

# C5 – Synthèses en chimie organique

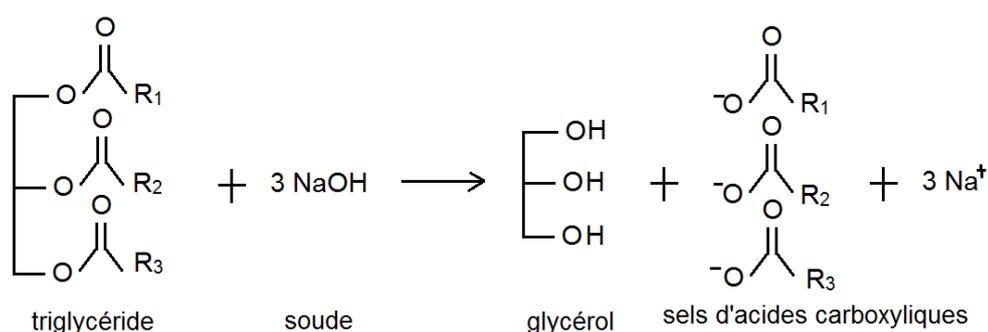
Une synthèse chimique est un enchaînement de réactions chimiques mis en œuvre pour l'obtention d'un ou plusieurs produits finaux. Ce processus en chimie va permettre de créer des produits nouveaux à partir de produits de bases très accessibles mais aussi de copier des molécules que l'on trouve dans la nature en quantités insuffisantes ou dont l'exploitation est chère, non-écologique, polluante, etc ...

Nous verrons, au cours de ce montage, trois exemples de synthèses de produits courants ou que nous utilisons fréquemment en chimie.

## 1. SYNTHESE D'UN SAVON

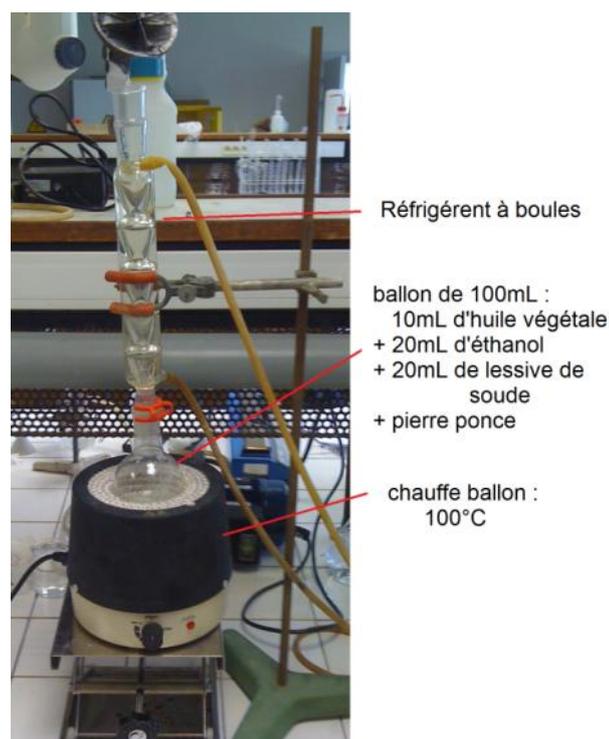
La chimie expérimentale : chimie organique et minérale, J-F. Le Maréchal

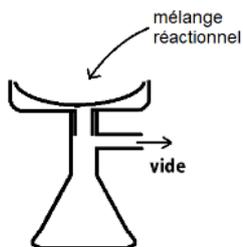
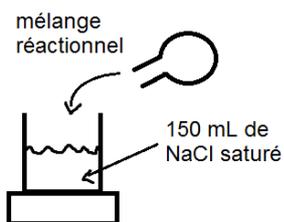
Les huiles et les graisses font partie de notre vie quotidienne (cuisine, mécanique, ...). Malgré leur diversité ces substances ont une structure similaire : ce sont des triglycérides. Depuis l'antiquité, l'homme a découvert comment transformer ces substances en savon. La saponification (signifiant en latin « fabrication de savon ») est une réaction d'hydrolyse basique.



