

Fiche de cours Synthèses organiques

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 LES QUATRE ÉTAPES D'UNE SYNTHÈSE

Définition. Synthétiser une espèce chimique, c'est la fabriquer au laboratoire à partir de réactifs. Un protocole comporte toujours quatre étapes dans cet ordre : **transformation, séparation, purification, analyse**.

Notation. On distingue une espèce **naturelle** (extraite d'un organisme vivant ou d'un minéral) d'une espèce **synthétique** (fabriquée) ; une espèce synthétique peut être identique à l'espèce naturelle, ou artificielle si elle n'existe pas dans la nature. Une synthèse permet de produire en grande quantité, à moindre coût, une espèce rare ou difficile à extraire.

2 TRANSFORMATION : LE CHAUFFAGE À REFLUX

Méthode — chauffage à reflux. on chauffe le mélange réactionnel, contenu dans un ballon surmonté d'un **réfrigérant à eau** (entrée d'eau *par le bas*, sortie par le haut, extrémité supérieure *ouverte*). Élever la température **accélère** la transformation ; les vapeurs formées se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon : aucune espèce ne s'échappe, la composition du mélange est conservée. Quelques grains de pierre ponce (ou un barreau aimanté) régularisent l'ébullition ; le support élévateur permet d'interrompre le chauffage immédiatement.

Remarque. On peut aussi accélérer une transformation en augmentant les concentrations des réactifs ou en ajoutant un **catalyseur** ; l'un des réactifs est souvent introduit *en excès* pour consommer entièrement le plus coûteux.

3 SÉPARATION ET PURIFICATION

Méthode — séparer le produit du mélange. **extraction liquide-liquide** dans une ampoule à décanter (choix d'un solvant non miscible dans lequel le produit est très soluble), **décantation, lavage** de la phase organique (élimination des espèces solubles dans l'eau), **séchage** sur un solide anhydre (MgSO_4 , Na_2SO_4) ; pour un produit solide, **filtration** simple ou *sous vide* (büchner).

Méthode — purifier le produit. un **liquide** se purifie par **distillation fractionnée** : on recueille séparément les fractions, chacune correspondant à un palier de température égal à la température d'ébullition d'une espèce. Un **solide** se purifie par **recristallisation** : on le dissout dans un minimum de solvant *chaud*, puis on refroidit lentement ; le produit, peu soluble à froid, cristallise tandis que les impuretés, plus solubles, restent dissoutes. On filtre et on sèche.

4 ANALYSE : LE PRODUIT EST-IL LE BON, EST-IL PUR ?

Méthode — chromatographie sur couche mince. sur la plaque, on dépose sur la ligne de dépôt le produit et des références, on place la plaque dans la cuve (le niveau de l'éluant reste sous la ligne de dépôt), puis on révèle. Le **rapport frontal** $R_f = \frac{h}{H}$ (h : distance parcourue par l'espèce, H : par le front de l'éluant, depuis la ligne de dépôt) est caractéristique d'une espèce dans un éluant donné : deux taches de même hauteur signent la même espèce, et une espèce *pure* ne donne qu'une seule tache.

Méthode — température de fusion. au **banc Kofler** (étalonné au préalable), on lit la température à la limite entre la poudre et le liquide. Un produit pur fond à une température *nette*, égale à la valeur tabulée ; une impureté *abaisse* cette température et élargit l'intervalle de fusion. Le **spectre infrarouge** confirme la présence du groupe caractéristique attendu et l'absence de celui du réactif.

5 RENDEMENT D'UNE SYNTHÈSE

Définition. Le **rendement** η compare la quantité de produit réellement obtenue à la quantité maximale attendue :

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} \quad (0 \leq \eta \leq 1, \text{ souvent exprimé en } \%).$$

n_{max} se déduit du **réactif limitant** par le tableau d'avancement. Pour un réactif liquide : $m = \rho V$ avec $\rho = d \times \rho_{\text{eau}}$, puis $n = m/M$.

Remarque. $\eta < 1$ à cause des transformations non totales, des réactions parasites et des *pertes* à chaque manipulation (transvasements, extraction incomplète, cristaux restés en solution). Pour une synthèse en plusieurs étapes, les rendements se *multiplient*.

■ DONNÉES — Pictogrammes de sécurité (SGH)



inflammable



corrosif



toxicité aiguë



nocif, irritant



danger grave pour la santé



danger pour le milieu aquatique

Toujours : blouse en coton fermée, lunettes, gants si nécessaire, travail sous la hotte pour les solvants volatils, récupération des déchets dans les bidons prévus.

6 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

► SAVOIR-FAIRE

- Identifier, dans un protocole, l'étape de transformation, de séparation, de purification et d'analyse, et justifier chaque opération.
- Légender un montage de chauffage à reflux, de filtration sous vide ou de distillation, et en expliquer le principe.
- Calculer un rendement à partir des volumes, densités et masses molaires des réactifs et de la masse de produit obtenue.
- Exploiter une CCM (rapport frontal, pureté, avancement d'une transformation) et une mesure de température de fusion.
- Lire les pictogrammes de sécurité et énoncer les précautions correspondantes.

7 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — calcul d'un rendement

On oxyde $V = 10,0 \text{ mL}$ de cyclohexanol ($d = 0,962$, $M = 100,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) par un excès d'oxydant : le cyclohexanol est limitant. $m = d \rho_{\text{eau}} V = 9,62 \text{ g}$ donc $n = m/M = 9,60 \times 10^{-2} \text{ mol}$. La réaction produisant une molécule de cyclohexanone ($M' = 98,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) par molécule d'alcool, $m_{\text{max}} = n M' = 9,42 \text{ g}$. Avec $m_{\text{exp}} = 6,2 \text{ g}$: $\eta = 6,2/9,42 = 0,66$, soit 66 %.

★ EXEMPLE — rapport frontal

Sur une plaque de CCM, le front de l'éluant a monté de $H = 6,0 \text{ cm}$; le dépôt du mélange réactionnel donne, outre la tache du produit, une tache à $h = 1,8 \text{ cm}$: $R_f = 1,8/6,0 = 0,30$. La référence du réactif a le même R_f : le mélange contient encore du réactif, la transformation n'est pas terminée.

★ EXEMPLE — contrôle de pureté

Le produit brut d'une synthèse fond au banc Kofler à 108°C , alors que l'espèce pure fond à 114°C : le brut contient des impuretés. Après recristallisation et séchage, le solide fond à 114°C de façon nette : il est pur.

★ EXEMPLE — synthèse en plusieurs étapes

Une synthèse en trois étapes de rendements 85 %, 70 % et 90 % a pour rendement global $\eta = 0,85 \times 0,70 \times 0,90 = 0,54$, soit 54 % : c'est l'étape la moins performante qu'il est le plus utile d'améliorer.

✗ PIÈGES

- Confondre séparation et purification : la séparation isole le produit du mélange réactionnel, la purification élimine les impuretés qui l'accompagnent encore.
- Calculer n_{max} à partir du réactif en excès : c'est toujours le *réactif limitant* qui impose la quantité maximale de produit.
- Annoncer un rendement supérieur à 100 % : le produit est alors mal séché ou impur.
- Faire entrer l'eau par le haut du réfrigérant ou boucher son extrémité supérieure : le réfrigérant se vide mal et la surpression devient dangereuse.
- Recristalliser dans un excès de solvant chaud : une partie du produit reste dissoute à froid et le rendement chute.