

A-CH15 STRATÉGIE DE SYNTHÈSE ET SÉLECTIVITÉ EN CHIMIE ORGANIQUE

1. LES DIFFÉRENTES ÉTAPES D'UNE SYNTHÈSE ATP 15.2 AAD 15.1

1.1. Le protocole expérimental

Lors de la fabrication d'une molécule organique (synthèse) il faut réfléchir au préalable à de nombreux paramètres afin d'obtenir un produit le plus pur possible avec le meilleur rendement, tout ceci avec un maximum de sécurité et à moindre coût.

Pour optimiser une synthèse il faut élaborer un protocole qui doit :

☐ Indiquer les espèces mises en jeu :

- choix des réactifs et leurs quantités : proportions stœchiométriques ou réactif en excès pour augmenter le rendement,
- choix du solvant,
- choix éventuel d'un catalyseur pour accélérer la réaction.

☐ Indiquer les conditions expérimentales :

- au choix du montage,
- choix des paramètres expérimentaux : température, pression, pH, durée, agitation, ...

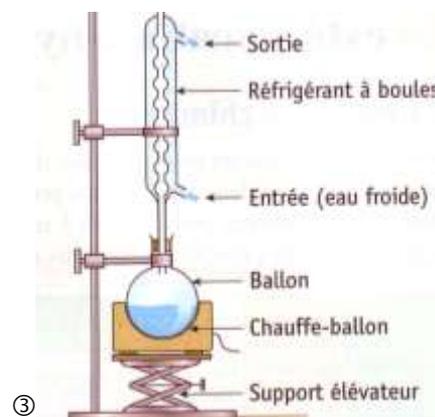
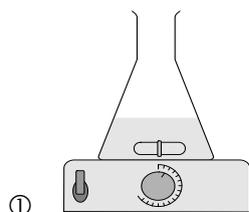
☐ Prendre en compte les aspects liés :

- à la sécurité,
- au coût de la synthèse,
- à l'impact sur l'environnement.

1.2. Obtention du produit

➤ **Le montage :** Une synthèse peut nécessiter :

- ① Une agitation : pour homogénéiser les concentrations ou la température ou solubiliser les réactifs.
- ② Une ampoule de coulée : pour ajouter un réactif progressivement.
- ③ Un chauffage à reflux : pour éviter les pertes par évaporation lors du chauffage.



➤ **L'isolement et la purification du produit :** (Voir fiche annexe)

L'isolement a pour but de séparer le produit qu'on cherche à synthétiser, des réactifs n'ayant pas réagi, du catalyseur et du solvant éventuels, des autres produits. On peut le réaliser par :

- une filtration sous vide avec un Büchner
- l'utilisation d'un évaporateur rotatif
- une ampoule à décanter pour une extraction liquide-liquide.

La **purification** a pour but l'élimination des impuretés éventuellement présentes dans le produit brut isolé. On utilise principalement deux méthodes de purification :

- La recristallisation pour un solide, basée sur la différence de solubilité dans un solvant approprié, du produit à obtenir et des impuretés.
- La distillation pour un liquide, basée sur la différence des températures d'ébullition du produit à obtenir et des impuretés.

1.3. Analyse et rendement

➤ **L'analyse** permet d'identifier le produit synthétisé mais aussi de contrôler sa pureté.

Diverses techniques peuvent être utilisées suivant l'état physique du produit synthétisé :

Méthode	Solide	Liquide
Température de fusion	X	
Indice de réfraction		X
Température d'ébullition	X	X
Spectroscopie IR ou RMN	X	X
Chromatographie	X	X

Banc Köfler



C'est une plaque chauffée de telle sorte qu'il existe une variation linéaire de la température le long de cette plaque.

On place quelques grains du produit solide sur la partie la plus froide et on les fait glisser lentement vers la partie chaude jusqu'à ce qu'ils fondent. On peut ainsi déterminer la nature de l'échantillon solide déposé en relevant sa température de fusion grâce à une graduation le long de la plaque chauffée.

