

**SYNTHÈSE ORGANIQUE :
LA CHIMIE AU SERVICE DE L'HOMME**

Cristina Da Cruz

Objectif Découverte des différentes étapes de synthèse en chimie organique et utilisation de celle-ci dans le quotidien.

1^{ère} générale - enseignement de spécialité **Constitution et transformation de la matière**

Thème 3 • Propriétés physico-chimiques, synthèses et combustions d'espèces chimiques organiques
Partie B - Synthèses d'espèces chimiques organiques.

Notions et contenus Étapes d'un protocole.
Rendement d'une synthèse.

Activité expérimentale Comment isoler un produit de synthèse ?

Compétences mobilisées Restitution de connaissances **RCO**
S'approprier **APP**
Analyser / Raisonner **ANA/RAI**
Réaliser **REA**
Valider **VAL**
Communiquer **COM**

La recherche de nouvelles molécules à partir de plantes ou d'organismes marins reste un enjeu majeur pour l'élaboration de cosmétiques, de médicaments, de produits agro-alimentaires ou phytosanitaires.

La nature, gigantesque fournisseur de molécules, fournit des idées à l'Homme pour élaborer des molécules plus complexes ou tout simplement pour comprendre les raisons pour lesquelles une plante donnée possède par exemple une certaine activité thérapeutique.



Le salicylate de méthyle, espèce chimique organique, est extrait de l'arbuste *Gaultheria Procumbens*.

Document 1

« On a souvent parlé de l'état futur des sociétés humaines; je veux, à mon tour, les imaginer telles qu'elles seront en l'an 2000 [...]. Dans ce temps-là [...] le problème de l'existence par la culture du sol aura été supprimé par la chimie! [...] Le problème des combustibles aura été supprimé par le concours de la chimie et de la physique. [...]

Ce que les végétaux ont fait jusqu'à présent, à l'aide de l'énergie empruntée à l'univers ambiant, nous l'accomplissons déjà et l'accomplirons bien mieux, d'une façon plus étendue et plus parfaite que ne le fait la nature : car telle est la puissance de la synthèse chimique. »

Science et morale, M. Berthelot, 1894.

Pour aller plus loin

Lire le texte « La chimie en l'an 2000 : une curieuse science-fiction » de Marcellin Berthelot et expliquer le titre de cet article

<https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-en-l-2000-une-curieuse-science-fiction-de-marcellin-berthelot>



- 1 **COM** Rechercher des informations sur Marcellin Berthelot et écrire un résumé sur ce scientifique en quelques lignes.

Document 2

VIDÉOS



- Le laboratoire des odeurs 6'17
<https://www.mediachimie.org/ressource/le-laboratoire-des-odeurs>
- La nature au labo : la phytochimie 9'08
<https://www.mediachimie.org/ressource/la-nature-au-labo-la-phytochimie>



- 2 **APP** Après avoir vu les vidéos du document 2, établir les différentes étapes d'une synthèse d'une espèce chimique en les définissant.
- 3 **APP** Donner quelques exemples de domaines où la synthèse organique se développe.

Document 3

30 % des molécules sont dites « identiques naturels ». Elles sont synthétisées à l'identique de celles fournies par la nature, dont l'extraction à partir de leurs sources peut être coûteuse; de plus, elles ne sont pas toujours présentes en grande quantité dans le milieu naturel.

