuite remplacé par le ballon contenant de l'éthoxyéthane sec sur fils de sodium également relié à une autre sortie de la rampe à vide-azote. Le ballon est plongé dans un bain d'huile dont le chauffage est réglé de façon à obtenir environ une goutte de distillat par seconde. La température maximum du bain d'huile a atteint 40°C. La couleur bleue violacée de la solution reste inchangée au cours de la distillation. Le cœur de la distillation, l'éthoxyéthane pur et sec passant à 32°C, est récupéré par un ballon bicol préalablement séché à l'étuve et purgé. Le chauffage est ensuite arrêté en laissant toujours une petite quantité d'éthoxyéthane dans le ballon pour éviter toute explosion. Lorsque le système revient à température ambiante, on a récupéré 180 cm³ d'éthoxyéthane pur et sec qui est par la suite gardé sous azote sur fils de sodium. Le reste de la distillation est conservé sous azote fermé, pour une distillation ultérieure en y ajoutant de nouveau de l'éthoxyéthane presséché.

RÉACTION ENTRE LE TÉTRACHLOROSTANNANE ET LE BROMURE DE BUTYLMAGNÉSIUM EN MILIEU ANHYDRE ET SOUS AZOTE

Comme l'éthoxyéthane, les autres solvants et réactifs utilisés au cours de la synthèse sont fraîchement distillés sur du tamis moléculaire activé pour les rendre complètement anhydres et débarrasser de toutes traces d'impuretés. Ils sont ensuite conservés sous azote.

Synthèse du bromure de butylmagnésium

Dans un appareil de synthèse, relié à une sortie de la rampe à vide-azote, composé d'un ballon tricol de 500 cm³ surmonté d'un réfrigérant à boule et d'une ampoule à brome latéral sont introduits 6,61 g (0,27 mole) de magnésium, Mg, séché au préalable à l'étuve à environ 180°C pendant deux jours. 75 cm³ d'éthoxyéthane pur et sec sont versés par l'ampoule latérale pour couvrir le magnésium. Pour faciliter la réaction, le magnésium est utilisé sous la forme de « tournures ». Pour enlever toutes traces d'oxydation sur le magnésium, un petit cristal d'iode y est introduit. L'iode forme avec le magnésium de l'iodure de magnésium, MgI₂ qui a en plus un effet desséchant. A l'aide de l'ampoule latérale, 26,76 cm³ (0,25 mole) de bromobutane en solution dans 75 cm³ d'éthoxyéthane pur et sec sont versés goutte à goutte sur le magnésium tout en agitant le mélange réactionnel à l'aide d'un agitateur magnétique.

Au bout de quelques minutes, le milieu réactionnel se trouble et des bulles se forment sur la surface du liquide, ce qui indique que la réaction a démarré. La réaction devient rapide et l'éthoxyéthane est porté au reflux que l'on maintient pendant l'addition tout en évitant que la réaction ne s'emballe pas. Quand tout le bromobutane est ajouté, que l'ébullition s'arrête, on chauffe au reflux du solvant, sous agitation, la solution de couleur grisâtre environ trois heures pour bien terminer la réaction. Il ne reste plus que très peu de magnésium au fond du ballon. Après avoir laissé refroidir, une autre ampoule à brome latérale préalablement séché et purgé est adaptée en augmentant le débit d'azote.

Action du tétrachlorostannane sur le bromure de butylmagnésium

A la solution de couleur grisâtre de bromure de butylmagnésium obtenue précédemment, CH₃(CH₂)₃MgBr, 7,76 cm³ (0,063 mole) de tétrachlorostannane en solution dans 100 cm³ d'hexane pur et sec sont ajoutés, goutte à goutte, à l'aide de l'ampoule latérale. Une goutte de SnCl₄ réagit immédiatement sur le magnésien. La réaction est exothermique et violente.

