

Synthèse d'uréthane : une approche développement durable

par **Philippe HERIN**, **Arnaud BIHAN**, **Clarisse RANDRIA**,
Olivier MIGNOTTE, **Yves TALNEAU** et **Daniel COUTURIER**

USTL - Laboratoire d'ingénierie moléculaire
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

philippe.herin@gmail.com - arnaud.bihan@univ-lille1.fr

clarisse.randria@lille.iufm.fr - yves.talneau@univ-lille1.fr

olivier.mignotte@univ-lille1.fr - daniel.couturier@univ-lille1.fr

RÉSUMÉ

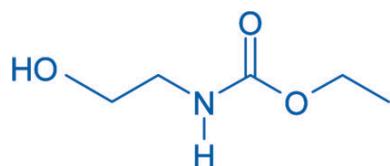
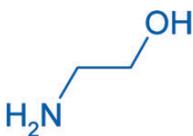
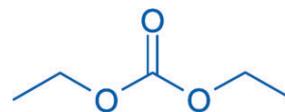
Dans le cadre du thème des Olympiades nationales de la chimie : « Chimie, transport et développement durable », nous avons mis au point un TP permettant la synthèse d'uréthanes sans passer par les isocyanates ni par le phosgène ou ses homologues. Le carbonate de diéthyle (ou de diméthyle) est le réactif clef. Il évite l'emploi de dérivés halogénés toxiques et chers d'un point de vue environnemental. Sur celui-ci, on fait réagir des amines, des polyamines ou des amino-alcools permettant la synthèse ultérieure de polyuréthanes ou de polyurées linéaires ou réticulés. Ce TP peut être réalisé en trois heures. Il est destiné aux élèves de terminales scientifiques et aux élèves de classes post-baccalauréat.

INTRODUCTION

Le coût financier et environnemental d'utilisation de dérivés issus de la chimie des halogènes est un facteur économique clef. La recherche et l'emploi de réactifs moins toxiques et plus « propres » sont un axe majeur de recherche appelé chimie verte (green chemistry). Des molécules à haute valeur ajoutée peuvent être obtenues à partir des esters du gaz carbonique : des peintures, des cosmétiques, des agents mouillants (surfactants), des polymères...

Dans le cadre des Olympiades nationales de la chimie dont le thème est « Chimie, transport et développement durable », les élèves de l'académie de Lille ont réalisé le TP suivant qui permet de synthétiser un uréthane (carbamate) (cf. figure 1, page ci-après) [1-2] ouvrant la voie à la synthèse de polymères linéaires ou réticulés.

Nous proposons ici de synthétiser l'uréthane du carbonate de diéthyle en faisant réagir l'éthanolamine sur le carbonate de diéthyle (cf. figures 2 et 3, page ci-après).

**Figure 1 :** Carbamate (uréthane).**Figure 2 :** Éthanolamine.**Figure 3 :** Carbonate de diéthyle.

1. LES ÉTAPES

1.1. Première étape : synthèse

La manipulation consiste à faire réagir l'amino-alcool, selon le schéma suivant (cf. figure 4).

**Figure 4**

Mode opératoire

- ◆ Introduire dans un ballon de 50 ml :
 - 9,8 mL (9,55g ; 81 mmol) de carbonate de diéthyle ;
 - 5 mL (5,06 g ; 83 mmol) d'éthanolamine.
- ◆ Pierre ponce.
- ◆ La solution est portée à reflux pendant une heure et demie.
- ◆ En fin de réaction, laisser refroidir le milieu réactionnel jusqu'à température ambiante.

1.2. Deuxième étape : suivi et caractérisation des produits obtenus

La réaction libère pour n moles d'amino-alcool n moles d'alcool éthylique. Afin de connaître le rendement, nous mesurons le volume d'éthanol recueilli par distillation.

1.2.1. Dosage de l'éthanol

Mode opératoire

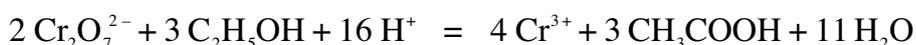
- ◆ Réaliser ensuite un montage de distillation avec le ballon de départ, placer l'éprouvette de 10 mL à la sortie du montage.
- ◆ Chauffer de manière à ce que le thermomètre indique une température voisine de 80 °C pendant la distillation.
Il faut contrôler rigoureusement la température en tête de colonne pour éviter d'entraîner des vapeurs de carbonate de diéthyle.
- ◆ Repérer le volume de distillat récupéré, et noter la valeur obtenue (on récupère environ 4 mL d'éthanol. De manière générale, un rendement de l'ordre de 80 % est obtenu).