Le banc Köfler permet aussi de vérifier si l'échantillon est pur. En effet, pour une substance pure, la température de fusion mesurée sur le banc correspond au degré prêt à la valeur théorique. Pour une substance impure, le solide fond sur une étendue de plusieurs degrés Celsius.

➤ **Le rendement**

Le rendement ρ (ou r) d'une synthèse est le rapport de la quantité n_p de produit obtenu sur la quantité maximale

$$n_{\max} \text{ attendue si la réaction était totale : } \rho = \frac{n_p}{n_{\max}}$$

Remarques : ρ peut être exprimé en pourcentage en le multipliant par 100 et donc il est nommé $\rho\%$; on peut également

le calculer à partir des masses : $\rho = \frac{m_p}{m_{\max}}$

EXERCICES : n°3, 4, 7, 8, 10 p°496/497

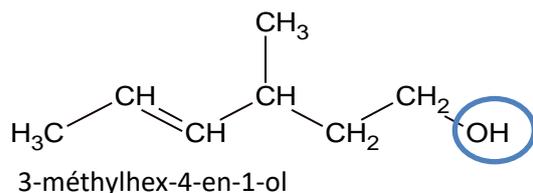
2. SÉLECTIVITÉ EN CHIMIE ORGANIQUE

AAD 15.3

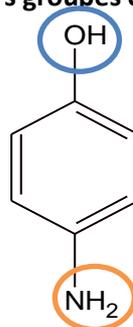
2.1. Les molécules polyfonctionnelles

Une molécule est dite polyfonctionnelle si elle possède plusieurs groupes caractéristiques.

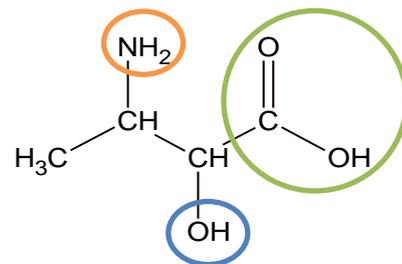
Exemples :



3-méthylhex-4-en-1-ol



para-aminophénol



Questions :

a. Entourer les différents groupes caractéristiques présents dans ces molécules.

La première : groupe alcool (attention rappel un alcène n'a pas de groupe caractéristique, cependant cette molécule a une fonction alcène), la deuxième, groupe amino et hydroxyde et la troisième, groupe amino, hydroxyde et carboxyle.

b. Nommer la 3^{ème} molécule

Acide-2-hydroxy -3-aminobutanoïque

C'est un aa (acide aminé). Le 2 est devant « hydroxy » c'est pour la fonction alcool et le 3 devant « amino » pour la fonction amine et c'est aussi un acide carboxylique en 1

Remarque : Pour nommer les molécules polyfonctionnelles, il existe une priorité (un ordre) entre les groupes caractéristiques

acide > ester > amide > aldéhyde > cétone > amine > alcool (Hors programme !)

2.2. Les réactifs chimiosélectifs

Un réactif est chimiosélectif si, réagissant sur un composé polyfonctionnel, il ne provoque la transformation que de certains groupes caractéristiques. Une réaction est dite sélective, si le réactif utilisé est chimiosélectif dans les conditions de l'expérience.

2.3. Protection de fonction

Lors de certaines synthèses au cours desquelles on ne peut recourir à une réaction sélective, il est alors nécessaire, pour empêcher un groupe fonctionnel de réagir, de protéger ce groupe fonctionnel.

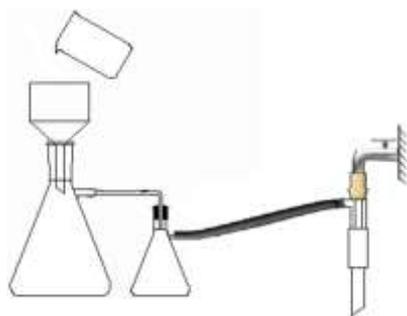
La protection de fonction consiste à transformer temporairement ce groupe fonctionnel en un autre groupe fonctionnel qui ne réagira pas avec le réactif de la transformation principale.