L'addition est alors effectuée de façon très lente et avec précaution. Un précipité blanc se forme dans l'ampoule. Après addition (2 heures), le mélange de couleur grisâtre est alors porté au reflux des solvants pendant trois heures. Puis on coupe le chauffage et on l'abandonne sous agitation pendant une nuit. Le mélange est ensuite hydrolysé à l'aide de l'eau distillé puis décanté dans une ampoule à décanter.

Nous procédons ensuite à l'extraction liquide-liquide avec 100 cm³ d'éthoxyéthane au total. Pour extraire les produits organiques formés de la solution aqueuse, on agite cette dernière avec de l'éthoxyéthane non miscible à l'eau dans une ampoule à décanter. La couche étherée contenant les produits organiques surnage la couche aqueuse car $d_{\text{éthoxyéthane}} < d_{\text{eau}}$. La couche aqueuse est éliminée en ouvrant tout simplement le robinet de l'ampoule et en ne pas oubliant de la déboucher. L'élimination de tous les produits volatils de la couche étherée, après séchage au CaCl₂, par distillation fractionnée, nous permet de recueillir 75 cm³ de produit visqueux.

L'analyse du produit obtenu par CPG/SM donne un chromatogramme avec quatre pics de temps de rétention respectifs 02,786-02,972 min, 10,193-10,342 min, 10,582-10,673 min et 10,862-10,971 min.

Le spectre de masse enregistré au début de l'élution du premier pic chromatographique montre que ce pic contient de l'octane, C₈H₁₈, de masse 114 Da et de T_r = 02,786-02,972 min.

L'analyse du spectre de masse enregistré pendant l'élution du pic de temps de rétention, T_r = 10,193-10,342 min, correspondant à la fraction majoritaire permet de suggérer que ce pic ne contient que du tétrabutylstannane, [CH₃(CH₂)₃]₄Sn, de masse 348 Da.

L'étude des spectres de RMN ¹¹⁹Sn {¹H} et de RMN ¹³C {¹H} confirment la formation de l'octane, C₈H₁₈, à côté du produit principal, le tétrabutylstannane, [CH₃(CH₂)₃]₄Sn.

Les autres fractions à T_r = 10,582–10,673 min et T_r = 10,862–10,971 min sont des impuretés.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de procéder à l'analyse de la réaction entre le bromure de butylmagnésium, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{MgBr}$, et le tétrachlorostannane, SnCl_4 , effectuée sous atmosphère inerte (azote) par les techniques de manipulation en ligne de Schlenk, après avoir réalisé sous azote la réaction de métallation au sein de l'éthoxyéthane anhydre obtenu à partir du « Toaka Gasy Ambodivoara ».

Le premier chapitre a été consacré à une mise au point bibliographique sur les organostannanes en synthèse. Les différentes voies d'accès à des composés organométalliques de l'étain tétravalent, les halogénures d'organostannanes et les tétraorganostannanes, ont été présentées succinctement.

Le deuxième chapitre concerne une mise au point bibliographique sur la synthèse et la purification des solvants. La production de l'éthanol de synthèse, de l'éthanol de fermentation en particulier du rhum traditionnel malagasy, le « Toaka Gasy Ambodivoara » et de l'éthoxyéthane ainsi que leur utilisation ont été décrites. Un éventail de techniques pour éliminer les traces d'oxygène, O_2 , de dioxyde de carbone, CO_2 , et d'eau, H_2O , présentes dans divers solvants, spécialement l'utilisation d'agents desséchants et désoxygénants de l'éthoxyéthane a été donné.

Le troisième chapitre décrit la manipulation en milieu anhydre et sous atmosphère contrôlée des dérivés sensibles à l'air et/ou à l'humidité. L'utilisation de la technique de Schlenk : rampes à vide-gaz inerte à simple et à double flux, tubes de Schlenk, seringue ou canule, boîte à gants a été exposé.

Le quatrième chapitre traite les méthodes physiques de séparation et d'identification des produits organiques et organométalliques comme la chromatographie sur couche mince (CCM), la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie liquide à haute performance (CLHP), la spectrométrie de masse (SM), le couplage chromatographie gazeuse spectrométrie de

masse (CG/SM), le couplage chromatographie liquide spectrométrie de masse (CL/SM), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à haute résolution de l'étain (RMN¹¹⁹Sn), du carbone (RMN ¹³C) et du proton (RMN ¹H), la distillation fractionnée et la distillation azéotropique.