Dans le cadre des Olympiades nationales de la chimie, nous avons proposé un dosage de l'éthanol (ce dosage est facultatif).

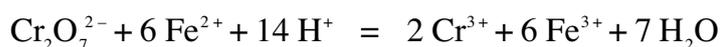
Dosage

Dans un premier temps, l'éthanol recueilli est dilué mille fois.

- ◆ Prélever 1,0 mL du distillat (ou la totalité si celui-ci est inférieur à 1 mL) et le placer dans la fiole jaugée de 100 mL.
- ◆ Compléter au trait avec de l'eau distillée.
- ◆ Prélever 10,0 mL de cette solution, les placer dans une seconde fiole de 100 mL et compléter à nouveau jusqu'au trait avec de l'eau distillée.
- ◆ Prélever à la pipette 10,0 mL de cette dernière solution et les introduire dans l'erenmeyer de 100 mL.
- ◆ Ajouter dans l'erenmeyer 10,0 mL de la solution de dichromate de potassium à $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, placer l'erenmeyer dans le cristalliseur avec de la glace puis acidifier avec environ 6 mL d'acide sulfurique concentré mesuré à l'éprouvette. Attendre cinq minutes, introduire un barreau aimanté, équiper l'erenmeyer d'un réfrigérant à air (ou à eau), et chauffer au bain-marie à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une demi-heure. Contrôler la montée des vapeurs, arrêter le chauffage lorsque la coloration jaune verdâtre est stable.



- ◆ Ajouter 0,5 mL d'indicateur coloré diphénylamine sulfonate de sodium (0,32 g de diphénylamine sulfonate de sodium dans 100 ml d'eau distillée).
- ◆ Doser l'excès de dichromate dans la solution ainsi obtenue par une solution de sel de Mohr à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le virage de fin de réaction se faisant du violet au vert très pâle.



- ◆ Le volume théorique attendu est de 10,8 mL.

1.2.2. Caractérisation de l'éthanol par point de fusion

Une des méthodes simples de caractérisation d'un produit est le point de fusion de celui-ci. L'éthanol à pression atmosphérique étant un liquide, il faut le transformer en un composé solide. À cette fin, nous allons faire réagir le chlorure de 3,5-dinitro benzoyl sur l'éthanol distillé. Les cristaux obtenus ont un point de fusion bien précis caractérisant l'ester et ainsi l'éthanol (Pf = $94 \text{ }^\circ\text{C}$) [3].

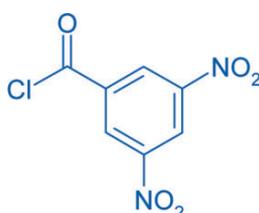


Figure 5 : Chlorure de 3,5-dinitro benzoyl.

Mode opératoire

- ◆ À 1 g de chlorure de 3,5-dinitro benzoyle, ajouter goutte à goutte 0,5 à 1 ml d'éthanol.
- ◆ Adapter un réfrigérant à air et chauffer le tout au bain-marie pendant dix minutes.
- ◆ Refroidir le mélange, ajouter 10 ml d'une solution saturée de bicarbonate de sodium, pour neutraliser l'acide chlorhydrique libéré. La neutralisation est terminée quand on n'observe plus de dégagement de dioxyde de carbone. Casser les cristaux obtenus et filtrer sur trompe à eau.
- ◆ Filtrer, laver les cristaux à l'aide de la solution de bicarbonate puis à l'eau.
- ◆ Sécher les cristaux sur Büchner.

Pour obtenir un produit pur, donc un point de fusion bien défini, nous allons opérer à une recristallisation, pour ce faire :

- ◆ Sous hotte, dissoudre l'ester obtenu dans un volume minimum de dichlorométhane.
- ◆ Surélever le ballon, mettre quelques grains de pierre ponce, adapter un réfrigérant à eau et chauffer avec un chauffe-ballon.
- ◆ Après que tout ait été dissous, refroidir très lentement afin d'avoir de jolis cristaux.
- ◆ Filtrer alors les cristaux et séchez-les au maximum entre deux papiers filtres.
- ◆ Prendre le point de fusion sur banc Kofler, comparer avec la valeur théorique.

