

Synthèse organique

Cours de sciences physiques - niveau Terminale

*Fabriquer l'arôme de banane d'une confiserie, l'aspirine d'un comprimé ou le principe actif d'un médicament ne s'improvise pas : une **synthèse organique** se prépare comme un itinéraire. Par ailleurs, il faut choisir les réactions, les conditions opératoires, la séquence des étapes, puis juger le résultat avec un rendement et un regard environnemental.*

Puis, ce cours est à **télécharger en PDF et à imprimer gratuitement** : le bouton se trouve en bas de la page, sans inscription.

La synthèse organique : partir d'une molécule, viser une autre

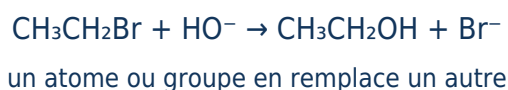
Une **synthèse** transforme des réactifs disponibles en une espèce cible, souvent plus complexe. Deux leviers sont possibles : **modifier la chaîne carbonée** (allonger, raccourcir, ramifier, cycliser) ou **modifier un groupe caractéristique** (alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide...). Quand la cible exige plusieurs transformations successives, on parle de **synthèse multi-étapes**.

La stratégie consiste à choisir, pour chaque étape, la réaction adaptée, puis à **optimiser** les conditions pour obtenir le produit en bonne quantité, avec peu d'impuretés et peu de déchets.

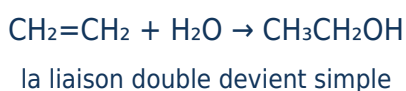
Les grandes catégories de réactions

Ainsi, trois catégories permettent de décrire la plupart des transformations rencontrées en terminale. On les reconnaît en comparant les formules des réactifs et des produits.

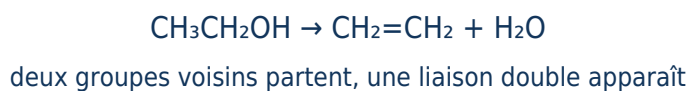
Substitution



Addition



Élimination



DÉFINITION

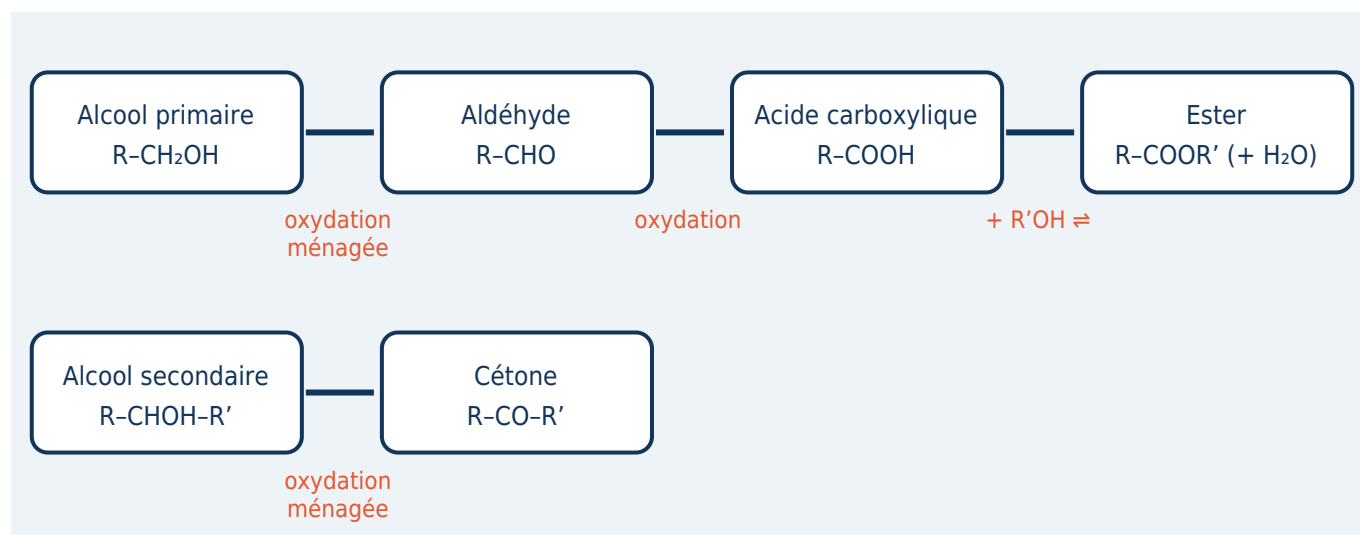
Dans une **substitution**, un atome ou un groupe d'atomes est remplacé par un autre. Puis dans une **addition**, deux réactifs s'unissent en une seule molécule, ce qui fait disparaître une liaison multiple. Dans une **élimination**, une molécule perd deux atomes ou groupes portés par des atomes voisins et une liaison multiple se forme.