Le cinquième chapitre décrit la synthèse de l'éthoxyéthane pur et sec à partir de l'éthanol absolu à 99° obtenu du « Toaka Gasy Ambodivoara » et l'analyse de la réaction entre le bromure de butylmagnesium et le tétrachlorostannane réalisée en milieu anhydre et sous azote.

L'éthanol est un constituant du « Toaka Gasy Ambodivoara » à côté de l'eau, l'acétone, le méthanol, le propanol, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, le 1,1-diéthoxyéthane, le butanoate d'éthyle, etc. L'interprétation des chromatogrammes et des spectres de masse obtenus par couplage CL/SM le confirme. La distillation fractionnée du « Toaka Gasy Ambodivoara » de titre alcoométrique de 49° a conduit à l'éthanol à 96° qui est rendu anhydre par distillation azéotropique en utilisant le benzène comme entraîneur.

Le traitement de l'éthanol absolu avec de l'acide sulfurique concentré à 130-140°C a permis d'obtenir de l'éthoxyéthane, de temps de rétention $T_r = 1,26$ min, contenant encore des traces d'éthanol, de temps de rétention $T_r = 1,73$ min, ce qui a été confirmé par le résultat de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Après séchage préliminaire, le séchage absolu sur fils de sodium en présence de benzophénone de l'éthoxyéthane a été effectué en milieu strictement anhydre et sous atmosphère d'azote en utilisant la technique de Schlenk (rampe à vide-azote à simple flux, verreries Schlenk, seringues et canules disponibles au laboratoire).

L'étude de la réaction, en milieu strictement anhydre et sous atmosphère d'azote, entre le réactif de Grignard, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{MgBr}$, préparé *in situ* au sein de l'éthoxyéthane obtenu précédemment et le tétrachlorostannane, SnCl_4 , a été réalisée à l'aide d'un ensemble de techniques complémentaires. Le recoupement des analyses par le couplage chromatographie gazeuse spectrométrie de masse (CG/SM), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à haute résolution de l'étain (RMN ¹¹⁹Sn), du carbone (RMN ¹³C) et du proton (RMN ¹H) met en évidence la formation de l'octane, C_8H_{18} , issu du couplage de Wurtz à côté du produit principal, le tétrabutylstannane.

En conclusion, notre travail illustre l'initiation à la synthèse, l'analyse quantitative et la caractérisation de l'éthanol absolu produit à partir de la canne à sucre cultivée à Madagascar, de l'éthoxyéthane pur et sec ainsi qu'un composé de l'étain tétravalent, le tétrabutylstannane.

A part l'utilisation de l'éthoxyéthane et de l'éthanol comme solvant et intermédiaire de synthèse, l'intérêt de l'éthanol est énorme. Il peut être employé comme additif de l'essence (biocarburant) et transformé en éthyltertiobutyléther (ETBE) utilisé comme additif de l'essence en remplacement du Plomb (bio-additif).

Quant au tétrabutylstannane il est un réactif très utilisé en synthèse organique et organométallique. C'est un intermédiaire intéressant pour la préparation des halogénures mono, di et tributylstannanes dont les propriétés potentielles sont dans le domaine biologique et phytosanitaire.

ANNEXES

Annexe I. Les principaux desséchants chimiques usuels (Chavanne *et al.*, 1991).

