

III – Transformations en chimie organique : comment les réaliser et les maîtriser ?

1) Introduction : notion de synthèse chimique

Synthétiser signifie ici obtenir quelque chose de nouveau par transformations de choses existantes.

Mieux : obtenir une nouvelle molécule suite à la mise en présence et la transformation de molécules disponibles.

Nous mettons donc en œuvre une transformation chimique, résultat de rencontres, de chocs entre les molécules que nous choisissons de mettre en présence.

Nous modéliserons cette transformation par une réaction chimique et son équation ajustée. Bien entendu les molécules initialement apportées sont les réactifs, les nouvelles molécules obtenues à la suite de la transformation sont les produits de la réaction.

La chimie organique nous semble un terrain adapté pour réfléchir assez simplement à la possibilité de réussite des transformations envisagées.

Pourquoi ?

Parce que si nous en restons à des molécules assez simples (voir partie I) présentées par leur formules développées et que nous y regardons d'un peu plus près, nous allons rapidement découvrir deux choses :

- *Quelles liaisons ont été cassées et quelles liaisons ont été formées pour réaliser la transformation des réactifs en produits.*
- *Que dans ces molécules, il y a des « zones de réactivité » :*
 - Si, par exemple, il y a dans une molécule A un groupe carbonyle C=O, nous savons qu'il constitue un groupe polaire du fait de la différence d'électronégativité entre C et O. L'atome de carbone du groupe C=O est donc appauvri en électrons (nous avons dit : « ce C est $\delta+$ »). Ce type de carbone se prêtera sans doute aisément à une transformation s'il est percuté par un atome riche en électron, s'il est percuté par la partie « $\delta-$ » d'une autre molécule B qui viendrait se cogner à A du fait que nous avons mélangé A et B et que ces molécules s'agitent thermiquement.
 - Si nous trouvons dans la une liaison avec un atome plus gros (par exemple une liaison C-Br) elle sera peut-être plus fragile...
Comment sait-on qu'un atome est gros ? Parce que nous maîtrisons sa configuration électronique.
- Les deux choses sont souvent liées : si au sein d'une molécule de réactif, une liaison se casse, c'est parce qu'elle était polaire et que sa rupture a été provoquée par un choc avec une autre structure polaire.

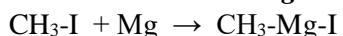
C'est ainsi que les chimistes organiciens ont très vite ont rapidement imaginés de nombreuses transformations...

Nous n'irons pas plus loin, mais vous devez savoir que les raisonnements mis en œuvre pour envisager et expliquer les transformations chimiques en chimie organique amis aussi en chimie tout court se sont enrichis et peuvent être menés différemment... Il n'y a pas que les rencontres « $\delta+/\delta-$ » !

2) Quelques synthèses organiques historiques simples (en rouge, questions et pistes de réflexion)

La première synthèse organique officielle est la synthèse de l'urée par Wöhler en 1828

a. 1900 : Réaction de Grignard



Dans des conditions adaptées, on réussit à maintenir un atome de magnésium inséré entre un atome de carbone et un atome d'iode.

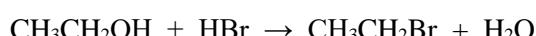
La molécule obtenue est appelée réactif de Grignard et a beaucoup d'intérêt si l'on veut l'utiliser pour réaliser d'autres synthèses.

Son intérêt ? Du fait de la très faible électronégativité du magnésium, l'atome de carbone lié au magnésium dans la molécule du réactif de Grignard est « $\delta -$ » !

- Pourquoi est-ce intéressant (voir réaction e.) ?

- Retrouvez le numéro atomique de Mg, écrivez le schéma de Lewis du réactif de Grignard CH_3MgI et expliquez pourquoi il est, à priori, instable.

b. 1921 : substitution dite « nucléophile » d'un groupe hydroxyle par un atome de brome (l'exemple est pris avec l'éthanol comme réactif de départ)



- Ecrire cette équation de réaction avec des formules topologiques.

