

CHIMIE ORGANIQUE

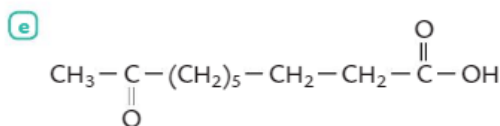
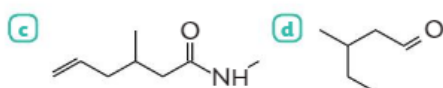
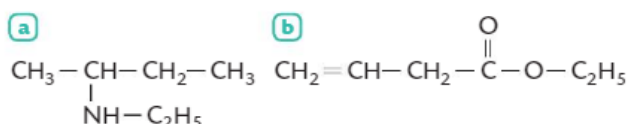
LES SYNTHÈSES

6 Reconnaître un groupe caractéristique

Consigne | Mobiliser ses connaissances.

1. Repérer les groupes caractéristiques présents dans les molécules dont les formules sont données ci-après. Associer à chacun d'eux une famille fonctionnelle.

2. Pour chaque molécule, indiquer si son squelette carboné est saturé ou non.



7 Proposer des formules topologiques

| Proposer un modèle.

• Pour chaque molécule décrite ci-dessous, écrire une formule topologique possible.

a Molécule d'alcool dont la chaîne carbonée saturée est composée de cinq atomes de carbone.

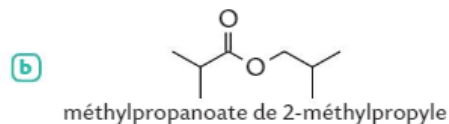
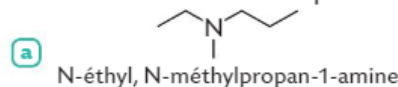
b Molécule d'ester de formule brute $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

c Molécule d'amine dont la chaîne carbonée insaturée possède trois atomes de carbone.

8 Justifier des noms

Consigne | Extraire et exploiter des informations.

On donne ci-dessous les formules topologiques de deux molécules et le nom des espèces associées.

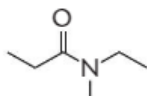


• Justifier ces noms à l'aide de la **Fiche 8 p. 459**.

9 Nommer une espèce

| Extraire et exploiter des informations.

1. À l'aide de la **Fiche 8 p. 459**, nommer l'espèce dont la formule topologique de la molécule est donnée ci-contre.

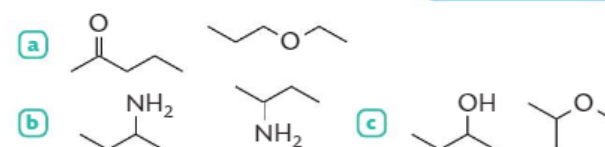


2. À l'aide de la **Fiche 8 p. 459**, représenter la formule topologique du 3-méthylbutanoate d'éthyle.

10 Identifier des isomères de constitution

Consigne | Utiliser un modèle.

• Pour chaque couple de formules topologiques ci-dessous, identifier si les espèces correspondantes sont isomères de constitution. Justifier. **Utiliser le réflexe 1**



11 Représenter des isomères de constitution

| Proposer un modèle.

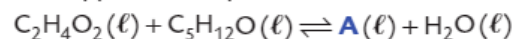
• Pour chaque formule brute ci-dessous, écrire les formules topologiques des molécules de tous les isomères de constitution correspondants sachant qu'aucune d'elles n'est cyclique.



13 Justifier un protocole

| Justifier un protocole.

On synthétise l'éthanoate de 3-méthylbutyle, noté **A**, grâce à une transformation lente modélisée par deux réactions opposées. L'équation s'écrit :



PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Extrait du protocole de la synthèse de l'espèce **A**

- ✓ Dans un ballon, INTRODUIRE 0,18 mol de 3-méthylbutan-1-ol, 0,53 mol d'acide éthanoïque et environ 0,02 mol d'acide sulfurique concentré.
- ✓ AJOUTER trois grains de pierre ponce, ADAPTER un réfrigérant à boules sur le ballon et CHAUFFER à reflux pendant environ 30 min.

1. **a.** Citer deux raisons qui laissent penser que l'acide sulfurique est un catalyseur de la réaction.

b. Citer deux opérations du PROTOCOLE ci-dessus permettant d'augmenter la vitesse de formation de **A**.

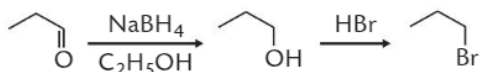
2. **a.** Citer l'opération du protocole ci-dessus qui permet d'optimiser le rendement de la synthèse.

b. Justifier que si on éliminait l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation, on augmenterait le rendement.

16 Attribuer une catégorie de réaction

CONSEIL Mobiliser ses connaissances.

On décrit ci-dessous deux étapes d'une synthèse.



