

Ch. 15 : Stratégie de synthèse

1. Optimisation d'une synthèse
2. Rendement
3. Les types de réactions
4. Chimie verte

1. Optimisation d'une synthèse

1.1. Sécurité et efficacité

Lors de la synthèse d'une molécule organique 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 le maximum de sécurité, le minimum d'impact environnemental et à moindre coût.

Ainsi, à chaque instant, il faut être attentif :

- à la **tenue vestimentaire** (gants, lunettes, blouse)
- aux **gestes et déplacements** (ne pas courir, pas de gestes brusques, ...)
- aux **pictogrammes** des réactifs et à la nature des produits possibles de la synthèse
- à la **sécurité du montage** (pression, contrôle de la température, fixations, ...)
- au **traitement des déchets** (ne pas jeter n'importe quoi dans l'évier)

Pour optimiser une synthèse il faut penser :

- au choix des réactifs et leurs quantités
- au choix du solvant
- au choix d'un éventuel catalyseur
- au choix des paramètres expérimentaux (température, pression, durée, agitation)
- au choix du montage (voir fiche « montages »)
- à la sécurité
- au coût de la synthèse
- à l'impact sur l'environnement

1.2. Etapes d'une synthèse

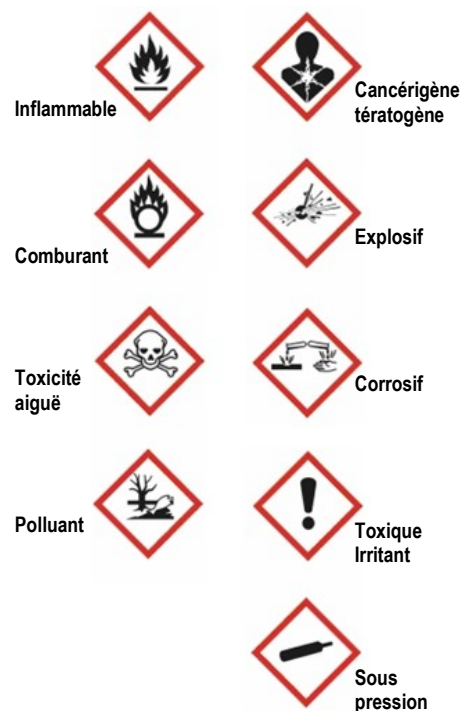
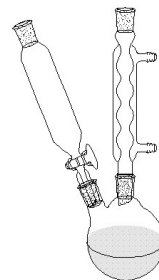
Une synthèse se fait en **quatre étapes** :

Etape 1 : la transformation

C'est au cours de cette étape qu'apparaît dans le milieu réactionnel de départ le produit que l'on cherche à synthétiser à l'aide d'un montage optimisé pour une synthèse efficace.

Exemples :

- S'il est nécessaire de chauffer le milieu réactionnel, on utilise généralement un montage à reflux.
- Si l'un des réactifs doit être ajouté lentement lors du chauffage, on utilise une ampoule de coulée sur un ballon bicol.

**Exercice 1 :**

Pour étudier l'influence de la quantité des réactifs introduits lors d'une transformation chimique, on effectue la même synthèse en utilisant deux mélanges réactionnels différents.

Chaque synthèse se fait dans un volume constant noté V .

1. De quel type de synthèse s'agit-il ? Nommer tous les produits et réactifs.
2. Lors de la synthèse 1, calculer le Q_R initial et la constante d'équilibre.
3. Quelle est la valeur de l'avancement maximal pour cette première synthèse ? En déduire le taux d'avancement final.
4. Quelle est la valeur de la constante de réaction pour la synthèse 2 ? En déduire la valeur de l'avancement final x_f et compléter le tableau d'avancement de la synthèse 2.
5. Calculer pour finir le taux d'avancement final pour la deuxième synthèse et conclure.

On considère le milieu réactionnel de la synthèse 1 arrivé à son état final. Par un procédé quelconque, on retire les molécules d'eau formées de ce milieu à l'équilibre.

6. Calculer alors la nouvelle valeur du quotient de réaction ?
7. Le système est-il à l'équilibre ? Si non, dans quel sens va reprendre la réaction (direct/indirect) ?
8. Comment va alors évoluer l'avancement final de la réaction ? Même question pour le taux d'avancement final.

Synthèse 1	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat init.	1	1	0	0
Etat final	0,333	0,333	0,667	0,667

Synthèse 2	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat init.	1	5	0	0
Etat final				

A retenir :

Pour rendre le rendement d'une transformation partielle ($\tau < 1,0$) plus important, il est possible

- d'**augmenter la valeur du taux d'avancement final, soit en utilisant un réactif en excès, soit en éliminant pendant la réaction même un produit qui se forme.**
- d'**extraire un produit qui se forme dans le milieu réactionnel** pendant la réaction même. Le taux d'avancement peut alors atteindre 1,0

A noter :

Les facteurs cinétiques ou les catalyseurs augmentent la vitesse de la réaction mais ne modifient pas le rendement.