Le composé servant à créer le groupe protecteur doit :

- réagir sélectivement avec la fonction à protéger
- être stable lors des réactions suivantes
- pouvoir être enlevé facilement une fois la réaction terminée (déprotection)
- être tel que les étapes de protection et de déprotection aient un très bon rendement (2 étapes supplémentaires)

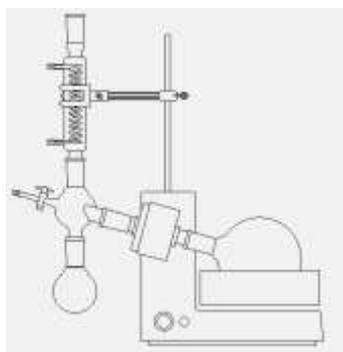
EXERCICES : n°12, 14, 17, 18, 19 p°498/501 + Lire « préparer bac » p°502/503

Annexe : Montages d'isolement et de purification



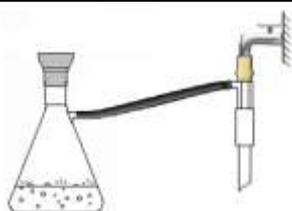
Filtration sous vide

Technique permettant de séparer un solide non soluble d'un liquide. La filtration sous vide (fiolle à vide et entonnoir büchner) est plus rapide que la filtration classique (papier filtre dans un entonnoir). La fiolle de garde placée entre la fiolle à vide et la pompe à eau permet d'éviter les retours d'eau. Elle n'est pas nécessaire si l'on cherche à récupérer, lors d'une telle filtration, le solide obtenu dans le büchner



Evaporateur rotatif

L'évaporateur rotatif (rotavap) est un appareil utilisé en chimie afin de distiller rapidement des solvants. Le principe de cet appareil est basé sur la distillation sous vide (partielle). La solution est chauffée (généralement de 40°C à 60°C) et on diminue progressivement la pression jusqu'à distillation du ou des solvants. On obtient ainsi dans le ballon chauffé soit le solvant le moins volatil, soit un résidu solide initialement dissout dans le solvant évaporé.



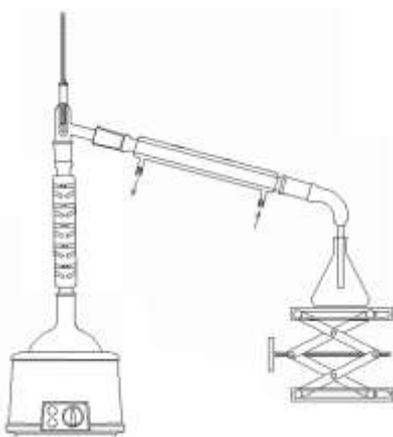
Trompe à eau

Dans la même idée que l'évaporateur rotatif (tout en étant moins efficace), on abaisse la pression dans la fiolle à vide grâce à la pompe à eau de manière à accélérer l'évaporation du ou des solvants à supprimer.



Ampoule à décanter

L'ampoule à décanter est utilisée lors d'une extraction liquide-liquide qui permet de transférer sélectivement des espèces présentes dans un solvant vers un autre solvant, non miscible au premier, dans lequel elles sont plus solubles. Ainsi, la plupart des espèces indésirables à l'issue de la synthèse restent dans le solvant d'origine et l'on récupère dans le nouveau solvant le produit désiré de la réaction. Une fois introduit dans l'ampoule, les deux liquides se séparent lentement. Celui dont la densité est la plus grande se placera en dessous. Lorsque les deux liquides sont parfaitement séparés, on ouvre le robinet et on récupère le liquide du bas dans un bécher puis le liquide du haut dans un autre bécher.



Distillation

Le montage à distiller permet de séparer deux liquides miscibles mais possédant des températures d'ébullition différentes. On chauffe le contenu du ballon et le liquide dont la température d'ébullition est la plus basse (la première atteinte par le ballon) s'évapore et monte dans le vigreux. La température relevée au sommet de la colonne est égale à la température d'ébullition du liquide qui change d'état. Ces vapeurs se condensent ensuite dans le réfrigérant à eau. A la sortie du réfrigérant, on récupère dans un erlenmeyer un liquide pur obtenu par condensation des vapeurs. Ce liquide est appelé DISTILLAT.