



Dès la fin du XVIII^e siècle, pour accompagner l'essor industriel des sociétés, le ou la chimiste invente des voies de synthèse d'espèces chimiques nouvelles (FIG. 1) ou identiques à leurs correspondantes naturelles.

1 Mise en œuvre de la transformation chimique

► Protocole expérimental

Le **protocole expérimental d'une synthèse organique** décrit l'ensemble des étapes nécessaires à l'obtention de l'espèce organique recherchée :

- 1 la **transformation chimique** et ses **conditions de réalisation** ;
- 2 l'**isolement** de l'espèce recherchée ;
- 3 la **purification** de l'espèce recherchée ;
- 4 l'**identification** de l'espèce recherchée.

La mise en œuvre du protocole doit toujours respecter les normes de sécurité (FIG. 2 et rabats avant II et III).

► Transformation chimique

Il existe souvent plusieurs protocoles expérimentaux pour chaque synthèse. On les appelle aussi « **voies de synthèse** ». On compare ces dernières afin de choisir la plus adéquate par rapport à la quantité de produit à obtenir.

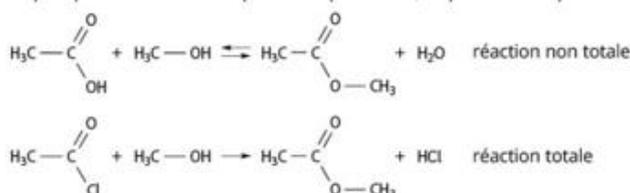
Pour cela, on étudie :

- la **nature des réactifs** qui sont susceptibles d'influencer le caractère total ou non de la transformation ;
- les **quantités de matière des réactifs**, qui sont susceptibles de favoriser la formation du produit recherché.

On veille aussi à la durée, au coût, et à l'impact environnemental de chacune des voies de synthèse.

EXEMPLE

Comparaison des voies de synthèse de l'éthanoate de méthyle, une espèce chimique qui sert de solvant pour des peintures, laques et décapants :



La mise en œuvre d'une synthèse nécessite d'avoir parfaitement identifié les **réactifs** et la **stœchiométrie de la réaction**, c'est-à-dire les proportions dans lesquelles les réactifs disparaissent et les produits se forment.

► Conditions expérimentales

Une élévation de température accélère les transformations chimiques. Comme le **chauffage** augmente le coût d'une synthèse, on ne l'utilise que lorsqu'il est indispensable. On chauffe ainsi le milieu réactionnel pour des synthèses qui seraient trop lentes à température ambiante. En revanche, on ne chauffe pas le milieu réactionnel pour des synthèses à caractère exothermique ou d'une durée de transformation à froid (à la température du laboratoire) acceptable.



FIG. 1 En 1856, William Perkin, un chimiste anglais, synthétise la mauvéine, le premier colorant industriel synthétique.



FIG. 2 Les espèces chimiques utilisées conditionnent les précautions indispensables à la mise en œuvre de la synthèse.

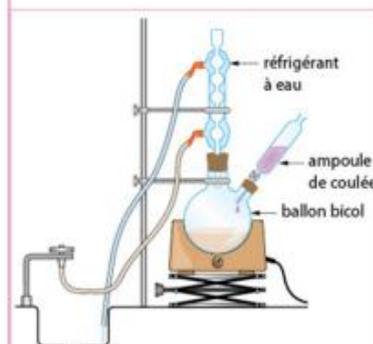


FIG. 3 Montage du chauffage à reflux : le chauffage maintient le mélange à ébullition, et les vapeurs émises sont condensées grâce à un réfrigérant.

Le montage à réaliser est déterminé par les caractéristiques de la transformation envisagée.

Le **montage de chauffage à reflux** (FIG. 3) permet d'augmenter la température du milieu réactionnel sans perdre de matière par évaporation. La réaction se déroule alors à la **température d'ébullition du solvant** (FICHE PRATIQUE ➔ p. 388).

Pour ce montage, le **choix du réfrigérant**, à eau ou à air, dépend des **températures d'ébullition** des espèces chimiques présentes, et de la **température de chauffage** du milieu réactionnel.

D'autres paramètres expérimentaux agissent sur la transformation chimique :
- l'**agitation** du milieu réactionnel aide à solubiliser les réactifs, homogénéise la température du milieu, et régule l'ébullition ;

- l'ajout éventuel d'un **solvant** (parfois lui-même réactif) dans le milieu réactionnel favorise la miscibilité d'un réactif ou assure sa dissolution. Il agit donc sur la durée de la transformation ;

- l'emploi d'un **catalyseur** de réaction. La présence de cette espèce chimique dans le milieu réactionnel diminue la durée de la transformation.

L'équation d'une réaction de synthèse est généralement accompagnée de la mention des **conditions expérimentales** dans lesquelles la synthèse se déroule : pression (en bar), température (en °C), catalyseur, durée (en min ou en h), etc. (FIG. 4).