Pour expliquer ces transformations, on utilise le **modèle des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons**. Ensuite, une liaison polarisée, par exemple C-Br où le brome est plus électronégatif que le carbone, crée un atome de carbone partiellement positif ($\delta+$), site **accepteur**. Un doublet non liant, comme celui de l'oxygène de HO^- , est un site **donneur**. Puis une **flèche courbe** part du doublet donneur et pointe vers le site accepteur : elle représente le déplacement d'un doublet d'électrons.

Passer d'un groupe caractéristique à un autre

Par ailleurs, les alcools se classent selon le carbone qui porte le groupe -OH : primaire, secondaire, tertiaire. Cette classe dicte le produit d'une **oxydation**.

- Un alcool **primaire** donne un aldéhyde (oxydation ménagée), puis un acide carboxylique si l'oxydant est en excès.
- Un alcool **secondaire** donne une cétone.
- De plus, un alcool **tertiaire** ne s'oxyde pas dans ces conditions.



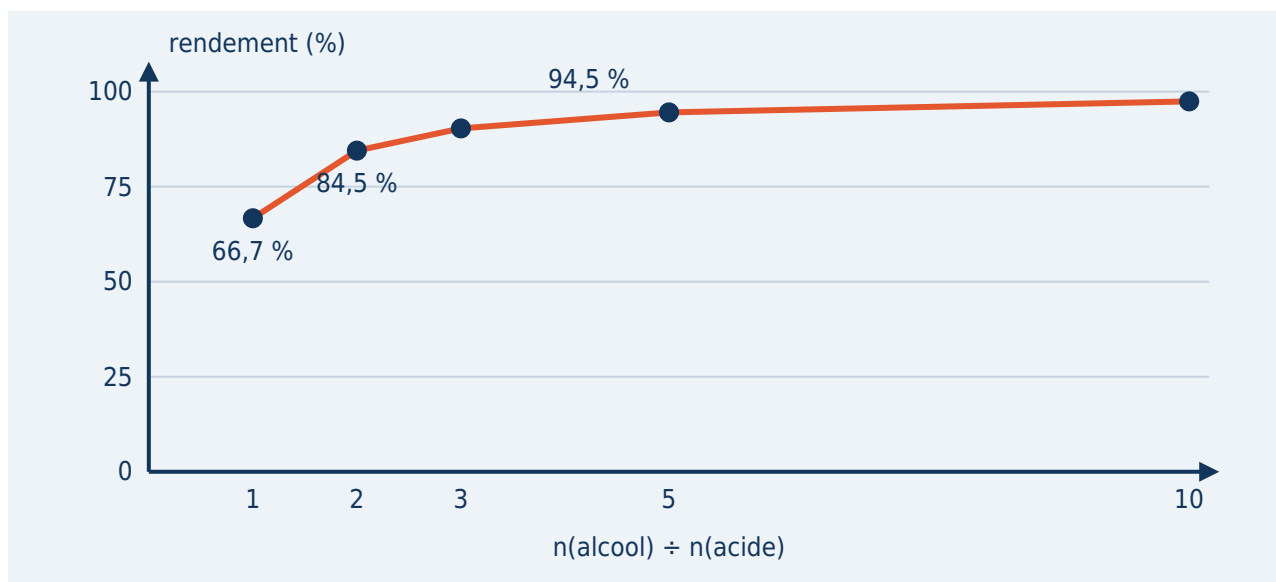
Quelques passages d'un groupe caractéristique à un autre : oxydations des alcools et formation d'un ester.

L'**estérification** fait réagir un acide carboxylique et un alcool : $\text{R-COOH} + \text{R'-OH} \rightleftharpoons \text{R-COO-R'} + \text{H}_2\text{O}$. L'**hydrolyse** de l'ester est la réaction inverse. De plus, cette transformation est **lente et limitée** : sa constante d'équilibre vaut $K \approx 4$ pour un alcool primaire. Une autre voie, plus rapide et totale, utilise un anhydride d'acide ou un chlorure d'acyle à la place de l'acide : c'est ainsi que l'aspirine est préparée à partir de l'acide salicylique et de l'anhydride éthanóïque.

Optimiser une étape de synthèse

Optimiser, c'est obtenir plus vite et en plus grande quantité l'espèce voulue. Plusieurs actions sont possibles.

- **Augmenter la température** accélère la réaction (facteur cinétique) ; le **chauffage à reflux** permet de chauffer longtemps sans perte de matière, car les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon.
- **Ajouter un catalyseur** (par exemple quelques gouttes d'acide sulfurique concentré) : il accélère la réaction, mais ne modifie ni l'état d'équilibre ni le rendement final.
- **Utiliser un excès de l'un des réactifs** (le moins coûteux) : la réaction limitée est déplacée dans le sens direct.
- **Éliminer un produit** au fur et à mesure de sa formation (l'eau, avec un montage de Dean-Stark, ou le produit par distillation) : le quotient de réaction reste inférieur à K et le système évolue encore dans le sens direct.



