

9. Synthèse d'espèces chimiques organiques

De nombreuses substances chimiques intéressantes existent dans la nature et ont été utilisées après extraction depuis des millénaires. Avec l'avènement de la chimie industrielle au XIX^e siècle, de plus en plus de molécules sont copiées depuis des molécules naturelles ou ont été créées après des recherches fonctionnelles ou par hasard.

Pour l'industrie chimique, synthétiser une molécule est très intéressant car cela permet de s'affranchir des incertitudes d'approvisionnement de substances naturelles dues à la météo, aux guerres, aux catastrophes naturelles... Cela permet aussi de ne fabriquer que la molécule qui est souhaitée, ce qui est un atout important alors que l'ensemble de l'industrie s'oriente vers la chimie « verte ». Celle-ci consiste à minimiser les déchets et à optimiser les rendements.

La synthèse chimique a également permis de créer des classes de molécules totalement nouvelles et ainsi de nouveaux matériaux comme les nanomatériaux.

Les différentes étapes d'une synthèse

Pour synthétiser une nouvelle molécule il faut d'abord déterminer quel type de réaction chimique va permettre d'obtenir celle-ci pour établir quelles molécules seront utilisées au départ et dans quel milieu réactionnel se placer.

Dans le chapitre précédent nous avons, par exemple, vu qu'il est possible d'obtenir un acide carboxylique par oxydation d'un alcool primaire. Comme les acides carboxyliques sont d'autant plus solubles que le pH est élevé, on travaillera de préférence en milieu basique.

Une fois la synthèse réalisée il faut séparer le produit qui nous intéresse du reste du milieu réactionnel. Enfin il faut en faire l'analyse pour être certain d'avoir obtenu le produit souhaité.

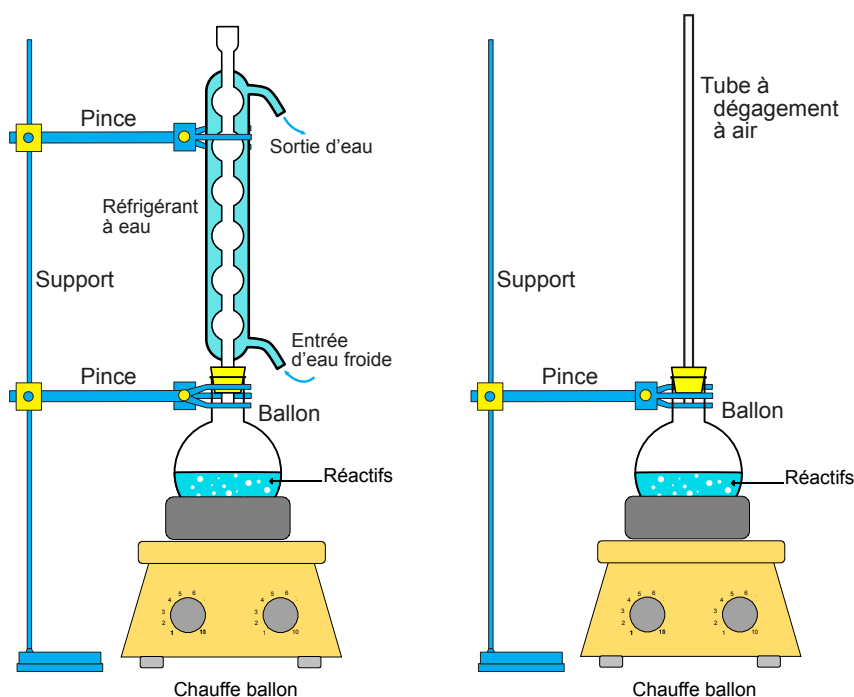
On aura alors la suite de processus suivant :

Réactifs → Produits → Séparation → Identification

La synthèse d'une espèce chimique consiste donc à mettre les réactifs dans un même récipient (souvent appelé « réacteur ») et à attendre qu'ils réagissent entre eux. **Il est généralement nécessaire de chauffer pour accélérer la réaction** ou **d'ajouter** un élément qui n'intervient pas directement dans la réaction mais va accélérer celle-ci et que l'on nomme « **catalyseur** ».

Si l'on chauffe pour accélérer la réaction il y a toutefois le risque que les produits de la réaction, ou même les réactifs, s'évaporent et quittent le récipient où se fait la réaction (le réacteur). Si cela se produit, la réaction risque de s'arrêter trop vite. On ajoute donc un dispositif qui va refroidir les vapeurs et les faire retomber par gravité dans le réacteur : c'est le chauffage à reflux. Le refroidissement peut se faire par l'air ambiant (si la réaction se fait à température modérée) ou par de l'eau froide dans un réfrigérant à boule si les vapeurs sont plus chaudes.