Dans cette expérience, on va faire réagir une solution alcoolique d'hydroxyde de sodium avec de l'huile végétale. L'éthanol a pour but de rendre l'huile partiellement miscible afin de permettre à la réaction d'avoir lieu. Les pierres ponce ajoutées permettent d'agiter la solution quand celle-ci entre en ébullition.

On chauffe à reflux pendant 45 minutes jusqu'à ce que la solution apparaisse homogène (l'huile restante est dissoute grâce au savon). On verse alors le mélange réactionnel dans 150mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Cette étape est appelée relargage : le sel (RCOONa) formé par la forme basique de l'acide carboxylique et les ions sodium est peu soluble dans l'eau. Si en plus l'eau contient des ions sodium en grande quantité, cette solubilité diminue d'autant plus. On agite pour faciliter la précipitation et on place le mélange dans un bain de glace. Après cela, quand tout le savon a précipité, on le récupère en filtrant sur Büchner.

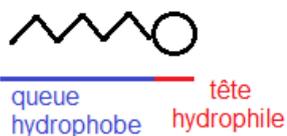
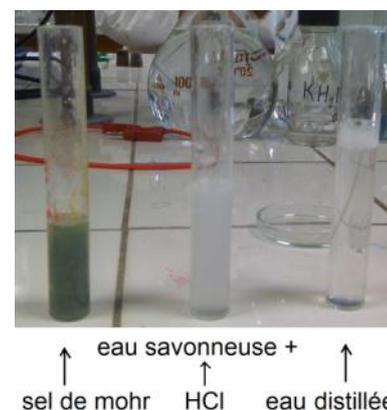




Pour terminer la synthèse, il faudrait par la suite sécher le savon en étuve. Celui-ci n'est pourtant pas utilisable par la suite. La soude en excès devrait être restée en phase aqueuse mais on ne pas garantir qu'il en reste une faible quantité dans le savon.

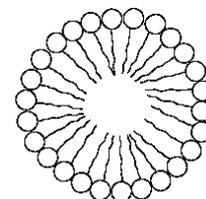
On peut alors pratiquer quelques tests afin de qualifier le savon formé. On commence par dissoudre 1g du savon dans 100mL d'eau tiède. On verse ensuite dans trois tubes à essais 2mL de la solution savonneuse.

- Dans le premier on rajoute quelques gouttes de sel de Mohr à 1 mol/L. Un précipité vert se forme. Les ions carboxylate complexent avec de nombreux cations métalliques.
- Dans le deuxième, on verse quelques gouttes d'acide sulfurique à 1 mol/L. Un précipité blanc se forme. Il s'agit de l'acide carboxylique (passage sous sa forme acide) qui est très peu soluble dans l'eau (à cause de sa longue chaîne carbonée).
- Dans le troisième, on ajoute simplement de l'eau distillée avec une pissette violemment. On observe la formation d'une mousse mettant en évidence le pouvoir moussant du savon.



Les sels d'acides carboxyliques formés sont de longues chaînes carbonées. Ces chaînes sont apolaires et donc hydrophobes. A l'inverse leur tête ionique est hydrophile. En présence de substances peu solubles dans l'eau comme les graisses, celles-ci attirent à elle les queues hydrophobe

pour former des structures en micelle très solubles grâce aux têtes hydrophiles en contact avec l'eau. Ces molécules sont aussi appelées **tensioactifs** car elles augmentent le **pouvoir mouillant** de l'eau en diminuant la tension superficielle.



## 2. SYNTHÈSE DU NYLON

La chimie expérimentale : chimie organique et minérale, J-F. Le Maréchal

Les **polymères** sont des macromolécules possédant un motif de taille largement inférieure, le **monomère**, qui se répète un grand nombre de fois. Les **réactions de polymérisations** se divisent en deux catégories.

