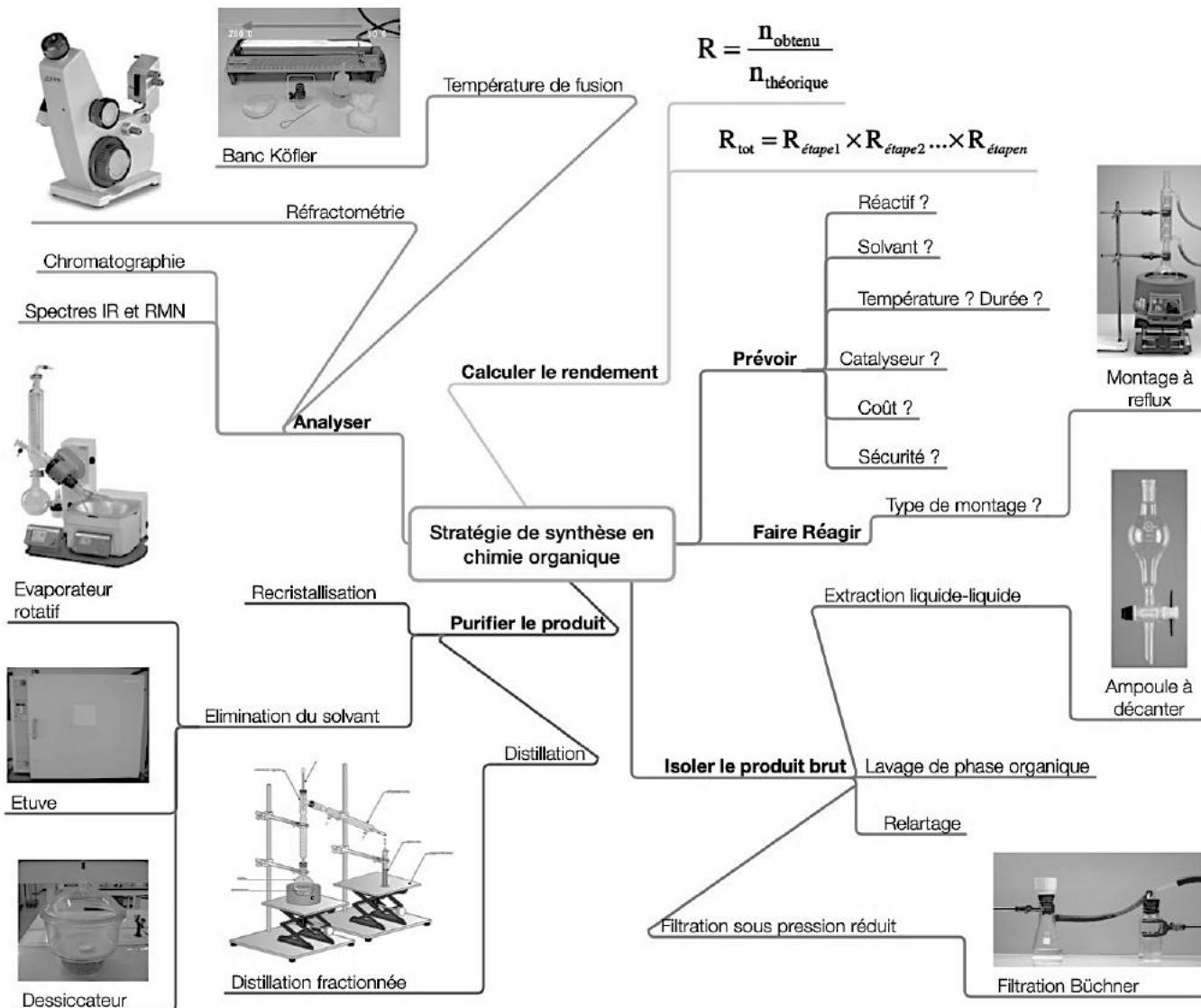


Stratégies en synthèse organique

« La chimie crée son objet. » Marcellin Berthelot

1 Techniques de synthèse organique (résumé sous forme carte mentale)

La synthèse organique vise à produire, en laboratoire, des molécules d'intérêt présentes dans la nature ou entièrement nouvelles. Elle joue un rôle central en chimie, notamment dans les domaines de la santé, des matériaux et de l'industrie. Une synthèse efficace repose sur une stratégie rigoureuse : choix des réactifs, contrôle de la transformation, séparation, purification et identification du produit.

