

EXERCICES Appliquer le cours

I Analyse de protocoles (Bilan 1)

16. Déterminer des quantités de matière

a. La formule brute du 2-nitrobenzaldéhyde est $C_7H_5O_3N$. Sa masse molaire est $M_1 = 151 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La quantité de

matière introduite est $n_1 = \frac{m_1}{M_1} = 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

b. La quantité de matière d'acétone (C_3H_6O ; $M_2 = 58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) introduite est :

$$n_2 = V_2 \times \frac{d}{M_2} = 1,4 \times 10^{-1} \text{ mol}.$$

c. La quantité de matière d'ions hydroxyde introduite est

$$n_3 = C \times V = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

d. L'eau distillée sert de solvant.

17. Identifier le réactif limitant

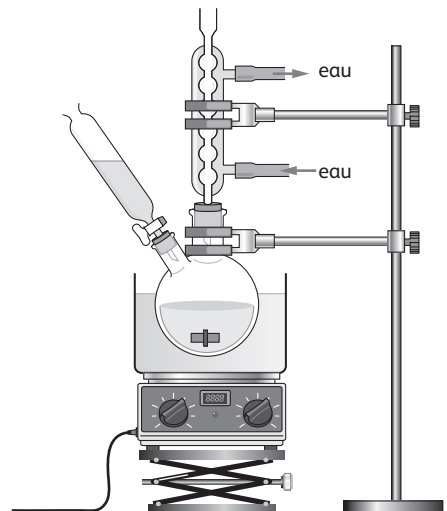
a.

Espèce chimique	2-nitro-benzaldéhyde	acétone	hydroxyde de sodium (NaOH)
État physique	solide	liquide	en solution
Masse	0,500 g	/	/
Volume	/	10 mL	2,5 mL
Concentration	/	/	2 mol·L ⁻¹
Masse molaire	151 g·mol ⁻¹	58 g·mol ⁻¹	40 g·mol ⁻¹
Densité	/	0,79	/
Quantité de matière	$3,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$	$1,4 \times 10^{-1} \text{ mol}$	$5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

b. Vu les nombres stœchiométriques, le 2-nitrobenzaldéhyde est le réactif limitant.

II Étape de transformations (Bilan 2)

18. Réaliser le schéma d'un montage



19. Respecter les consignes de sécurité

a. Pendant une séance de TP, on doit obligatoirement porter une blouse en coton fermée et des lunettes de protection.

b. Pour éviter les irritations cutanées, il faut utiliser des gants pour manipuler cette espèce chimique. De plus, il est préférable de manipuler le solide sous hotte pour éviter de respirer les poussières de solide. Une fois le solide en solution, la synthèse peut alors être réalisée à la paillasse.

III Étape de traitement (Bilan 3)

20. Choisir les techniques de traitement

a. Afin de séparer le produit solide formé du reste du mélange réactionnel, il faut essorer le solide, puis le laver.

b. Ces opérations sont effectuées grâce à un filtre Büchner placé sur une fiole à vide.

IV Étapes d'identification et de purification (Bilan 4)

21. Choisir les techniques d'analyse, de purification

a. Pour analyser le solide obtenu, on peut envisager de mesurer une température de fusion, de réaliser une CCM, de réaliser des analyses spectrales (RMN, IR ou UV, le produit est coloré).

b. Pour purifier un solide, on réalise une recristallisation.

22. Analyser un résultat expérimental

Le rendement de la synthèse est défini par $r = \frac{n_{\text{obtenu}}}{n_{\text{max}}}$;

n_{obtenu} quantité de matière de produit d'intérêt obtenu et n_{max} quantité de matière maximale que l'on obtiendrait si la réaction était totale.

D'après l'exercice 17, le réactif limitant est le 2-nitrobenzaldéhyde.

La masse molaire de l'indigo ($C_{16}H_{10}O_2N_2$) est égale à $M_3 = 262 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$n_{\text{obtenu}} = \frac{0,375}{262} = 1,43 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n_{\text{max}} = \frac{n_{\text{réactif limitant}}}{2} = \frac{3,3 \times 10^{-3}}{2} = 1,65 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(Attention aux nombres stœchiométriques : il faut 2 moles de 2-nitrobenzaldéhyde pour former 1 mole d'indigo.)

$$r = 86,5 \%$$

23. Exercice résolu dans le manuel

24. Application de l'exercice résolu

1. Lors d'un contrôle d'alcoolémie, on veut mesurer la quantité d'éthanol présente dans l'air expiré. C'est donc l'éthanol qui doit être le réactif limitant.

2. Masse d'éthanol contenue dans un litre d'air expiré pour un taux d'alcoolémie limite :

$$m_1 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ g.}$$

Quantité d'éthanol correspondante :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{2,5 \times 10^{-4}}{46} = 5,4 \times 10^{-6} \text{ mol.}$$

D'après l'équation de la réaction, il faut 1 mole d'ions dichromate pour oxyder complètement 3 moles d'éthanol. La quantité minimale d'ions dichromate nécessaire

est donc $n_{2_{\text{min}}} = \frac{n_1}{3} = 1,8 \times 10^{-6} \text{ mol}$, soit une masse minimale de dichromate de potassium présente dans l'éthylotest $m_{2_{\text{min}}} = n_{2_{\text{min}}} \times M_2 = 5,4 \times 10^{-4} \text{ g}$ soit 0,6 mg.

25. Exercice résolu dans le manuel

26. Application de l'exercice résolu

1. En examinant le chromatogramme, on voit que le produit synthétisé n'est pas un produit pur (deux taches révélées pour le dépôt C). Le dépôt C contient principalement du paracétamol, mais aussi un peu de *paraaminophénol* qui n'a pas réagi. Il faut donc purifier le brut réactionnel.

2. Pour purifier un solide, la technique de recristallisation est utilisée.

EXERCICES S'entraîner

27. Apprendre à rédiger

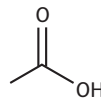
> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser, communiquer.

a. Les réactifs sont le *paraaminophénol* et l'anhydride éthanoïque. Le produit d'intérêt est le paracétamol. Il se forme aussi un autre produit puisque il y a conservation des éléments lors d'une transformation chimique.

b. L'équation de la réaction s'écrit :



Le produit formé est de l'acide éthanoïque de formule topologique :



c. Le réactif limitant choisi sera

le *paraaminophénol*, pour des raisons

de coût principalement. C'est le réactif le moins cher.

28. ★ Synthèse d'un savon

> COMPÉTENCES : S'approprier, réaliser.

a. ① Étape de transformation

Dans un ballon monocol, introduire de l'huile, de la soude et de l'éthanol. Porter le mélange à reflux.

② Étape de traitement

Laisser refroidir le milieu réactionnel et le verser dans une solution aqueuse salée. Le savon précipite.

③ Étape de traitement

Essorer le savon formé sur un filtre plissé.

b. Les données qui ne sont pas spécifiées sur le schéma sont les quantités de réactifs et solvant introduites, la durée de la transformation, la concentration de la solution aqueuse salée.

c. On peut compléter le protocole en a. avec les quantités de réactifs suivantes : 20 mL d'huile alimentaire, 20 mL de solution d'hydroxyde de sodium de concentration environ $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et environ 20 mL d'éthanol.

Durée de réaction : 15 min à reflux. La solution aqueuse de chlorure de sodium est saturée.

29. ★ In English Please

> COMPÉTENCES : S'approprier, réaliser.

a. Les réactifs sont le 1-bromobutane et les ions iodure (I^-). Le solvant est l'acétone.

b.



c. Le réactif limitant est le 1-bromobutane.

30. ★ Choix d'un solvant d'extraction

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, communiquer.

a. La solution présente un aspect laiteux car c'est une émulsion : fines gouttelettes de phase organique (eugénol) dans l'eau. C'est le phénomène de diffusion.

b. Pour récupérer l'eugénol, on va utiliser la technique d'extraction liquide-liquide.

c. Les critères de choix d'un solvant d'extraction (programme de 2^{de}) sont les suivants :

– l'espèce à extraire doit être plus soluble dans le solvant extracteur que dans le solvant initial (ici l'eau) ;

– le solvant extracteur et le solvant initial ne doivent pas être miscibles.

On peut donc utiliser l'éther et le dichlorométhane sur ces deux critères. De plus, le solvant d'extraction devra être éliminé grâce à un évaporateur rotatif.

Remarque : il sera plus facile d'éliminer un solvant de faible température d'ébullition ; T_{eb} (éther) = 35°C , T_{eb} (dichlorométhane) = 40°C .

d. Protocole expérimental :

Verser dans une ampoule à décanter la solution laiteuse contenant l'eugénol.

Ajouter 20 mL d'éther. Agiter l'ampoule à décantier en dégazant de temps en temps. Laisser la décantation se faire. Séparer les phases. Extraire la phase aqueuse avec deux fois 20 mL d'éther. Rassembler les phases organiques.

Sécher la phase organique obtenue sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer et évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif.

31. ★★ Réaction de Cannizzaro

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser, valider.

a. Les réactifs sont le benzaldéhyde et les ions hydroxyde HO^- . Les produits sont l'acide benzoïque et l'alcool benzylique.

b. La quantité de matière d'ions hydroxyde introduits est

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{10}{56} = 1,8 \times 10^{-1} \text{ mol (l'hydroxyde de potassium)}$$

est un sel qui se dissocie totalement dans l'eau).

La quantité de matière de benzaldéhyde introduit est

$$n_2 = V_2 \times \frac{d_2}{M_2} = \frac{10 \times 1,05}{106} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.}$$

Étant donnée la stœchiométrie de la réaction, c'est le benzaldéhyde qui est le réactif limitant.

c. Étape de transformation

La dissolution de l'hydroxyde de potassium fournit de l'énergie au milieu. La solution peut s'échauffer fortement. Il faut donc plonger l'erlenmeyer où a lieu la dissolution dans un bain de glace.

Le benzaldéhyde doit être ajouté sous hotte car il est nocif par inhalation.

d. Étape de traitement

Les différentes espèces chimiques présentes après ajout d'eau sont les produits (acide benzoïque et alcool benzylique) et les réactifs n'ayant pas réagi (les ions hydroxyde en excès et éventuellement le benzaldéhyde restant). Le milieu est donc fortement basique.

L'acide benzoïque possède des propriétés acido-basiques. Si $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$, l'acide benzoïque se trouve sous forme moléculaire $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$.

Si $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$, l'acide benzoïque se trouve sous forme ionique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$.

À ce stade l'acide benzoïque se trouve sous forme ionique. L'alcool benzylique et le benzaldéhyde sont sous forme moléculaire.

e. Après extraction liquide-liquide, il y a deux phases distinctes : une phase aqueuse et une phase organique. Les espèces chimiques qui se trouvent en phase aqueuse sont ioniques ou ont des interactions privilégiées avec le solvant polaire H_2O . Celles qui se trouvent en phase organique ont plus d'affinités avec le solvant organique éthoxyéthane.

Dans la phase aqueuse se trouve donc l'acide benzoïque sous forme d'ions benzoate, et dans la phase organique l'alcool benzylique (et éventuellement du benzaldéhyde).

f. On acidifie ensuite la phase aqueuse pour transformer l'acide benzoïque ionique en acide benzoïque moléculaire (réaction de type acide-base). En solution acide,

l'acide benzoïque précipite donc ; on peut ainsi le récupérer par essorage.

g. Le produit solide est donc l'acide benzoïque, le liquide est l'alcool benzylique.

32. ★★ Oxydation de l'alcool benzylique

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser.

a. Les réactifs sont l'alcool benzylique et les ions hypochlorite. Le produit est le benzaldéhyde.

b. On observe une phase aqueuse (solvant eau) et une phase organique (solvant acétate d'éthyle).

c. Dans la phase aqueuse se trouvent les ions hypochlorite, dans la phase organique se trouve l'autre réactif, l'alcool benzylique.

d. Les deux réactifs se trouvent dans deux phases différentes. Or lors de l'étape de transformation, il faut que les réactifs soient en contact. On utilise donc du bromure de tétrabutylammonium qui permet de transférer un réactif d'une phase à une autre pour que la transformation ait lieu (ici les ions hypochlorite « passent » en phase organique). Cette espèce chimique n'apparaît pas dans le bilan de la réaction et permet à la transformation d'avoir lieu, d'où son nom de « catalyseur de transfert de phase ».

e. Le réactif limitant est l'alcool benzylique. Le rendement de cette synthèse est :

$$r = \frac{n_{\text{obtenu}}}{n_{\text{max}}} ; n_{\text{obtenu}} = \frac{0,880}{106} = 8,3 \times 10^{-3} \text{ mol} ;$$

$$n_{\text{max}} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol} ; r = 83 \%.$$

L'analyse CCM montre que le brut réactionnel contient du benzaldéhyde mais aussi de l'alcool benzylique (deux taches). Il est nécessaire de purifier le brut réactionnel par recristallisation.

33. ★★ S'auto-évaluer

Tableau d'engagement :

Espèce chimique	Benzile	NaBH_4	Éthanol
État physique	solide	solide	liquide
Masse	2,0 g	0,4 g	/
Volume			20 mL
Masse molaire	210	37,8	46,0
Densité	/	/	0,79
Quantité de matière	$9,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$	$1,1 \times 10^{-1} \text{ mol}$	$3,4 \times 10^{-1} \text{ mol}$

Les réactifs sont le benzile et le tétrahydroborate de sodium. L'éthanol est le solvant (introduit en large excès).

Étant donné la stœchiométrie de la réaction, le réactif limitant est le benzile. De plus, une mole de benzile fournit une mole de produit.

Le rendement d'une synthèse est défini par :

$$r = \frac{n_{\text{obtenu}}}{n_{\text{max}}}$$

n_{obtenu} quantité de matière de produit d'intérêt obtenu et
 n_{max} quantité de matière maximale que l'on obtiendrait si la réaction était totale.

Ici $n_{\text{max}} = 9,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

La masse molaire du produit se déduit de celle du réactif, elle est égale à $M_4 = M_2 + 4 \times M_H = 214 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$n_{\text{obtenu}} = \frac{1,5}{214} = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

$$r = 74 \text{ \%}.$$

34. Synthèse d'un arôme

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser, valider.

a. La réaction envisagée est une substitution.

b. L'alcool isoamylique et l'acide éthanóïque sont les réactifs, l'APTS est un catalyseur.

c. L'acide éthanóïque est en très large excès

($n_{\text{acide}} = 5,3 \times 10^{-1} \text{ mol}$) et joue aussi le rôle de solvant.

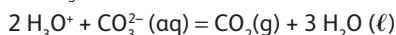
Le réactif limitant est l'alcool isoamylique

($n_{\text{alcool}} = 9,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$).

d. Après ajout de glace, dans la phase organique, il y a l'alcool isoamylique n'ayant pas réagi et l'acétate d'isoamylique. En phase aqueuse, il y a l'acide éthanóïque. Remarque : L'APTS (sous forme acide) est plus soluble en phase organique. En milieu acide une partie de l'acide éthanóïque est soluble en phase organique.

e. L'étape de lavage de la phase organique avec une solution basique de carbonate de sodium, permet d'éliminer l'excès d'acide acétique et d'APTS utilisé lors de la réaction. En effet, les ions paratoluènesulfonate et éthanóate formés par réaction acide-base sont solubles dans l'eau et passent en phase aqueuse. On effectue un dernier lavage à l'eau pour s'assurer que la phase aqueuse finale est bien neutre. On a ainsi éliminé toute trace d'acides par lavage, d'où le terme de « lavage à neutralité ».

f. Le dégagement gazeux observé est du dioxyde de carbone produit par réaction acide-base entre les ions carbonate (CO_3^{2-}) et les acides présents.



g. La synthèse a permis de synthétiser

$n_{\text{obtenu}} = 5,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'ester. Le rendement calculé par rapport à l'alcool est alors de 64 %.

h. La valeur de l'indice de réfraction mesuré est en bon accord avec celui tabulé. On peut donc estimer que le produit synthétisé est pur et n'a donc pas besoin de purification.

Remarque : pour caractériser le produit obtenu, une CCM pourrait être réalisée ainsi que des spectres IR et/ou RMN.

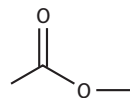
EXERCICES Objectif BAC

35. SYNTHÈSE DE L'ACÉTATE D'ÉTHYLE

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser, valider.

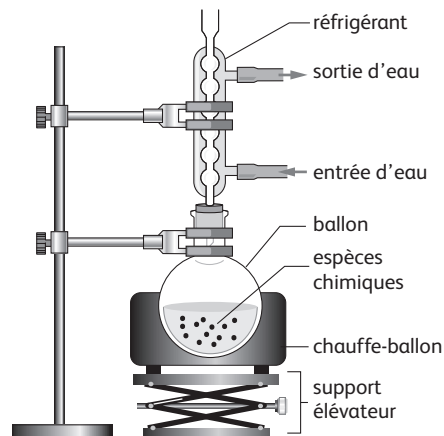
1. a. Réactifs utilisés : acide éthanóïque (classe fonctionnelle : acide carboxylique), éthanol (classe fonctionnelle : alcool).

Produit d'intérêt : acétate d'éthyle (classe fonctionnelle : ester).



b. L'acétate d'éthyle se nomme éthanóate d'éthyle.

2. a. Pour réaliser l'étape 1, il faut réaliser un montage à reflux.



b. Étape 1 : étape de transformation ; synthèse de l'ester.
 Étape 2 : étape de traitement ; décantation et extraction liquide-liquide.

Étape 3 : étape de traitement ; lavage à neutralité et séchage de la phase organique.

c. L'acide sulfurique est un **catalyseur** de la réaction (accélère la transformation). Il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Le chauffage à reflux sert à **réduire la durée de réaction** (quand la température augmente, la vitesse de la transformation augmente) tout en évitant les pertes de matière (les vapeurs se condensent et retombent dans le milieu réactionnel).

Le mélange avec de l'eau salée permet de réaliser une **extraction liquide-liquide**. Sont alors en présence une phase organique et une phase aqueuse. L'ester contenu dans le brut réactionnel est peu soluble dans l'eau salée tandis que les acides, l'alcool et l'eau sont très solubles dans l'eau salée. L'ester se retrouve en phase organique. L'ajout d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium permet **d'éliminer les traces d'acides** (éthanóïque et sulfurique) restant dans la phase organique selon l'équation de réaction :

$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{aq})$ ce qui provoque un dégagement gazeux de CO_2 .

3. a. Le rendement d'une synthèse est défini par :

$$r = \frac{n_{\text{obtenu}}}{n_{\text{max}}}$$

n_{obtenu} quantité de matière de produit d'intérêt obtenu et

n_{max} quantité de matière maximale que l'on obtiendrait si la réaction était totale.

Expérimentalement, on obtient un volume d'ester :

$$V_{\text{ester}} = 5,9 \text{ mL.}$$

La quantité de matière d'ester obtenu est :

$$n_{\text{obtenu}} = V_{\text{ester}} \times \frac{\rho_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}}$$

$$\text{A. N. : } n_{\text{obtenu}} = \frac{5,9 \times 0,925}{88,1} = 6,2 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Pour déterminer n_{max} , il faut déterminer le réactif limitant de cette synthèse. Ici le mélange est équimolaire : 0,10 mol d'acide éthanoïque ; 0,10 mol d'éthanol. Les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Les deux réactifs sont limitants en même temps et $n_{\text{max}} = 0,10 \text{ mol}$. D'où $r = 62 \%$.

3. b. Le rendement est théoriquement égal à la proportion d'éthanol consommé au cours de la transformation mais expérimentalement il est inférieur car il faut tenir compte des pertes de produit lors des étapes de traitement (2 et 3).

36. SYNTHÈSE DE LA SACCHARINE

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser, valider.

1. a. Tableau d'engagement :

Espèce chimique	2-aminosulfonylbenzoate de méthyle	NaHCO ₃	Eau
État physique	solide	solide	liquide
Masse	3,22 g	1,51 g	/
Volume	/	/	50 mL
Masse molaire	215,23	84,00	18,00
Densité	/	/	1,00
Quantité de matière	$1,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$1,80 \times 10^{-2} \text{ mol}$	2,78 mol

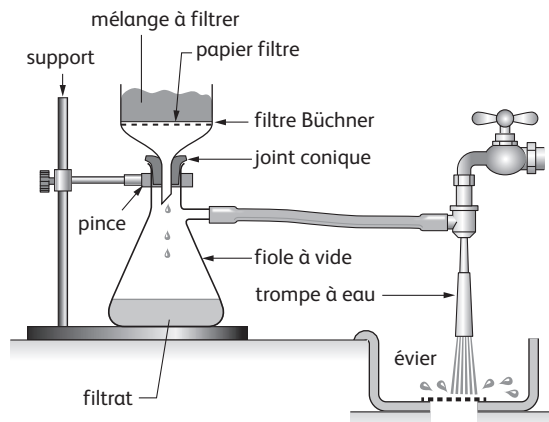
b. Une mole de 2-aminosulfonylbenzoate de méthyle réagit avec une mole d'ions hydrogencarbonate pour donner une mole de saccharine, d'après le document 1. Donc le réactif limitant est le 2-aminosulfonylbenzoate de méthyle et la quantité de matière de saccharine maximale que l'on peut obtenir si la réaction est totale est $n_{\text{max}} = 1,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$, soit une masse maximale de saccharine $m_{\text{max}} = n_{\text{max}} \times M_{\text{saccharine}} = 2,74 \text{ g}$.

c. On obtient une masse de saccharine de 2,3 g. Le rendement est donc égal à $r = \frac{2,3}{2,74} = 0,84$, soit 84 %.

2. a. L'eau joue le rôle de solvant (introduite en très grande quantité).

b. On place le ballon dans un bain eau + glace, car lors de l'étape de traitement 5, on ajoute de l'acide chlorhydrique. La réaction acide-base qui se produit est très exothermique (dégage de l'énergie thermique).

c.



d. Le but d'une recristallisation est de purifier un produit brut solide.

Étapes de la recristallisation :

- le solide impur est solubilisé à chaud dans un minimum de solvant de recristallisation (en général on utilise le même montage que pour le chauffage à reflux pour éviter les pertes de matière) ;
- on laisse refroidir lentement, afin d'obtenir de beaux cristaux ;
- on essore le solide sur filtre Büchner.

3. a. Le spectre numéro 1 est celui de la saccharine. Dans les deux spectres, on observe un massif vers 8 ppm correspondant aux protons présents sur le cycle benzénique. Sur le spectre numéro 1, il n'y a qu'un seul autre pic. Le spectre numéro 1 ne possède donc qu'un seul autre type de protons : c'est donc la saccharine (il reste un H lié à l'azote non couplé avec un autre proton, donc la forme de singulet).

Remarque : le déplacement chimique de ce proton est très élevé. En effet, du fait de la présence des atomes d'azote et d'oxygène voisins, le proton est très déblindé. Le spectre numéro 2 fait apparaître deux signaux supplémentaires, un pour les 3 H du groupement méthyle, un pour les 2 H du groupe amino.

b. Pour identifier le produit synthétisé, on aurait pu mesurer sa température de fusion, réaliser une CCM ou enregistrer un spectre IR.

37. SYNTHÈSE D'UNE MOLÉCULE ODORANTE : LE MÉTHANOATE D'ÉTHYLE

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser, valider, communiquer.

Les trois protocoles proposés ont pour but de réaliser la même transformation :



Le protocole 1 utilise un montage à reflux, mais pas de catalyseur : on n'obtient pas d'ester.

Le protocole 2 utilise un montage à reflux et un catalyseur (H₂SO₄). On obtient l'ester avec un rendement de 67 %, après des étapes de traitement.

Le montage du protocole 3 est plus complexe : la transformation a lieu et l'ester est distillé au fur et à mesure de sa formation. La température de 55 °C obtenue lors de l'expérience confirme la présence d'ester pur dans le distillat. Il faut calculer le rendement pour le protocole 3. Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. La quantité maximale d'ester que l'on peut récupérer est donc $n_{\max} = 0,30$ mol. Le volume de distillat est de 23,4 mL. C'est de l'ester pur. La quantité d'ester obtenue est donc égale à :

$$n_{\text{obtenu}} \times \frac{V}{M_{\text{ester}}} = 0,918 \times \frac{23,4}{74} = 0,29 \text{ mol.}$$

$$\text{Le rendement } r = \frac{n_{\text{obtenu}}}{n_{\max}} = \frac{0,29}{0,30} = 0,97 \text{ soit } 97 \text{ \% .}$$

Le protocole 3 sera donc choisi car il conduit à un ester pur avec un meilleur rendement.

Remarque : pour le protocole 3, il n'y a pas de purification ultérieure de l'ester à réaliser.

38. ÉVALUATION DES COMPÉTENCES EXPÉRIMENTALES

Synthèse d'un conservateur

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser, valider.

Pour cette évaluation, se reporter à la fiche-guide disponible sur le site :

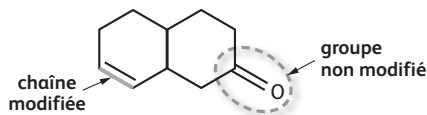
sirius.nathan.fr/sirius2017

EXERCICES Appliquer le cours

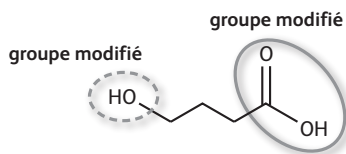
I Réaction sélective (§1 du cours)

12. Déterminer le caractère sélectif d'une réaction

(1) La transformation est sélective.



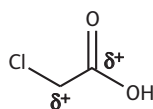
(2) La transformation n'est pas sélective.



13. Analyser une réaction sélective

a. L'atome H relié à l'oxygène du phénol est remplacé par $-\text{CH}_2\text{COOH}$.

b. $\chi(\text{C}) < \chi(\text{O})$ et $\chi(\text{C}) < \chi(\text{Cl})$ donc l'acide chloroacétique possède deux atomes de carbone engagés dans des liaisons covalentes dont ils sont les atomes les moins électronégatifs.



c. Le mouvement de doublet d'électrons se fait de l'atome O du phénol vers l'atome de carbone lié au chlore.

d. La réaction est sélective puisque le groupe carboxyle de l'acide chloroacétique n'est pas modifié.

I Protection et déprotection (§ 2 du cours)

14. Exploiter des informations

1. La molécule de 3-nitroacétophénone possède deux groupes caractéristiques, les deux sont transformés.

2. a. La transformation ② est sélective ; elle permet la protection du groupe carbonyle.

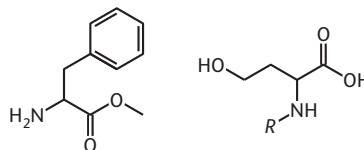
b. La transformation ④ est appelée déprotection.

c. Les transformations ②, ③ et ④ sont toutes des transformations sélectives ; parmi les deux groupes caractéristiques de la molécule, un seul est transformé.

I Application à la synthèse peptidique (§3 du cours)

15. Reconnaître le squelette d'un acide α -aminé

a. Les acides aminés permettant de former le néotame ont les formules topologiques suivantes :



b. Pour obtenir le néotame, il est donc nécessaire de protéger le groupe caractéristique carboxyle de aa2 de la chaîne latérale (le plus éloigné de l'atome d'azote) et le groupe NH-R de aa2.

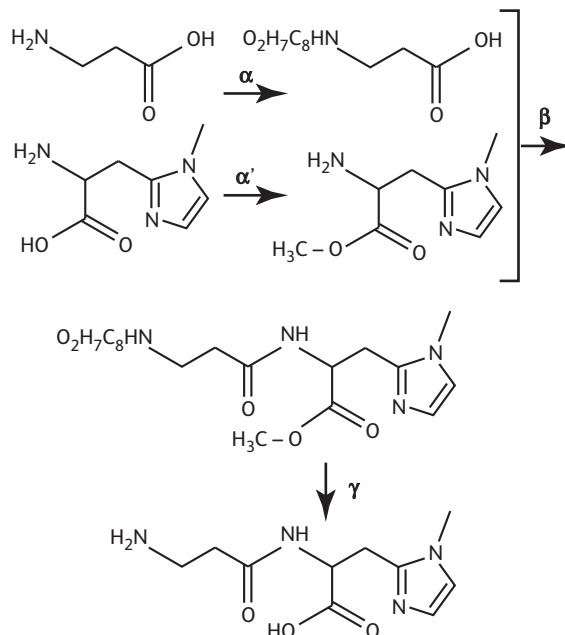
EXERCICES S'entraîner

16. Exercice résolu dans le manuel

17. Application de l'exercice résolu

1. En identifiant les structures qui se conservent au cours de la réaction, on constate qu'il faut protéger le groupe amino de la β -alanine et le groupe carboxyle de la 3-méthylhistidine.

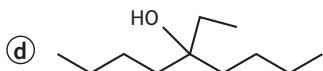
2.



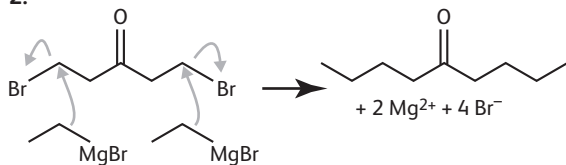
18. Exercice résolu dans le manuel

19. Application de l'exercice résolu

1.



2.

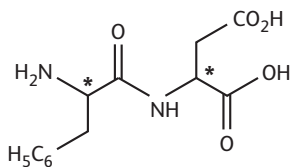


Pour atteindre l'objectif visé (former (c) sans former (d)), il est nécessaire de protéger le groupe carbonyle avant de faire réagir le bromure d'éthylmagnésium. La dernière étape de la synthèse consistera à déprotéger le groupe carbonyle.

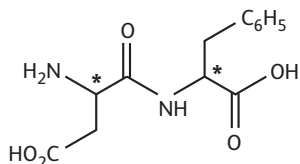
20. In English Please

> COMPÉTENCES : Connaître, analyser.

a. Phe-Asp :



Asp-Phe :



b. Chacun des acides aminés possède un carbone asymétrique, le carbone lié au groupe amino.

c. Chacun des dipeptides possède donc deux carbones asymétriques; ceux marqués d'une étoile sur les schémas ci-dessus.

d. Le texte ne précise pas la configuration de la molécule possédant un pouvoir sucrant élevé, l'ambiguïté porte sur quatre diastéréoisomères.

21. Apprendre à rédiger

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser, communiquer.

a. Le 4-oxopentanal est un composé bifonctionnel: son nom indique qu'il appartient à la classe fonctionnelle des cétones et à celle des aldéhydes.

D'après l'énoncé, sa réduction par NaBH_4 conduit à un diol, le pentan-1,4-diols.

b. La réaction transforme tous les groupes caractéristiques du réactif d'intérêt, elle n'est pas sélective.

c. Le 4-hydroxypentanal appartient à la classe fonctionnelle des aldéhydes; ainsi le groupe caractéristique carbonyle des aldéhydes n'a pas été transformé. En présence de CeCl_3 , le tétrahydroborate de sodium est un réactif sélectif.

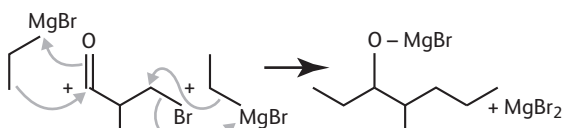
d. Désormais, c'est le groupe caractéristique de la cétone qui ne doit pas être transformé. Il convient donc de le

protéger avant la mise en présence du réducteur NaBH_4 avec le réactif d'intérêt.

22. S'auto-évaluer

a. La transformation a qui aboutit à (3) n'est pas sélective: l'atome de brome est substitué par un éthyle et le groupe carbonyle est également transformé.

b.

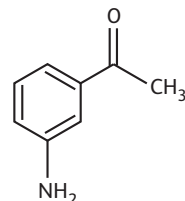


c. Pour obtenir la molécule (4) à partir de (1) et (2), il faut tout d'abord protéger le groupe carbonyle (par exemple, en formant un acétal, voir activité 2), ajouter la molécule (2) puis déprotéger le groupe carboxyle.

23. Comparaison de réactifs inorganiques

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser.

a. La formule brute du produit obtenu permet de supposer que le groupe nitro a été réduit en groupe amino; cette hypothèse est confirmée par la présence d'une bande forte vers 3400 cm^{-1} que l'on peut attribuer aux liaisons N-H. Par ailleurs, la présence d'une bande fine et forte à 1669 cm^{-1} conduit à penser que la liaison C=O se retrouve dans le produit et n'a donc pas été réduite.

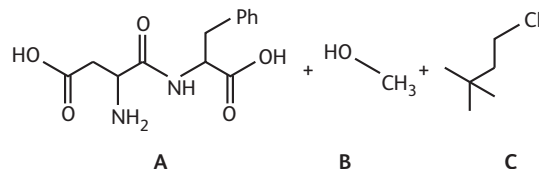


b. Dans l'exercice 14, on obtient le même produit mais en protégeant préalablement le groupe carbonyle. Ici, la transformation se fait en une seule étape.

24. ★ Stratégie de synthèse

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, communiquer.

a.



b. Dans un premier temps, on protège le groupe carboxyle de A. Puis, on fait réagir ensemble A et C. Ensuite, on ajoute B.

Enfin, on déprotège le groupe carboxyle.

25. Protection sélective

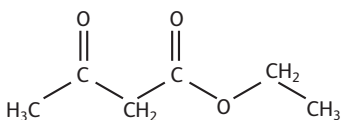
> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, valider.

a. Réactifs: 3-oxobutanoate d'éthyle et éthane-1,2-diols.

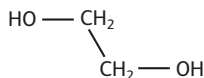
Catalyseur: acide paratoluènesulfonique APTS.

Solvant: cyclohexane.

b. 3-oxobutanoate d'éthyle :



éthane-1,2-diol :



c. L'énoncé indique que l'expérience doit permettre de protéger le groupe carbonyle du 3-oxobutanoate d'éthyle, on forme donc le produit (3).

d. On peut vérifier en spectroscopie IR que la bande d'absorption due à C=O a disparu.

26. ★ Enzymes et sélectivité

> COMPÉTENCES : Analyser, communiquer.

Dans cette synthèse de documents, les élèves doivent mentionner les points suivants :

1. **Haute sélectivité** des enzymes : une enzyme est généralement associée à une transformation et à un substrat donnés. Cette propriété permet de limiter les étapes de protection/déprotection, toujours coûteuses en réactifs, n'apparaissant pas dans le produit final et donc contraires aux principes de la chimie durable.

2. Capacité des enzymes à travailler dans des **conditions douces** (pas de haute température) : cette seconde propriété permet de limiter la consommation énergétique nécessaire à la fabrication de matériaux.

3. Capacité des enzymes à travailler dans l'**eau** : cette troisième propriété permet une alternative à l'utilisation de solvants polluants.

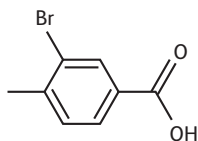
4. Capacité des enzymes à décomposer des **matières végétales** : cette dernière propriété permet de limiter l'utilisation de ressources fossiles comme matière première.

27. ★ Bromation

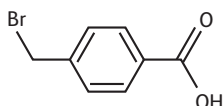
> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, communiquer.

a. **B** a pour formule brute : $C_8H_7O_2Br$.

b. Substitution de l'atome d'hydrogène appartenant au cycle carboné :



Substitution de l'atome d'hydrogène appartenant au groupe méthyle :

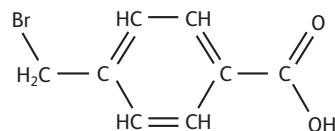


c. Les données de RMN font apparaître deux doublets pour des déplacements chimiques de 7,05 ppm et 7,92 ppm. Ces signaux correspondent à 4 protons.

On peut faire l'hypothèse que ce sont les protons du cycle carboné.

L'atome de brome se serait alors substitué à l'atome d'hydrogène appartenant au groupe méthyle ; ceci est confirmé par le singulet à 4,28 ppm associé à deux protons, ceux situés sur le même carbone que Br.

La formule semi-développée de **B** est donc :

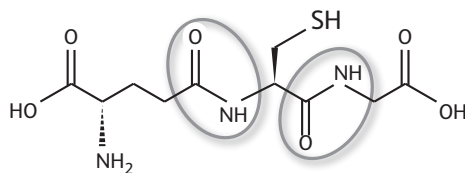


d. La transformation est sélective.

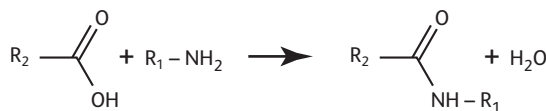
28. ★ Rétrosynthèse

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser.

a.

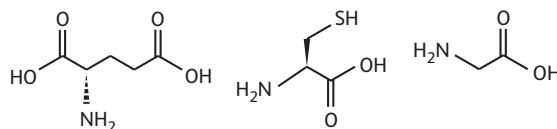


b.

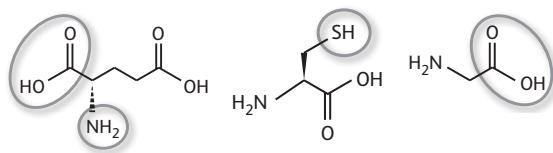


Lors de cette réaction, il se forme une molécule d'eau.

c. Le glutathion est formé des trois acides aminés suivants :



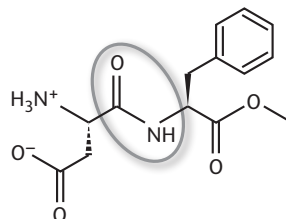
d. Les groupes ci-dessous ne doivent pas être transformés :



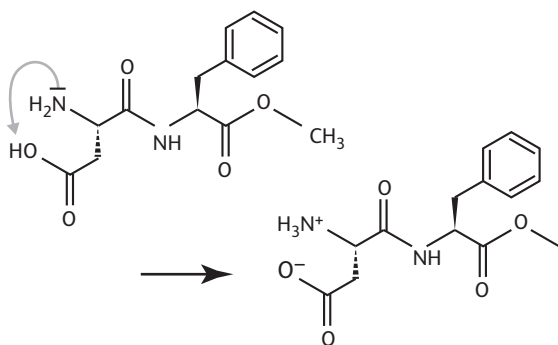
29. ★★ Synthèse peptidique

> COMPÉTENCES : Analyser, communiquer.

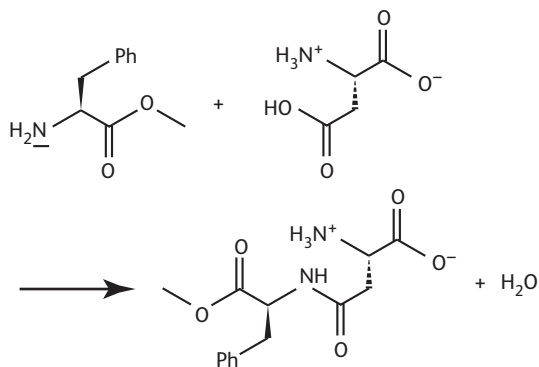
a.



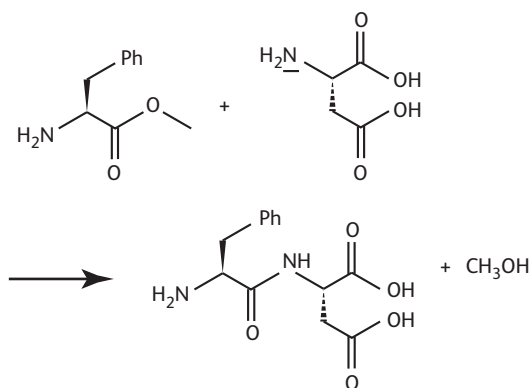
b.



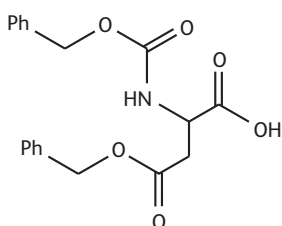
c. En l'absence de protection du groupe carboxyle (2), la transformation suivante pourrait avoir lieu :



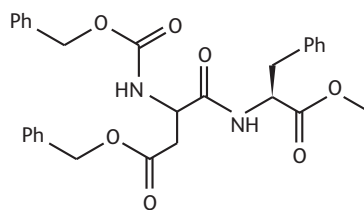
d. En l'absence de protection du groupe amino de l'acide aspartique, la transformation suivante pourrait avoir lieu :



e. Acide aspartique protégé :



Dipeptide totalement protégé :



f. Si la protection du groupe amino consiste à le transformer en groupe caractéristique des amides, alors, lors de la déprotection, on risque de transformer la liaison peptidique nouvellement créée.

g. Si la protection du groupe carboxyle consiste à le transformer en groupe caractéristique des esters, alors, lors de la déprotection, on risque de déprotéger également l'ester de la phénylalanine qui doit rester intact dans l'aspartame.

h. Lors d'une synthèse organique, il est courant que les réactifs utilisés soient des espèces polyfonctionnelles. Il faut donc envisager une voire plusieurs étapes de protection puis de déprotection de certains des groupes caractéristiques de ces molécules.

Pour choisir les groupes protecteurs les plus adaptés à la synthèse, il faut s'interroger, non seulement sur l'efficacité de la protection, mais aussi sur celle de la déprotection.

Ainsi, le chimiste recherche des groupes protecteurs **sélectifs**, c'est-à-dire qui transforment les groupes à protéger sans modifier les autres groupes. Les réactions associées aux étapes de protection doivent également se faire avec le meilleur rendement possible.

D'autre part, les étapes de déprotection doivent bien évidemment régénérer le groupe protégé sans modifier le reste de la molécule. Elles doivent également se faire avec le **meilleur rendement** possible. Une stratégie de protection-déprotection très pertinente consiste à déprotéger plusieurs groupes protecteurs en une seule étape : on améliore ainsi considérablement le rendement global de la synthèse.

30. ★★ Différentes sélectivités

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser.

1. a. Le réactif d'intérêt possède deux groupes caractéristiques, hydroxyle et carboxyle ; les deux sont transformés donc la réaction (1) n'est pas sélective.

b. pour la même raison, le réactif SOCl_2 n'est pas sélectif.

2. a. Le réactif d'intérêt possède deux groupes caractéristiques, carbonyle et carboxyle ; le groupe carbonyle n'est pas transformé donc la réaction (2) est sélective.

b. Pour la même raison, le réactif SOCl_2 est sélectif.

c. Les réponses aux questions 1. et 2. semblent se contredire ; il faudrait donc préciser vis-à-vis de quels groupes caractéristiques le réactif est ou non sélectif.

3. Cette réaction est stéréosélective parce qu'elle ne peut pas avoir lieu avec le diastéréoisomère du réactif d'intérêt.

31. ★★ Synthèse multi-étapes

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser.

Il faut par exemple réaliser les réactions suivantes :

- Protection de A
- Protection de B
- Transformation de C en C'
- Protection de C'
- Déprotection de B
- Transformation de B en B'
- Protection de B'
- Déprotection de A
- Transformation de A en A'
- Déprotection de B'
- Déprotection de C'

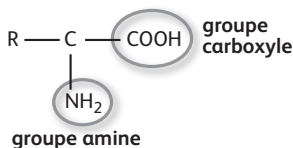
Soit 11 réactions. On peut envisager un autre ordre, mais le nombre de réactions reste inchangé.

EXERCICES Objectif BAC

32. L'ORIGINE DES MOLÉCULES DU VIVANT

> COMPÉTENCES : Connaître, analyser, réaliser communiquer.

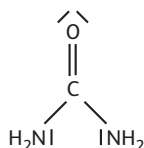
1. a. Un acide aminé est un composé bi-fonctionnel qui contient les groupes caractéristiques amine et carboxyle. Le groupe carboxyle donne le nom « acide ». Le groupe amine donne l'adjectif « aminé ».



b. Les atomes d'oxygène et d'azote respectent la règle de l'octet.

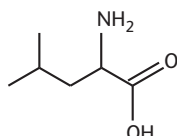
L'atome d'oxygène partage deux doublets liants avec l'atome de carbone central, il est donc entouré de deux doublets non-liants.

L'atome d'azote partage 1 doublet liant avec l'atome de carbone et deux doublets liants avec les deux atomes d'hydrogène, il est donc entouré d'un doublet non-liant.



c. Le formaldéhyde se nomme officiellement méthanal.

2. a. Formule topologique de la leucine :



b. La leucine et l'isoleucine possèdent la même formule brute mais des formules semi-développées différentes. Ce sont des isomères (de chaîne).

3. La spectroscopie de masse n'est pas adaptée : les deux molécules ont même masse molaire.

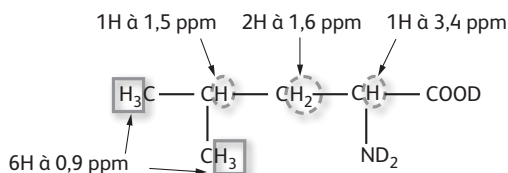
La spectroscopie IR n'est pas adaptée : les deux molécules possèdent les mêmes fonctions chimiques.

La spectroscopie de RMN est une bonne méthode. Elle fournit un spectre différent selon la structure de la molécule, en effet les atomes d'hydrogène apparaissent différemment selon leur environnement dans la molécule.

4. Le spectre de RMN de l'isoleucine comporterait 5 signaux et non pas 4.

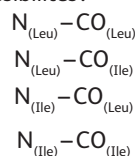
- Un doublet intégrant pour 6 H, $\delta = 0,9$ ppm : 6 atomes d'hydrogène équivalents avec un seul H voisin.
- Un multiplet intégrant pour 1 H, $\delta = 1,5$ ppm : 1 atome d'hydrogène ayant de nombreux H voisins.
- Un triplet intégrant pour 2 H, $\delta = 1,6$ ppm : 2 atomes d'hydrogène équivalents ayant deux H voisins.
- Un triplet intégrant pour 1 H, $\delta = 3,4$ ppm : 1 atome d'hydrogène (différent des précédents) ayant deux H voisins. (Le déblindage est plus important à cause de la proximité des atomes électronégatifs O et de N.)

C'est le spectre de la leucine :

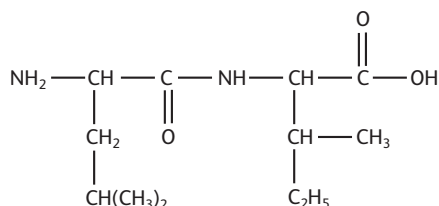


5. a. Lors de la formation d'un dipeptide, la fonction acide carboxylique d'une molécule d'acide aminé (Leu ou Ile) réagit avec la fonction amine d'une autre molécule d'acide aminé (Leu ou Ile).

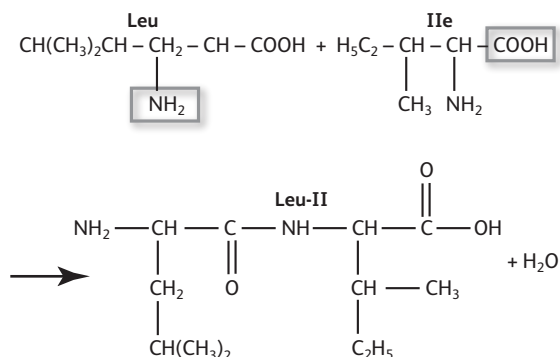
Il y a donc $2^2 = 4$ possibilités :



Si on tient compte de l'énantiométrie, chacun des deux acides aminés possède deux énantiomères, il y a donc 4 acides aminés différents dans un mélange racémique et chacun peut réagir avec lui-même ou les trois autres. Dans ces conditions, il y a $2^4 = 16$ possibilités.



b. Pour faire réagir la fonction acide carboxylique de la leucine avec la fonction amine de l'isoleucine, il faut empêcher les réactions parasites en bloquant la fonction amine de la leucine et la fonction acide carboxylique de l'isoleucine.



6. La synthèse d'un seul dipeptide nécessite 3 étapes qu'il faut répéter pour chaque nouveau maillon de la chaîne de 50 acides aminés. La multiplication des étapes nécessite un **temps de synthèse très long**.

De plus elle diminue le rendement global.

(Chaque étape d'une synthèse s'effectue avec un rendement inférieur à 100 %.

En supposant un rendement identique à chaque opération et égal à $x\%$, le rendement global de la synthèse est de $x^3\%$ pour un dipeptide et $x^{3(n-1)}\%$ pour un n -peptide. Si $x = 0,98$ (ce qui est un excellent rendement), le rendement global pour un polypeptide de 50 acides aminés n'est plus que $0,98^{3 \times 49} = 5\%$.)

33. UN RÉACTIF CHIMIOSÉLECTIF : LE GLYCOL

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser.

1. La molécule **a** possède un groupe carbonyle et un groupe caractéristique d'un ester; elle appartient à la classe fonctionnelle des cétones et des esters.

2. **a**. Lors de la première étape, l'éthane-1,2-diol réagit sélectivement avec le groupe carbonyle; c'est un réactif chimiosélectif.

b. La première étape de la synthèse correspond à la protection de la fonction cétone; cette protection permet d'éviter que le réactif de la deuxième étape ne transforme cette cétone; on peut donc supposer que $\text{C}_6\text{H}_5-\text{MgBr}$ réagit avec les cétones.

3. **a**. La molécule **e** possède un groupe caractéristique hydroxyle; la bande d'absorption de la liaison O-H est caractéristique et permet d'envisager la spectroscopie I.R. comme méthode d'analyse.

b. Le bécher contient une phase aqueuse et une phase organique.

Dans la phase aqueuse: de l'eau; des ions bromure, magnésium et sulfate.

Dans la phase organique : de l'éther; **d**.

c. D'après les données de l'énoncé, **e** est une espèce solide à température ambiante; on peut envisager de purifier ce produit par recristallisation.

4. Lorsque les réactifs utilisés dans une synthèse organique sont des espèces polyfonctionnelles, il faut envisager des étapes de protection puis de déprotection de certains des groupes caractéristiques de ces molécules.

34. RÉOLUTION DE PROBLÈME

Synthèse de la testostérone

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser.

• Tout d'abord il est nécessaire d'identifier les modifications de chaînes et de groupes à effectuer pour obtenir **B** à partir de **A** :

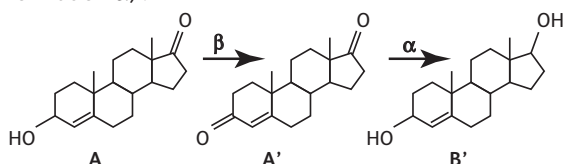
– aucune modification de chaîne ;

– **réduction** du groupe carbonyle de **A** en groupe hydroxyle: notée transformation α ;

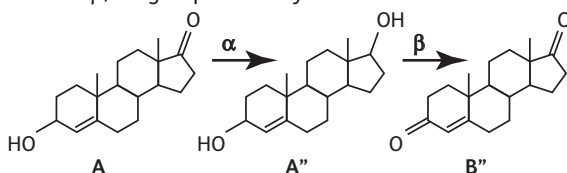
– **oxydation** du groupe hydroxyle de **A** en groupe carbonyle: notée transformation β .

• On identifie ensuite les réactifs possibles pour ces deux transformations; d'après le document 2, la transformation β est réalisée grâce au tétrahydruborate de sodium et la transformation α grâce au dichromate de pyridinium.

• Le document 3 évoquant des groupes protecteurs, il faut penser à la nécessité de protéger les groupes caractéristiques. En effet, après oxydation (transformation β), la molécule **A** conduit à **A'** qui possède deux groupes carbonyles correspondant à des cétones et pouvant être réduits en **B'** par le tétrahydruborate de sodium (transformation α) :



Si on envisage l'ordre inverse des transformations, on n'obtient toujours pas **B**. En effet, après réduction (transformation α), la molécule **A** conduit à **A''** qui possède deux groupes hydroxyles pouvant être oxydés (transformation β) en groupe carbonyle **B''** :



• Le document 3 donne des exemples de groupes protecteurs des alcools; analysons ce qui les différencie :

– le premier groupe protecteur est insensible à l'oxydation ;

– le second groupe protecteur est insensible à la réduction.

On peut donc proposer la succession d'étapes suivantes :

1. Protection du groupe hydroxyle de **A** par $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, groupe insensible à la réduction.

2. Réduction du groupe carbonyle de **A**, transformation α : on obtient un groupe hydroxyle.

3. Protection du nouveau groupe hydroxyle par $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, groupe insensible à l'oxydation.

4. Déprotection en milieu acide, on régénère le groupe hydroxyle de **A**; l'autre protection est insensible au milieu acide.

5. Oxydation : transformation β , le groupe hydroxyle de **A** est transformé en groupe carbonyle.

6. Déprotection en milieu basique, on régénère le groupe hydroxyle de **B**.