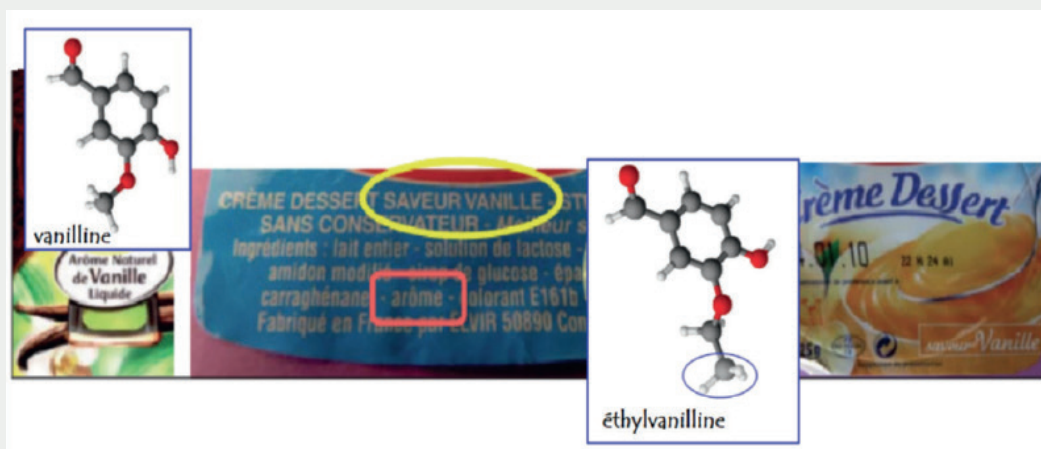
Ces molécules peuvent être synthétisées à partir de précurseurs fossiles issus de la pétrochimie, ou issues, si c'est possible, de milieux naturels plus accessibles - on parle alors d'« hémisynthèse ». C'est le cas de la vanilline, principal arôme de la vanille, arôme le plus fabriqué dans le monde. L'extraction de cette molécule à partir des gousses de vanille étant très chère, il est possible de l'obtenir par hémisynthèse à partir du gaiacol (présent dans le bois de gaiac), de l'eugénol (extrait du clou de girofle) ou encore la lignine (un des constituants du bois).

D'après *La chimie enrichit nos assiettes*
<https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-enrichit-nos-assiettes>



- 4 **ANA/RAI** Peut-on dire qu'une espèce chimique de synthèse est toujours identique à une espèce chimique naturelle ?

Document 4



Le flacon de sucre vanillé de gauche indique « arôme naturel de vanille liquide », ce qui garantit le fait que le produit contient de la vanilline extraite de gousses de vanille. Quant aux crèmes desserts sur lesquelles est indiquée la mention « saveur vanille », nous n'avons pas à faire à de la vanilline naturelle, mais à de la vanilline « identique naturelle », ou plus probablement à de l'éthylvanilline. La mention légale figurant alors sur l'étiquette est celle d'« arôme », excluant une origine naturelle.

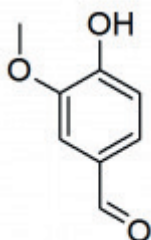
D'après *La chimie enrichit nos assiettes*

<https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-enrichit-nos-assiettes>

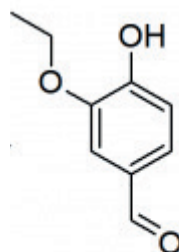


- 5 **RCO, RAI** Écrire, à partir des formules topologiques ci-après, les formules semi-développées de la vanilline et de l'éthylvanilline.

Entourer et nommer les groupes caractéristiques présents dans ces deux molécules.