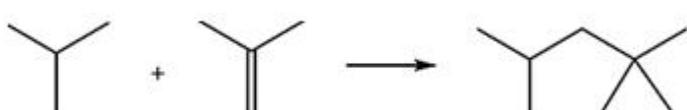


Application 1 Synthèse organique

1. Définir ce qu'est une espèce synthétique et une espèce artificielle.

Deux exemples de synthèse organique :

① synthèse d'un alcane :

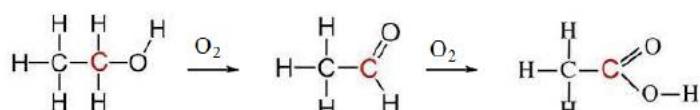


(1)

(2)

(3)

② oxydation d'un alcool :



(4)

(5)

2. Pour chacun de ces deux exemples, indiquer la transformation chimique réalisée.

3. Donner le nom des molécules numérotées de (1) à (5).

2 Étapes d'une synthèse organique

Toute synthèse organique comporte plusieurs étapes, présentées ci-dessous dans l'ordre chronologique. Chaque étape fait appel à des montages expérimentaux spécifiques.

Étapes d'une synthèse organique

- **Transformation** : Synthèse de la molécule cible à partir des réactifs
- **Séparation** : extraction du produit cible du mélange réactionnel
 - o par une filtration (produit solide)
 - o par une extraction liquide-liquide
- **Purification** : élimination des impuretés présentes
 - o par la recristallisation à froid
 - o par distillation fractionnée
- **Identification** : Vérification de la nature de l'espèce synthétisée
 - o par chromatographie sur couche mince (CCM)
 - o par la spectroscopie infrarouge
 - o par la mesure de la température de fusion avec le banc Köfler (produit solide)

A. Stratégies de l'étape de transformation

Lors de l'étape de transformation, l'expérimentateur choisit plusieurs paramètres expérimentaux (température, solvant...). Il sélectionne également le montage expérimental adapté.

Le **solvant** doit être choisi de manière à **dissoudre les réactifs**. ; en pratique, solvant et réactifs doivent présenter une **polarité comparable**.

L'augmentation de la température permet d'accélérer la réaction chimique mais une température trop élevée peut dégrader certaines espèces chimiques et entraîner une évaporation du solvant ou des espèces volatiles.

Le choix de montage expérimental dépend donc de la volatilité du solvant et de la température nécessaire à la réaction.

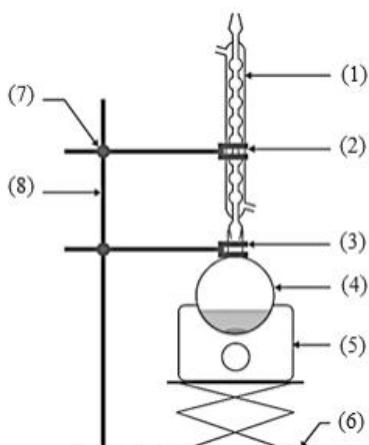
Pour ne pas perdre de solvant ou d'espèces volatiles tout en travaillant à température élevée nécessaire à la réaction, la transformation est réalisée avec un montage de chauffage à reflux.

Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.



Application 2 Montage de chauffage à reflux, principe et intérêt

1. Compléter la légende du schéma représentant le montage de chauffage à reflux
2. Expliquer le principe du montage de chauffage à reflux.
3. Indiquer le sens de circulation de l'eau dans l'élément (1) et expliquer à quoi il sert.
4. À quoi sert l'élément (6) dans le montage précédent ?
5. On ajoute souvent des pierres poncées dans le milieu réactionnel. Quel est l'intérêt de cet ajout ?



B. Stratégies de l'étape de séparation

Dans certains cas, l'extraction du produit recherché est réalisée

- à l'aide d'un **montage de filtration sous vide**. Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.
- ou par **extraction liquide-liquide**. Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.

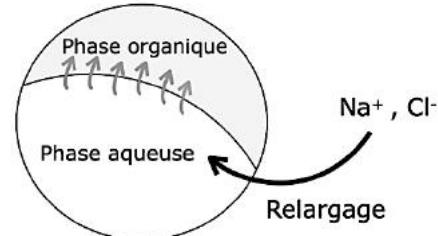


Le **relargage** est une **technique de séparation** utilisée en synthèse organique.

Il consiste à ajouter un sel (souvent NaCl) très soluble dans l'eau afin de **diminuer la solubilité** d'une espèce organique dans la phase aqueuse.

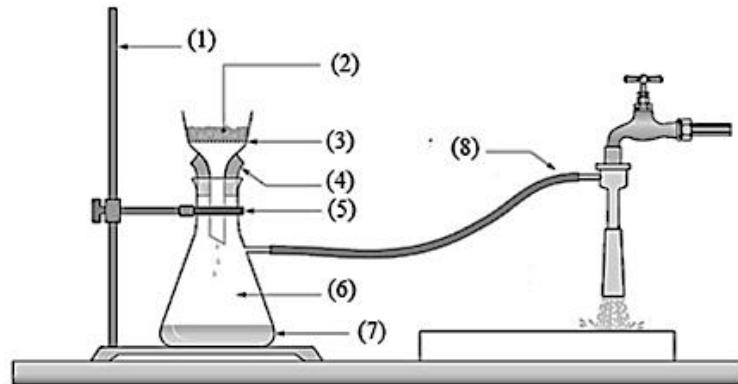
Le produit est alors **forcé à passer dans la phase organique** ou à **précipiter**, ce qui facilite sa séparation.