La première est la **polyaddition**. Elle est caractérisée par un polymère fruit d'additions successives de monomères sur une chaîne s'allongeant au fur et à mesure. Une telle réaction nécessite l'activation du premier monomère pour former un site réactif (carbanion, carbocation ou radical). L'addition se fait alors sur ce site déplaçant le site réactif. A chaque addition, le site réactif reste en bout de chaîne. Le produit servant à l'activation est donc introduit en très faible quantité (ex : AIBN pour produire des radicaux dans le cas de la synthèse du polystyrène).

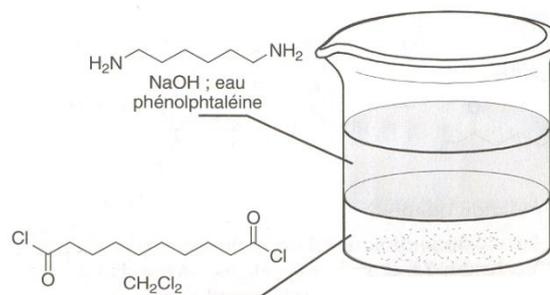
Le second cas est une **polycondensation**. Elle se déroule par étapes successives d'addition et d'élimination. Le monomère n'est pas une molécule introduite mais le fruit d'une réaction. On étudie la formation du nylon-6,10. Il

est qualifié ainsi car il est préparé à partir d'une diamine possédant 6 atomes de carbone et d'un dichlorure d'acide en possédant 10.

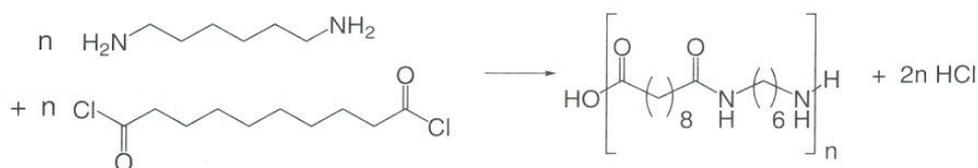
On dispose de deux solutions :

- Une solution aqueuse basique (contenant de la soude) à 5% de diaminohexane
- Une solution de chlorure de sebacoyl à 5% dans le cyclohexane

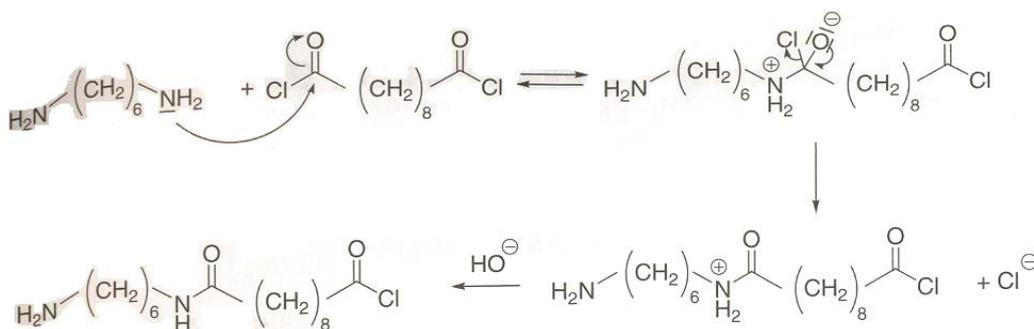
Dans une petite de Pétri, on verse quelques millilitre de la solution organique (plus dense). On doit avoir une couche suffisante dans la boîte. On peut rajouter quelques gouttes de phénolphtaléine pour colorer la solution et bien distinguer le nylon une fois formé. On verse ensuite tout doucement une couche similaire de la solution aqueuse. Les deux solutions ne sont pas miscibles. Ceci permet à la réaction d'avoir lieu strictement à l'interface entre les deux. A l'aide d'une baguette,



on récupère une partie du nylon que l'on enroule sur une seconde. On constate que le nylon continue de se former jusqu'à en obtenir une longueur considérable.