Le point de fusion théorique du 3,5 dinitro-benzoate d'éthyle est de 94 °C.

1.2.3. Suivi de la réaction par Infrarouge à transformée de fourier (IRTF), et contrôle par Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Dans le ballon préalablement taré, nous recueillons 10,3 g d'une huile jaunâtre. Afin de connaître l'état d'avancement de la réaction, nous regardons la disparition de la bande caractéristique du carbonyle du carbonate de diéthyle ($\sigma(\text{C}=\text{O}) = 1744,8 \text{ cm}^{-1}$) au profit de l'apparition de la bande carbonyle de l'uréthane formé ($\sigma(\text{C}=\text{O}) = 1696,5 \text{ cm}^{-1}$) (cf. spectres infrarouges 1, 2 et 3, pages ci-après). Au bout d'une heure et demie, la bande du carbonate a quasiment disparu. On n'observe plus qu'un léger épaulement sur le pic majoritaire à $1696,5 \text{ cm}^{-1}$.

Le spectromètre infrarouge utilisé est un Scimitar 1000 de chez VARIAN INC, le logiciel utilisé est le *Varian Resolution pro 4.0*. De plus, lorsque l'éthanolamine réagit sur le

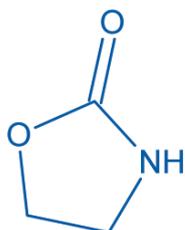
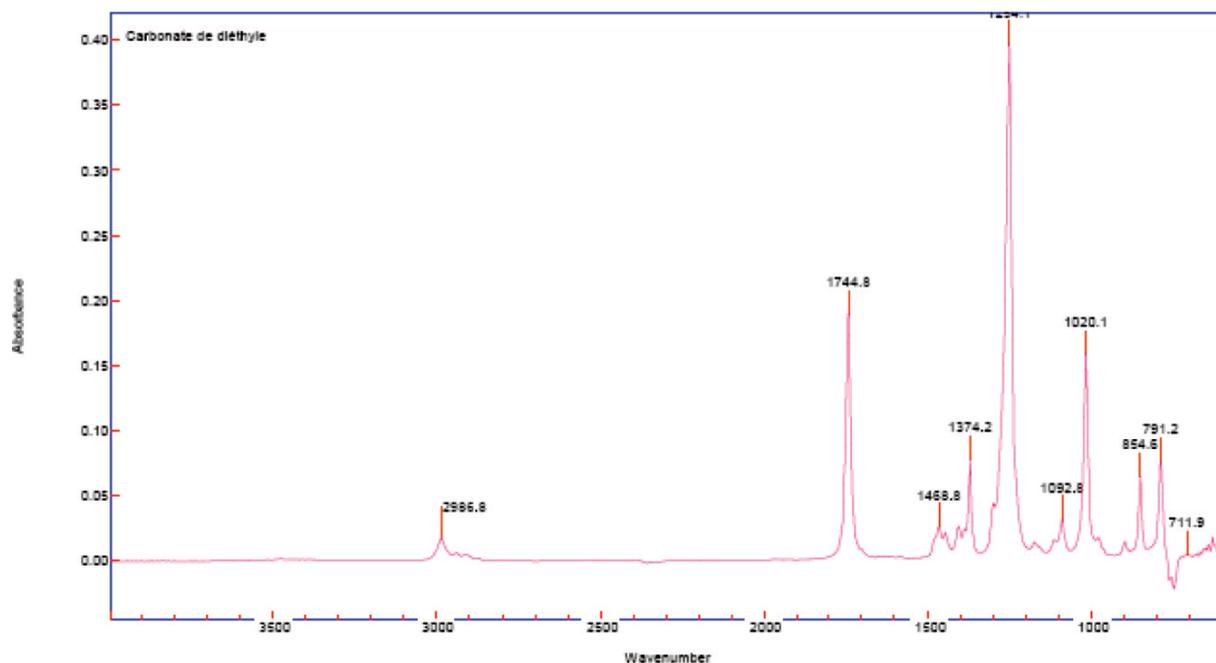


Figure 6 : 2-Oxazolidone.