- 👉 On l'emploie typiquement **avant ou pendant une extraction liquide-liquide**, pour améliorer l'efficacité de la séparation des phases.



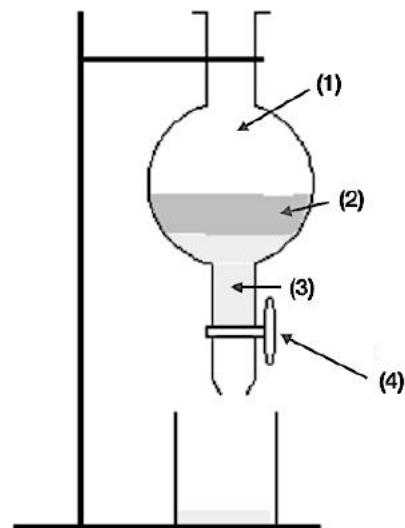
Application 3 Filtration sous vide

1. Compléter la légende du schéma du montage de filtration sous vide ci-contre.
2. Pour quel type de mélange la filtration sous vide est-elle adaptée ? (Préciser la nature des phases mises en jeu.)
3. Quels sont les avantages de la filtration sous vide par rapport à une filtration classique (entonnoir + filtre) ?

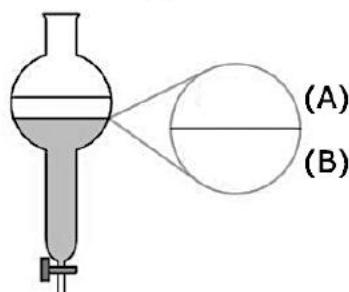


Application 4 Extraction liquide-liquide

1. Compléter la légende du schéma du montage d'extraction liquide-liquide ci-contre.
2. Pour quel type de mélange peut-on réaliser une extraction liquide-liquide ? (Préciser la nature des phases mises en jeu.)
3. Selon quels critères doit-on choisir le solvant extracteur ?
4. En supposant que le **solvant extracteur** a une **densité inférieure** à celle du mélange initial (solvant initial + espèce à extraire), compléter le schéma ci-dessous : au niveau de (A), (B), (C) et (D), indiquer (par un dessin ou des symboles, selon la légende) les **espèces présentes dans la phase supérieure** et dans la **phase inférieure**. (Voir la légende.)

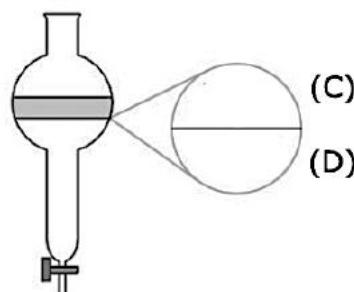


Avant agitation



- △ Solvant initial
- Solvant extracteur (ici, moins dense que le solvant initial)
- Espèce chimique à extraire

Après agitation et décantation



5. Le relargage permet principalement :

- d'augmenter la solubilité du produit dans l'eau
- de forcer le produit à passer dans la phase organique
- de séparer deux solvants miscibles
- d'éliminer les impuretés volatiles

C. Stratégies de l'étape de purification

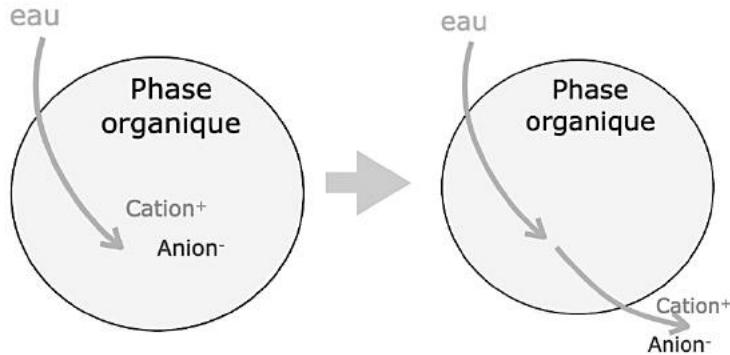
Dans certains cas, la purification du produit recherché est réalisée à l'aide

- d'un **montage de recristallisation**. Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.
- ou par **distillation fractionnée**. Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.



Le **lavage d'une phase organique** avec de l'eau est une technique de purification.

Le lavage à l'eau sert ensuite à **éliminer des impuretés hydrosolubles** (sels, acides, bases, réactifs résiduels) présentes dans la phase organique.

