


Je consulte les ressources :

- Capsule
- Ressources à découvrir sur le site
<http://physchileborgne.free.fr>
- Activité du livre


Je mets en pratique :

- TP :


Je m'entraîne en réalisant les exercices :

Noter les exercices à faire


Je m'entraîne en ligne :

- Quiz :


Je vérifie que je maîtrise les objectifs du chapitre :

Identifier, dans un protocole, les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit. Justifier l'augmentation du rendement d'une synthèse par introduction d'un excès d'un réactif ou par élimination d'un produit du milieu réactionnel.

Mettre en oeuvre un protocole de synthèse pour étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur le rendement ou la vitesse.

Élaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une banque de réactions. Identifier des réactions d'oxydo-réduction, acide-base, de substitution, d'addition, d'élimination.

Identifier des étapes de protection / déprotection et justifier leur intérêt, à partir d'une banque de réactions.

Mettre en oeuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.

Discuter l'impact environnemental d'une synthèse et proposer des améliorations à l'aide de données fournies, par exemple en termes d'énergie, de formation et valorisation de sous-produits et de choix des réactifs et solvants.


J'ai réalisé :

- Un compte rendu de TP
- Une rédaction complète d'exercice
- Un calcul
- Une carte mentale
- Un résumé de cours
- Des exercices du devoir surveillé de la session précédente

1. Optimisation d'une étape de synthèse

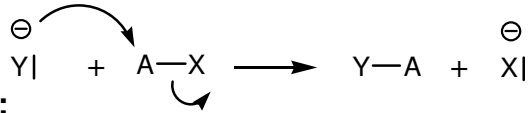
Synthèse organique

Une synthèse au laboratoire de chimie organique se déroule toujours en trois temps :

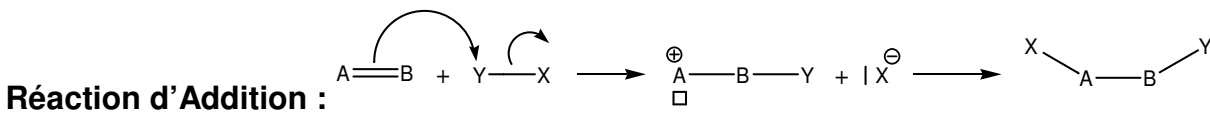
- 1) la réaction de synthèse
- 2) la séparation et la purification des produits
- 3) l'analyse

Séquence réactionnelle

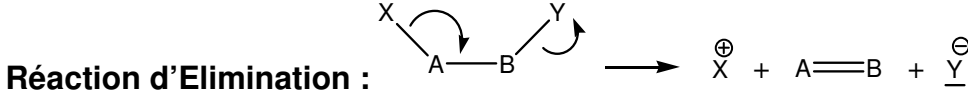
Au cours de la synthèse plusieurs étapes interviennent :



Réaction de Substitution :



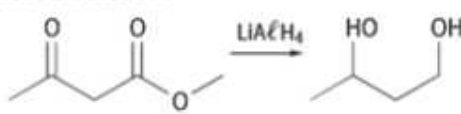
Réaction d'Addition :



Réaction d'Élimination :

Réaction acido-basique : $\text{HCO}_3^- + \text{R}-\text{COOH} = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{R}-\text{COO}^-$

Réaction d'oxydoréduction :



Rendement d'une synthèse

Rapport entre la quantité de P effectivement obtenue n_p et la quantité maximale théorique

n_{MAX} :

Dans l'exemple ci-dessus ($\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{P} + \text{Q}$) :

$$\rho = \frac{n_p}{n_{\text{max}}}$$

$$\rho = \frac{n_p}{2n_0}$$

$0 \leq \rho \leq 1$, mais on le multiplie en général par 100 pour donner le résultat sous forme d'un pourcentage.

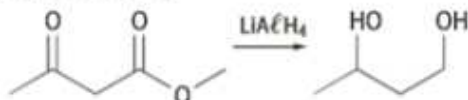
Optimisation en chimie organique

1. On augmente le rendement d'une synthèse par :
 - introduction d'un excès d'un réactif
 - élimination d'un produit du milieu réactionnel.
2. On augmente la vitesse de formation d'un réactif :
 - souvent en chauffant
 - parfois en utilisant un catalyseur

2. Stratégie de synthèse multi-étapes

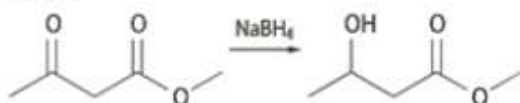
Un réactif est **chimiosélectif** s'il ne réagit qu'avec un groupe d'atomes caractéristique (ou fonction organique). On l'utilise pour orienter préférentiellement la réaction vers un produit spécifique.