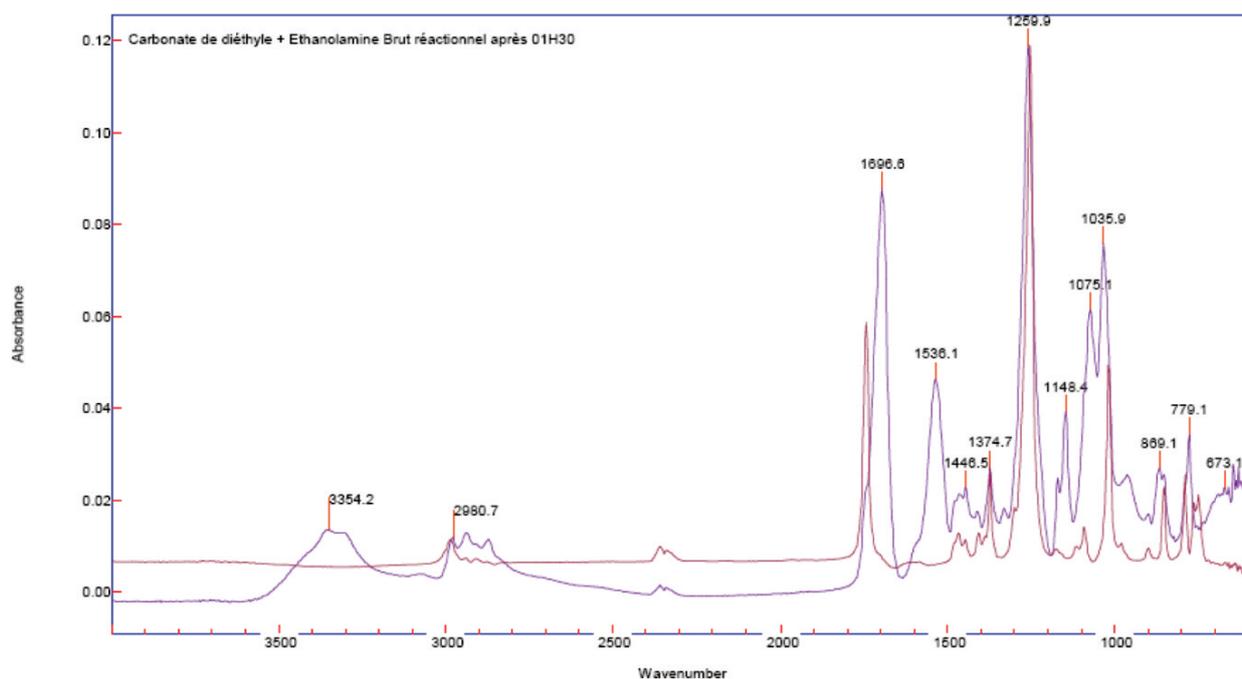
carbonate de diéthyle, elle le fait par son site le plus nucléophile, c'est-à-dire l'amine. Il est possible d'envisager ensuite une cyclisation avec la fonction alcool. Afin de vérifier si nous ne formons pas la 2-Oxazolidone (cf. figure 6) [4] des spectres RMN du carbone (^{13}C) ont été réalisés dans du chloroforme deutéré (CDCl_3). Le spectromètre utilisé est

Varian Resolutions



Spectre 1 : Spectre infrarouge du carbonate de diéthyle.

