

LC06 : Stratégies en synthèse organique

23 Avril 2015

Anne-Lyse Sou

Niveau

Terminale S

Prérequis

Techniques de caractérisation : RMN, IR, CCM...

Réaction d'oxydo-réduction

Réaction d'estérification

Objectifs

Comprendre comment optimiser une synthèse organique

Connaitre les différents paramètres influençant une réaction

Cette leçon a entièrement été réalisée à partir du livre de terminale S de Hachette !

Introduction

En chimie organique il existe parfois plusieurs façon de synthétiser une espèce. Les protocoles doivent être comparés afin de déterminer lequel est le plus intéressant et le plus pertinent. Les critères de comparaison dont le rendement, la durée de réaction, le cout financier, la toxicité des réactifs et des solvants ainsi que l'impact environnemental.

I) Comparaison de protocoles expérimentaux




A) Utilisation d'un catalyseur

Activité trouvée dans le livre

Il faut partir du principe qu'on utilise les mêmes quantités de catalyseur et que toutes les réactions proposées ont la même durée.

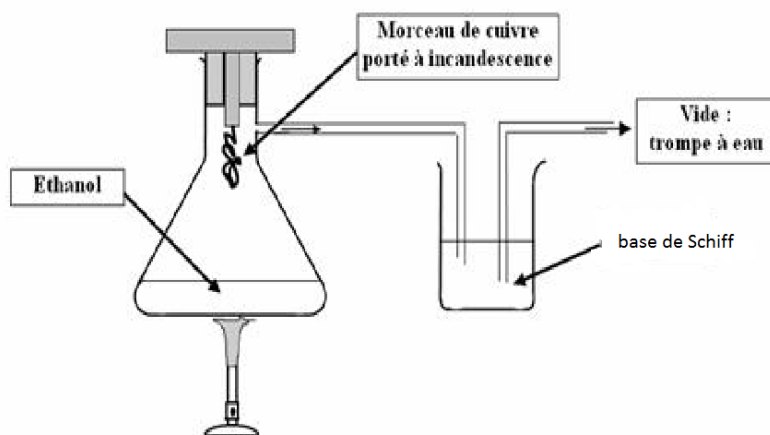
Numéro de la manipulation	1	2	3	4	5	6
Température	70 °C	70 °C	70 °C	25 °C	70 °C	70 °C
Masse initiale d'acide benzoïque	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g
Volume initial d'éthanol		15 mL				
Solvant (50 mL)	ethanol	toluène	ethanol	ethanol	ethanol	ethanol

agitation	oui	oui	non	oui	oui	oui
catalyseur	H2SO4 à 95%	APTS	Nafion	H2SO4 à 95%	APTS	Nafion
Rendement de la réaction	60%	20%	55%	10%	65%	70%

Produits	Prix	M (g/mol)	Pictogrammes de sécurité
APTS	10,8 Les 100 g	172,2	
Nafion	106 Les 500 mg		
H2SO4 à 95% d = 1,83	9,2 Le litre	98,1	

- 1) Quels sont les facteurs cinétiques ? Réfléchir aux meilleures réactions.
- 2) Quel est l'intérêt d'un catalyseur insoluble tel que le nafion ?
- 3) Intéressons-nous maintenant au tableau regroupant les pictogrammes de sécurité et les prix. Quelles nouvelles conclusions peut-on tirer de ce tableau ?

Conclure sur l'intérêt de réfléchir au catalyseur employé.



Expérience de la lampe sans flamme : sans le catalyseur il en se passe rien

B) Comparaison de montages

Mener une estérification dans un montage avec Dean-Stark et une avec chauffage à reflux. Expliquer que dans le cas où on utilise le Dean-Stark l'équilibre est déplacé vers la formation de produit.

Expliquer comment ça marche et sans parler d'azéotrope parler tout de même des températures d'ébullition des différents réactifs et produits pour justifier que c'est bien l'eau et le cyclohexane qui s'évaporent.

NB : Les réactifs à utiliser pour l'estérification restent encore à déterminer... Il faudrait essayer avec de l'acide benzoïque et de l'éthanol dans du cyclohexane... L'acide benzoïque permettra de faire une révélation plus simple par CCM et la purification par rotavap sera peut être possible.

