

Thème : Élaborer des stratégies en synthèse organique  
 Cours 19-1 : Stratégie de synthèse multi-étapes  
 (version élèves)

B.O. Modification de groupe caractéristique, modification de chaîne carbonée, polymérisation. *Protection / déprotection.*  
 Modélisation microscopique.

*Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe.*

Optimisation d'une étape de synthèse

Optimisation de la vitesse de formation d'un produit et du rendement d'une synthèse.

Synthèses écoresponsables.

## I. La synthèse organique expérimentale

L'objectif de la synthèse organique est de produire de nouvelles molécules ayant un intérêt chimique et biologique. Afin d'obtenir une molécule organique particulière, il faut mettre en œuvre une stratégie de synthèse qui consistera à choisir judicieusement :

- les quantités des espèces chimiques mises en jeu,
- la température et le pH,
- le montage expérimental,
- Les méthodes de filtration et de purification

### 1. Les quantités de matière mises en jeu.

Le choix des quantités de matières mises en jeu permettra de définir quel sera le réactif limitant de la transformation chimique. On souhaite synthétiser 0,134 mol d'éthanoate d'éthyle à partir éthanol et acide éthanoïque.

Le taux d'avancement final  $\frac{x_f}{x_{max}} = 0,67$

**Question** : Quel protocole permettra d'obtenir cette quantité de matière le plus rapidement possible ?

Protocole 1 : 0,100 mol éthanol et 0,200 mol d'acide éthanoïque.

Protocole 2 : 0,200 mol d'éthanol et 0,200 mol d'acide éthanoïque.

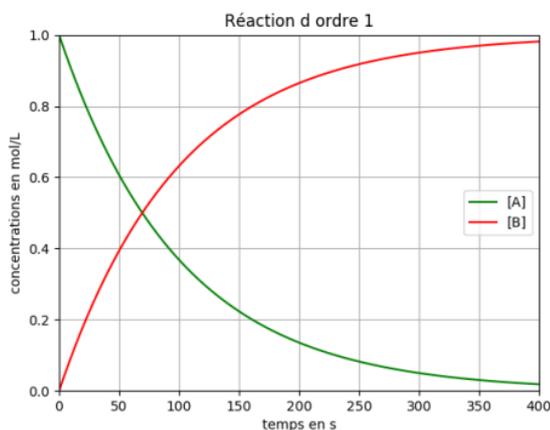
Protocole 3 : 0,200 mol d'éthanol et 0,300 mol d'acide éthanoïque.

### 2. La température.

Nous avons dans le cours de cinétique chimique qu'une élévation de la température permettait d'accélérer la transformation chimique. (voir cours sur la cinétique chimique).

Questions :

- Comment appelle-t-on le procédé consistant en ajouter de l'eau froide à un mélange réactionnel ? Quel est son effet ?
- Comment seront modifiés les allures des courbes suivantes de formation d'un produit si l'on élève la température ?



### 3. Le pH.

Influer sur le pH du milieu réactionnel revient essentiellement à modifier la **solubilité** des espèces chimiques mises en jeu et donc à pouvoir séparer les produits formés.

En général, la forme ionique d'une molécule organique est soluble en phase aqueuse, tandis sa forme neutre, elle, est plus soluble dans la phase organique.

A la suite d'une réaction chimique réalisée par exemple avec un chauffage à reflux, le mélange réactionnel aqueux contient deux molécules : l'eugénol et de l'acétyleugénol.

On souhaite extraire l'acétyleugénol à l'aide d'une ampoule à décanter, d'éther comme solvant organique et d'une solution d'hydroxyde de sodium.

Questions :

- A partir des données suivantes, indiquer comment procéder afin d'effectuer une extraction de l'acétyleugénol.
- Dessiner l'ampoule à décanter en indiquant la position respective des deux phases organique et aqueuse, ainsi que les noms et les formules des molécules qu'elles contiennent.