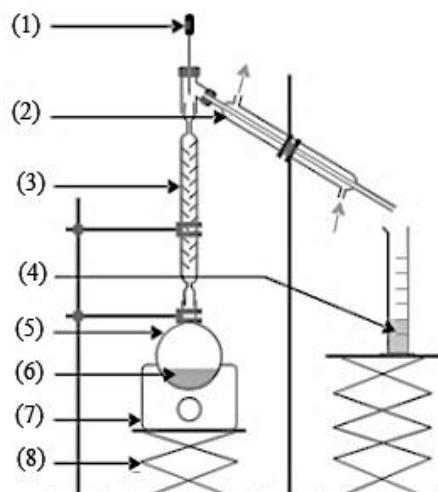


Application 5 Purification

1. Qu'appelle-t-on des **impuretés** en chimie organique ?
2. Les techniques de purification par recristallisation reposent sur des **différences de propriétés** entre le produit d'intérêt qu'on souhaite purifier et les impuretés. Citer **deux exemples** de propriétés exploitées pour purifier un produit.
3. Expliquer le rôle du solvant lors d'une recristallisation.
4. Quelle est l'étape suivante une fois la recristallisation terminée ?
5. Lors d'une extraction liquide-liquide, on lave la **phase organique** avec de l'eau. Quel est l'objectif principal de cette opération ?
 - Séparer deux solvants non miscibles
 - Éliminer des impuretés solubles dans l'eau présentes dans la phase organique
 - Augmenter la solubilité du produit dans la phase organique
 - Déplacer l'équilibre chimique de la réaction

Application 6 Distillation fractionnée

1. Compléter la légende du schéma du **montage de distillation fractionnée** ci-contre.
2. Quelle **espèce chimique** est recueillie **en premier** dans l'éprouvette graduée (4) ?
3. Quel est le **rôle de l'élément (2)** dans le montage de distillation fractionnée ?
4. Tant que toute l'espèce chimique la **plus volatile** n'a pas été recueillie dans l'éprouvette graduée, que peut-on dire de la **température mesurée** ? **Expliquer** l'origine de ce comportement.



D. Identification du produit formé

Plusieurs techniques d'analyse peuvent être mises en œuvre. Au niveau lycée, on peut citer

- le **banc Kofler** pour l'analyse des **produits chimiques solides**. *Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.*
- et la **chromatographie sur couche mince (CCM)**. *Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.*



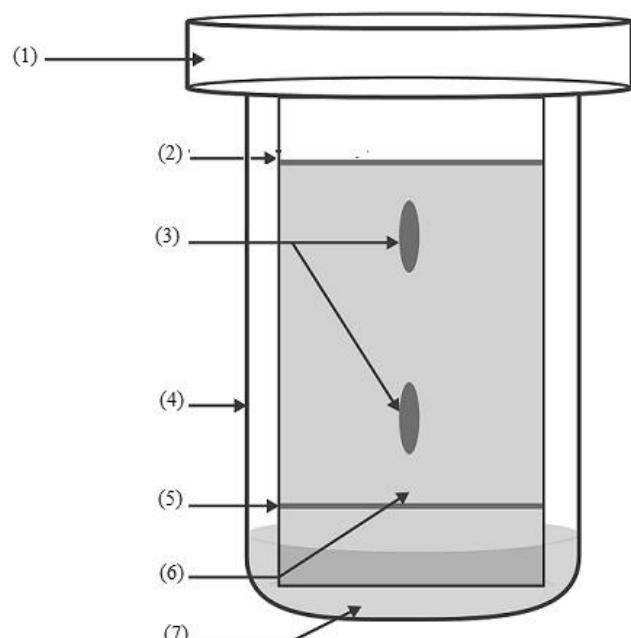
Application 7 Banc Köfler

1. Que permet de déterminer le **banc Kofler** ?
2. Pour les exemples suivants, donner la **valeur expérimentale de la température de fusion** mesurée.

T(fusion) =	T(fusion) =	T(fusion) =

Application 8 Chromatographie sur couche mince (CCM)

1. Compléter la légende du schéma du montage de chromatographie sur couche mince (CCM) ci contre.
2. Que peut-on conclure lorsque deux taches migrent à la même hauteur sur la plaque de CCM ?



3 Calcul de rendement

L'optimisation d'une synthèse permet de diminuer son coût et son impact environnemental, par exemple en augmentant la vitesse de réaction et le rendement, ou en diminuant la quantité de réactifs utilisés.

A. Le contrôle de la vitesse

Pour augmenter la vitesse de formation d'un produit, on peut agir sur différents facteurs cinétiques (concentrations des réactifs, température) et/ou utiliser un catalyseur (voir le chapitre « Cinétique chimique »).

B. L'optimisation du rendement

Le rendement, noté η (ou R), est une grandeur sans unité qui permet d'évaluer l'efficacité d'un protocole expérimental de synthèse.

Le rendement d'une réaction correspond au rapport entre la quantité de produit effectivement formée et la quantité maximale théorique de produit que l'on aurait pu obtenir compte tenu des quantités de réactifs mises en jeu.