Desséchant	Composés avec lesquels il est utilisable	Composés avec lesquels il ne faut pas l'utiliser	Capacité d'absorption	Vitesse	Séchage final	Observations
Mg SO ₄ anhydre	la plupart		élevée	rapide	presque complet	le plus efficace des desséchants d'usage universel
Na ₂ SO ₄ anhydre	la plupart		élevée	lente	incomplet	utilisable à une température inférieure à 32°C pour un premier séchage lorsqu'il y a beaucoup d'eau
CaCl ₂ anhydre	hydrocarbures, dérivés halogénés	acides, alcools, phénols, amines, aminoacides, amides, cétones, certains aldéhydes, certaines esters, solutions acides	élevée	lente	complet	
CaSO ₄ anhydre	la plupart		faible	lente	complet	utilisable jusqu'à 100°C
K ₂ CO ₃ anhydre	nitriles, cétones, esters, quelques alcools, amines, solutions basiques	acides, phénols, solutions acides	peu élevée	lente	incomplet	remplaçable par MgSO ₄ dans la plupart des cas
NaOH	amines	la plupart	élevée	rapide	complet	agiter d'abord avec une solution concentrée de NaOH
KOH	amines	la plupart	élevée	rapide	complet	plus efficace que NaOH
CaO	amines, alcools à basse masse moléculaire	acides, solutions acides, esters la plupart	peu élevée	rapide	incomplet	peu être utilisé pendant une distillation

Annexe II. Caractéristiques de quelques interfaces CG/SM (De Graeve *et al.*, 1986).

	Séparateur moléculaire à effusion gazeuse	Séparateur moléculaire à jet	Séparateur moléculaire à membrane	Couplage ouvert	Couplage direct
Y%*	20-30	30-70	30-80	1-100	100
N**	4-20	06-100	10-100	1	1
Débit optimal (cm ³ /min)	10-30	30	1-06	1-60	0,5-2
Domaine de température (°C)	250-200	250-200	<225	250-300	100-300
Problèmes spécifiques	Adsorption	Fragile	Optimisation difficile	Inertie tube Pt/Ir ou silice fondue	
Domaine d'applications	100<PM<500	Y augmente avec PM PM>50	Y fonction de la perméabilité des solutés	Simple, versatile, analyse des traces difficiles	Simple analyse des traces aisées

* Le rendement, Y%, évalue la fraction d'échantillon injecté qui parvient à la source d'ionisation du spectromètre de masse.

** Le facteur d'enrichissement, N, évalue l'enrichissement d'un gaz en soluté.

Annexe III. Conditions expérimentales pour l'analyse en chromatographie en phase gazeuse de l'éthoxyéthane.

Chromatographe SHIMADZU GC 14A

Températures :

Four : 45°C jusqu'à 200°C à raison de 6°/min (4,5 min)

Injecteur : 220°C

Détecteur (à ionisation de flamme) : 250°C

Le gaz vecteur :

Nature : azote

Débit : 15 ml/s

Intégrateur : SHIMADZU C-R6A

Vitesse du papier : 5 cm/min

Atténuation : 5

Quantité injecté : 0,5 µl à l'aide d'un micro-seringue de 1 µl (injection manuelle)

Phase stationnaire : Carbowax 20M

Enregistreur : Chromatopac C-R6A.

Annexe IV. Types de spectromètres utilisés.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur spectromètre Hewlett Packard 5989 A couplé au chromatographe gazeuse Hewlett Packard 5890 séries II, sous impact électronique à 70 eV.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire, RMN ^1H , ont été réalisés sur spectromètre Bruker Avance 300 à 300,18 MHz. Les valeurs des déplacements chimiques (ppm) sont données par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire, RMN ^{13}C , ont été enregistrés sur spectromètre Bruker Avance 300 à 75,47 MHz, avec TMS comme référence interne.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire, RMN ^{119}Sn , ont été enregistrés sur spectromètre Bruker Avance 300 à 111,92 MHz. Les valeurs de déplacement chimiques sont données par rapport au tétraméthylstannane, Me_4Sn , pris comme référence interne.