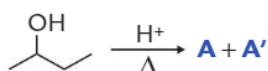
1. Attribuer une catégorie (addition, élimination, substitution, acide-base) à chacune des réactions décrites ci-dessus. **Utiliser le réflexe 3**

2. Justifier que la première réaction correspond aussi à une réaction de réduction.

17 Déterminer le produit issu d'une élimination

CONSEIL Exploiter des résultats.

Lorsqu'on chauffe du butan-2-ol en milieu acide, on forme de l'eau et deux isomères de constitution notés **A** et **A'**. Il s'agit d'une réaction d'élimination.



1. Définir une réaction d'élimination.

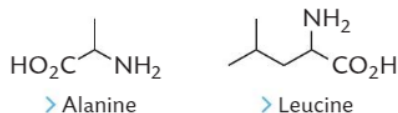
2. Donner les formules topologiques des molécules des espèces **A** et **A'** en s'aidant éventuellement de la banque de réactions à la **Fiche 9 p. 460**.

3. Déterminer s'il s'agit aussi d'une réaction d'oxydo-réduction. Justifier.

19 Identifier des fonctions à protéger

CONSEIL Exploiter des observations.

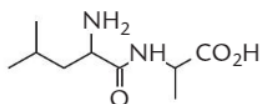
La leucine et l'alanine sont deux acides α -aminés dont les formules sont données ci-dessous.



On fait réagir ces deux acides α -aminés dans des conditions telles que les groupes carboxyle ($-\text{CO}_2\text{H}$) et amine ($-\text{NH}_2$) peuvent réagir pour former le groupe amide.

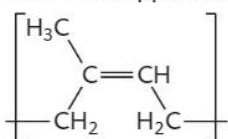
1. Dénombrer les dipeptides susceptibles de se former.

2. On souhaite synthétiser le dipeptide dont la formule est donnée ci-dessous. Déterminer les groupes à protéger.

**21 Représenter un polymère**

CONSEIL Restituer ses connaissances.

Le cis-polyisoprène est le principal constituant du caoutchouc naturel (issu du latex). On donne ci-dessous la formule semi-développée de son motif :



> Récolte du latex

1. Définir le terme motif.

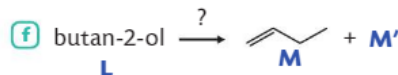
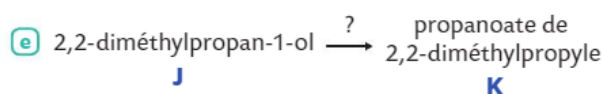
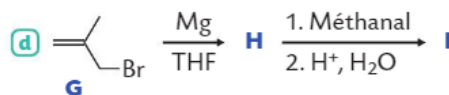
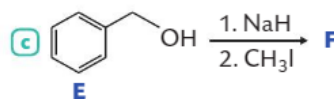
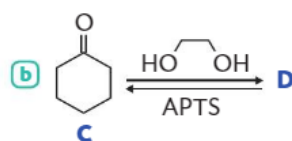
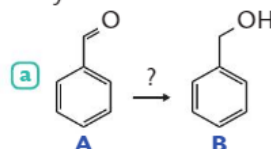
2. Représenter une partie de la formule topologique du cis-polyisoprène schématisant l'enchaînement de quatre motifs.

3. Nommer un autre polymère naturel et citer une de ses applications.

22 Quelques réactions de synthèse

CONSEIL Extraire et exploiter des informations.

On donne ci-dessous sept écritures simplifiées de réactions de synthèse :



1. À l'aide de la **Fiche 8 p. 459**, écrire les formules topologiques des molécules des espèces notées **J**, **K** et **L**.

2. Recopier les formules topologiques des réactifs **A**, **B**, **C**, **E**, **G**, **J** et **L**. Repérer les groupes caractéristiques présents, puis nommer la famille fonctionnelle associée.

3. À l'aide de la banque de réactions à la **Fiche 9 p. 460**.

a. Déterminer les réactifs permettant de réaliser les transformations (a), (e) et (f).

b. Déterminer les formules topologiques des molécules des espèces **D**, **F**, **H** et **I**.

4. La transformation non totale (b) est catalysée par l'APTS. Déterminer le sous-produit de la réaction et proposer une méthode permettant d'optimiser le rendement de la synthèse.

5. La transformation (f) conduit à la formation de deux espèces isomères de constitution **M** et **M'**. Donner la formule topologique de **M'**.

6. Justifier que la transformation (a) correspond à une réaction d'oxydoréduction.

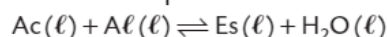
7. a. Identifier, dans la liste de réactions ci-dessus, une réaction d'élimination, d'addition et de substitution.

b. Identifier, dans la liste, une réaction dont le but est :
– une modification de groupe ;
– une modification de chaîne.

23 Équilibre d'estérification

| Effectuer des calculs.