Données :

Nom	Formule	Solubilité			Réaction acido basique avec l'ion hydroxyde
		Dans l'eau	Dans l'eau salée	Dans l'éther	
Eugénol	<chem>CH2=CH-C6H3(OH)(OCH3)</chem> noté R-OH	Peu soluble	Insoluble	Très soluble	Oui
Ion eugénate	<chem>CH2=CH-C6H3(O-)(OCH3)</chem> noté R-O <sup>-</sup>	Très soluble	Très soluble	insoluble	Non
Acétyleugénol	<chem>CH2=CH-C6H3(OC(=O)CH3)(OCH3)</chem>	Peu soluble	Insoluble	Très soluble	Non
Chlorure de sodium	NaCl	Très soluble	-----	insoluble	Non

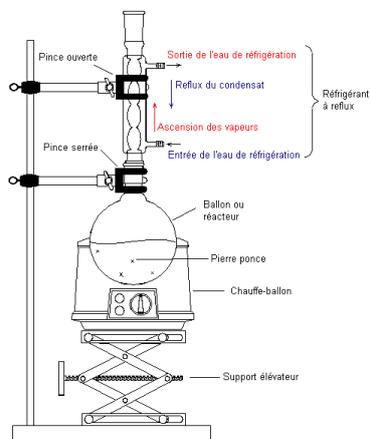
Densité de l'eau :  $d_{eau} = 1$

Éther : solvant organique non miscible à l'eau de densité  $d_E = 0,71$

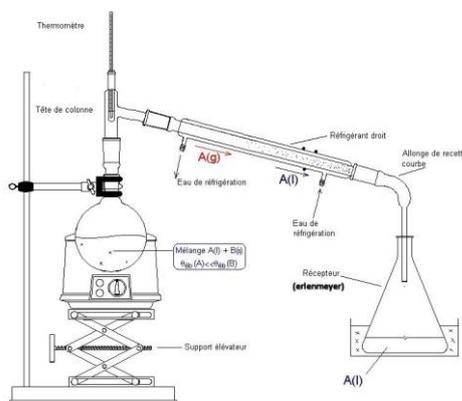
### 4. Le montage expérimental.

Les montages de synthèse organique sont conçus pour accélérer la transformation chimique par chauffage. Toutefois, on peut distinguer différents dispositifs :

Chauffage à reflux

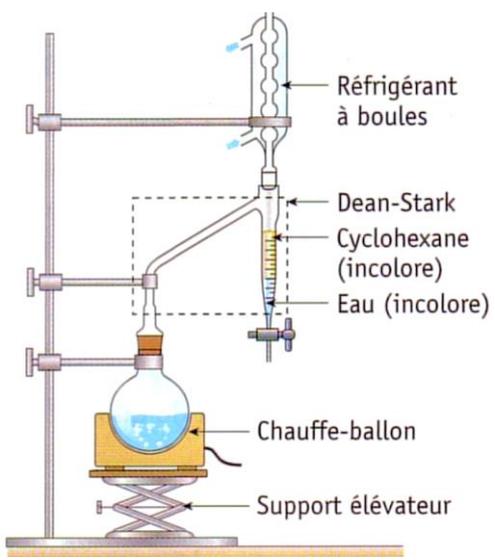


Montage de distillation simple



Le montage de Dean-Stark utilisé lors de la synthèse d'un ester : **alcool + acide carboxylique  $\rightleftharpoons$  ester = eau**

Protocole expérimental



Dans le mélange réactionnel initial, introduire en plus des réactifs (acide carboxylique et alcool) un solvant organique (le cyclohexane par exemple) et quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition.

Le chauffage du milieu réactionnel entraîne la formation d'un composé mixte (cyclohexane + eau), de température d'ébullition inférieure à celles de tous les autres constituants du mélange.