Chauffage à reflux



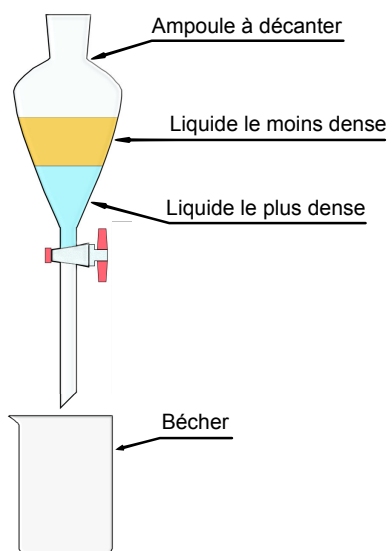
Séparation des produits obtenus

Une fois la réaction de synthèse terminée, il faut séparer les produits obtenus des réactifs en excès ou des autres produits de la réaction qui ne nous intéressent pas : **C'est la purification.**

Pour cela on utilise des méthodes classiques que vous avez déjà vues en classe de seconde :

la **décantation** pour séparer deux phases liquides, généralement réalisée après une **extraction par solvant (extraction liquide-liquide)**. On introduit dans le mélange un solvant dans lequel le produit de la réaction est plus soluble que le milieu d'origine et qui n'est pas miscible avec lui, facilitant ainsi la décantation.

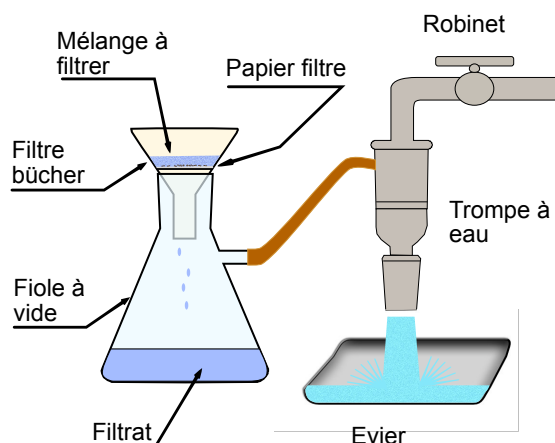
Décantation avec Ampoule à Décanter



Si le produit n'est pas soluble dans le milieu dans lequel il se trouve on peut également effectuer une séparation par **filtration**. Celle-ci se fait généralement sur **Büchner** afin que la dépression aspire le liquide et accélère la séparation.

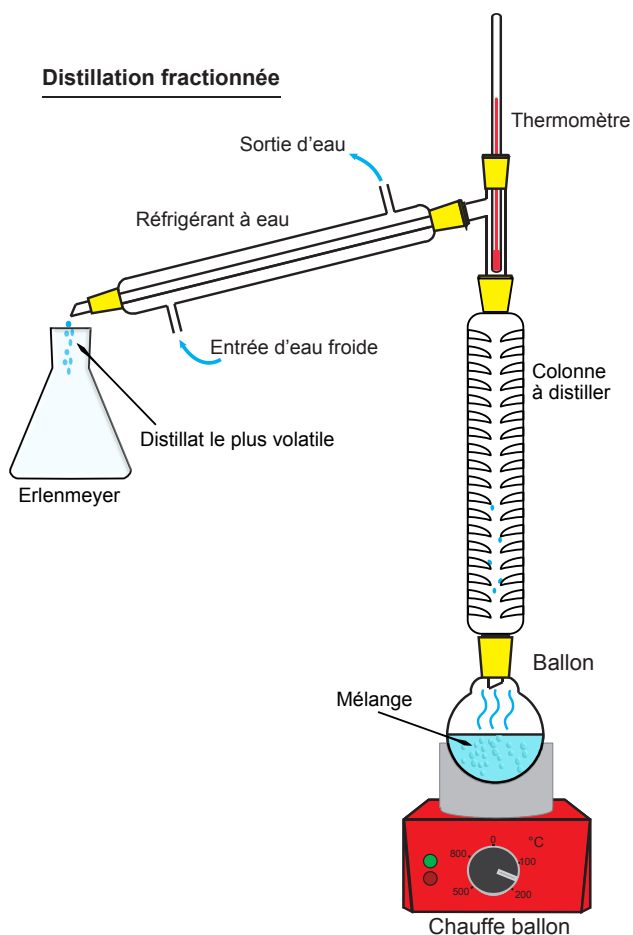
Dans le cas de la synthèse d'un acide carboxylique, il est ainsi possible de le faire précipiter sous forme solide en acidifiant le milieu avec un acide fort, comme l'acide chlorhydrique. La solubilité de l'acide carboxylique va alors diminuer fortement jusqu'à le rendre insoluble.