- Le réducteur LiAlH_4 (hydrure d'aluminium et de lithium) réduit indifféremment les cétones et les esters en alcool :



La réaction est donc non chimiosélective.

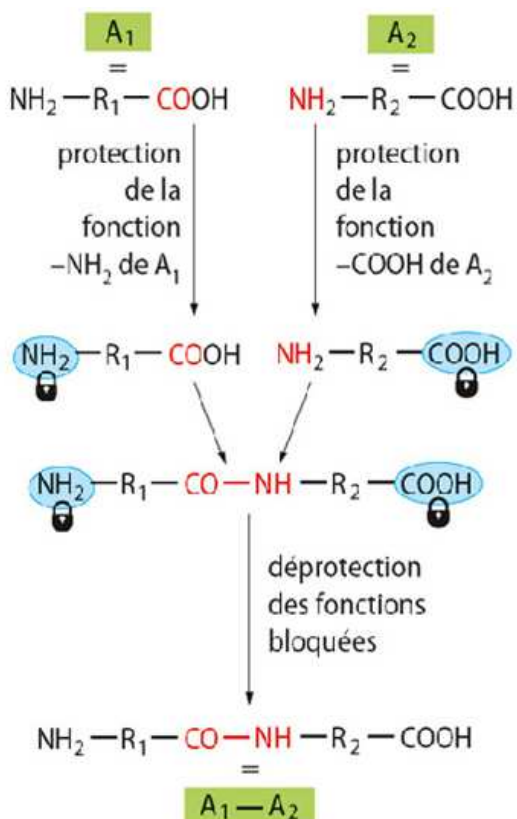
- Le réducteur NaBH_4 (tétraborohydrure de sodium) réduit les cétones en alcool, sans agir sur les esters :



La réaction est donc ici chimiosélective.

Protection de fonction

Cette autre possibilité d'orienter une réaction consiste à protéger les groupes d'atomes caractéristiques que l'on ne veut pas faire réagir. Une fois la réaction terminée, une déprotection des groupes est effectuée.



Les techniques

1. Le dispositif de chauffage à reflux

Eviter les pertes de matière par évaporation, les vapeurs se condensent dans le réfrigérant

2. Les extractions

Isoler du mélange réactionnel le produit brut

Extraction liquide-liquide : on utilise une ampoule à décanter, extraire une espèce dissoute dans un mélange à l'aide d'un solvant extracteur.

La cristallisation : extraire une espèce solide dissoute dans un mélange. Par modification du pH ou de la température, on diminue la solubilité de l'espèce qui précipite. Sa récupération se fait à l'aide du filtre Büchner.

3. La purification

Eliminer les impuretés contenues dans le produit brut afin d'obtenir le produit de synthèse à l'état pur.

Distillation : extraire le produit d'un mélange homogène

Recristallisation : purifier le produit solide en le dissolvant dans un solvant, en refroidissant, le produit pur cristallise, les impuretés restent sous forme liquide dans le solvant.

4. Les méthodes d'analyse

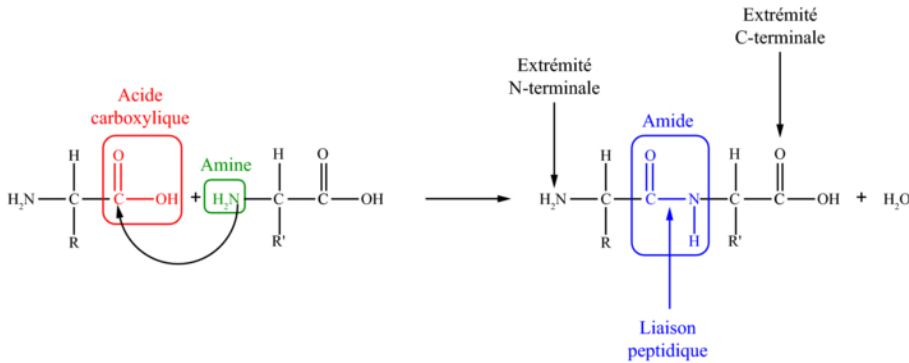
Identifier l'espèce synthétisée et déterminer son degré de pureté.