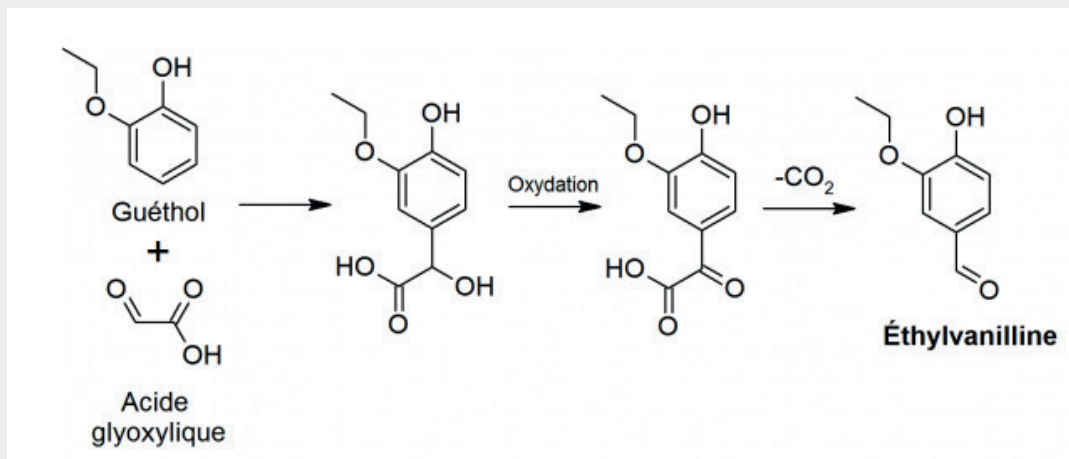
Vanilline



Éthylvanilline

Document 5

En modifiant un peu la molécule de vanilline, les chimistes ont fabriqué une nouvelle molécule : l'éthylvanilline, produit de synthèse dont le pouvoir aromatisant est 5 fois plus élevé que celui de la vanilline. De plus, le kilogramme d'éthylvanilline coûte deux fois moins cher que la vanilline de synthèse.

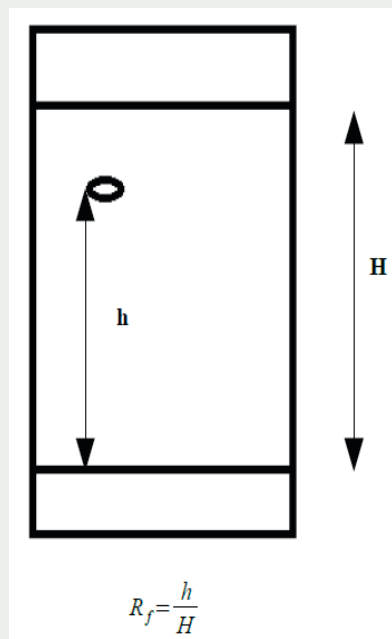


Synthèse de l'éthylvanilline

<https://www.phytochemia.com/fr/2017/03/31/1204/>



Document 6



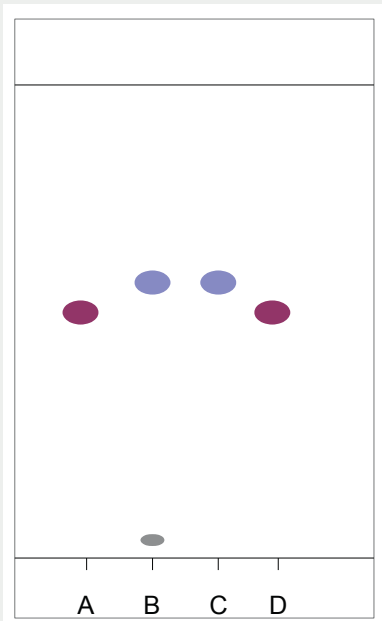
Espèce chimique	Température de fusion (°C)	Rapport frontal (Rf) dans l'acétate d'éthyle
vanilline	81,5	0,52
éthylvanilline	76	0,58

À savoir

Le rapport frontal ou la température de fusion sont des grandeurs caractéristiques d'une espèce chimique donnée.

Après avoir synthétisé de la vanilline et de l'éthylvanilline, un chimiste veut vérifier la pureté de ces produits bruts de synthèse. Il utilise pour ce faire la chromatographie sur couche mince.

Document 7



Chromatographie sur couche mince dans l'acétate d'éthyle de quatre dépôts A, B, C, D contenant de la vanilline ou de l'éthyle vanilline. Deux dépôts sont de la vanilline pure et de l'éthylvanilline pure, et deux autres de la vanilline et de l'éthylvanilline produits bruts d'une synthèse en laboratoire.