Filtration sous pression réduite



Enfin il est également possible de séparer deux liquides par distillation si leur température d'ébullition est suffisamment différente :

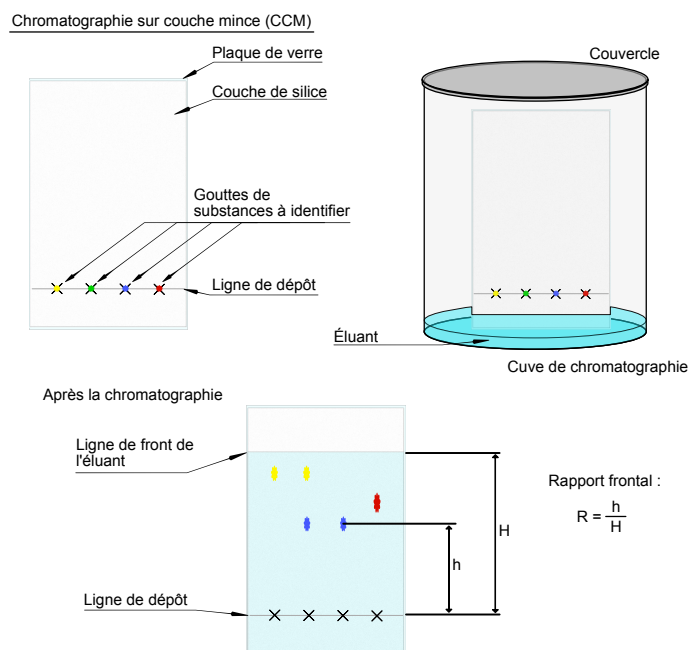
Distillation fractionnée



Identification des substances obtenues

L'analyse des produits de la réaction peut utiliser différentes techniques :

- Étude des températures de changement d'état sur un **banc Köfler** : sa température augmente linéairement. On y place un peu de poudre d'un solide dans la zone froide et on le pousse jusqu'à l'index de température où il devient liquide.
- Étude des propriétés physiques : densité, masse volumique...
- Réaction de caractérisation avec un réactif caractéristique : DNPH, Liqueur de Fehling, Sulfate de cuivre anhydre, eau de chaux, précipitation... comme vu au chapitre précédent et durant l'année de seconde.
- Spectroscopie infra-rouge (vue au chapitre précédent).
- Chromatographie sur couche mince (CCM) dans le visible ou avec une révélation à l'ultraviolet ou à travers une autre réaction chimique :



Dans la plupart des synthèses de molécules copiées depuis une molécule naturelle, les substances sont invisibles. On révèle alors la plaque de chromatographie à la **lumière ultra-violette** et d'une des gouttes de la ligne de dépôt peut être la molécule naturelle afin de vérifier que l'on a bien copié cette molécule à l'identique si les deux tâches sont à la même hauteur.

Si plusieurs tâches apparaissent sur la même ligne verticale que la molécule de synthèse, cela indiquera que la substance n'est pas pure et qu'il faudra effectuer des séparations supplémentaires afin de la purifier. C'est le cas du vert dans l'illustration ci-dessus : il est constitué d'un mélange de pigments jaunes et bleus.

Rendement de la synthèse

En fin de réaction chimique, une fois que le produit a été séparé, il est possible de le peser et de déterminer le nombre moles obtenu. On compare alors ce nombre au nombre de moles théorique que l'on pourrait obtenir pour calculer le rendement de la réaction chimique.

le rendement est noté η (eta grec) et ne peut jamais être supérieur à 1. Il arrive qu'on le multiplie par 100 pour obtenir un pourcentage de rendement :

$$\eta = \frac{n_{\text{expérimental}}}{n_{\text{maximal}}}$$

$\eta_{\text{expérimental}}$ est le nombre de moles réellement obtenu et η_{maximal} le nombre de moles que l'on aurait pu obtenir d'après le tableau d'avancement de la réaction.

Du fait des pertes par évaporation, résidus dans la verrerie, temps de réaction trop court... le rendement est très rarement de 1 et tout l'enjeu de l'industrie chimique est d'obtenir le rendement le plus élevé possible pour minimiser les coûts de production et maximiser les profits de l'entreprise.

Méthodologie de mise en place d'une synthèse

Lorsque l'on souhaite mettre en place une synthèse et la documenter, pour une séance de travaux pratiques par exemple, il convient de décrire les principales étapes de la synthèse ainsi que de l'extraction et de l'analyse des résultats.

L'utilisation de schémas peut être intéressante, en se contentant de **traits simples** (ce n'est pas une représentation artistique mais on utilisera la règle pour faciliter la lecture des droites) et **d'annotations claires (légendes)**. On fera **un schéma par grande étape** de manipulation. Inspirez-vous des schémas du cours.

L'étape délicate est souvent la méthode (ou les méthodes) de purifications qui vont être employés. Il s'agit d'isoler le produit de la synthèse du milieu réactionnel. Il faut alors s'appuyer sur ses propriétés physiques et chimiques :

- Pour une extraction liquide-liquide il faut trouver un solvant où le produit est soluble, mais pas les autres constituants et ce solvant ne doit pas être miscible avec les autres liquides présents.
- Pour une filtration, il faut que le solvant de lavage ne permette pas la dissolution du solide lavé (sinon celui-ci passerait à travers le filtre) mais que les autres composés y soient très solubles.
- On peut effectuer une **recristallisation** : dans un montage à reflux on introduit le produit brut et un solvant. On chauffe pour faciliter la dissolution du solide brut. Puis on refroidit le mélange afin de cristalliser le produit qui nous intéresse tout en gardant les impuretés en solution. Il faut alors choisir un solvant dans lequel le produit est soluble à chaud mais pas à froid, alors que les impuretés doivent y rester soluble à toutes les températures.