II) Purification, caractérisation et rendement

A) Purification

Définir

Enoncer les différentes façon pour purifier selon si le produit est liquide ou solide et faire une démonstration d'extraction liquide/liquide et une filtration sur Büchner.

B) Rendement et caractérisation

Montrer comment on calcule un rendement et faire le tableau d'avancement de la réaction d'estérification.

Parler des différentes façon de caractériser : banc Köfler/ IR/ RMN/ CCM/ indice de réfraction

Montrer les spectres IR et RMN (et CCM si ça marche) de l'ester synthétiser et les analyser.

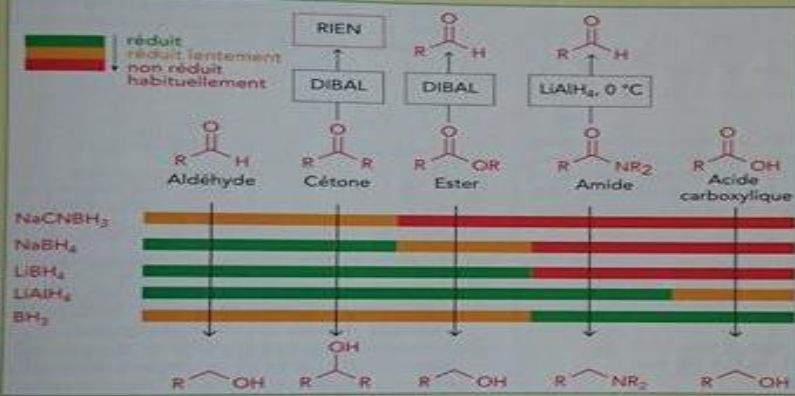
III) Sélectivité d'une réaction

Composé polyfonctionnel

Réactifs chimiosélectif ou bien groupe protecteur

Activité du livre :

Une réaction est sélective lorsque, parmi plusieurs groupes fonctionnels, d'une même molécule, l'un d'eux réagit préférentiellement avec le réactif considéré. Ce réactif est dit chimiosélectif.



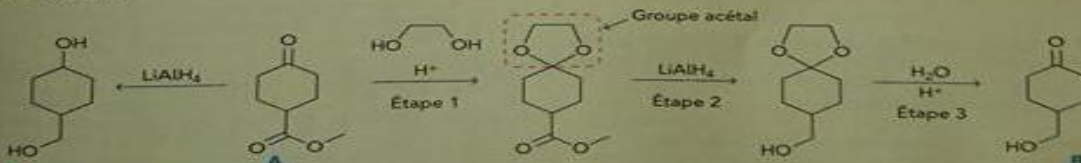
Doc. 4. Chimiosélectivité (extrait de J. Clayden, Chimie organique, De Boeck, 2003, p. 622).

Les hydrures métalliques tels que LiH (hydruure de lithium), NaBH₄ (tétrahydruroborate de sodium) ou LiAlH₄ (tétrahydruroaluminat de lithium) sont des donneurs potentiels d'hydruure H⁻. Ils réagissent avec les aldéhydes et les cétones qu'ils réduisent en alcools.



Extrait de P. Arnaud, Chimie organique, Dunod, 1997, p. 339.

Le DiBAL est un réducteur qui réduit les esters en aldéhydes. Il ne réduit pas les cétones.



Doc. 5 Synthèse multi-étape.

- 1) Ecrire l'équation redox d'une cétone en alcool.
- 2) Pourquoi la réduction de A par LiAlH₄ est dite non sélective ?
- 3) Nommer deux réactifs chimiosélectifs.
- 4) Expliquer pourquoi il aurait été préférable d'utiliser un réactif chimiosélectif vis-à-vis de A pour obtenir B plutôt que de réaliser les étapes 1, 2 et 3 ?

Conclusion :

Il est important de se questionner sur un protocole expérimental avant de l'appliquer afin de maximiser les chances de succès. Il faut également tester car c'est le meilleur moyen de voir si le protocole est pertinent car certaines choses marchent sur le papier mais dysfonctionnent grandement dans la réalité.