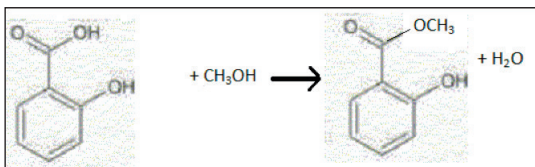
- 6** ANA/RAI Identifier, en justifiant, la nature de chaque dépôt A, B, C, D lorsque c'est possible.
- 7** RAI, VAL Les produits bruts de synthèse sont-ils purs ? Justifier.
- 8** REA Le produit brut d'éthylvanilline obtenu par la synthèse décrite dans le **document 5** est une poudre blanche de masse de 1,5 g obtenue à partir de 2,1 g de guéthol, l'acide glyoxylique étant en excès. Le rendement d'une synthèse est défini comme étant le rapport de la masse de produit obtenue par la masse théorique obtenue si la réaction avait été totale. **Calculer le rendement de cette synthèse.**
- Données :**
Masse molaire atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0.
- 9** ANA/RAI Le chimiste doit-il ajouter une étape supplémentaire à sa synthèse organique ? Si oui, nommer cette étape.
- 10** ANA Citer une autre technique qui permettrait de vérifier la pureté de ce produit de synthèse.

Activité expérimentale

COMMENT ISOLER UN PRODUIT DE SYNTHÈSE ?

Le salicylate de méthyle est aussi nommé ester de méthyle d'acide salicylique. Prisé pour ses propriétés analgésiques et son odeur, il est utilisé comme parfum et arôme alimentaire sous le nom d'essence de Wintergreen.

Certaines plantes des genres *Gaultheria Procumbens* et *Betula* génèrent cette molécule phéromone en quantité détectable. La synthèse du salicylate de méthyle en laboratoire se fait à partir de la réaction d'estérification du méthanol et d'acide salicylique. Au laboratoire, des élèves réalisent la synthèse du salicylate de méthyle, en présence d'acide sulfurique et avec du méthanol en excès, suivant la transformation d'équation chimique :



DONNÉES

Acide salicylique COOH 	$M = 138,12 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = 159 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{éb}} = 211 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à 20 mmHg Soluble dans l'éther, l'éthanol, le méthanol.	
Méthanol CH ₃ OH	$M = 32,04 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 64,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $d_4^{20} = 0,79$ Miscible à l'eau en toute proportion. Peu soluble dans le cyclohexane.	
Acide sulfurique à 95 %	$M = 98,07 \text{ g.mol}^{-1}$ $d_4^{20} = 1,830$ Très soluble dans l'eau.	
Cyclohexane	$M = 84,16 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{éb}} = 80,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $d_4^{20} = 0,78$ Insoluble dans l'eau. Soluble dans le méthanol, l'éther et l'acétone.	
Salicylate de méthyle COOCH ₃ 	$M = 152,15 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = -8,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{éb}} = 222 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $d_4^{20} = 1,18$ Insoluble dans l'eau, soluble dans le cyclohexane, l'éther diéthylique.	

Cette activité a pour but d'isoler le salicylate de méthyle du mélange réactionnel en fin de synthèse.

1. ANA À partir des données précédentes, expliciter la stratégie à adopter pour isoler le salicylate de méthyle.

.....

.....

2. REA Proposer, puis après validation de votre enseignant, réaliser le protocole permettant d'obtenir le salicylate de méthyle le plus pur possible dissous dans un solvant que vous préciserez.

.....

.....

.....

3. RCO L'acide sulfurique utilisé lors de cette synthèse permet de diminuer la durée de la transformation chimique. Nommer ce type d'espèce chimique.

.....

4. RCO Citer une technique qui permet de vérifier que le produit obtenu est pur.

.....

5. a. COM Rechercher le nom donné au type de réaction dont l'équation est donnée dans le **document 2**.

.....

b. APP S'agit-il d'une réaction totale ?

.....

c. COM Sans changer ni les réactifs utilisés ni les paramètres expérimentaux, rechercher par quel moyen il serait possible d'augmenter le rendement de cette synthèse.

.....

.....

.....

.....

A. Activités documentaires

1. Marcellin Berthelot (1827-1907) est un chimiste et biologiste français qui a marqué la chimie organique de synthèse dans la seconde moitié du XIX^e siècle. Il se fait notamment connaître pour ses travaux sur les explosifs, la thermochimie et la physiologie végétale. Il est notamment considéré comme le fondateur de la thermochimie. Il fut aussi un homme politique et un militant du Positivisme.

