

Chap 0-4 Le solvant en chimie organique

A- Les ingrédients d'une synthèse organique

Réactifs et substrat, solvant, conditions opératoires

Rôle du solvant

Equation bilan et schéma de réaction (Substrat → Produit), intérêt du schéma pour les synthèses multi-étapes

Solubilité

Emulsion

B-Types de solvants

Apolaire, aprotique polaire, protique

C- Extraction liquide-liquide

Coefficient de partage

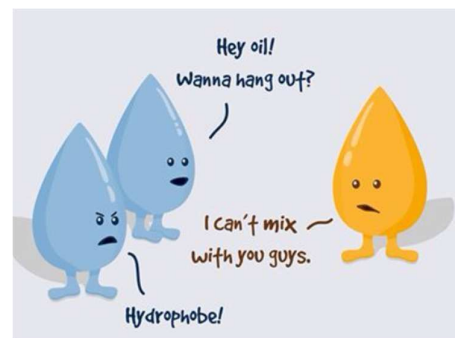
Extraction ou lavage?

TP-cours : extraction de l'acide propanoïque par l'éther

A connaître : matériel, protocole, précautions, intérêt des extractions

successives par rapport à une extraction simple

Conclusion : comment isoler le Produit du solvant?



A- Les ingrédients d'une synthèse

Au cours d'une synthèse organique, on va généralement :

- Modifier une fonction organique sur une molécule (*ex : un alcool devient une cétone*)
- Et/ou : modifier le squelette d'une molécule (*ex : deux carbones de deux petites molécules se lient pour former une « grosse » molécule*)

1

A de rares exceptions près, les synthèses se font dans un solvant (= liquide). Le solvant n'intervient pas dans l'écriture de l'équation bilan mais son rôle est néanmoins crucial pour le bon déroulement d'une réaction. *Il convient aussi de le repérer dans un énoncé pour ne pas le confondre avec un réactif...*

Un « bon » solvant doit :

- **Dissoudre efficacement les réactifs** : il faut donc que les réactifs soient solubles dedans. Attention : il ne faut pas qu'ils soient trop stabilisés pour autant (*sinon, ils ne vont pas vouloir réagir, c'est ennuyeux...*)
- **Ne pas réagir lui-même** avec les produits formés (*sinon, il les détruit, dommage...*).
- **Etre le moins toxique possible** : pour limiter les risques et faciliter la récupération et le traitement. **C'est un déchet** de la synthèse qui doit être systématiquement récupéré (**jamais de solvant organique à l'évier!!**).
- **Etre bon marché** : il est l'ingrédient majoritaire, on est amené à en utiliser de grandes quantités, mais il n'a pas d'intérêt après la synthèse.
- **Réguler** dans certains cas **la température** : beaucoup de réactions se font en effet à ébullition du solvant (*ex : reflux dans l'éther diéthylique, à 33°C sous 1 bar*)

Remarques :

- Il reste toujours des résidus de solvants après synthèse. Pour une synthèse alimentaire ou pharmaceutique, on évitera d'autant plus les solvants toxiques!
- Il n'est pas utile que le produit synthétisé soit lui-même soluble dans le solvant. S'il ne l'est pas, ça facilite même sa récupération (*ex : le produit précipite à la fin, il suffit alors de filtrer ; le produit surnage à la fin, il suffit alors de décantier*)

Le choix du solvant est donc délicat, il faut parfois faire des compromis entre les différents arguments. Le choix est rarement unique : deux solvants possédant les mêmes fonctions organiques et des squelettes carbonés proches vont pouvoir servir aux mêmes synthèses.

Eléments de la synthèse :

- Un ou plusieurs **réactifs**. Parmi eux, on a généralement une seule molécule organique qui joue un rôle particulier appelée **substrat**. Si les proportions ne sont pas stœchiométriques (et c'est souvent), **le substrat est toujours l'espèce en défaut**, c'est lui qui va limiter la réaction. A l'inverse, les réactifs minéraux (*et généralement bon marché*) sont en excès (*on n'hésite pas à en mettre 2 fois trop parfois*)
- Un solvant : il n'apparaît pas dans le bilan, on peut l'indiquer (ou pas) au dessus de la flèche
- Un ou plusieurs produits formés. Parmi eux, un seul a généralement un intérêt, c'est LE **Produit**. Les autres sont alors appelés « **sous-produits** »
- Des conditions expérimentales particulières : température, pression, durée...