### Mécanisme réactionnel :

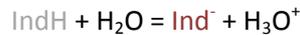


Le nylon-6,6 a été la première fibre synthétique découverte en 1937. Le fil obtenu présente une grande résistance à la traction. On doit cela à la formation de liaisons hydrogènes tout le long des macromolécules. Le nylon a permis l'élaboration de parachutes plus résistants mais est surtout connu pour les bas. Dans chaque cas, le nylon a permis de remplacer la soie plus fragile mais surtout beaucoup plus chère.

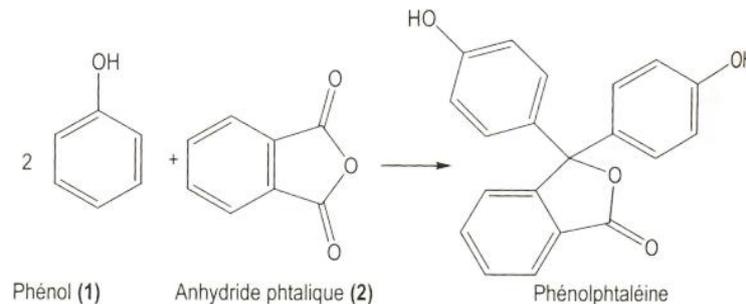
### 3. SYNTHÈSE DE LA PHÉNOLPHTALÉINE

La chimie expérimentale : chimie organique et minérale, J-F. Le Maréchal  
100 manipulations de chimie organique et inorganique, J. Mesplède

On a déjà utilisé plusieurs fois la phénolphtaléine en TP. Il s'agit d'un indicateur coloré utilisé pour des dosages acido-basiques. La phénolphtaléine forme un couple acide/base dont les deux formes ont une coloration différente : la forme basique est rose alors que la forme acide est incolore.

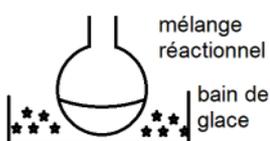


On peut synthétiser la phénolphtaléine à partir de phénol et d'anhydride phtalique qui sont des produits courants (obtenu par craquage du pétrole).



La synthèse nécessite de chauffer les réactifs à reflux à 160°C pendant 3 minutes. Les réactifs sont introduits dans des proportions proches de la stœchiométrie :  $1,38 \cdot 10^{-2}$  mol de phénol pour  $6,8 \cdot 10^{-3}$  mol d'acide phtalique.

Une fois le chauffage terminé on a une solution rouge vive. On y ajoute lentement 15mL d'eau distillée par le haut du réfrigérant.



Afin de récupérer la phénolphtaléine solide, on place le ballon dans un bain d'eau glacée en agitant vigoureusement. Ceci permet de diminuer la solubilité de la phénolphtaléine qui précipite dans le ballon. Cette étape prend de 10 à 20 minutes. On peut ensuite filtrer sur Buchner et faire sécher le solide.

Pour mettre en évidence les propriétés de la phénolphtaléine, on peut en dissoudre un peu dans de l'éthanol (dans lequel elle est soluble en faible quantité). Si on n'a pas eu le temps d'achever la