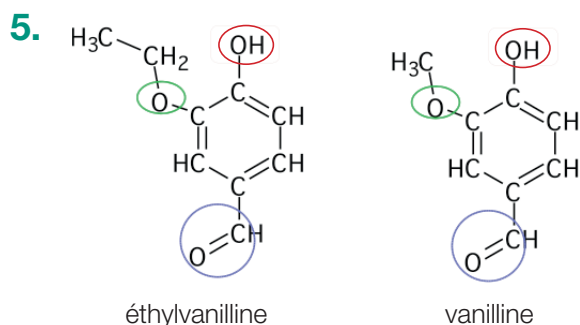
2. La synthèse d'une espèce chimique se décompose en quatre étapes successives :

- La réaction chimique s'effectue dans un réacteur (ballon ou erlenmeyer) dans lequel sont introduits les réactifs ainsi que le solvant et le catalyseur éventuel. À la fin de la réaction, le réacteur contient un mélange d'espèces chimiques, dont le produit recherché.
- L'étape d'extraction consiste à isoler le produit recherché des autres espèces présentes dans le milieu réactionnel (réactifs n'ayant pas réagi, produits secondaires, catalyseur, solvant). On obtient un produit brut, contenant des impuretés en faible quantité.
- Le produit brut subit une étape de purification consistant à éliminer les impuretés afin d'obtenir un produit purifié.
- Enfin, les étapes d'analyse et d'identification permettent de contrôler la nature et la pureté du produit synthétisé.

Le descriptif des manipulations à effectuer lors de ces différentes étapes constitue le protocole expérimental de la synthèse organique.

3. Quelques exemples de domaines de développement de la synthèse organique : agroalimentaire, parfumerie, biocarburants...

4. On ne peut pas dire qu'une espèce chimique de synthèse est toujours identique à une espèce chimique naturelle car certaines espèces chimiques de synthèse n'existent pas dans la nature. On les nomme espèces chimiques artificielles.



En rouge le groupe phénol, en vert le groupe étheroxyde, en bleu le groupe carbonyle.

6. On calcule les rapports frontaux et on obtient :
A : vanilline – B : éthylvanilline brut – C : éthylvanilline pur – D : vanilline

A et D ne sont pas assimilables à une espèce chimique pure car ils peuvent contenir des impuretés non décelables par CCM.

7. L'éthylvanilline brut n'est pas pur, il présente une tâche en plus quasiment sur la ligne de dépôt.

$$r = \frac{m_P}{m_{th}}$$

8. Le rendement est donné par la formule :

avec $m_P = 1,5 \text{ g}$

$m_{th} = n_{th} \times M_P$; $m_{guéthol} = 2,1 \text{ g}$

$$\text{et } n_{th} = \frac{m_{guéthol}}{M_{guéthol}} \quad \text{soit } r = \frac{m_P M_{guéthol}}{m_{guéthol} M_P}$$

et on obtient $r = 0,59$, soit 59 %.

9. Le chimiste doit rajouter une étape supplémentaire de purification sachant que le produit brut n'est pas brut d'après la CCM.

10. On pourrait utiliser un banc Kofler pour déterminer la température de fusion et la comparer à celle du document 6.

B. Activité expérimentale

1. Pour isoler le salicylate de méthyle, il faut utiliser un solvant extracteur dans lequel le salicylate de méthyle est soluble et non les autres espèces chimiques qui seraient encore présentes dans le mélange réactionnel comme les restes d'acide salicylique, le méthanol qui n'a pas réagi et l'acide sulfurique. On réalise ainsi une extraction liquide-liquide dans le cyclohexane.

2. Utilisation d'une ampoule à décanter pour une extraction liquide-liquide dans le cyclohexane.

3. Il s'agit d'un catalyseur, il n'est pas présent dans l'équation de réaction.

4. On obtient un liquide que l'on peut par exemple analyser par CCM ou encore IR ou en déterminer l'indice de réfraction.

5. a. Il s'agit d'une réaction d'estérification.

b. Elle n'est pas totale mais limitée.

c. Pour augmenter le rendement de cette synthèse, on peut éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation avec un appareil appelé Dean-Stark.