Ce composé monte dans le Dean-Stark puis dans le réfrigérant, il se liquéfie et se retrouve dans le tube vertical gradué préalablement rempli aux trois quarts avec du cyclohexane.

La séparation eau-cyclohexane se produit : l'eau est plus dense que le cyclohexane, elle tombe au fond du tube. Le cyclohexane retourne dans le ballon lorsque le tube vertical est rempli. On peut éliminer l'eau à l'aide du robinet.

Questions :

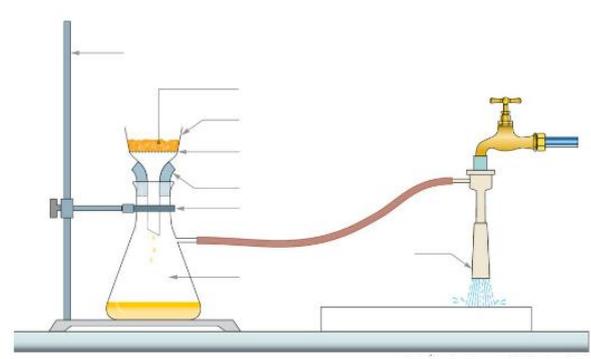
- Quels sont les deux avantages du montage à reflux ?
- Lors de la distillation, dans quelles conditions de températures d'ébullition des réactifs et du produit peut-on utiliser ce montage afin de séparer le produit des réactifs en cours de synthèse ?
- Dans le montage avec Dean-Stark, quel est l'intérêt d'éliminer l'eau au fur et à mesure de la synthèse de l'ester ?

5. La filtration et la purification du produit.

5.1. La filtration sur Büchner.

<https://www.youtube.com/watch?v=C5V2IP4Rhgc> 4 min 12 s

Légender le schéma ci-dessous et expliquer en quelques lignes le principe de filtration sur Büchner.



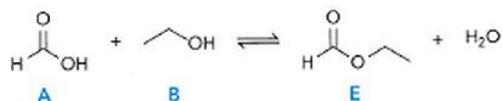
5.2. La purification par recristallisation

<https://www.youtube.com/watch?v=3wKTilfnSNs> 9 min 54 s

Expliquer en quelques le principe d'une purification par recristallisation.

II. Détermination du rendement d'une transformation chimique.

Question : Comment déterminer le rendement de la transformation suivante ?



Espèce chimique	Risques	M (g·mol <sup>-1</sup> )	θ <sub>éb</sub> (°C)
Acide méthanoïque A	Corrosif	46,0	100,7
Éthanol B	Nocifs et inflammables	46,0	78,5
Ester E		74,0	54,3
Eau	-	18,0	100,0

On dispose de 9,2 g d'acide et de 11,5 g d'alcool.  
On obtient à la fin de 6,95 g d'ester.

Le rendement est le quotient de la quantité de matière du produit P obtenu expérimentalement sur la quantité de matière attendu théoriquement.  $\tau = \frac{n_{exp}}{n_{théor}}$

Le rendement peut être calculé à partir des masses à la condition d'avoir obtenue ces masses à partir des quantités de matières.  $\rho = \frac{m_{exp}}{m_{théor}}$

Dans tous les cas, il faut faire un bilan de matière avec ou sans tableau d'avancement.  
Etape 1 : Détermination des quantités de matière.

- Quantité de matière d'acide méthanoïque introduit .....
- Quantité de matière d'éthanol introduit .....
- Quantité de matière de méthanoate d'éthyle obtenue .....

Etape 2 : Identification du réactif limitant.  
Le réactif limitant est l'acide méthanoïque car il est ici en plus faible quantité à coefficients stœchiométriques équivalents.  
X<sub>max</sub> = .....

Etape 3 : Calcul du rendement.

$$\rho = \frac{n_{exp}}{n_{théor}} \times 100 = \frac{\dots}{\dots} \times 100 = \dots$$

Etape 4 : Discussion sur le résultat.