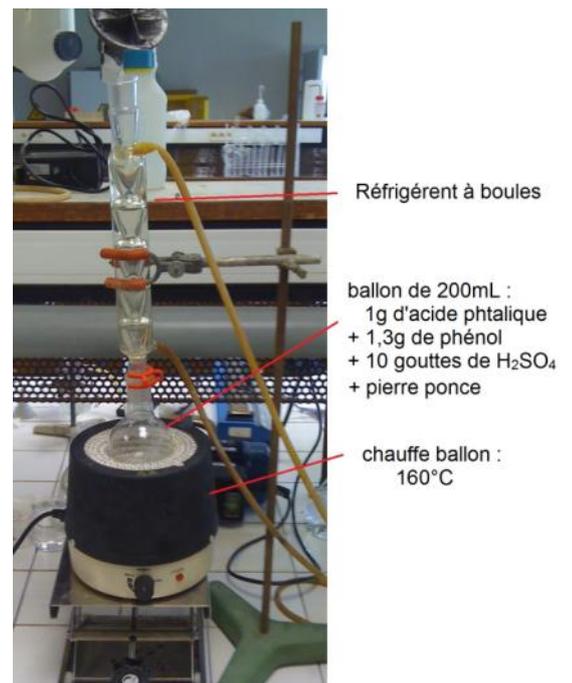
NaOH

HCl

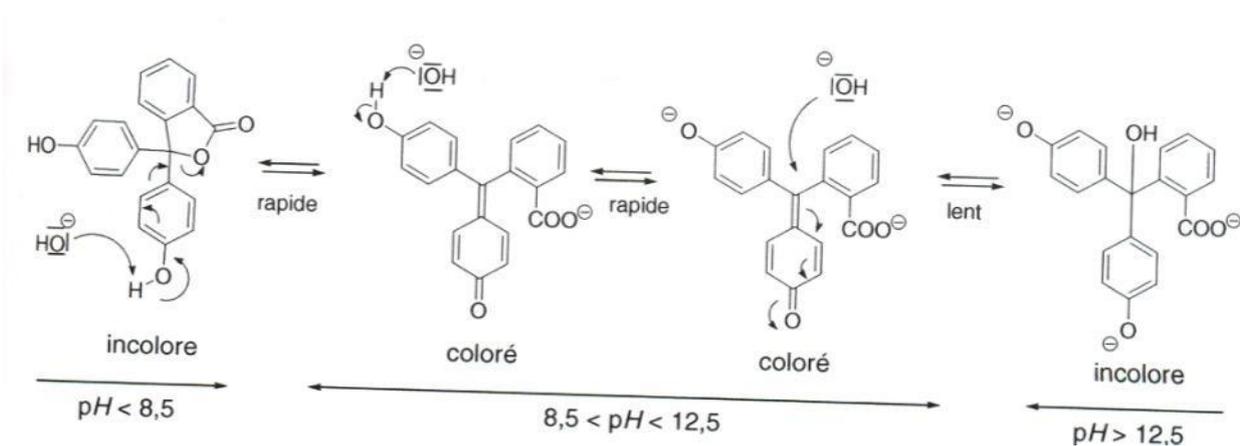
précipitation, on peut aussi verser quelques gouttes du mélange réactionnel dans de l'éthanol. Dans deux tubes à essai on verse une solution de soude à 1 mol/L d'une part et d'acide chlorhydrique à 1 mol/L d'autre part. Quand on verse quelques gouttes de la solution dans les deux tubes, celui de soude se colore en rose et celui d'acide chlorhydrique reste incolore.

La coloration rose est attribuée aux électrons libres faisant partie de liaisons  $\pi$  conjuguées dans la molécule. La forme basique amène une charge pouvant se déplacer.

La forme basique de la phénolphtaléine est obtenue à la suite d'une réaction plus



complexe qu'un simple échange de proton. En présence d'ions hydroxydes, on aura :



On constate que la phénolphthaléine se décolore à nouveau à pH très élevé : il s'agit d'un diacide.

## CONCLUSION

Les synthèses sont l'application même des connaissances de chimie organique. Le but initial du chimiste est de produire des molécules dont les propriétés sont recherchées (médecine, cuisine, combustibles, ...). Elaborer une synthèse nécessite de connaître les mécanismes réactionnels mais aussi de savoir choisir le matériel approprié. On a mis ici en application les techniques de chauffage à reflux, de filtration, de relargage. On pourrait citer de nombreux autres montages qui pourraient être utilisés au cours d'une synthèse comme la chromatographie sur colonne (pour séparer deux produits obtenus), la distillation fractionnée, ...

Certaines synthèses utilisent des produits de base très simples et comportent de nombreuses étapes. Mais dans la plupart des cas, on recherche des produits naturels de structure proche de celle désirée. C'est le cas par exemple du paclitaxel agissant contre le cancer et dont la synthèse débute à partir d'une molécule extraite des feuilles d'if.