Varian Resolutions

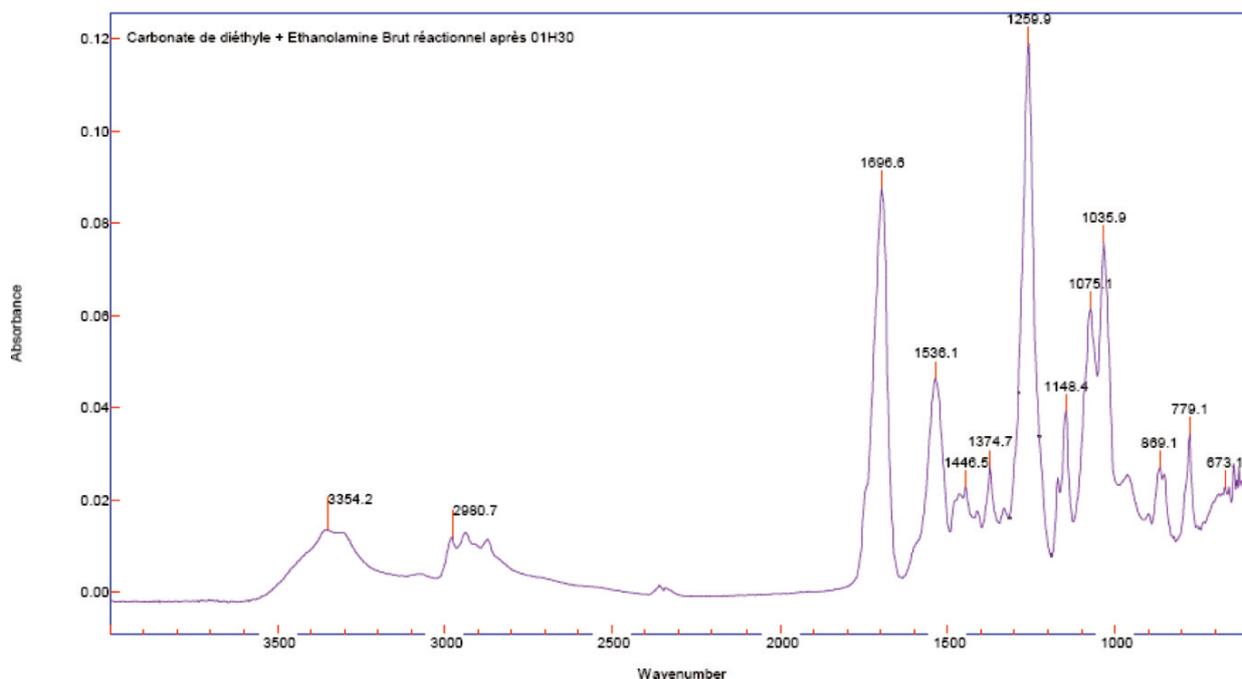


Spectre 2 : Comparaison des spectres infrarouges du brut réactionnel après une heure et demie de réaction et du carbonate de diéthyle (spectre 1).

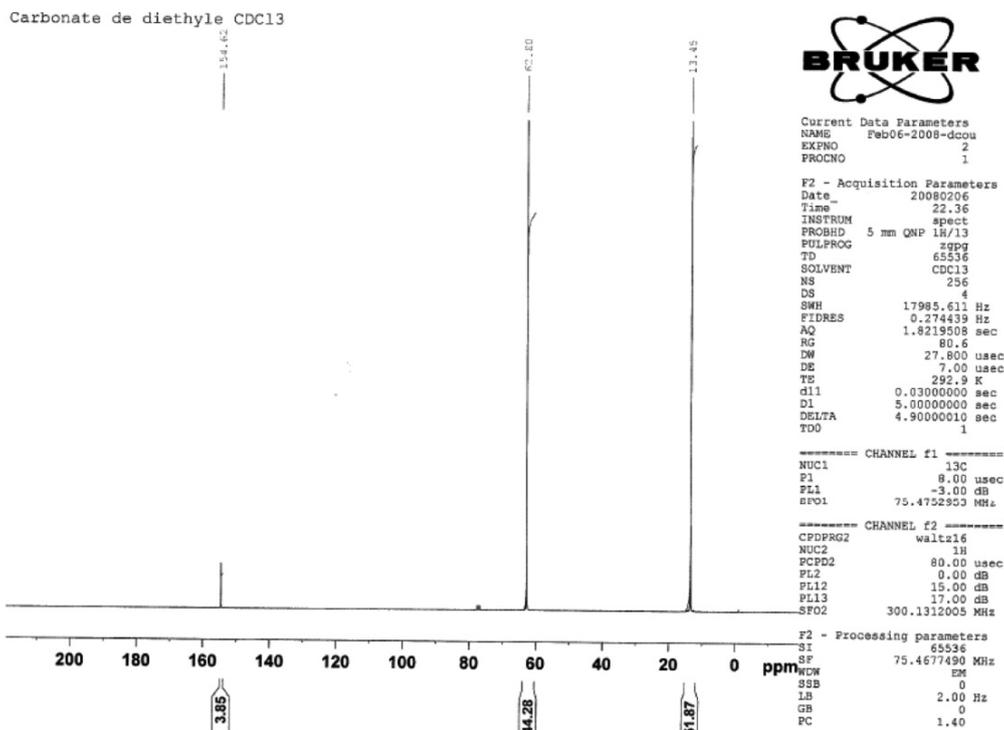
un AC 300 de chez BRÜKER.