Le rendement est compris entre 0 et 1 (ou entre 0 et 100 % s'il est exprimé en pourcentage). Le rendement peut s'exprimer à partir des masses ou des quantités de matière :

$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} \quad \text{ou} \quad \eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}}$	<p>m_{exp} : masse de produit effectivement obtenue expérimentalement <i>Unité : g</i></p> <p>m_{max} : masse de produit maximale théorique que l'on pouvait obtenir <i>Unité : g</i></p> <p>n_{exp} : quantité de matière de produit effectivement formée. <i>Unité : mol</i></p> <p>n_{max} : quantité de matière de produit maximale théorique. <i>Unité : mol</i></p>
---	---

Lorsque la synthèse comporte plusieurs étapes, le rendement global est égal au produit des rendements de chaque étape.

Pour augmenter le rendement, on peut mettre en œuvre plusieurs méthodes de déplacement de l'équilibre chimique :

- Introduire un réactif en excès**

Le rendement d'une synthèse augmente lorsque l'un des réactifs est introduit en excès.

En effet, à température donnée, la constante d'équilibre K est fixée. L'augmentation de la concentration des réactifs entraîne une diminution du quotient de réaction Q_r , ce qui provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens direct, conduisant à la formation d'une plus grande quantité de produits afin de retrouver $Q_r = K$.

- Éliminer un produit au fur et à mesure de sa formation**

L'élimination d'un produit formé déplace également l'équilibre dans le **sens direct**, jusqu'à disparition complète du **réactif limitant**.

En effet, tant que le **quotient de réaction Q_r est inférieur** à la constante d'équilibre K , la réaction évolue dans le sens direct. Le fait d'éliminer les produits empêche d'atteindre l'état d'équilibre tant que les réactifs n'ont pas été totalement consommés.

Application 9 Exemple de déplacement d'équilibre

Considérons la synthèse d'une espèce C, modélisée par la réaction : $A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons C_{(aq)} + D_{(aq)}$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 1$.

Cas 1 - Réactifs introduits en quantités égales.

Les réactifs A et B sont introduits en quantités de matière égales n .

1. Montrer que $x_{\max} = n$; que $x_f = \frac{n}{2}$ et $\eta = \frac{1}{2}$

Cas 2 - Réactifs B en excès

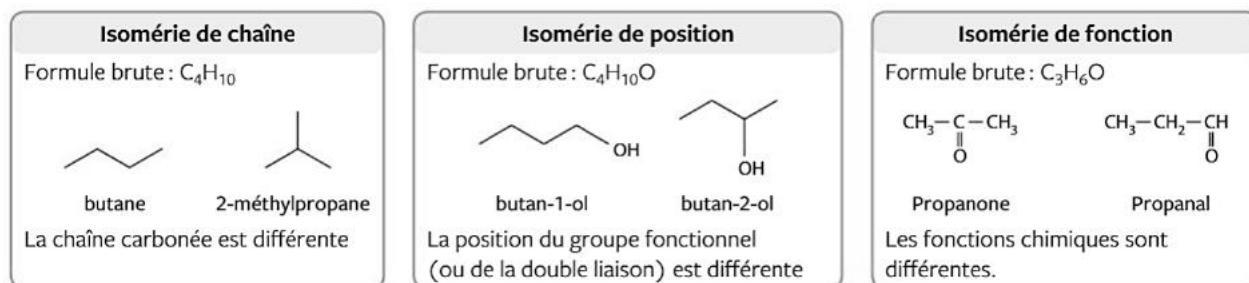
Le réactif B est introduit en excès par rapport à A : $n(B) = 2n$ et $n(A) = n$.

2. Montrer que, dans ce cas : $x_f = \frac{2n}{3}$ et $\eta = \frac{2}{3}$.

3. Conclure sur l'évolution du rendement

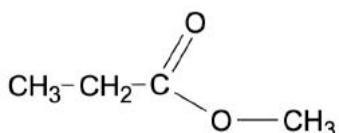
4 Isoméries de constitution

Deux molécules qui possèdent la même formule brute mais des formules topologiques différentes sont appelées isomères de constitution. Il existe trois types d'isoméries de constitution :



Application 10 Isoméries de position

Représenter, sous forme topologique, les trois isomères de position correspondant à la molécule suivante :



5 Polymères

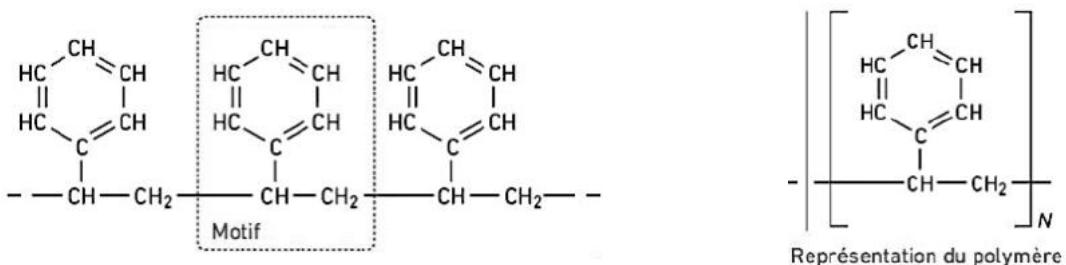
Un **polymère** est une macromolécule formée par l'assemblage d'un grand nombre de motifs chimiques identiques, liés entre eux en chaînes.