- Présentez les polarisations dans la molécule de HBr et entre le C n°1 et l'oxygène dans l'éthanol.

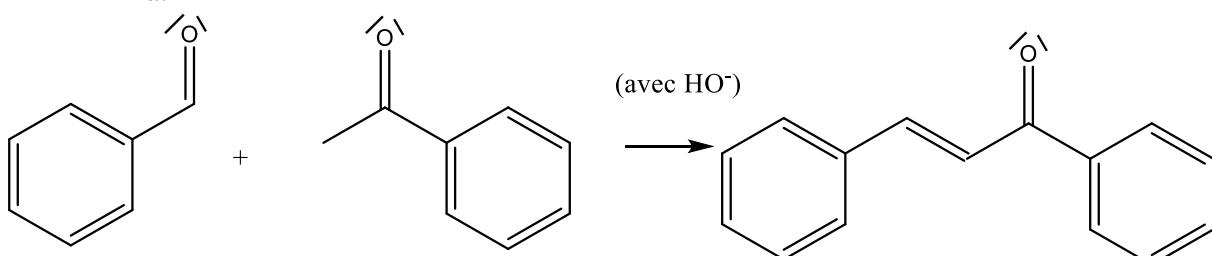
- Expliquez pourquoi la transformation envisagée est cohérente.

Remarque : une variante (même année) : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{SO}_4$

- Quel est le nom de H_2SO_4 ?

c. 1922 : aldolisation/crotonisation : synthèse de la benzalacétophénone

d.

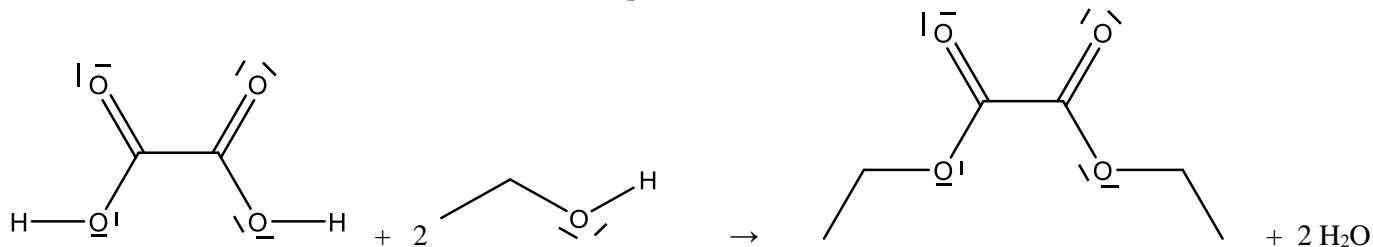


Un H^+ du CH_3 de l'acétophénone est arraché par les HO^- de NaOH . Cela donne un CH_2^+ avec un doublet non liant restant sur le C... Cet atome devient alors très « riche en électrons à donner » et peut se fixer sur le benzaldéhyde qui contient un atome fortement « $\delta+$ ».

- La suite ? Nous vous laissons l'imaginer...

e. 1922 : *Oxalate de diéthyle*

L'acide oxalique porte deux groupes carboxyles et il n'y a que deux atomes de carbone en tout. Il faudrait le nommer acide éthanedioïque.