En regardant les déplacements chimiques des carbones des carbonyles dans la zone 150-170 ppm, en se basant sur le spectre du carbonate de diéthyle pur à 154 ppm (*cf.* spectre 4, page ci-après), sur le spectre RMN de l'oxazolidone (*cf.* spectre 5, page ci-après),

Varian Resolutions

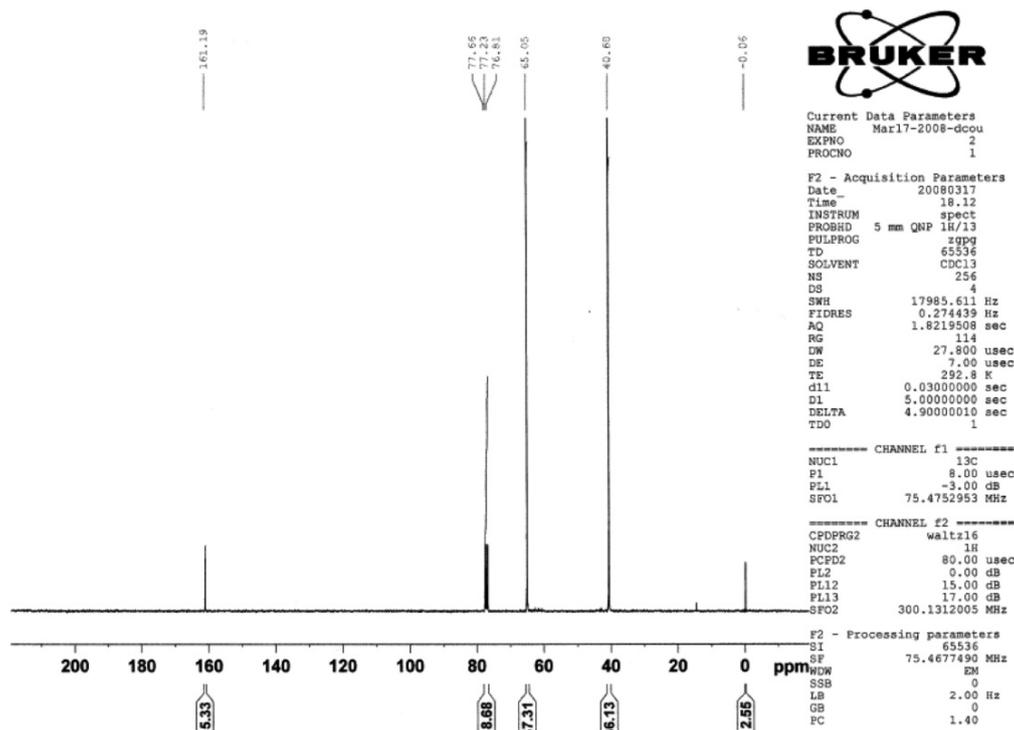
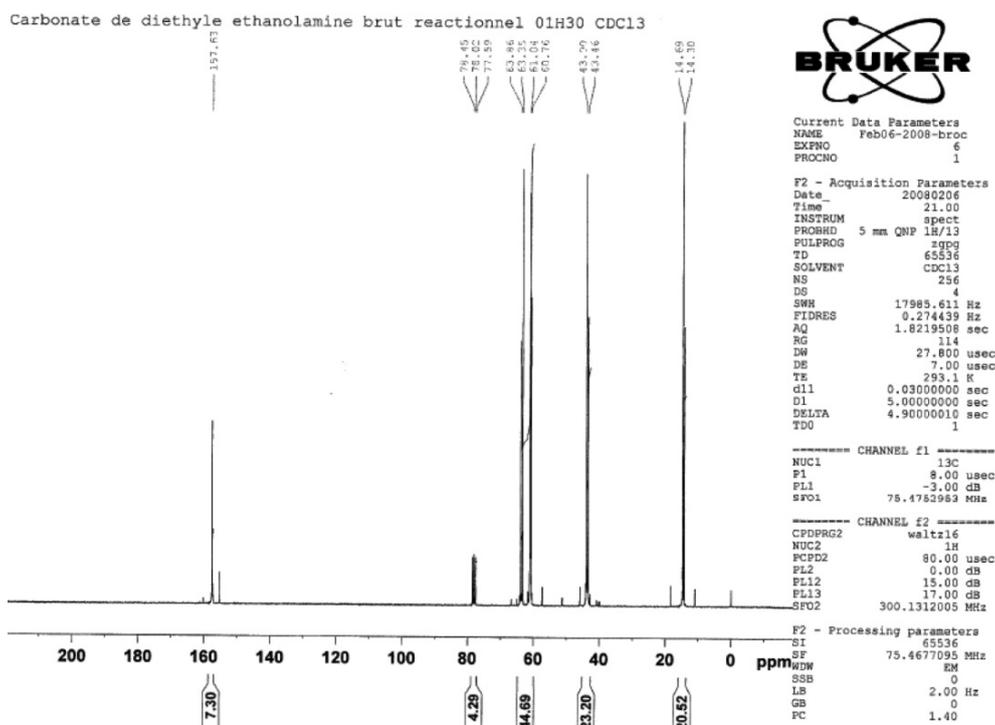