Ces motifs sont appelés des **monomères**.

La **polymérisation** est le processus par lequel les monomères s'assemblent pour former le polymère.

Un polymère est représenté en plaçant le motif répétitif entre crochets, avec en indice le nombre N de répétitions de ce motif.

Par exemple, le polystyrène est obtenu par polymérisation d'un monomère appelé le styrène.



Il existe de très nombreux polymères dans notre environnement quotidien.

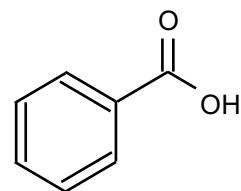
Application 11 Polymère

En vous documentant (Internet, manuels, etc.), citer trois polymères naturels et trois polymères synthétiques présents dans notre environnement quotidien.

Exercice 1: Synthèse d'un conservateur

Bac. Métropole Septembre 2022

L'acide benzoïque (ci-contre), connu dans l'alimentation sous la dénomination E210, est aussi utilisé en tant que conservateur dans les cosmétiques. Cette molécule qui empêche le développement de bactéries est également autorisée dans les cosmétiques bio.



L'objectif de l'exercice est d'étudier les étapes de la synthèse de l'acide benzoïque en utilisant la réaction de Cannizzaro

Données :

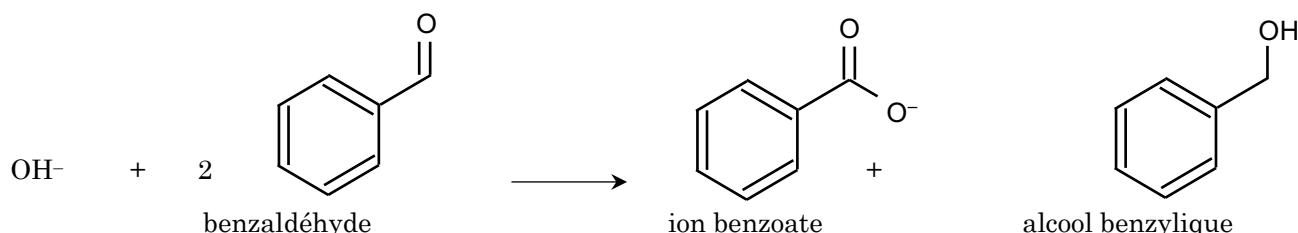
Espèce chimique	Masse molaire en g·mol ⁻¹	Densité	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'éther diéthylique	Température de fusion en °C
Benzaldéhyde C ₇ H ₆ O	106	1,05	Très faible	Très grande	- 26°C
Acide benzoïque C ₇ H ₆ O ₂	122	X X X	Très faible	Faible	122,3
Ion benzoate C ₇ H ₅ O ₂ ⁻	121	X X X	Très élevée	Très faible	X X X
Alcool benzylique C ₇ H ₈ O	108	1,04	Faible	Très grande	- 15
Hydroxyde de potassium KOH	56	X X X	Très grande	Très faible	360
Eau H ₂ O	18	1,0	X X X	Insoluble	0
Éther diéthylique C ₄ H ₁₀ O	74	0,71	Insoluble	X X X	- 116,3

Données : pKa à 25°C du couple acide benzoïque C₇H₆O_{2(aq)} / ion benzoate C₇H₅O_{2(aq)}⁻ : 4,2.

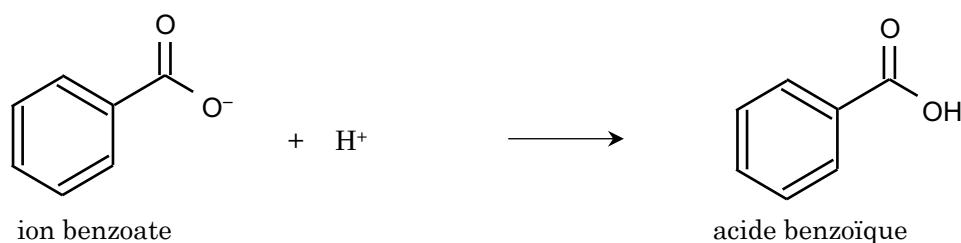
La synthèse de l'acide benzoïque à partir du benzaldéhyde met en jeu successivement deux transformations chimiques modélisées par les réactions d'équations indiquées ci-dessous.

La réaction n°1, nommée réaction de Cannizzaro, a lieu en milieu très basique (OH⁻). Elle fait intervenir deux molécules de benzaldéhyde, l'une jouant le rôle d'oxydant et l'autre de réducteur.

