Unité 3 : la synthèse d'espèces chimiques

Objectifs:

Savoirs et savoir-faire

- Savoir ce qu'est une synthèse
- Savoir caractériser une espèce chimique
- Suivre un protocole de synthèse en respectant les consignes (sécurité, protection de l'environnement).
- Proposer une méthode expérimentale pour comparer deux espèces chimiques.
- Interpréter, discuter et présenter les résultats d'une analyse comparative.

I. Nécessité de la chimie de synthèse.

1. Définition : on dit qu'on fait la synthèse d'une espèce chimique si on prépare cette espèce soit à partir des corps simples des éléments qui la constituent, soit à partir de corps composés plus simples qu'elle (dans ce dernier cas, on fait une hémi-synthèse).

Dans la chimie de synthèse, on distingue essentiellement deux secteurs : la chimie lourde et la chimie fine.

La chimie lourde produit plusieurs millions de tonnes d'une espèce chimique par an ;

<u>Ex</u>: Matières plastiques comme le polyéthylène (bouteille d'eau, de lait, récipient, sacs...).

 La <u>chimie fine</u> produit des substances en petites quantité. Les molécules synthétisées sont très complexes.

2. Limites de l'extraction naturelle

Lorsque la production d'une espèce chimique par extraction ne permet plus de satisfaire les besoins, on envisage la synthèse de cette espèce chimique, il en est de même pour créer des produits qui n'ont pas d'origine naturelle pour des besoins bien particuliers.

Il y a la chimie lourde fabrique en peu d'étapes des produits en grande quantités à partir de matières premières facilement disponibles.

Et la chimie fine utilise les produits de la chimie lourde et des extraits animaux et végétaux pour élaborer des substances complexes.

3. Exemples

Synthèse de l'ammoniac et l'ammonitrate engrais le plus utilisé en France.

$$N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \xrightarrow{Fe} 2 NH_{3(g)}$$

$$NH_{3(g)} + HNO_{3(aq)} \longrightarrow NH_4NO_{3(s)}$$

Synthèse de l'acide sulfurique à partir du soufre issus du gaz de Lacq

Le tableau ci-dessous présente quelques synthèses et la cause de leur mise en œuvre industrielle.

Secteurs	« Produit » naturel	Cause de la mise en œuvre de la synthèse	« Produit » de synthèse
Agriculture	Engrais naturel (Fumier, lisier). (non contrôle des quantités NPK)	Mise en place de l'agriculture intensive : grande demande d'engrais	Engrais chimiques : engrais azoté, engrais phosphatés ou engrais potasiques
Habillement	Fibres textiles naturelles: laine, coton, soie, lin Fibres artificielles: soie artificielle (ou rayonne)	Augmentation de la population mondiale et forte demande de vêtements	Fibres textiles synthétique (Nylon (résistante, élastique et pas chère). Lycra, tergal polyesters
Teinture	Colorants d'origine végétale : alizarine (provenant de la garance) ou indigo extrait du pastel servant notamment à la teinture des jeans	Forte demande et nécessité d'obtenir des produits mois onéreux	Alizarine : (1 kg d'alizarine a le même pouvoir colorant que 100 kg de racines de garance). Indigo de synthèse.
Pharmacie	Produit extraits des plantes (Décoction de plantes écorces)	Obtention par synthèse de médicament très efficace	Aspirine de synthèse (coût, pas inconvénients)

II. Synthèse d'une espèce chimique

Nous allons réaliser la synthèse d'une espèce chimique utilisée en parfumerie : l'acétate de linalyle.

L'acétate de linalyle se forme par réaction entre le linalol et l'anhydride acétique ; l'équation de la réaction s'écrit :

$$C_{10}H_{18}O + C_4H_6O_3 \longrightarrow C_{12}H_{20}O_2 + C_2H_4O_2$$

A. Préparation de l'acétate de linalyle

Éxpérience:

- Dans un ballon bien sec, introduire 5 mL de linalol, 10 mL d'anhydride acétique (produit dangereux à manipuler sous la hotte) et quelques grains de pierre ponce (pour régulariser l'ébullition).
- Agiter, puis adapter sur le ballon un réfrigérant vertical. Faire couler l'eau dans le réfrigérant (eau entrant à la partie inférieure du réfrigérant et eau tiède sortant à la partie supérieure du réfrigérant).
- Avec le chauffe-ballon, porter le mélange à ébullition. Modifier ensuite le chauffage de manière à entretenir l'ébullition sans bouillonnement excessif.

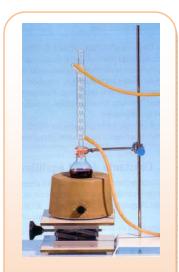


Fig. 1. Chauffage à reflux du mélange de linalol et d'anhydride acétique. La réaction s'effectue à température élevée et sans perte de matière.

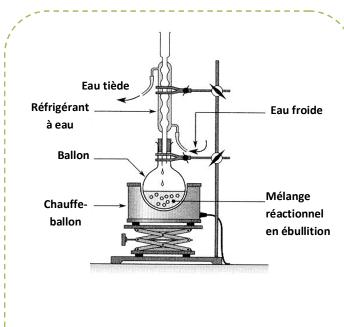


Fig. 2. Chauffage à reflux avec réfrigérant à eau. Le réfrigérant est, dans le montage utilisé pour cette réaction, un réfrigérant à boules

Observation Le mélange réactionnel bout. Des gouttes liquide tombent régulièrement du réfrigérant dans le mélange (fig.1 et fig.2).