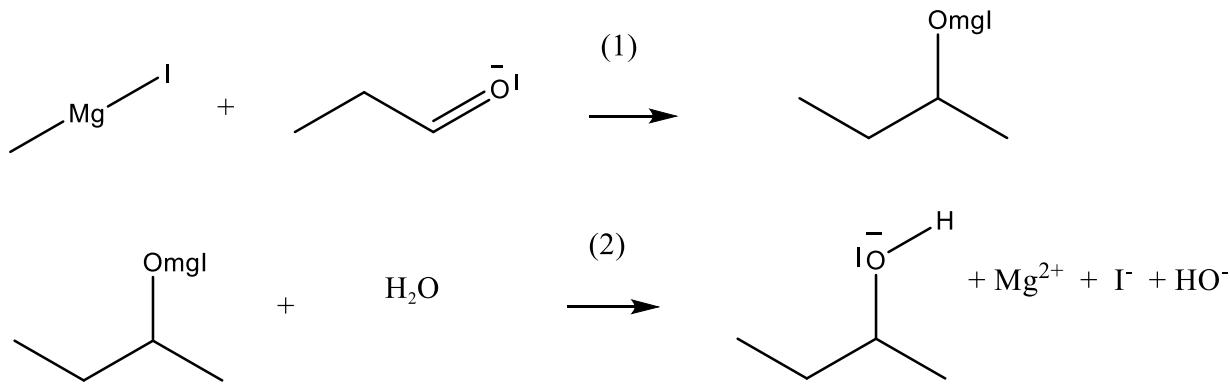


- Trouver les 2 atomes « $\delta+$ » dans le diacide, trouver l'atome « $\delta-$ » dans l'éthanol.
- Expliquer la cohérence de la transformation envisagée.

Cette réaction est appelée *esterification*.

f. *Réaction de Grignard, suite*

En présence d'un aldéhyde (exemple avec le propanal) le réactif de Grignard (voir a.) déclenche la transformation modélisée par la réaction (1), qui se prolonge en réaction (2) après ajout d'eau :



- Expliquez pourquoi la réaction (1) est cohérente.

Passons à la pratique, ou, pour l'instant aux idées à mettre en pratique...

(Pages suivantes)

Maintenant un travail de réflexion à mener. Les réponses ne seront données que dans quelques jours... Il s'agit de réfléchir aux paramètres expérimentaux, technologiques, etc. qui vont nous permettre d'optimiser notre synthèse, de faire en sorte qu'elle soit réussie.

En plus de mener une intense réflexion, vous pouvez bien entendu vous documenter.

Votre manuel va être un très bon outil de documentation.

Pour ce qui vous concerne, il faut vous rendre au chapitre 8, « Synthèse » p 137 à 143

3) Comment faire pour que la synthèse fonctionne ?

a. *Introduction*

Nous resterons à l'échelle du laboratoire, il ne s'agit pas de concevoir des dispositifs industriels.

Vous êtes confinés, mais vous allez vous imaginer dans la salle B308...

Vous êtes confinés, mais vous avez mis votre blouse de chimiste, vous avez attaché vos cheveux et vous vous voyez face à une sorbonne qui vous rassure parce qu'elle constitue un espace tout à fait propice à la réalisation de synthèses organiques dans des conditions optimisées (*à condition de choisir le bon matériel...*) et parfaitement sécurisées (*si on pense à tout...*).

b. *Quantités*

Les discussions autour de la quantité de matière ne sont pas le sujet de cette partie car il n'y a pas vraiment de discussion : si nous avons décidé de mettre en œuvre une certaine quantité de matière d'une espèce chimique qui sera le réactif limitant de la réaction que nous souhaitons mettre en œuvre, nous saurons comment le prélever (selon qu'il est liquide ou solide) et nous saurons calculer quelles quantités doivent être apportées pour des autres espèces (autres réactifs, solvant, catalyseur) et nous pourrons même prévoir quelle quantité de produit peut être théoriquement obtenue.

La seule question technologique que nous pouvons nous poser est la question de l'adaptation entre les quantités mises en œuvre et les capacités des récipients utilisés.

- c. *Il faut que les rencontres entre molécules de réactifs, les chocs, soient les plus efficaces possibles,*** c'est-à-dire qu'ils mettent en jeu suffisamment d'énergie pour déclencher la transformation :
- Provoquer la première rupture de liaison.
 - Pas trop d'énergie non plus sinon on va tout casser...
 - Une autre piste : on fragilise certaines liaisons avant d'enclencher la transformation souhaitée.