• Réaction n°1 (réaction de Cannizzaro) :



• Réaction n°2 :



1. Étude de la réaction n°1 (réaction de Cannizzaro)

- Représenter la formule semi-développée de l'acide benzoïque, entourer le groupe caractéristique et identifier la famille fonctionnelle correspondante.

2. Justifier, à l'aide d'un diagramme de prédominance, l'obtention de l'ion benzoate lors de transformation chimique modélisée par la réaction n°1.
3. Écrire la demi-équation électronique modélisant le transfert d'électrons entre le benzaldéhyde C₇H₆O (aq) et l'alcool benzylique C₇H₈O (aq) puis identifier l'espèce oxydante et l'espèce réductrice du couple associé.

2. Étude du protocole expérimental

On donne ci-dessous un protocole expérimental permettant d'obtenir l'acide benzoïque par la réaction de Cannizzaro.

- ① { a) Dans un erlenmeyer, dissoudre une masse de 10 g d'hydroxyde de potassium dans 40 mL d'eau distillée.
b) Ajouter 5,0 mL de benzaldéhyde. Agiter vigoureusement, puis laisser sous agitation température ambiante pendant 48 h.
- ② { c) Ajouter 20 mL d'éther diéthylique dans le milieu réactionnel, agiter, puis transvaser dans une ampoule à décanter.
d) Séparer la phase aqueuse de la phase organique.
e) Récupérer la phase aqueuse dans un erlenemeyer et la placer dans un bain d'eau glacé.
- ③ { f) Sous la hotte, ajouter lentement dans la phase aqueuse, en agitant, une solution d'acide chlorhydrique (H⁺; Cl⁻) jusqu'à pH = 2 : un solide blanc précipite.
- ④ { g) Filtrer sur Büchner.
h) Introduire le produit obtenu dans un bécher avec 10 mL d'eau. Chauffer et ajouter la quantité d'eau juste nécessaire pour dissoudre le produit.
- ⑤ { i) Laisser refroidir lentement puis filtrer sur un entonnoir Büchner pour récupérer le produit recristallisé.
j) Placer le produit à l'étude puis peser le produit sec.
- ⑥ { k) Réaliser la chromatographie sur couche mince du produit obtenu.

On obtient une masse $m = 1,1$ g de produit synthétisé.

On donne sur la figure ci-contre le résultat de la chromatographie sur couche mince (CCM) obtenue.

Les produits déposés sont en solution dans de l'éther diéthylique :

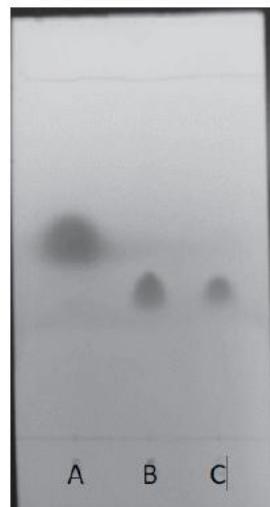
Dépôt A : benzaldéhyde commercial

Dépôt B : acide benzoïque commercial

Dépôt C : produit synthétisé.

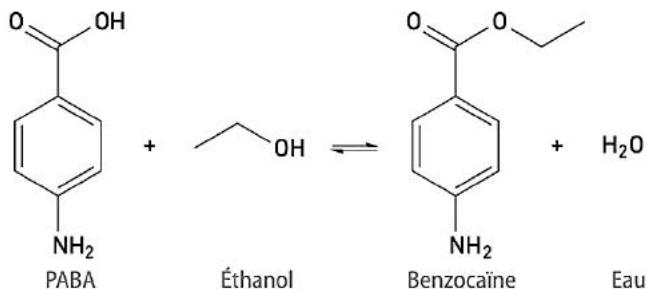
La révélation se fait sous lampe UV.

4. Pour chaque étape du protocole numérotée de ① à ⑥ indiquer, sans justifier, si cette étape correspond à une transformation chimique de réactifs, à une analyse du produit synthétisé, à une purification ou à une séparation.
5. Proposer, en justifiant, un dispositif expérimental permettant d'optimiser la vitesse de formation du produit de synthèse.
6. Schématiser l'ampoule à décanter et son contenu en justifiant la position relative des deux phases. Indiquer, en justifiant, les phases dans lesquelles se situent l'ion benzoate et l'alcool benzylique produits lors de l'étape 1.
7. À l'étape f du protocole expérimental, justifier à l'aide des données l'apparition d'un solide.
8. Interpréter le résultat de la chromatographie sur couche mince obtenu.
9. Déterminer la valeur du rendement de la synthèse de l'acide benzoïque. Commenter.



Exercice 2 : Synthèse d'un antalgique, la benzocaïne

La benzocaïne (ou 4-aminobenzoate d'éthyle) peut être préparée à partir d'acide paraaminobenzoïque (nommé PABA dans la nomenclature des constituants cosmétiques) et d'éthanol suivant la réaction suivante.