Les caractéristiques de l'appareillage utilisé pour l'analyse du « Toaka Gasy Ambodivoara » par chromatographie liquide couplé à la spectrométrie de masse ne nous ont pas été transmises.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Allen D.W., Derbyshire D.J., Brooks J.S., Smith P.J., 1983. *J. Organomet. Chem.* 251 : 45
- Allendy R., 1937. Paracelse, le Médecin Maudit. *Gallimard*, Paris.
- Allinger L.N., Michael P.C., Don C. De J., Carl R.J., Norman A.L., Calvin L.S., 1987a. Chimie Organique. Réaction. éd. Universitaire, *Mc Graw-hill*. 2 : 477-667
- Allinger, L.N. ; Michael, P.C. ; Don, C. De J. ; Carl, R. J. ; Norman, A. L. et Calvin, L. S., 1987b. Chimie Organique. Applications. éd. Universitaire, *Mc Graw-hill*. 3 : 721-741
- Andrianiana R., 2002. Caractérisation du rhum artisanal ambodivoara fandriana, en vue de sa normalisation et sa commercialisation. Mémoire de fin d'études IAA/ESS Agronomie.
- Angenault J., 1991. La chimie, dictionnaire encyclopédique. *Dunod*, Paris.
- Anonyme., 1978. Catalogue. Appareils de laboratoire. *Prolabo*. 372.
- Arpino P., Prévôt A., Serpinet J., Tranchant J., Vergnol A., Wittier P., 1995. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. *Masson*, Paris.
- Ayrey G., Head B.C., Poller R.C., 1974. *Macromol. Rev.* 8 : 1.
- Barbetta A., Edgell W., 1978. *Appl. Spect.* 32-93.
- Bleakney W., 1929. *Phys. Rev.* 34 : 157.
- Bokranz A., Plum H., 1971. *Fortschr, Chem. Forsch.* 16 : 365.
- Brown E., 1999. Traité de chimie organique. *Ellipses*.
- Burfield D.R., Smithers R.H., 1980. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1992. 30 : 491.
- Burfield D.R., Gan G. H., Smithers R.H., 1978. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 43: 3966.
- Burfield D.R., Lee K.H., Smithers R.H., 1977. *J. Org. Chem.* 42 : 3060.
- Burfield D.R., Tan A.S.C., Smithers R.H., 1992. *J. Org. Chem.* 1992 : 629.
- Chavanne M., Beaudoin J.G., Jullien A., Flaman, E., 1991. Chimie organique expérimentale. *Belin*.
- Coates G.E., Green M.L.H., Powell P., Wade K., 1970. Les bases de la chimie des composés organométalliques. *Gautier-Villars*. 284p.
- De Graeve J., Berthou F., Prost M., Arpino P., Promé J.C., 1986. Méthode chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse. *Masson*, Paris.
- De Hoffmann E., Charrette J., Stroobant V., 1994. Spectrométrie de masse. *Masson*, Paris.
- Emsley J., 1993. Les éléments chimiques. *Polytechnica*. 22-28.
- Fahrasmane L., Ganou-Parfait B., 1997. De la canne au rhum. *INRA*, Paris.