2 Vers l'obtention d'un produit pur

L'obtention d'un produit pur s'effectue en deux étapes : l'isolement du produit synthétisé, puis sa purification.

► Isolement

À l'issue de la transformation chimique, l'isolement constitue un ensemble d'étapes vers l'obtention d'un produit pur, appelé à cette étape « **produit brut** ».

L'**isolement** consiste à **séparer le produit recherché** des autres espèces présentes à l'état final de la transformation.

Il met en œuvre différentes opérations déterminées par l'état physique du produit recherché, et par des caractéristiques (polarité, température, pH) qui influencent sa solubilité dans le milieu.

A L'**extraction liquide-liquide** : le produit recherché dissous dans le milieu réactionnel est transféré vers un solvant dans lequel il est plus soluble (FIG. 5). (FICHE PRATIQUE ➔ p. 384). Le solvant extracteur doit être le plus sélectif possible, c'est-à-dire extraire le produit recherché, et être non miscible avec le solvant initial. Après séparation, la phase utile est lavée (généralement à l'eau), puis séchée par action d'un agent desséchant.

B La **crystallisation** consiste à extraire une espèce dissoute dans un milieu en la faisant précipiter. Elle est fondée sur une modification de la température ou du pH du milieu, facteurs influençant sa solubilité.

Le produit solide obtenu est ensuite séparé du milieu réactionnel par **filtration simple** (FICHE PRATIQUE ➔ p. 386), ou par **filtration sous pression réduite**, appelée également **filtration sur Büchner** (FIG. 6).

PAGE Flashable

POUR VISUALISER

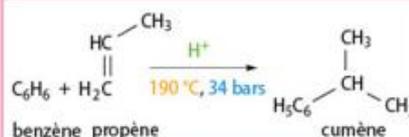


FIG. 4 Les conditions expérimentales (catalyseur, température, pression) de la synthèse du cumène sont précisées.

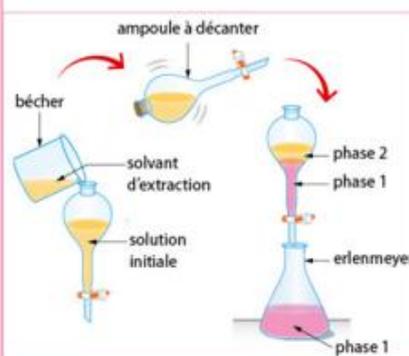


FIG. 5 Dans l'ampoule à décanter, le solvant d'extraction et le produit recherché qu'il a dissous se séparent du reste du milieu réactionnel par ordre de densité.

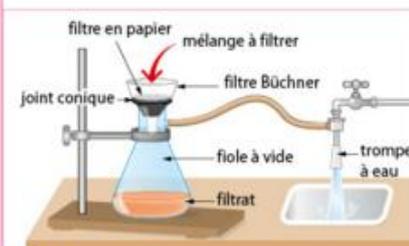


FIG. 6 Montage de filtration sous pression réduite. Elle est plus efficace et plus rapide que la filtration simple.

► Purification

Si les étapes d'isolement conduisent à l'obtention d'un produit brut, elles ne garantissent pas l'obtention d'un produit pur.

La **purification** consiste à **éliminer les impuretés** ou des **traces de solvant** contenues dans le produit recherché afin d'obtenir le produit pur.

A Au cours d'une **distillation fractionnée** (FICHE PRATIQUE ► p. 388), les constituants d'un **mélange homogène à l'état liquide** sont séparés. Cette technique se fonde sur les **différences de températures d'ébullition** du produit recherché et des impuretés.

B Un **produit brut solide** peut être purifié par **recristallisation** (FICHE PRATIQUE ► p. 389). Cette technique se base sur les **différences de solubilité** dans un solvant du produit recherché et des impuretés en fonction de la température de ce dernier (FIG. 7).

La chromatographie sur colonne permet également de séparer les constituants d'un mélange homogène (FIG. 8).



FIG. 7 Cristaux d'acide benzoïque avant **A** et après **B** recristallisation.



FIG. 8 Séparation des constituants d'un mélange (extrait de feuilles d'épinards) par chromatographie sur colonne de silice.

3 Analyse de la voie de synthèse

► Identification

Des **méthodes d'analyse** permettent d'**identifier l'espèce chimique synthétisée**, et d'**en apprécier la pureté**.

L'identification du produit peut être réalisée par :

- des mesures de grandeurs physico-chimiques, comme sa **température de fusion**, sa **température d'ébullition**, sa **masse volumique**, ou encore son **indice de réfraction** (FICHE PRATIQUE ► p. 385) ;

- **chromatographie sur couche mince** (FICHE PRATIQUE ► p. 387) ;

- **spectroscopie infrarouge (IR)** (FIG. 9)

(TABLES EN RABAT V DE COUVERTURE).

On s'assure de la pureté du produit synthétisé en comparant ses caractéristiques aux valeurs données dans les tables.