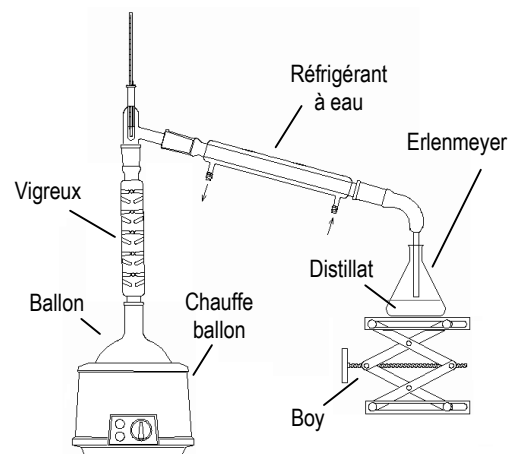
On atteint alors plus rapidement la valeur de x_f , mais on ne modifie pas cette valeur.

Etape 2 : l'isolement

Cette étape a pour but de séparer le produit qu'on a synthétisé des éventuels autres produits formés, du catalyseur, du solvant et de l'excédent des réactifs. A l'issue de l'étape d'isolement on obtient le produit de synthèse brut et non pur.

Pour effectuer un isolement on utilise par exemple :

- une filtration sous vide avec un Büchner
- un montage de distillation fractionnée
- un évaporateur rotatif
- une chromatographie sur colonne
- une ampoule à décanter pour une extraction liquide-liquide.



Montage de distillation fractionnée

Etape 3 : la purification

Elle a pour but l'élimination des impuretés 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.

Etape 4 : la caractérisation

Cette étape d'analyses permet d'identifier le produit synthétisé mais aussi de contrôler sa pureté.

Diverses techniques peuvent être utilisées suivant l'état physique du produit synthétisé (voir tableau ci-contre).

Technique	solide	Liquide
Banc Köfler	X	
Indice de réfraction		X
Température d'ébullition	X	X
Spectroscopie IR ou RMN	X	X
Chromatographie	X	X

1.3. Groupe protecteur

Lors de certaines synthèses au cours desquelles une même molécule possède plusieurs groupes fonctionnels susceptibles de réagir, il devient nécessaire, **pour empêcher un groupe fonctionnel précis de réagir, de le protéger**. Cette protection consiste à transformer temporairement le groupe fonctionnel en un autre groupe fonctionnel inerte, appelé **groupe protecteur**.

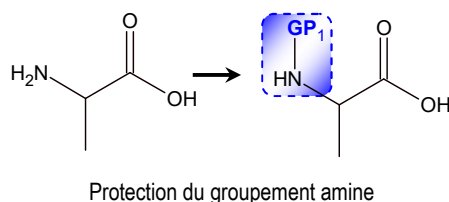
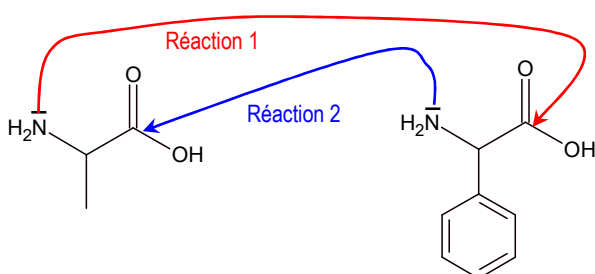
Le composé servant à créer le groupe protecteur doit :

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

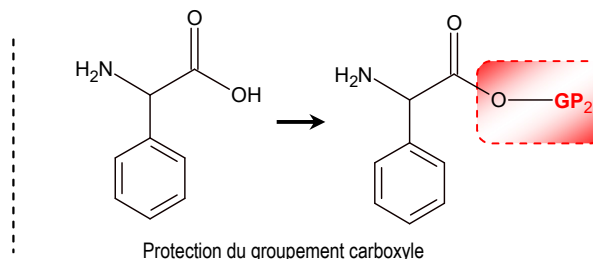
Exemple :

Lorsqu'on présente deux acides α -aminés, deux réactions peuvent avoir lieu :

Pour en empêcher une au bénéfice de l'autre, on protège les fonctions que l'on souhaite préserver :