Spectre 3 : Spectre infrarouge du brut réactionnel après une heure et demie.



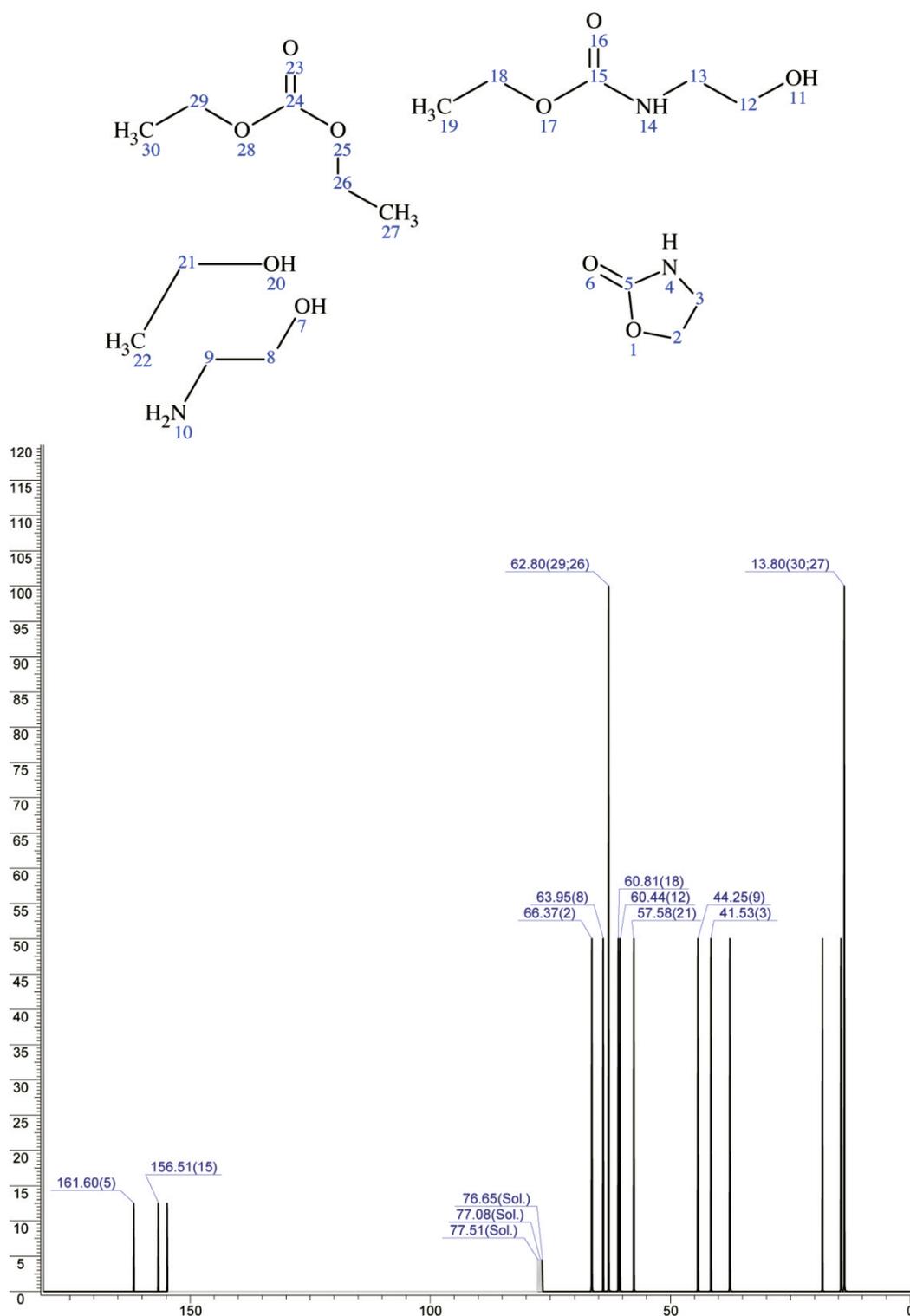
Spectre 4 : Spectre RMN ¹³C du carbonate de diéthyle (CDCl₃).