Interprétation Le mélange réactionnel est en ébullition; des vapeurs des réactifs et des produits se forment et s'élèvent dans le réfrigérant. À l'intérieur du réfrigérant la température est de l'ordre de 15°C, très inférieure à la température d'ébullition des réactifs et produit. Ceux-ci se condensent (c'est-à-dire passant de l'état vapeur à l'état liquide) et font retour dans le ballon (fig.6). le chauffage s'effectue donc sans perte de matière.

Si on ne dispose pas d'un réfrigérant à eau, on peut utiliser un réfrigérant à air (fig.7)

Chauffer à reflux, c'est maintenir un mélange réactionnel à ébullition et condenser les vapeurs qui s'échappent grâce à un réfrigérant ascendant. De cette manière, il n'ya pas de perte de matière.

Grâce au chauffage à reflux, la réaction s'effectue à température élevée ; cela permet de la rendre nettement plus rapide.

B. Élimination de l'excès d'anhydride acétique.

L'anhydride acétique a été utilisé en excès ; il en reste donc lorsque la réaction est terminée. On élimine l'excès par réaction avec l'eau et en refroidissant.

L'anhydride acétique est transformé en acide acétique, miscible à l'eau, qui passe dans la phase aqueuese.

C. Extraction de l'acétate de linalile

L'acétate de linalyle est le constituant principal de la phase organique (ici la phase supérieure).

- On verse le mélange dans l'ampoule à décanter, on laisse reposer, on écarte la phase aqueuse (la phase inférieure) et on conserve la phase organique dans l'ampoule à décanter.
- On élimine l'« acidité » restante en ajoutant, avec précaution, de l'hydrogénocarbonate de sodium (jusqu'à ce que l'effervescence cesse).
- On lave en ajoutant 20 mL d'eau, puis on élimine de nouveau la phase aqueuse. On récupère la phase organique que l'on sèche avec une petite quantité de chlorure de calcium et on la met en réserve dans un flacon bouché.

III. Espèce synthétique et extrait naturel

1. Une espèce synthétique : l'acétate de linalyle

L'acétate de linalyle est une espèce chimique vendue, pratiquement pure, dans le commerce. Son odeur laisse à penser que l'acétate de linalyle est responsable de l'odeur de la lavande.

2. Chromatographie comparative

Nous disposons de quatre substances à comparer par chromatographie sur couche mince : de l'huile essentielle extraite de la lavande, de l'acétate de linalyle préparé par synthèse (unité précédente), de l'acétate de linalyle du commerce (qui servira de référence) et du linalol.

A. Réalisation de la chromatographie

- > Sur une plaque de chromatographie, on effectue, avec des capillaires, quatre dépôts. De gauche à droite, on :
- Dépôt A: linalol (en solution dans le dichlorométhane)
- Dépôt B : acétate de linalyle du commerce (en solution dans le dichlorométhane)
- Dépôt C : acétate de linalyle synthétisé en classe (en solution dans le dichlorométhane)

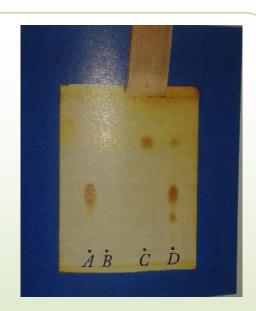


Fig. 3. Le chromatogramme révélé. Les trois taches au même niveau permettent d'affirmer que l'essence de lavande contient de l'acétate de linalyle et que l'espèce synthétisée à l'unité précédente est de l'acétate de linalyle.

- Dépôt D : huile essentielle de lavande dans le dichlorométhane.
- ➤ On place la plaque dans la cuve à élution préparée ; l'éluant est le dichlorométhane.
- ➤ Quand l'éluant s'est suffisamment élevé, on sèche la plaque et on introduit dans une petite cuve contenant du sable de fontainebleau et du diiode.
- ➤ On effectue ainsi la révélation : des taches brunes apparaissent ; on les cercle avec un crayon noir et on obtient le chromatogramme photographié à la figure ci-contre (figure 3).
- B. Analyse du chromatogramme

La répartition des taches sur le chromatogramme permet d'affirmer, pour chaque dépôt, que :

- Le linalol du commerce (dépôt A) est une espèce pratiquement pure puisqu'il ne produit qu'une seule tache.
- L'acétete de linalyle du commerce (dépôt B) est une espèce pratiquement pure puisqu'il ne donne qu'une seule tache.
- Le produit obtenu par synthèse (dépôt C) est de l'acétate de linalyle pratiquement pure (il ne contient pas de linalol; celui-ci a été éliminé par lavage successifs).
- L'huile essentielle de lavande (dépôt D) contient au moins 3 espèces, dont le linalol et l'acétate de linalyle, puisque le chromatogramme met en évidence trois taches.
- L'acétate de linalyle préparé par synthèse et celui qui est contenu dans l'essence de lavande constituent la même espèce chimique, identique à l'acétete de linalyle du commerce (les trois taches sont au même niveau).

C. Conclusion

La chromatographie montre que, du point de vue chimique, il y a identité entre l'espèce chimique synthétisée et celle qui est présente dans l'extrait naturel de lavande. Généralisations :

Une espèce chimique de synthèse est identique à la même espèce extraite d'un mélange naturel