Pour écrire une synthèse on écrit :

- Soit une **équation bilan** : elle est alors équilibrée avec tous les réactifs et produits
- Soit un **schéma réactionnel** : il ne fait apparaître que le Substrat et le Produit. On met au dessus de la flèche les réactifs et éventuellement le solvant. Attention, un schéma n'est donc pas équilibré. En revanche, on peut écrire des suites de schémas successifs, ce qui évite recopier une « grosse » molécule organique

Exemple : synthèse de 1-chlorobutane par action de HCl sur le butan-1-ol. Ecrire la réaction bilan³ et le schéma réactionnel

Solubilité dans un solvant

Pour caractériser l'aptitude d'une espèce chimique à se dissoudre dans un solvant donné, on définit sa solubilité.

La solubilité est la quantité (ou la masse) maximale qu'on peut dissoudre par litre de solvant. Elle s'exprime en mol/L (ou en g/L).

La solubilité augmente si les forces d'attraction intermoléculaires entre le soluté et le solvant augmentent. Ces interactions sont des liaisons de Van der Waals ou des liaisons hydrogène.

A retenir : les interactions sont plus fortes quand le solvant et le soluté présentent des similitudes. *Ex : le diiode I_2 , molécule apolaire a une assez forte solubilité dans le cyclohexane (30 g/L à 25°C) car c'est un solvant apolaire. En revanche, le diiode a une faible solubilité dans l'eau (seulement 0,3 g/L à 25°C).*

La solubilité dépend fortement de la température. En général, la solubilité augmente avec la température. Ainsi, certains composés peuvent être « insoluble à froid » (solubilité très faible à quelques °C) mais « très solubles à chaud » (à ébullition du solvant)

Application : imaginons que Le Produit mélangé à des impuretés soit en solution dans un solvant bouillant. Si le Produit est « insoluble à froid » mais que les impuretés restent soluble à froid, il suffit de refroidir pour que le Produit cristallise seul alors que les impuretés restent en solution. On filtre ensuite pour récupérer le Produit. C'est une manipulation très fréquente de purification : la recristallisation (cf TP). Il faut bien choisir le solvant.

Emulsion

➤ **Définition** : une **émulsion** est un milieu hétérogène constitué par la dispersion, à l'état de gouttelettes très fines, d'un liquide dans un autre liquide auquel il n'est pas miscible. C'est donc un **état instable** puisqu'à l'équilibre, les deux liquides devraient se séparer par décantation. Toutefois, les émulsions sont assez courantes et « tiennent » plus ou moins longtemps. En chimie organique, une émulsion est souvent un inconvénient car elle retarde la séparation de deux solvants.

➤ **Propriétés des émulsions**

- Alors que les liquides purs sont bien transparents, l'émulsion a plutôt un aspect laiteux voire opaque (*car les microgouttelettes diffusent la lumière*).
- La durée de vie d'une émulsion augmente si la taille des gouttelettes diminue. *Pourquoi?*
- Une agitation vigoureuse favorise la formation d'une émulsion
- Un **émulsifiant** est une espèce qui stabilise une émulsion en se mettant à l'interface entre les deux liquides. Très utilisé comme additif dans l'agroalimentaire ou la cosmétique.
- *Exemple d'émulsifiant : la lécithine qui fait partie des phospholipides. On trouve dans les jaunes d'œufs, le soja, les graines de tournesol et les cellules des graines de plantes. Permet de stabiliser une émulsion eau + huile*

Comment ça marche?

- *Exemple de la mayonnaise*

5

B- Types de solvants

Classement en 3 catégories de solvant

Les solvants classiques sont classés suivant leurs propriétés. Ce sont tous des liquides à température ambiante (et sous 1 bar) donc ce sont de « petites » molécules. Il est important de noter leur température d'ébullition (sur l'étiquette) car elle donne la température maximale de travail. On distingue trois catégories :

- **Protique (ou protogène)**. C'est un donneur de proton, c'est-à-dire un acide de Brønsted. Il possède alors un H lié à un atome plus électronégatif. H porte une charge partielle positive $+\delta$, on parle d'**hydrogène labile** (= mobile). Un solvant protique est nécessairement aussi une molécule polaire.

Ex : H_2O , méthanol CH_3OH , éthanol CH_3CH_2OH ...

Les molécules hydrophiles sont bien solubles dans les solvants protiques

- **Aprotique polaire** (sans propriété acide). La molécule possède un moment dipolaire permanent.

Ex : propanone (= « acétone »), éther diéthylique, THF (éther cyclique), DMSO (CH_3SOCH_3)

Les réactifs polaires sont bien solubles dans un solvant polaire.