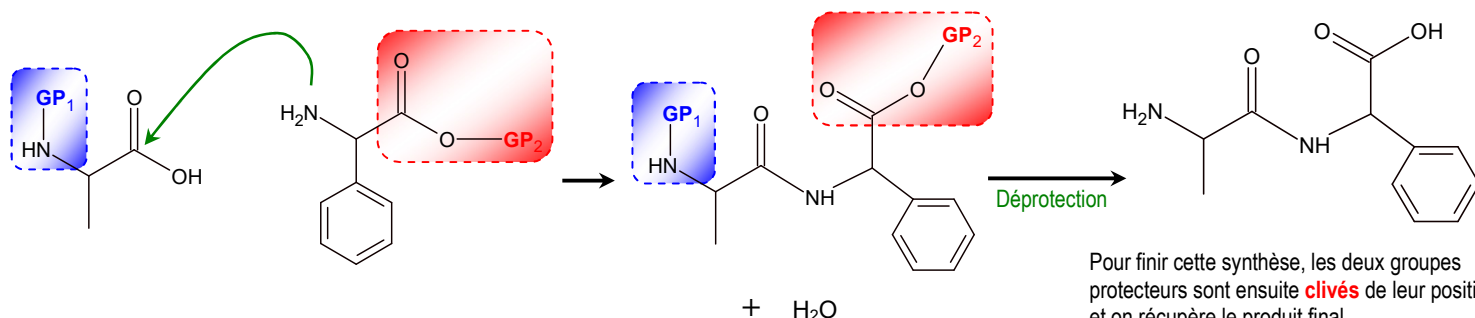


Protection du groupement amine



Protection du groupement carboxyle

Ainsi, la seule réaction possible devient :

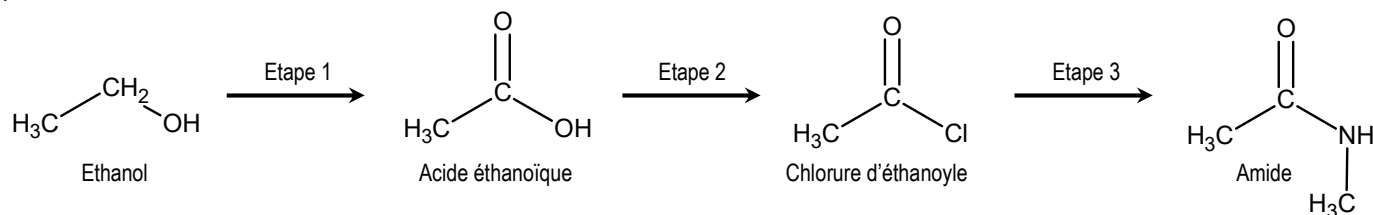


Pour finir cette synthèse, les deux groupes protecteurs sont ensuite **clivés** de leur position et on récupère le produit final.

1.4. Synthèse multi-étape

La plupart des synthèses en chimie organique nécessitent plusieurs étapes intermédiaires jusqu'à la dernière transformation aboutissant à la molécule désirée. On parle alors de **synthèse multi-étapes**.

Exemple :



Exercice 2 :

1. Ecrire l'équation bilan de l'étape 3 sachant que les réactifs sont le chlorure d'éthanyle et de la méthanimine et que l'on obtient comme produits l'amide et de l'acide chlorhydrique.
2. Nommer l'amide formé.

2. Rendement

On appelle rendement ρ d'une synthèse le rapport de la quantité n_p de produit obtenu sur la quantité maximale n_{\max} possible.

$$\rho = \frac{n_p}{n_{\max}} \quad \left| \begin{array}{l} \rho \text{ sans dimension} \\ n_p \text{ en mol} \\ n_{\max} \text{ en mol} \end{array} \right.$$

Dans le cas d'une synthèse s'effectuant en plusieurs étapes, le rendement total est égal produit des rendements de chaque étape. Ainsi, si une seule étape a un mauvais rendement, la synthèse aura un mauvais rendement.

A noter :

Lorsqu'une réaction est totale ($\tau = 1,0$), son rendement est toujours inférieur à 100% car il y a toujours des pertes liées aux manipulations nécessaires durant la synthèse (isolement, purification).

Exercice 3 :

Lors d'une oxydation de 30 g d'éthanol, on récupère 30 g d'acide éthanique. L'étape d'isolement de l'acide formé se fait ensuite avec un rendement de 92% et l'étape de purification avec un rendement de 87%. Déterminer le rendement total de cette synthèse.

3. Les types de réactions

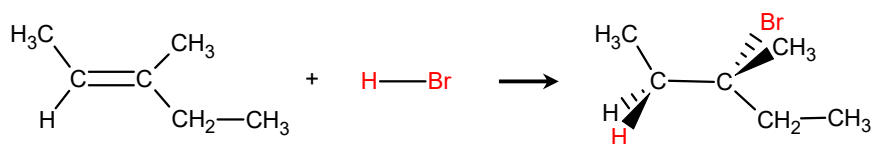
3.1. Substitution

Une substitution est une réaction au cours de laquelle un atome ou un groupe d'atomes est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes.