Données :

$$M_{\text{PABA}} = 137 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ g mL}^{-1}$$

$$M_{\text{benzocaïne}} = 165 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\theta_{\text{fusion}} (\text{PABA}) = 189 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$M_{\text{éthanol}} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\theta_{\text{fusion}} (\text{benzocaïne}) = 89 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

La benzocaïne est très peu soluble dans l'eau tiède ou chaude, insoluble dans l'eau froide ou glacée.

Protocole :**Étape 1**

- Dans un ballon, introduire 0,70 g de PABA, 10 mL d'éthanol et des grains de pierre ponce.
- Agiter doucement dans un bain de glace et ajouter goutte à goutte 1 mL d'acide sulfurique.
- Chauffer ensuite à reflux pendant une heure puis laisser refroidir le mélange réactionnel à température ambiante.

Étape 2

- Verser le contenu du ballon dans un bécher de 250 mL contenant 10 mL d'eau distillée glacée.
- Ajouter, par petites fractions, une solution saturée de carbonate de sodium en agitant jusqu'à obtenir une solution à $\text{pH} = 9$.
- Un dégagement gazeux se produit et un précipité de sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$, apparaît.
- Filtrer le mélange sur Büchner, récupérer et verser le filtrat dans une ampoule à décanter.
- Agiter et laisser décanter. Récupérer la phase organique.
- Ajouter du sulfate de magnésium anhydre dans la phase organique puis filtrer de nouveau.
- Récupérer le filtrat puis évaporer le solvant à l'aide d'une distillation sous pression réduite à l'évaporateur rotatif. Une huile apparaît.
- La verser dans un erlenmeyer et le déposer dans un cristallisoir contenant un mélange eau-glace-sel. L'huile se solidifie.
- Filtrer sur Büchner les cristaux du solide obtenu, les rincer avec de l'eau froide et les placer à sécher dans une étuve.
- Garder une très petite quantité de produit brut.

Étape 3

- Recristalliser le produit brut dans environ 20 mL d'éthanol :
 - Placer le produit brut dans un bécher placé sur une plaque chauffante.
 - Dès que le solide est dissout dans l'éthanol chaud, retirer le bécher de la plaque et ajouter 10 mL d'eau.
 - Attendre qu'un trouble apparaisse et refroidir le bécher dans un cristallisoir contenant un mélange eau-glace-sel.
 - Récupérer le solide par filtration sur Büchner, laver à l'eau froide, sécher à l'étuve et peser.

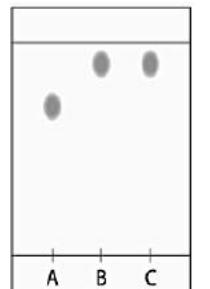
Garder une très petite quantité de produit cristallisé.

Étape 4

Une laborantine obtient ainsi une masse $m = 0,26 \text{ g}$ de produit recristallisé.

- Elle mesure les températures de fusion :
 - $\theta_{\text{fusion}}(\text{produit brut}) = 91 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - $\theta_{\text{fusion}} (\text{produit recristallisé}) = 89 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Elle réalise une chromatographie sur couche mince (CCM) sur une plaque de silice en faisant trois dépôts de solutions A, B et C dans l'éthanol. La plaque est révélée sous une lampe ultraviolette.

Solution	Produit dissous
A	PABA
B	Benzocaïne commerciale
C	Produit recristallisé



-
1. Identifier les groupes caractéristiques dans le PABA, l'éthanol et la benzocaïne.
 2. Nommer chacune des quatre étapes du protocole.
 3. Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans l'étape 1 ?
 4. Quel double rôle joue l'éthanol dans l'étape 1 ?
 5. Quel est l'intérêt de rajouter du sulfate de magnésium anhydre dans la phase organique dans l'étape 2 ?
 6. Quel est l'intérêt de refroidir le bécher dans un cristallisoir contenant un mélange eau-glace-sel dans l'étape 3 ?
 7. Pourquoi lave-t-on les cristaux de produit recristallisé à l'eau froide dans l'étape 3 ?
 8. Quel est le réactif limitant ?
 9. En déduire le rendement de la synthèse.
 10. Interpréter les résultats de la chromatographie sur couche mince CCM.
 11. Comparer les températures de fusions obtenues et conclure. La recristallisation était-elle nécessaire ?

Autres exercices (à trouver sujets et corrections sur Labolycee.org)

- Synthèse du polycarbonate de bisphénol a - 2022 Nouvelle-Calédonie Jour 2
- Synthèse et recyclage du pet en vanilline - 2023 Centres étrangers Jour 2
- Un savon fait maison – 2023 Septembre Métropole Jour 1
- L'arôme d'ananas - 2024 Centres étrangers 1 bis
- Vers le bleu de thymol – 2024 Métropole jour 1
- Un champignon parfumé - 2024 Métropole Jour 2
- etc....