➤ **Apolaire.** Le solvant a un moment dipolaire nul ou très faible. C'est le cas des hydrocarbures.

Ex : cyclohexane, toluène, « éther de pétrole » (=mélange d'alcane légers), CCl_4

Un réactif apolaire se dissout bien dans un solvant apolaire.

Dissolution d'un solide ionique

Un solide ionique est un empilement d'ions. Deux aspects sont à examiner dans ce cas.

➤ Le solvant **ionise** : il fait apparaître les ions constitutifs

Ex : dissolution de $\text{NaCl}_{(s)}$

Pour séparer l'anion et le cation, le solvant doit être

➤ Le solvant **disperse** : une fois les ions formés, le solvant peut ensuite les séparer. Pour cela, il doit atténuer les forces électrostatiques qui « maintiennent » les deux ions l'un contre l'autre. La **permittivité relative d'un solvant**, notée ϵ_r , est le facteur d'atténuation de ces forces par rapport au vide

Pour l'eau, $\epsilon_r = 80$. ça veut dire que les forces électrostatiques sont 80 fois plus faibles dans l'eau que dans le vide

7

On a donc

- Un solvant ionisant si
- Un solvant dispersant si

| Solvant | μ (D) | ϵ_r | commentaire |
|---------|-----------|--------------|-------------|
| Eau | 1,8 | 80 | |
| Acétone | 2,8 | 21 | |
| Toluène | 0,4 | 2,4 | |

A retenir : dans l'eau, solvant très dispersant, on considère que les ions sont séparés. On a des ions solvatés, indépendants, entourés de molécules d'eau :

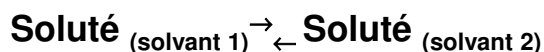
Dans la plupart des autres solvants, on a plutôt des **paires d'ions** : les ions existent mais restent en binôme anion-cation, ils ne se dispersent pas.

C- Extraction liquide-liquide

1- Coefficient de partage

Imaginons qu'on propose à un soluté le choix entre deux solvants. Il faut d'abord que les deux solvants ne soient pas miscibles (sinon, ils se mélangent pour former un seul solvant : eh oui, certains solvants « compliqués » sont en fait des mélanges!). Les **deux solvants non miscibles se séparent suivant leur densité**, le plus dense en dessous.

Un soluté a des affinités différentes avec les deux solvants. Il se produit alors un équilibre physico-chimique :



La constante d'équilibre **K** est appelée coefficient de partage du soluté entre les deux solvants :

Si $K > 1$, le soluté est plus soluble dans le solvant 2 que dans le 1

ATTENTION : **l'équilibre ne peut se faire qu'à l'interface** entre les deux solvants. Pour favoriser cet équilibre, **il faut agiter vigoureusement le système**

Après agitation, on laisse décanter et le soluté est réparti entre les deux solvants



9

2- Extraction ou lavage?

Promener ainsi un soluté d'un solvant à un autre est très fréquent en chimie organique. C'est une technique de séparation classique

- Pour retirer une impureté ou un sous produit ou un réactif en excès : on le « fait passer » vers un autre solvant. Le but est alors d'éliminer un soluté qui n'a pas d'intérêt. C'est un **lavage**

Ex : un lavage avec de l'eau permet d'éliminer du milieu des résidus minéraux ou des ions, très solubles dans l'eau. La phase aqueuse est ensuite facilement éliminée par décantation

- Pour attirer Le Produit (intéressant) vers un autre solvant que celui de départ, on fait la même opération mais le but est différent. On dit que le Produit est **extraît**. Il faut que le Produit soit très soluble dans le « nouveau » solvant (sinon, il ne va pas aller dedans) mais il faut aussi que les sous-produits ne viennent pas avec lui (sinon, ça ne sert à rien). Le but est de récupérer Le Produit et lui seul dans le nouveau solvant.

Ex : on peut récupérer des huiles essentielles dans une phase aqueuse (après une hydrodistillation) en réalisant une extraction avec de l'éther car les huiles sont très solubles dedans

En résumé : lors d'une **extraction**, on promène Le Produit et lors d'un **lavage**, on promène des impuretés. C'est techniquement la même opération : une **extraction liquide-liquide**

3- Mise en œuvre pratique, matériel et rendement : en TP-cours.

Conclusion : comment se débarrasser du solvant à la fin

Pour récupérer le produit d'intérêt à la fin, la dernière étape est de l'isoler du dernier solvant. Le procédé dépend de l'état physique du produit.

- Produit solide

- Produit liquide non miscible au solvant

- Produit en solution dans le solvant