PHYSIQUE-CHIMIE · TERMINALE / COURS

Stratégies de synthèse organique

Astrolab Cours · astrolabcours.fr

01 Le problème

Le paracétamol, l'arôme de banane, le nylon d'un sac : tout cela se fabrique au laboratoire ou à l'usine à partir de molécules plus simples. Une molécule organique a souvent plusieurs endroits capables de réagir. Comment transformer **un seul** de ces endroits, sans abîmer le reste ?

01 L'idée : le ruban de masquage du peintre

Un peintre qui doit repeindre un mur sans tacher les plinthes colle d'abord du ruban de masquage sur les plinthes. Il peint, puis il retire le ruban. Les plinthes n'ont rien vu.

En synthèse, c'est pareil : si une molécule possède deux groupes qui réagiraient tous les deux, on **protège** celui qu'on veut garder intact, on fait la réaction sur l'autre, puis on **déprotège**. Avant d'en arriver là, il faut savoir lire une molécule.

01 Lire une molécule

Dans une **formule topologique**, la chaîne carbonée est une ligne brisée : chaque sommet et chaque extrémité est un atome de carbone, les hydrogènes portés par les carbones ne sont pas dessinés, les autres atomes sont écrits.

Famille	Groupe caractéristique	Suffixe	Exemple
alcool	hydroxyle $-\mathrm{OH}$	-ol	éthanol
aldéhyde	$-\mathrm{CHO}$ en bout de chaîne	-al	éthanal
cétone	$\mathrm{C{=}O}$ dans la chaîne	-one	propanone
acide carboxylique	$-\mathrm{COOH}$	acide ...oïque	acide éthanoïque
ester	$-\mathrm{COO}-$	...oate de ...yle	éthanoate d'éthyle
amine	$-\mathrm{N}$	-amine	éthanamine
amide	$-\mathrm{CO}-\mathrm{N}$	-amide	éthanamide
halogénoalcane	$-\mathrm{Cl}$, $-\mathrm{Br}$...	préfixe chloro-, bromo-	chloroéthane

Deux molécules de même formule brute mais de formules développées différentes sont des **isomères de constitution**. Exemple : le propan-1-ol et le propan-2-ol, $\mathrm{C_3H_8O}$ tous les deux.

Les catégories de réactions

On classe les réactions en comparant les réactifs et les produits :

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/synthese-organique/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits

- **Substitution** : un atome ou groupe est remplacé par un autre. $\mathrm{CH_3{-}Br + HO^- \longrightarrow CH_3{-}OH + Br^-}$.
- **Addition** : deux molécules s'assemblent, une liaison multiple devient simple. $\mathrm{CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH}$.
- **Élimination** : une petite molécule est retirée, une liaison multiple apparaît. C'est l'inverse de l'addition.

On distingue aussi les réactions qui **modifient la chaîne** carbonée (allongement, raccourcissement, ramification) et celles qui **modifient le groupe caractéristique** (oxydation d'un alcool en aldéhyde, estérification…).

Les polymères

Un **polymère** est une très grande molécule formée par la répétition d'un **motif**. On l'obtient à partir de petites molécules, les **monomères**, par polymérisation.

- **Polyaddition** : les monomères s'ajoutent les uns aux autres grâce à une double liaison $\mathrm{C{=}C}$. L'éthylène $\mathrm{CH_2{=}CH_2}$ donne le polyéthylène $\mathrm{(-CH_2-CH_2-)_n}$.
- **Polycondensation** : chaque liaison entre monomères s'accompagne de la libération d'une petite molécule (souvent de l'eau). C'est ainsi qu'on fabrique les polyesters et les polyamides (nylon).

Optimiser une étape

Deux objectifs distincts, à ne pas confondre :

Aller plus vite (cinétique) : augmenter la température, utiliser un **catalyseur**, augmenter la concentration des réactifs.

Obtenir plus de produit (rendement) : utiliser un **réactif en excès**, ou **éliminer un produit** au fur et à mesure (distillation, piège à eau). Le rendement vaut

$$\eta = \frac{n_{\text{produit obtenu}}}{n_{\text{produit maximal}}}$$

L'estérification en est l'exemple type : lente et limitée. L'acide sulfurique (catalyseur) l'accélère sans changer le rendement ; un excès d'alcool ou l'élimination de l'eau augmente le rendement. Le chauffage à reflux accélère sans perdre de matière, les vapeurs étant condensées et renvoyées dans le ballon.

La stratégie en plusieurs étapes

Une synthèse réelle enchaîne souvent plusieurs étapes. Quand une étape risque d'attaquer un groupe qu'on veut conserver, on utilise le ruban de masquage :

1. **protection** : on transforme le groupe sensible en un groupe inerte dans les conditions de l'étape suivante ;
2. **réaction** sur l'autre groupe ;
3. **déprotection** : on régénère le groupe de départ.

Chaque étape a son rendement : le rendement global est le **produit** des rendements. Trois étapes à 80 % donnent $0{,}8^3 \approx 51\ \%$. Une bonne stratégie limite le nombre d'étapes, les solvants toxiques et les déchets : c'est la chimie dite **écoresponsable**.

Exemple guidé

On synthétise l'arôme de banane (éthanoate de 3-méthylbutyle, $M = 130\ \mathrm{g/mol}$) à partir de 0,10 mol d'alcool

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/synthese-organique/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits

et d'un excès d'acide éthanoïque. On récupère 9,1 g d'ester. Calcule le rendement, puis propose deux moyens de l'améliorer.

1. **L'équation** : acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau, une mole d'alcool donne au plus une mole d'ester.
2. **La quantité maximale** : $n_{\max} = 0{,}10\ \text{mol}$, l'alcool étant limitant.
3. **La quantité obtenue** : $n = \dfrac{9{,}1}{130} = 0{,}070\ \text{mol}$.
4. **Le rendement** : $\eta = \dfrac{0{,}070}{0{,}10} = 70\ \%$.
5. **Pour l'améliorer** : mettre encore plus d'acide en excès, ou éliminer l'eau au fur et à mesure (avec un montage de Dean-Stark). Dans les deux cas, l'équilibre est déplacé vers l'ester.

Un catalyseur acide accélère la réaction, mais ne change pas le rendement à l'équilibre.

Retour au problème

Pour ne transformer qu'un seul site d'une molécule, on protège temporairement les autres groupes, comme le peintre pose du ruban sur les bords. On fait la réaction, puis on retire la protection. C'est ainsi qu'on fabrique paracétamol, arômes et polymères comme le nylon.

Les pièges

- Catalyseur et température jouent sur la **vitesse**, pas sur le rendement d'un équilibre.
- Le rendement global d'une synthèse en plusieurs étapes est le **produit**, pas la moyenne.
- Aldéhyde : $\text{C}{=}\text{O}$ **en bout** de chaîne ; cétone : $\text{C}{=}\text{O}$ **dans** la chaîne.
- Dans le nom d'un ester, la partie « …oate » vient de l'acide, la partie « …yle » de l'alcool.

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/synthese-organique/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits