

9. Stratégies en synthèse organique

Activités

p. 260 à 263

① Facteurs cinétiques et catalyse

1. Les volumes à l'équivalence doivent être proches des valeurs suivantes :

$$V_{E1} = 14,3 \text{ mL} \quad V_{E2} = 14,1 \text{ mL}$$

$$V_{E3} = 13,9 \text{ mL} \quad V_{E4} = 8,2 \text{ mL}$$

2. a. Il s'agit d'une trempe, elle permet de bloquer la réaction.

b. En utilisant les expressions fournies, on calcule les volumes équivalents réels et on en déduit :

$$n_{\text{ac éth}} = c_B V_{E(\text{réé})}$$

	Volume équivalent	Quantité de matière d'acide éthanoïque restant
Tube 1	$V_{E1(\text{réé})} = 14,3 \text{ mL}$	7,2 mmol
Tube 2	$V_{E2(\text{réé})} = 12,7 \text{ mL}$	6,4 mmol
Tube 3	$V_{E3(\text{réé})} = 13,9 \text{ mL}$	7,0 mmol
Tube 4	$V_{E4(\text{réé})} = 4,3 \text{ mL}$	2,2 mmol

3. En comparant les tubes 1 et 2, ou 3 et 4, on constate que, à durée de réaction égale, la quantité d'acide éthanoïque restant est plus faible quand on ajoute de l'acide sulfurique : il joue donc le rôle de catalyseur et accélère la réaction.

En comparant 1 et 3, ou 2 et 4, on constate que, à durée de réaction égale, la quantité d'acide éthanoïque restant est plus faible quand la température du mélange est plus élevée : la température est un facteur cinétique.

Bilan

- L'augmentation de la température diminue la durée de la réaction.
- La quantité d'acide sulfurique reste constante au cours du temps car c'est un catalyseur.
- La meilleure stratégie de synthèse est de chauffer et d'ajouter du catalyseur, les deux effets se combinent et la réaction est beaucoup plus rapide (tube 4).

② Déplacement d'équilibre

1. On réalise le protocole en classe ou, si le matériel est indisponible dans le laboratoire, on peut transformer cette activité en activité documentaire, en utilisant les données ci-dessous.

2. a. Calcul des quantités de matière :

$$n_{ae} = \frac{\rho V}{M} = \frac{1,05 \times 8,5}{60} = 0,15 \text{ mol}$$

$$\text{et } n_{ac,coo} = \frac{\rho V}{M} = \frac{0,81 \times 13}{88} = 0,12 \text{ mol}$$

b. L'avancement maximal vaut 0,12 mol et le réactif limitant est l'alcool.

c. Le liquide recueilli sous le cyclohexane est l'eau car c'est le composé qui a la température d'ébullition la plus basse. Le volume recueilli vaut $V_{\text{eau}} = 2,2 \text{ mL}$

$$\text{donc } m_{\text{eau}} = 2,2 \text{ g et } n_{f,\text{ext}} = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} = \frac{2,2}{18} = 0,12 \text{ mol.}$$

$$\text{Le rendement vaut donc } \eta_{\text{ext}} = \frac{n_{f,\text{ext}}}{n_{\text{max}}} = \frac{0,12}{0,12} = 1.$$

3. a. On construit un tableau d'avancement :

Av.	Quantité de matière...	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{2(l)} + \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_{2(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$			
		...de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$...de $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$...de $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$...de H_2O
0	...apportée à l'état initial	0,15	0,12	0	0
x	...en cours de réaction	0,15 - x	0,12 - x	x	x
x_f	...présente à l'état final	0,15 - x_f	0,12 - x_f	x_f	x_f

À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre.

$$\frac{x_f^2}{(0,15 - x_f) \times (0,12 - x_f)} = K = 4,0$$

$$\text{soit } 3x_f^2 - 1,08x_f + 0,072 = 0$$

Le discriminant de cette équation du second degré vaut $\Delta = (-1,08)^2 - 4,0 \times 3 \times 0,072 = 0,3024$ et les deux solutions valent :

$$x_{f1} = \frac{1,08 - \sqrt{0,3024}}{2 \times 3} = 0,0883 \text{ mol}$$

$$\text{et } x_{f2} = \frac{1,08 + \sqrt{0,3024}}{2 \times 3} = 0,815 \text{ mol.}$$

Cette seconde solution donnerait des quantités de matière finales de réactifs négatives. La solution est donc $x_f = 0,088$ mol.

$$\text{b. On en déduit } \eta = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,088}{0,12} = 0,73.$$

On a donc $\eta < \eta_{\text{ext}}$.

Bilan

- Le produit eau étant extrait, le quotient de réaction reste égal à 0, donc ne pourra jamais être égal à K : on n'atteint jamais l'équilibre. Il y a donc déplacement d'équilibre car on empêche qu'il soit réalisé en extrayant l'eau du mélange réactionnel.
- On provoque le déséquilibre et on rend la réaction totale, le rendement vaut donc 1.

③ Synthèse du paracétamol

1. On réalise les protocoles.

2. Le fait que la température de fusion, mesurée au banc Kofler, soit comprise entre 168 °C et 172 °C permet de valider que le produit obtenu est bien le paracétamol.

3. Le groupe amine ($-\text{NH}_2$) du 4-aminophénol est transformé en groupe amide dans le paracétamol.

Bilan

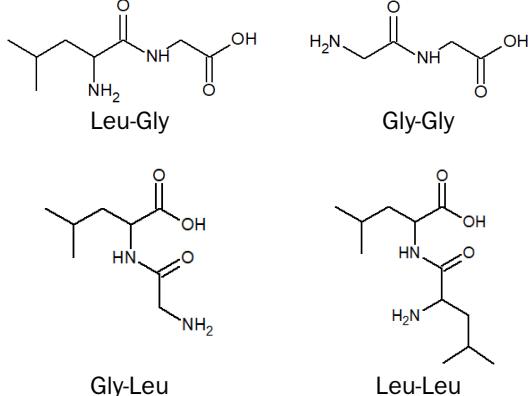
- Transformation, extraction, purification et identification.
- C'est une modification de groupe.

④ Étude de la synthèse d'une hormone

1. Les deux molécules possèdent un groupe carboxyle et un groupe amine.

2. Le groupe carboxyle de la S-leucine et le groupe amine de la glycine se sont couplés pour former le dipeptide Leu-Gly. Le groupe carboxyle de la glycine et le groupe amine de la S-leucine ne se sont pas couplés.

3. a.



b. Le mélange réactionnel est constitué de 4 molécules différentes.

4. L'étape 1 concerne le carboxyle de la glycine et l'étape 2, le groupe amine de la S-leucine. Elles permettent d'éviter la réaction des groupes considérés. On peut les nommer étapes de protection.

5. a. Le groupe modifié est celui qui s'est formé lors de l'étape 2. On retrouve le groupe amine de la molécule de S-leucine.

b. Le groupe modifié est celui qui s'est formé lors de l'étape 1. On retrouve le groupe carboxyle de la molécule de glycine.

c. Il s'agit d'étapes de déprotection.

Bilan

- Il est possible d'obtenir un composé unique en privilégiant soit un réactif chimiosélectif ou en empêchant la réaction de certains groupes.

- On ajoute alors 4 étapes : 2 de protection et 2 de déprotection.

Exercices

Exercices 1 à 19 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

Exercices 20 à 22 corrigés dans le manuel de l'élève.

Exercice 23 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

24 a. Famille : halogénoalcane

Nom : iodo-fluorométhane

b. Famille : ester

Nom : 3-méthylbutanoate de méthyle

c. Famille : amide

Nom : N-éthyl N-méthylméthanamide

d. Famille : amine Nom : N-méthyléthanamine

e. Famille : cétone Nom : butan-2-one

Exercice 25 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

26 a. N-méthylméthanamine

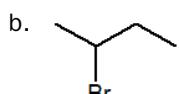
b. 3-méthyl-pentanoate de méthyle

c. 2-bromopropane

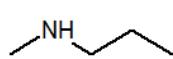
d. propan-2-amine

Exercices 27 et 28 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

29 a.



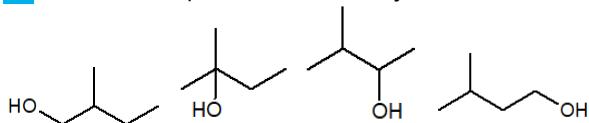
c.



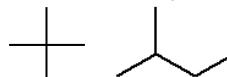
d.



30 Isomères de position du 2-méthylbutan-1-ol :



Isomères de squelette du pentane :



Exercices 31 et 32 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

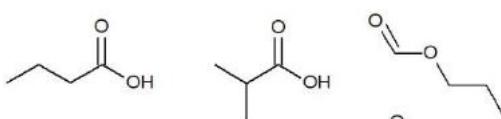
33 a. Addition

b. Substitution

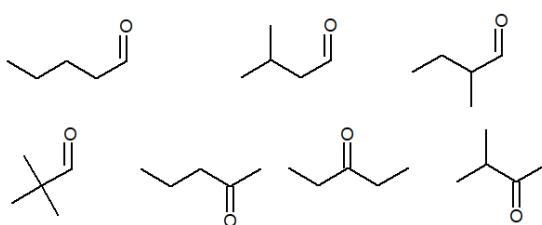
c. Addition

Exercices 34 et 35 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

36 a.



b.



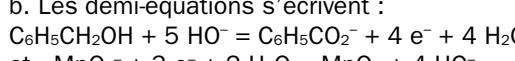
- 37** a. Substitution b. Élimination
c. Acide-base d. Addition

38 a. HO-[$\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO-NH-}$] $_n\text{-H}$
b. Le motif est : $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO-NH-}(\text{CH}_2)_6-\text{NH-}$
c. Sa masse molaire est :
 $M = 12M_c + 2M_0 + 22M_H + 2M_N$
 $M = 12 \times 12,0 + 2 \times 16,0 + 22 \times 1,0 + 2 \times 14,0$
 $M = 226 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
d. $N = \frac{1,2 \times 10^5}{226} = 5,3 \times 10^2$

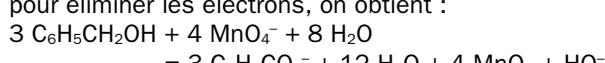
Exercice 39 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

40 a. Transformation (passage des réactifs aux produits) puis extraction (isolement du produit-cible par élimination des autres espèces).

b. Les demi-équations s'écrivent :



On multiplie la première par 3 et la seconde par 4 pour éliminer les électrons, on obtient :



c. C'est une réaction acide-base :
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

41 a. (1) $EA = \frac{218}{136 + 100} = \frac{218}{236} = 0,924 = 92,4\%$

(2) $EA' = \frac{218}{136 + 82} = \frac{218}{218} = 1,00 = 100\%$

b. On priviliege le second procédé car $EA' > EA$.
On a moins de déchets (intérêt écologique : pas de produits rejetés ; intérêt économique : pas de retraitement à envisager).

42 a. Acide éthanoïque : groupe carboxyle, famille acide carboxylique.

Éthanol : groupe hydroxyle, famille alcool.

Éthanoate d'éthyle : groupe carboxyle, famille ester.

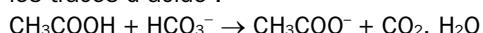
b. Transformation, séparation et purification.

c. • Chauffage à reflux : permet d'accélérer la transformation sans perte de réactifs et de produits.

• Ajout d'acide sulfurique concentré : catalyseur permettant d'accélérer la transformation.

• Mélange avec de l'eau salée : permet la séparation de l'éthanoate d'éthyle car sa solubilité est presque nulle, alors que les réactifs y sont très solubles.

• Ajout d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium. Réaction acide-base permettant d'éliminer les traces d'acide :



d. La quantité maximale vaut $n_{\max} = 0,10 \text{ mol}$.

La quantité formée vaut :

$$n_{\text{obtenue}} = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{0,925 \times 5,9}{88,1} = 0,062 \text{ mol}$$

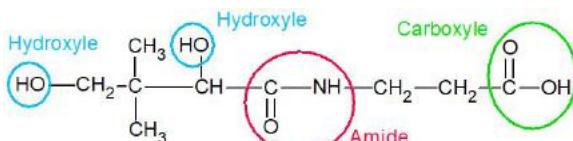
$$\text{Le rendement vaut donc } \eta = \frac{0,062}{0,10} = 0,62 = 62\%.$$

Exercice 43 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

44 a. Un polymère est une macromolécule qui résulte de la réaction d'un grand nombre de monomères.
b. Le catalyseur permet d'accélérer la réaction.

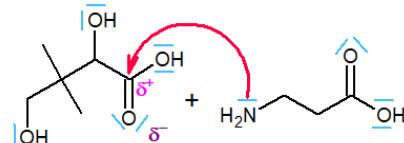
c. Cela permet d'augmenter le rendement, par déplacement d'équilibre, le rendement peut ainsi atteindre 100 %.

45 1.



2. a. La liaison C=O de l'acide pantoïque est polarisée car $\chi_o - \chi_c = 3,4 - 2,6 = 1,2 > 0,4$. L'atome de carbone porte donc une charge partielle positive et est un site accepteur de doublet d'électrons. Le doublet non liant de l'atome d'azote de la β-alanine est un site donneur de doublet d'électrons. On dessine la flèche courbe.

④ Cours 6b p. 127 (chapitre 4, manuel de l'élève)



b. Les deux autres atomes de carbone liés aux groupes hydroxyles portent eux aussi une charge partielle positive. On aura donc d'autres produits de réaction.

c. Pour obtenir uniquement l'acide pantothénique, il faut protéger les groupes hydroxyle de l'acide pantoïque pour éviter ces réactions parasites.

46 a. On a un groupe carboxyle et un groupe carbonyle. C'est un composé bifonctionnel.

b. NaBH_4 ne réduit que le carbone portant le groupe carbonyle, alors que LiAlH_4 réduit ce carbone et celui portant le groupe carboxyle.

c. L'étape 1 est une étape de protection. L'ajout du groupe acétal sur le haut de la molécule A rend cette partie de molécule non réactive.

d. À l'inverse, l'étape 3 est une déprotection.

e. L'action réductrice de LiAlH_4 n'est pas sélective : il attaque tous les sites. En protégeant une partie de la molécule, LiAlH_4 attaquera un site sur les deux, le site non protégé.

47 1. a. L'acide sulfurique est un catalyseur, il accélère la réaction.

b. $Q_{r,i} = 0$ à $t = 0 \text{ s}$ car on n'a pas de produit à l'état initial.

c. Q_r augmente pour tendre vers K donc la réaction évolue dans le sens direct.

2. La quantité de linalol introduite vaut :

$$n_l = \frac{\rho_l V_l}{M_l} = \frac{0,87 \times 40}{154} = 0,226 \text{ mol}$$

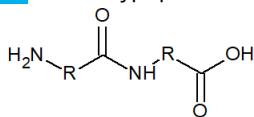
On devrait obtenir $n_{\max} = 0,226 \text{ mol}$ d'éthanoate de linalyle si la réaction était totale.

$$\text{On en obtient } n_a = \frac{\rho_a V_a}{M_a} = \frac{0,89 \times 2,5}{196} = 0,011 \text{ mol}$$

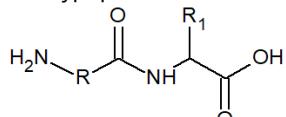
$$\text{donc le rendement vaut } \eta = \frac{0,011}{0,226} = 0,049 = 4,9\%.$$

3. On pourrait augmenter le rendement en mettant l'acide éthanoïque, second réactif, en excès, ou en procédant à l'extraction de l'éthanoate de linalyle au fur et à mesure de sa formation.

48 a. • Polypeptide 3

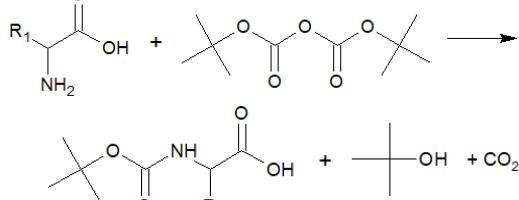


• Polypeptide 4

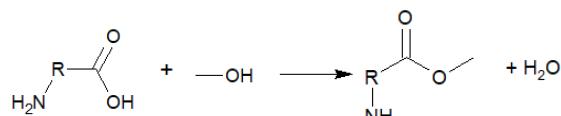


b. Pour obtenir la Met-enképhaline, il faut protéger la fonction acide carboxylique du réactif A et la fonction amine du réactif B.

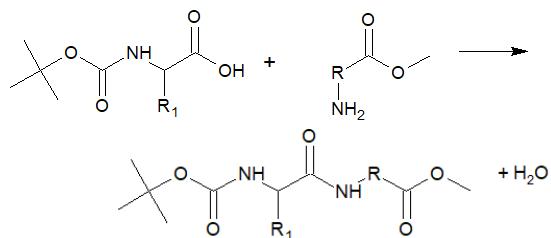
c. ①



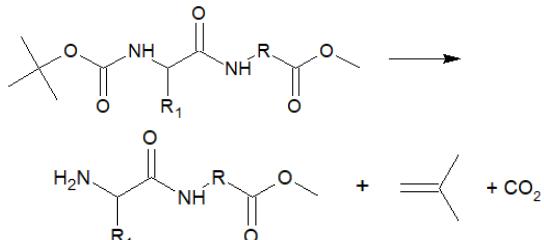
②



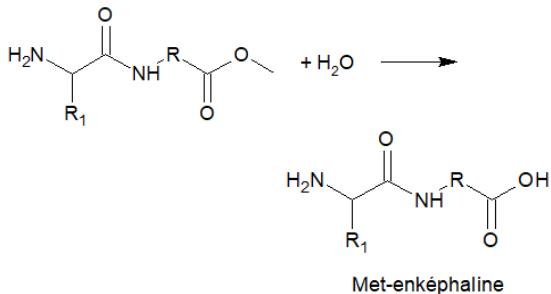
③



④



⑤



49 1. SN est une substitution. E est une élimination. AHB est une addition. E (DHL) est une élimination.

AE (M) est une addition. AE (Z) est une addition.

2. a. A : 2-chloro-3-méthylpentan-4-ol

B : 3-méthylpentan-2,4-diol

C : 3-méthyl-2,4-dichloropentane

D : 4-chloro-3-méthylpent-2-ène

E : 4-hydroxy-3-méthylpent-2-ène

F : 3-méthylpentan-2,3-diol

b. - de A à B : SN - de A à D : E

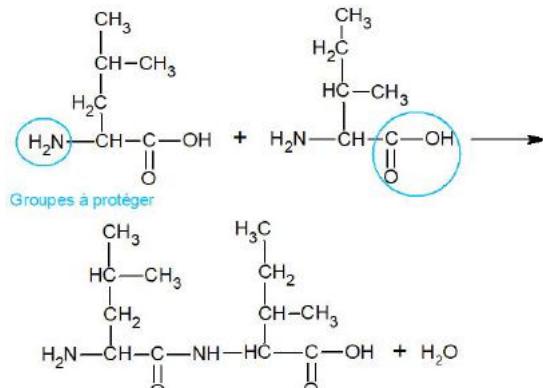
- de A à E : E (DHL)

- de A à C : E puis AE (Z) puis SN

- de A à F : E (DHL) puis AE (M)

50 a. En notant R₁ le groupe 2-méthylpropyl et R₂ le groupe 1-méthylpropyl, on peut obtenir 4 dipeptides, avec pour substituants respectifs R₁R₁, R₁R₂, R₂R₁ et R₂R₂.

b.



Il faut protéger la fonction amine de la leucine et la fonction acide carboxylique de l'isoleucine.

c. On ne peut procéder qu'étape par étape, en protégeant à chaque fois de nombreux groupes fonctionnels pour qu'un seul réagisse.

d. C₉H₆O₄

Exercice 51 corrigé à l'adresse hatier-clic.fr/pct282

52 1. Il y a les dangers associés aux diverses espèces chimiques, réactifs et produits, et les dangers physiques habituels, en particulier associés aux hautes températures de certaines étapes.

2. Si tous les réactifs utilisés se transforment en les produits désirés, il n'y a aucun déchet donc l'économie d'atomes vaut 100 %.

3. Procédé 1 : C₆H₆ + C₃H₆ + O₂ → C₆H₆O + C₃H₆O

Procédé 2 : 2 C₆H₆ + O₂ → 2 C₆H₆O

4. Procédé 1 : EA₁ = $\frac{M_{C_6H_6O}}{M_{C_6H_6} + M_{C_3H_6} + M_{O_2}} = \frac{94,0}{152,0} = 61,8\%$

Procédé 1 :

- Il utilise des catalyseurs.
- Son EA est assez faible.
- Le propène réactif et la propanone produite sont dangereux.
- Le travail en milieu basique à chaud est dangereux.

Procédé 2 :

- Il utilise des catalyseurs.
 - L'économie d'atome est proche de 100 % car l'acide éthanoïque est régénéré, seul le dioxygène (gratuit) est consommé.
 - L'étape 2, à 600 °C, est coûteuse en énergie de chauffage.
- Le procédé 2 respecte mieux les principes de la chimie verte.

53 1. Le nickel et le palladium sont des catalyseurs. Ils permettent de réduire la durée de réaction.

2. L'étape 1 des procédés Boots et BHC est une substitution (H par COCH₃).

Le produit A est l'acide éthanoïque.

3. Il n'y a pas de modification de chaîne carbonée mais modification de groupe.

4. Lors de l'étape 5, il se produit une réaction d'élimination d'eau, c'est une déshydratation.