► Rendement

Le **calcul du rendement** sert à déterminer l'efficacité d'une synthèse chimique. Le ou la chimiste optimise le rendement en jouant sur les conditions opératoires.

Le **rendement** d'une synthèse est :

$$\text{rendement (en \%)} \rightarrow R = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{attendue}}} \times 100$$

quantité de matière obtenue (en mol)

quantité de matière attendue (en mol)

On peut également calculer le rendement d'une synthèse à partir des masses (masse obtenue et masse attendue) ou des volumes (volume obtenu et volume attendu).

La valeur du rendement dépend de plusieurs facteurs :

- si la réaction n'est pas totale, une partie des réactifs n'est pas transformée ;
- des pertes au cours des diverses étapes ;
- des réactions parasites lors de l'expérience.

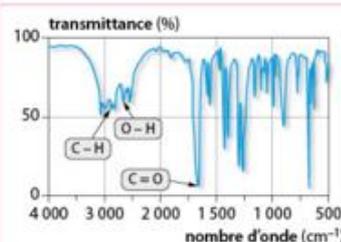


FIG. 9 Sur un spectre infrarouge, certaines bandes signalent l'existence de groupes fonctionnels. On compare les bandes présentes dans la « zone des empreintes digitales » (nombre d'onde < 1 200 cm⁻¹) à celles enregistrées dans des banques de données à des fins d'identification.

1 Mise en œuvre de la transformation chimique

► Le **protocole expérimental** de la synthèse organique décrit l'ensemble des étapes conduisant au produit recherché :

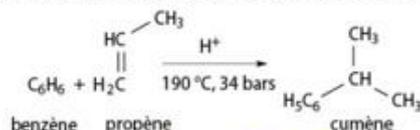
- 1 la **transformation chimique** et ses **conditions de réalisation** ;
- 2 l'**isolement** de l'espèce recherchée ;
- 3 la **purification** de l'espèce recherchée ;
- 4 l'**identification** de l'espèce recherchée.

► Les différents protocoles qui mènent à la synthèse d'une même espèce chimique constituent des « **voies de synthèse** » différentes.

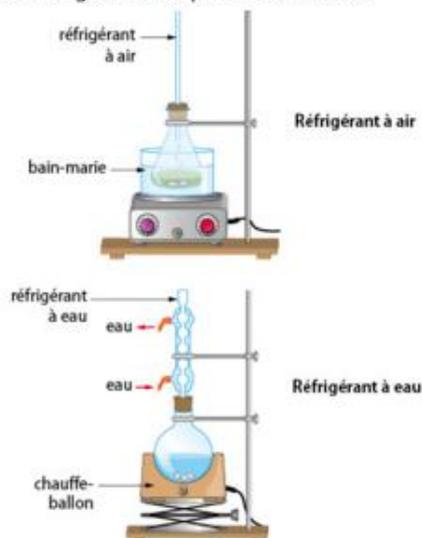
► La nature des réactifs peut conditionner la voie de synthèse en influençant son rendement, les conditions de sa mise en œuvre, ou encore son impact environnemental.

- Les conditions expérimentales sont :
- la **température** du milieu réactionnel ;
 - la **pression** du milieu réactionnel ;
 - la **durée** de la réaction ;
 - l'ajout d'un **solvant** ;
 - l'emploi d'un **catalyseur**.

► Les **conditions expérimentales** peuvent être précisées dans l'équation de la réaction de synthèse :



► Le montage de **chauffage à reflux** accélère la réaction sans engendrer de perte de matière :



2 Vers l'obtention d'un produit pur

► L'**isolement** est l'étape de séparation du produit recherché des autres espèces contenues dans le système chimique à l'état final de la transformation. Pour cela, on effectue une **extraction liquide-liquide** ou une **filtration simple** ou sur Büchner.

► Le produit obtenu à l'issue de l'étape d'isolement est appelé « **produit brut** ».

► La **purification** est l'étape d'élimination des impuretés ou des traces de solvant afin d'obtenir l'espèce recherchée pure. Pour cela, on effectue une **distillation fractionnée** ou une **recristallisation**.

Le produit obtenu à l'issue de l'étape de purification est appelé « **produit pur** ».

3 Analyse de la voie de synthèse

► Des **méthodes d'analyse** permettent d'identifier l'espèce chimique synthétisée, et d'en apprécier la pureté, comme l'utilisation d'un **banc Kofler** ou la **chromatographie sur couche mince (CCM)**.

► Le **rendement** d'une synthèse est l'un des critères déterminant l'efficacité de la voie de synthèse choisie :

$$\text{rendement (en \%)} \rightarrow R = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{attendue}}} \times 100$$

↑ quantité de matière obtenue (en mol)
↓ quantité de matière attendue (en mol)

► On peut également calculer le rendement d'une synthèse à partir des masses (masse obtenue et masse attendue) ou des volumes (volume obtenu et volume attendu).