Pour $K = 4$, un excès d'alcool augmente le rendement de l'estérification, avec un gain de plus en plus faible.

APPLICATION NUMÉRIQUE

On mélange 1,0 mol d'acide et 1,0 mol d'alcool, avec $K = 4$. À l'équilibre, $x^2 \div (1 - x)^2 = 4$, donc $x \div (1 - x) = 2$ et $x = 2 \div 3 \approx 0,67$ mol : le rendement vaut **67 %**. Avec 3,0 mol d'alcool pour 1,0 mol d'acide : $x^2 \div [(1 - x)(3 - x)] = 4$ conduit à $3x^2 - 16x + 12 = 0$, de racine acceptable $x \approx 0,90$ mol : le rendement atteint **90 %**.

Sélectivité et protection de fonctions

Donc, un réactif est **chimiosélectif** s'il réagit avec un seul des groupes caractéristiques d'une molécule polyfonctionnelle. Quand aucun réactif n'est assez sélectif, on **protège** temporairement le groupe qu'on ne veut pas transformer : on le convertit en un groupe inerte (par exemple, un groupe carbonyle en acétal), on réalise la transformation voulue sur l'autre groupe, puis on **déprotège** pour retrouver le groupe d'origine.

MÉTHODE

Protéger coûte au moins **deux étapes supplémentaires** (protection et déprotection). Ensuite, on ne l'utilise que si aucune réaction sélective n'existe, car chaque étape fait baisser le rendement global.

Rendement, économie d'atomes et chimie verte

FORMULE À RETENIR

$$\eta = n_{\text{obtenue}} \div n_{\text{max}} = m_{\text{obtenue}} \div m_{\text{max}}$$

n_{max} est la quantité de produit attendue si la réaction était totale, calculée avec le **réactif limitant** ; η s'exprime en pourcentage et vaut au plus 100 %. Pour une synthèse en k étapes, le rendement global est le produit des rendements : $\eta_{\text{global}} = \eta_1 \times \eta_2 \times \dots \times \eta_k$.

APPLICATION NUMÉRIQUE

Synthèse de l'aspirine : $n(\text{acide salicylique}) = 5,0 \div 138 = 0,036$ mol, réactif limitant ; $m_{\text{max}} = 0,036 \times 180 = 6,5$ g. Par ailleurs, on pèse $m = 4,9$ g de cristaux secs : $\eta = 4,9 \div 6,5 \approx \mathbf{0,75}$, soit 75 %.

L'**économie d'atomes** mesure la part de la masse des réactifs qui se retrouve dans le produit voulu : $EA = M(\text{produit}) \div \Sigma M(\text{réactifs})$ (avec les coefficients stœchiométriques). Pour l'aspirine, $EA = 180,16 \div (138,12 + 102,09) \approx 0,750$, soit 75 % : le reste est de l'acide éthanoïque, coproduit. Une addition a une économie d'atomes de 100 %. La **chimie verte** cherche à limiter les déchets, à choisir des solvants peu dangereux, des catalyseurs recyclables, des réactions peu énergivores et des matières premières renouvelables.

ERREUR FRÉQUENTE

Confondre rendement et économie d'atomes : le rendement compare ce qu'on obtient à ce qu'on pouvait obtenir, alors que l'économie d'atomes dépend seulement de la stœchiométrie de la réaction. Autre piège : un catalyseur ne fait pas augmenter le rendement final d'une réaction limitée.

L'essentiel à retenir

- Une synthèse modifie la chaîne carbonée ou un groupe caractéristique ; on distingue substitution, addition et élimination.
- Un alcool primaire donne un aldéhyde puis un acide, un alcool secondaire une cétone,

un alcool tertiaire ne s'oxyde pas.

- L'estérification est lente et limitée ($K \approx 4$) ; on l'optimise par chauffage à reflux, catalyseur, excès de réactif ou élimination de l'eau.
- Le catalyseur accélère sans changer l'état d'équilibre.
- On protège un groupe seulement si aucun réactif n'est sélectif ; on déprotège ensuite.
- $\eta = n_{\text{obtenue}} \div n_{\text{max}}$; le rendement global est le produit des rendements.
- Économie d'atomes et chimie verte : limiter déchets, solvants dangereux et énergie.

Tout le chapitre « Stratégie de synthèse organique » en terminale

- Les exercices : Stratégie de synthèse organique
- Le corrigé des exercices : Stratégie de synthèse organique
- Le TP : Stratégie de synthèse organique
- Le corrigé du TP : Stratégie de synthèse organique
- Le QCM : Stratégie de synthèse organique

Chapitre précédent : Électrolyse et transformations forcées (cours)

Chapitre suivant : Spectroscopie infrarouge et RMN (cours)

Retrouve aussi tous les cours de sciences physiques en terminale et le programme complet de sciences physiques en terminale.