- Température de fusion au banc Köfler
- Identification par chromatographie sur couche mince CCM
- Analyse spectroscopique UV , IR , RMN

Quelques exemples de transformations organiques

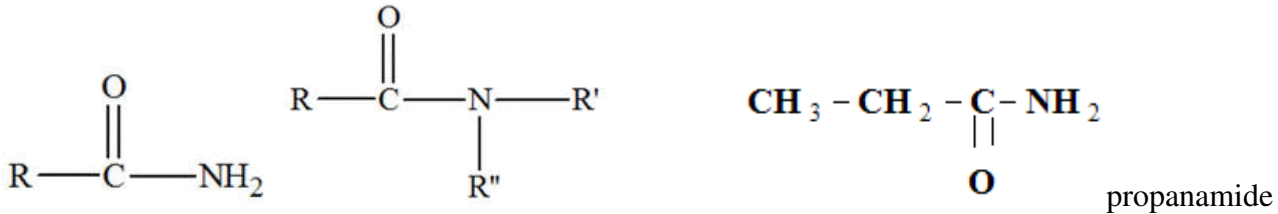
1. Les dipeptides et les amides

La synthèse d'un **dipeptide** implique la réaction entre deux acides aminés A et B. Ces deux fonctions peuvent réagir ensemble pour former une fonction amide, appelée dans ce cas **liaison peptidique**



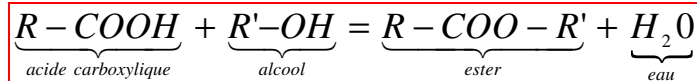
Amide primaire : en remplacer la terminaison oïque par la terminaison amide.

Autre amide : groupes substituants sur l'azote de $-NH_2$, dans l'ordre alphabétique, précédés de la lettre N puis remplacer la terminaison oïque par amide



2. Estérification hydrolyse

Réaction d'estérification :



Caractéristiques de la réaction d'estérification :

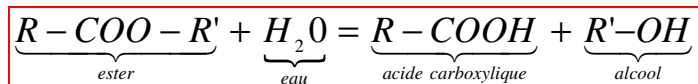
- La réaction n'est pas totale
- L'avancement final x_f est égal à $\frac{2}{3}n_0$, inférieur à l'avancement maximal $x_{\max} = n_0$ si on part d'un mélange équimolaire de réactifs (n_0 étant la quantité de matière initial de chaque réactif).
- Le taux d'avancement final de la réaction est $\frac{2}{3}$, si on part d'un mélange équimolaire de réactif.

Rendement :

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

Conclusion : La réaction est **lente**, **limitée** et **athermique** (elle ne dégage pas de chaleur, elle n'en emmagasine pas non plus).

Réaction d'hydrolyse :



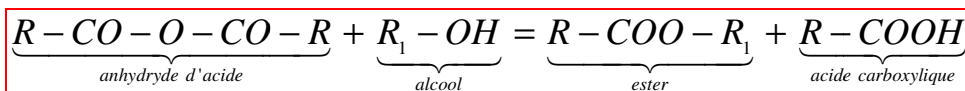
Caractéristiques :

- La réaction hydrolyse d'un ester est la réaction inverse de l'estérification : elle a les mêmes caractéristiques : lente, limitée et athermique.
- L'avancement final x_f est égal à $\frac{1}{3}n_0$, inférieur à l'avancement maximal $x_{\max} = n_0$ si on part d'un mélange équimolaire de réactifs (n_0 étant la quantité de matière initial de chaque réactif).
- Le taux d'avancement final de la réaction est $\frac{1}{3}$, si on part d'un mélange équimolaire de réactif.

Amélioration des rendements :

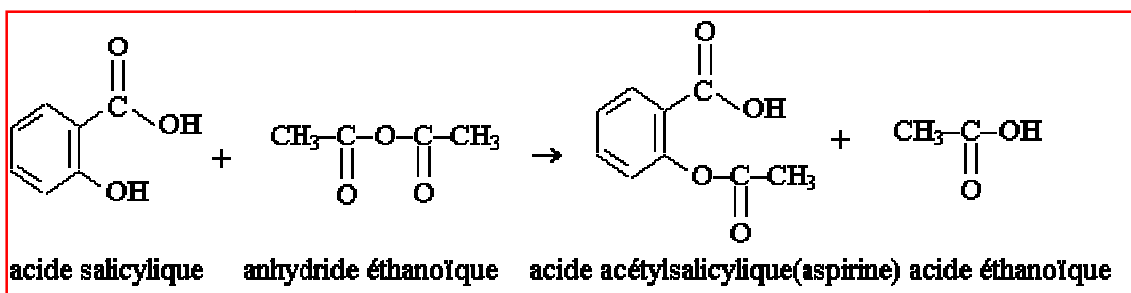
Les rendements des réactions d'estérification et d'hydrolyse peuvent être améliorés en mettant un des réactifs en excès ou en éliminant un des produits au cours de sa formation (loi de Le Châtelier).

