

MC 20 : Optimisation des conditions opératoires en synthèse

Plan et transition

I- Augmentation du rendement par rupture d'équilibre

Gruber p. 403 : Synthèse de l'acétate de benzyle (manip 311)

Phase de manip : **Traitement, CCM, indice de réfraction**

Note : Ne pas oublier l'APTS dans les 2 cas

Faire avec et sans Dean-Stark

Tr. : Cette réaction ne peut mener qu'à un produit, nous n'avons donc pas eu à discuter de la sélectivité. Or, pour diminuer les étapes de traitement et augmenter le rendement, il faut développer des réactions sélectives.

II- Amélioration de la sélectivité

Cachau redox 55p. 264 et 81 p. 337 : Synthèse de l'eau de Javel (manip 315)

Phase de manip : **Courbe i-E et dosage**

Note : $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$,

$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0,89 \text{ V}$, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$

Tr. : En industrie, le rendement n'est pas le seul facteur à prendre en compte. La dépense énergétique et la consommation de solvant est un aspect très important dans l'optimisation de synthèse

III- Vers une chimie plus respectueuse de l'environnement **

AC 2009 n°330 p.42 : Réaction de Biginelli (manip 411)

Phase de manip : **Réaction et essorage, T_{fus}**

Note : Faire impérativement au micro-onde

Peut-être faire en thermique pour comparer

Discours

Introduction :

- ◆ **Premier travail : mettre en œuvre** une synthèse ou un procédé
- ◆ **Deuxième travail : amélioration** de la synthèse
- ◆ **Solution : optimiser les conditions opératoires**
- ◆ **But :**
 - **augmenter le rendement**
 - **diminuer le temps** de réaction
 - **diminuer la consommation** de produit
- ◆ Facteurs qui compte de plus en plus, **chimie verte**

Manip 1 :

- Acétate de benzyle => **huile essentiel de Jasmin** (un des composant)
Utilisation en cosmétique et en alimentation
- Réaction équilibrée, quasiment **athermique** => on peut pas jouer sur T pour la catalyse
- **Catalyse acide : APTS** car soluble en phase organique et pas d'apport d'eau
- On fait H_2O donc on **l'élimine** => **rupture d'équilibre**
- **Cyclohexane/eau = binaire avec hétéroazéotrope**
- Acide éthanoïque en excès => déplacement d'équilibre aussi

Support : binaire cyclo/eau (Grüber), réaction et équivalents, mécanisme

Manip 2 :

- Eau de Javel = hypochlorite de sodium
Utilisation : blanchissement des vêtements, **désinfectant**
- Synthèse mis au point en **1789 par Berthollet**
- Synthèse par oxydation de Cl^-
 $Pb : E^\circ_{Cl} > E^\circ_{H_2O} \Rightarrow$ il faut jouer sur les surtensions
- Choix d'électrode : **graphite** car la **surtension** de l'oxydation de l'eau est très importante
- A la cathode : on fait OH^- donc milieu basique à la fin
- **OH^- réagit avec Cl_2 pour donner ClO^-**
- Dosage : **formation de I_2** ($n_{I_2} = n_{ClO^-}$)
 I_2 doser par $S_2O_3^{2-}$
- **Diminution du courant** mais **augmentation de temps** => **charge constante** délivrée

Support : E-pH de Cl, courbes i-E, réactions de dosage

Manip 3 :

- **Réaction multicomposante** découverte par **Pietro Bignelli en 1891**
- Étape clef de la **synthèse du monastrol**
- Produit de réaction : dihydropyrimidinone (DHPM)
- Réduction du nombre d'étape =>
Gain de temps
Diminution du risque de perte de rendement
Gain de solvant et produit de traitement

Support : Réaction, équivalent, mécanisme Cepanec

Conclusion : On a vu différents moyens d'optimiser une réaction. On peut modifier les conditions opératoires dans le **but de changer la cinétique ou la thermodynamique** d'une réaction. Mais on cherche également à **être plus sélectif** pour diminuer les étapes de purification. Le dernière exemple vu ici est une **réaction multi-composante**. Ces réactions sont des alternatives fortement développées car elles permettent de développer des **procédés plus respectueux de l'environnement**.

Ouverture : Un des facteurs le plus couteux et le plus toxique lors d'une synthèses est l'utilisation de solvant. On tend à développer de plus en plus les **réactions dans l'eau** ou encore les **réactions sans solvant**