- Grignard V., Dupont G. et Locquin R., 1937. Traité de chimie organique. *Masson et Cie.* 5 : 90-103
- Harrison P.G., 1989. Chemistry of tin. *Blackie*, New York.
- Harrisson A.G., 1983. Chemical Ionization Mass spectrometry. *CRC Press*, Boca Raton.
- Harwood L.M., Moody C.S., Perey J.M., 1999. Experimental organic chemistry. *Blackwell Science*, Oxford. 2nd éd. 36-47, 78-103.
- Iddon B., Lim B.L., 1983. *J. Chem. Soc. perkin trans.* 271.
- Jaussaud P., 1996. L'exploration des molécules. *Nathan*.
- Klimsch P., 1977. *Plaste Kauc.* 24: 380.
- Kocheshkov K.A., 1926. *Chem. Ber.* 62 : 996.
- Komiya S., 1997. Synthesis of organometallic compounds. A practical guide. *Wiley*, Chichester. 35-55.
- Lanigan D., 1978. In "Proceedings of the International Conference on PVC Procesing". *Plastics and Rubber Institute*, London.
- Leonard J., Lygo B., Procter G., 1996. *Praxis der organischen chemie.* 53.
- Llewellyn P.N., Littlejohn D.P., 1966. Conference on analytical chemistry and applied spectroscopy. *Technical information quarterly*, Pitsburg Varian, Polo Alto, California.
- Maitland J.J., 2000. Organic chemistry. *W. W. Norton & company*; New York, London. 740-914.
- Mann B.E., Taylor B.F., 1981. ¹³C NMR Data of Organometallic Compounds. *Academic Press*, London.
- March J., 1992. Advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure. 4th éd. *John Wiley & Sons*.
- Mariller C., 1951. Distillerie agricole et industrielle, levurerie, sous produits. *Baillere*.
- Mathey F., Sevin A., 1991. Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition. *Ellipses*.
- Mesplède J., Queyrel J., 1993. Précis de chimie : Thermodynamique, cinétique chimique. *Breal*, Paris.
- Miessler G.L. et Tarr D.A., 1998. Inorganic chemistry. 2nd éd, *Prentice-Hall*, Upper Saddle River, New Jersey
- Moedritzer K., 1966. *Organomet. Chem. Rev.* 1 : 179.
- Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R., 1980. Purification of laboratory chemicals. 2^{ème} éd., *Pergamon Press*.
- Pope W.J., Peachey S.J., 1897. *Proc. Royal. Soc.* London. 72: 7.
- Pope W.J., Peachey S.J., 1903. *J Chem. News.* 87: 253.
- Ramananarivo R., 1978. Etude préliminaire de quelques « laro » intervenant dans la fabrication du Toaka Gasy. Mémoire de fin d'étude, ESS Agronomie. Université d'Antananarivo.

- Ramarokoto T., 1996. Contrôle qualité du rhum traditionnel malagasy. Mémoire de D E A. Chimie Minérale. Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo.
- Randy D., 2004. *Journal Les nouvelles*. 0053 : 21.
- Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K., 1986. *Organic solvents, physical properties and methods of purification*. Wiley-interscience, New York.
- Rosset R., Caude M., Jardy A., 1991. Chromatographie en phase liquide et supercritique. *Masson*, Paris.
- Shriver D.F., Drezdson M.A., 1986. The manipulation of air-sensitive compounds. 2nd éd., *John Wiley and Sons*.
- Silverstein R.M., Basler G.C., Morill T.C., 1998. Identification spectrométrique de composés organiques. *De Boeck Université*.
- Stille J.K., 1986. *Chem. Int. Engl.* 25 : 508.
- Sugavanam B., 1980. *Tin Its Uses*. 126 : 4.
- Tswett S.M., 1906. *Ber Dtsch. Chem. Ges.* 24 : 316.
- Van Der Kerk G.J.M., Noltes J.G., Luijten J.G.A., 1957. *J. Appl. Chem.* 7 : 356.
- Vollhardt C. P. K., Schore N., 1995. Traité de chimie organique. 2^{ème} éd., *De Boeck-wesmael* Bruxelles.
- Watson J. T., Biemann K., 1964. *Anal. Chem.* 36 : 1135.
- Weil J-H., 1997. Biochimie générale. 8^{ème} éd., *Masson*, Paris.
- Wrackmeyer B., 1999. Annual Reports on NMR Spectroscopy. 38: 203–264.
- Wuithler P., 1958. La distillation. *Technip*. 214p.
- Yoshida H., Honda Y., Shirakawa E., Hiyama T., 2001. *The Royal Society of Chemistry*. 1880-1881.
- Zhang M., Eddy C., Deanda K., Finkelstein M., Picataggio S., 1995. *Science*. 267 : 240-243.
- Zhao, Zhi-Quan, Sun, Peng B., Li-Zeng, 2004. *Chinese Journal of Chemistry*. 22 : 1382-1383.

RÉFÉRENCES WEBOGRAPHIQUES

- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ethanol>. Dernière mise à jour: 11/01/06
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulose>. Dernière mise à jour: 11/01/06
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Rhum>. Dernière mise à jour: 11/01/06