3. Utilisation d'un anhydride d'acide pour l'obtention d'un ester :

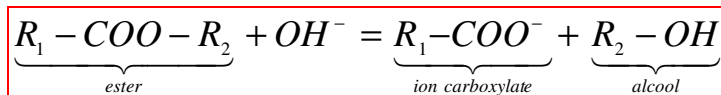


La transformation est **rapide** et **totale**.

Synthèse de l'aspirine :



4. Utilisation des ions OH⁻ pour l'hydrolyse basique des esters:



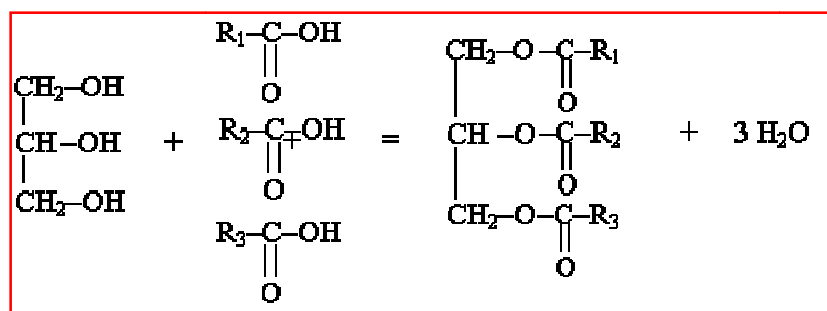
L'avantage de cette saponification par rapport à l'hydrolyse d'un ester, c'est que la réaction de saponification est naturellement rapide et conduit à un état final avec un avancement maximal, la réaction est donc totale (c'est ainsi que nous avons remplacé le signe = par une simple flèche).

Ainsi, une nouvelle fois, changer de réactif nous a permis d'avoir une réaction plus intéressante industriellement parlant.

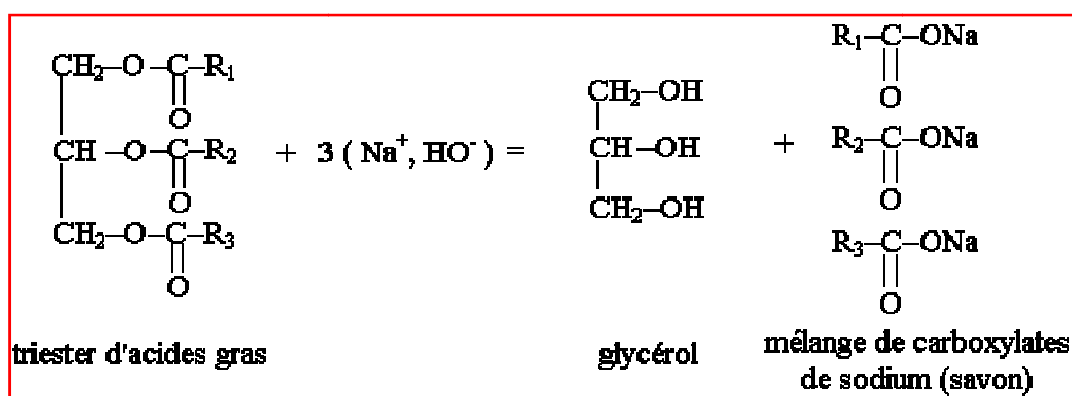
Les **corps gras** sont essentiellement constitués par des **triglycérides** qui sont des **triesters de glycérol** et des **acides gras**.

On appelle **acide gras**, des **acides carboxyliques** à longue chaîne carbonée possédant de **4 à 22 atomes de carbone** (nombre pair).

5. Synthèse des triesters d'acides gras :



6. Saponification d'un triester d'acide gras :



2) Spécificité du catalyseur Un catalyseur est spécifique d'un type de réaction chimique : Le cuivre peut catalyser la réaction d'oxydation de l'éthanol en éthanal e présence de dioxygène (lampe sans flamme), mais aussi la réaction d'oxydation du méthanol en méthanal dans les mêmes conditions expérimentales.

Un catalyseur de type enzyme possède pour sa part deux spécificités : Elle ne catalyse qu'un seul type de réaction comme n'importe quel catalyseur. Elle est aussi spécifique d'un type de réactif donné (appelé substrat).