et sur les spectres simulés du carbamate et de l'oxazolidone (*cf.* spectre 7, page ci-après), on s'aperçoit que sur le spectre RMN (¹³C) du brut réactionnel (*cf.* spectre 6, page ci-contre) il n'y a plus qu'un seul pic majoritaire à 157 ppm qui correspond au carbamate ouvert et non au carbamate cyclique.

Spectre 5 : Spectre RMN ^{13}C de la 2-Oxazolidone (CDCl_3).Spectre 6 : Spectre RMN ^{13}C du brut réactionnel (CDCl_3).

CONCLUSION

Notre objectif est d'adapter des manipulations faites dans notre laboratoire afin de les rendre réalisables par des élèves de lycée. Cette séance de travaux pratiques a été réalisée



Spectre 7 : Simulation de spectres RMN ^{13}C des produits pouvant composer le brut réactionnel (CDCl_3).

par des lycéens de terminale au cours d'une séance de préparation aux Olympiades nationales de la chimie. Les élèves ont ainsi pu voir que l'on pouvait substituer les isocyanates utilisés dans l'industrie des polyuréthanes par du carbonate de diéthyle dans une optique de développement durable.

Sur cette base de départ, nous envisageons d'étudier la polymérisation de différents monomères pour former des polymères hybrides : polyamide ester uréthane [5].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] VERLHAC-COUTURIER I. *Préparation de monomères plurifonctionnels uréthanes acryliques sans passage par les isocyanates. Obtention de réseaux par photoréticulation*. USTL, 2002.
- [2] HERIN P. *Élaboration d'un revêtement polyuréthane : mise au point d'un nouveau procédé d'auto-démoulage en génie civil*. UTC, 2002.
- [3] VOGEL A.I. *A text book of practical organic chemistry*. 3rd edition. Longmans editor, p. 262.
- [4] BRATULESCU G. « An excellent procedure for the synthesis of oxazolidin-2-ones ». *Synthesis*, 2007, 20, p. 3111-3112.
- [5] SHARMA B., UBAGHS L., KEUL H., HÆCKER H., LOONTJENS T. et VAN BENTHEM R. « Synthesis and characterization of alternating poly(amide urethane)s from ϵ -caprolactam, amino alcohols, and diphenyl carbonate ». *Polymer*, 2004, 45(16), p. 5427-5440.



Philippe HERIN
USTL
Laboratoire d'ingénierie moléculaire
Villeneuve d'Ascq (Nord)



Arnaud BIHAN
PRAG
USTL
Laboratoire d'ingénierie moléculaire
Villeneuve d'Ascq (Nord)



Clarisse RANDRIA
Maître de conférences
USTL
Laboratoire d'ingénierie moléculaire
Villeneuve d'Ascq (Nord)



Olivier MIGNOTTE
Assistant ingénieur
USTL
UFR de chimie
Villeneuve d'Ascq (Nord)



Yves TALNEAU
PRAG
USTL
Laboratoire d'ingénierie moléculaire
Villeneuve d'Ascq (Nord)



Daniel COUTURIER
Professeur
USTL
Laboratoire d'ingénierie moléculaire
Villeneuve d'Ascq (Nord)

Annexe

Données sur les réactifs et les produits

(ρ : masse volumique et n_D^{20} : indice de réfraction à 20 °C)

◆ Éthanolamine

$M = 61,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 170 \text{ °C}$ $\rho = 1,012 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,454$



◆ Carbonate de diéthyle

$M = 118,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 126 - 128 \text{ °C}$ $\rho = 0,975 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,384$



◆ Éthanol

$M = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 78 \text{ °C}$ $\rho = 0,789 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,3610$



◆ Dichromate de potassium



◆ 2-oxazolidone

$M = 87,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 220 \text{ °C}$
(48 mmHg) $T_{\text{fusion}} = 76 - 89 \text{ °C}$



Xn