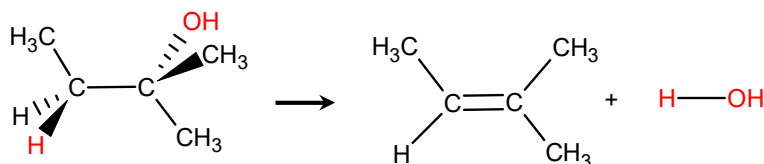
3.2. Addition

Une addition est un ajout d'atomes ou de groupes d'atomes sur une molécule possédant au moins une liaison multiple (molécule insaturée).



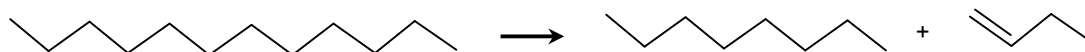
3.3. Elimination

Une élimination est un retrait d'atomes ou de groupes d'atomes sur une molécule conduisant à la formation d'une liaison double ou triple.



3.4. Modification de la chaîne carbonée

Le **craquage catalytique** permet, en chauffant (500°C) et en présence d'un catalyseur, de **raccourcir une longue chaîne carbonée**.

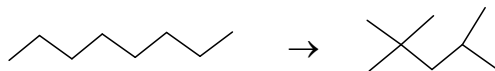


Nom :

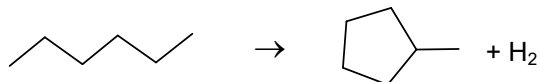
Formule brute :

Le **reformage** est réalisé à haute température et à pression élevée en présence d'un catalyseur. Cette réaction modifie la chaîne carbonée de la molécule sans la craquer.

- Isomérisation

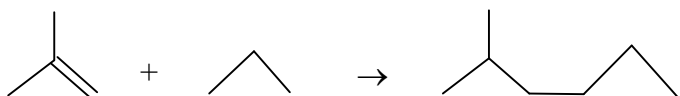


- Cyclisation

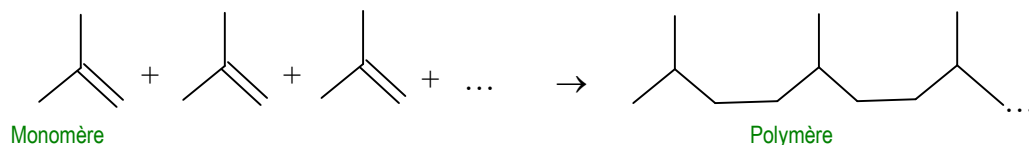


A l'inverse du craquage on peut allonger une chaîne carbonée par **alkylation** ou par **polyaddition** (polymérisation par polyaddition) :

- Alkylation



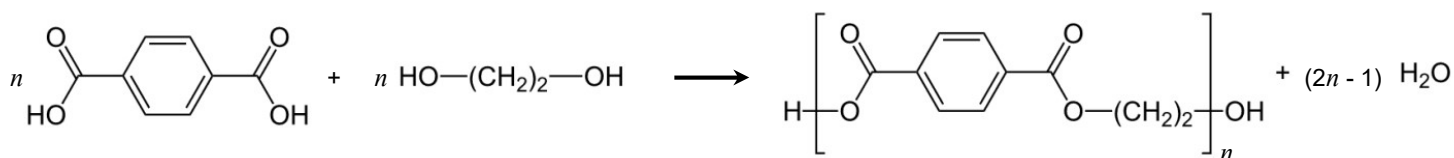
- Polyaddition



A noter :

Une polyaddition est une polymérisation durant laquelle les monomères se lient entre eux sans perdre d'atomes. Il faut donc que le monomère possède au moins une liaison double ou triple.

Lors d'une polymérisation par **polycondensation**, les fonctions chimiques des monomères réagissent entre elles pour former le polymère en libérant à chaque étape une petite molécule (H_2O , HCl , ...).



4. Chimie verte

Les synthèses écoresponsables sont des procédés chimiques qui tiennent compte à la fois de leur impact environnemental en terme de déchets produits mais également en terme de choix des matières premières et du traitement du produit fini en fin de vie. Ces synthèses s'inscrivent dans le cadre de la Chimie Verte et Durable.

Douze préconisations dites de la Chimie Verte ont été définies pour remplir ces objectifs :

Les 12 Principes de la Chimie Verte



- Prévention de la pollution
- Economie d'atomes
- Synthèses chimiques moins nocives
- Conception de produits chimiques plus sûrs
- Alternative aux solvants et auxiliaires polluants
- Limitation des dépenses énergétiques
- Utilisation de ressources renouvelables
- Réduction des produits dérivés
- Utilisation de procédés catalytiques
- Produits biodégradables
- Méthodologies d'analyses en temps réel
- Limitation des risques d'accident