Solution ? Solutions ? Chauffer (piste 1), catalyser (piste 2)

- d. *Il faut que les rencontres, les chocs entre réactifs, soient les plus fréquents possibles.***

Solution ? Travailler à des concentrations suffisantes ou avec des espèces pures

- e. *Il faut que les rencontres entre molécules de réactifs soient... tout simplement possibles !***
- Si, par exemple, il y a parmi les réactifs deux solides sous la forme de grains assez grossiers, on n'est peut-être pas dans les meilleures conditions pour que toutes les molécules de l'un de ces réactifs puissent rencontrer toutes les molécules de l'autre réactif.

Solution ? Le milieu doit être homogène (réactifs miscibles ou ajout solvant adapté)

- f. *Pendant le temps de réaction, il ne faut rien perdre*, le contenuant du milieu réactionnel ne doit pas être grand ouvert, comme, par exemple une casserole...**

Solution ? Solution miracle : le montage à reflux (voir livre et doc+ film « RMgX »)

- g. ***Mais il ne faut ne pas se mettre en danger non plus*** (ne pas boucher au risque de tout faire exploser à cause d'une trop forte pression)

Solution ? **Idem**

- h. ***Que faire des sous-produits***, du solvant, des restes de réactifs, etc. une fois que la transformation est achevée ?

Solution ?

Bonne lecture des étiquettes, comportement environnement de travail et protection personnelle adaptés aux risques.

Respect des consignes de récupération.

DONC (axes de recherche possibles, mais il y en a d'autres...) :

- Choix du réacteur
- Sécurisation
- Chauffer sans pertes et sans générer de nouveaux risques.
- Et si, au contraire, on souhaite travailler en maintenant une température très basse ?
- Evacuation d'espèces problématiques pendant la réaction

Notre réaction est terminée, nous souhaitons récupérer notre produit, nous mettons en œuvre des techniques de :

- **Séparation (séparer le produit du ce qu'il reste dans le milieu réactionnel (sous-produits, restes de réactifs, solvant, catalyseur, ...))**
- **Purification du produit**

- 4) Comment récupérer notre produit : l'isoler du reste, le purifier ?

- a. Si notre produit est un solide et que tout le reste du milieu réactionnel est liquide ou dissous

Solution ? **Filtration (par gravité sur entonnoir classique ou sous pression réduite sur entonnoir Büchner)**

- b. Si notre produit est liquide parmi d'autres espèces elles-mêmes liquides ou dissoutes dans un solvant, comment réaliser la séparation ?

Pistes de solution ?

Séparation d'un mélange de liquides organiques : distillation fractionnée

Récupération d'une espèce dissoute :

- **Evaporation du solvant**
- **Modification des conditions de solubilité, reprécipitation ou recristallisation, puis filtration.**

- c. Séchage

A l'étuve ou sous presse (manuelle) à l'aide de papier filtre.

Nous avons obtenu notre produit, il faut maintenant l'analyser

5) Dernière partie : analyses et rendement

Elles permettent de valider la synthèse :

- **Le produit obtenu est-il celui que nous souhaitions synthétiser ?**
- **Est-il pur ?**
- **La quantité de produit obtenu est-elle satisfaisante ? Que vaut le rendement de notre synthèse ?**

Elles sont diverses et vous seront présentées au fur et à mesures des synthèses réalisées.

On peut citer celles qui seront mises en œuvre au lycée.

- **Mesure de température de fusion.**
- **Mesure d'indice de réfraction.**
- **CCM.**
- **Spectroscopie IR.**

On peut en citer d'autres :

- **CPG**
- **HPLC**
- **Spectroscopie par RMN**
- **Spectroscopie de masse**
- **Etc.**

Nous pouvons maintenant, à l'aide d'exemples détailler nos explications en nous confrontant effectivement à des synthèses.

6) Exemples, développements, précisions

- a. Synthèse organomagnésienne (Film + doc « Synthèse RMgX »)
- b. Estérification
- c. Synthèse d'un savon
- d. Synthèse d'un colorant azoïque

IV Energie mise en jeu au cours d'une transformation chimique.