Lors de la synthèse de l'éthanoate d'éthyle Es à partir d'acide éthanoïque Ac et d'éthanol Al deux réactions de sens opposé ont lieu. L'équation s'écrit :



Le milieu réactionnel est constitué d'un mélange d'espèces liquides miscibles. Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{n(\text{Es}) \times n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{Ac}) \times n(\text{Al})}$$

Expérience 1 : Faire réagir à 70 °C, 1,00 mol d'acide éthanoïque et 1,00 mol d'éthanol. À l'équilibre, 0,67 mol d'eau est formé.

Expérience 2 : Faire réagir à 70 °C, 1,00 mol d'acide éthanoïque et 10,00 mol d'éthanol.

1. À l'aide de la **Fiche 8 p. 459**, déterminer les formules semi-développées des réactifs et des produits.

2. Calculer, à 70 °C, la constante d'équilibre K associée à l'équation ci-dessus.

3. Déterminer le rendement de la réaction dans les conditions de l'expérience 1.

4. a. Déterminer, dans les conditions de l'expérience 2, la composition du système à l'équilibre.

b. En déduire le rendement de la réaction. Conclure.

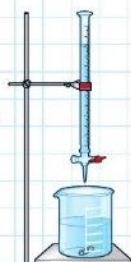
27 Étude cinétique d'une estérification

| Justifier un protocole ; exploiter un graphique.

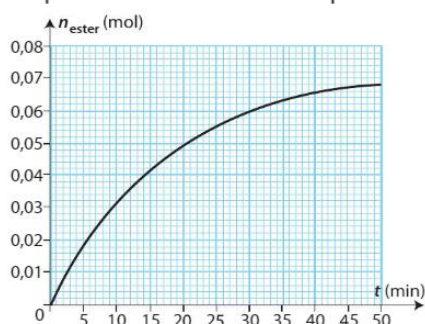
On donne ci-dessous un protocole permettant d'étudier la cinétique de la synthèse d'un ester.

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

- ✓ MÉLANGER 57 mL d'acide éthanoïque pur, 58 mL d'éthanol et 2 mL d'acide sulfurique concentré.
- ✓ RÉPARTIR ce mélange en parts égales dans 10 ampoules scellées.
- ✓ PLACER ces ampoules au bain-marie à 60 °C.
- ✓ RETIRER à intervalles de temps réguliers une ampoule du bain-marie et la **PLONGER** dans de l'eau glacée.
- ✓ RÉALISER le montage schématisé ci-contre, puis **TITRER** l'acide restant dans l'ampoule à l'aide d'une solution de concentration C_B en ions hydroxyde.
- ✓ **NOTER** le volume V_E de solution titrante versé à l'équivalence.



L'exploitation du titrage permet de tracer le graphique ci-dessous représentant la quantité d'ester n_{ester} formé dans une ampoule en fonction du temps.



1. a. Écrire les formules topologiques des molécules d'acide éthanoïque et d'éthanol.

b. À l'aide de la banque de réactions à la **Fiche 9 p. 460**, déterminer la formule topologique de l'ester formé.

c. À l'aide de la **Fiche 8 p. 459**, nommer cet ester.

2. a. Citer deux raisons qui permettent de considérer que l'acide sulfurique est un catalyseur de la réaction.

b. Pourquoi est-il nécessaire de plonger les ampoules dans l'eau glacée avant d'effectuer le titrage ?

c. À l'aide du graphique ci-dessus, déterminer la valeur de la vitesse de formation v_f de l'ester aux dates $t_1 = 10$ min et $t_2 = 30$ min. Justifier l'évolution de v_f au cours du temps.

3. a. Reproduire et légendier le schéma du dispositif de titrage.

b. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

c. Soit n_0 la quantité d'acide éthanoïque introduit initialement. Déterminer la relation entre n_{ester} , n_0 , C_B et V_E permettant de tracer le graphique ci-dessus.

d. Sachant qu'à l'équivalence du titrage, le milieu est basique, proposer un indicateur coloré adapté à ce titrage.

e. Proposer une autre méthode permettant de repérer l'équivalence du titrage.

4. a. Montrer que la transformation étudiée n'est pas totale et calculer le rendement η de la synthèse.

b. Proposer deux façons d'optimiser le rendement de cette synthèse.

Données

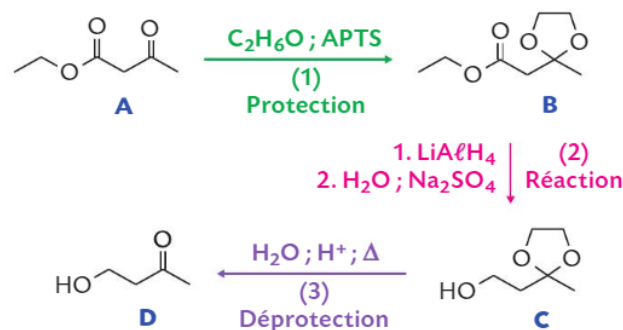
- $\rho(\text{acide éthanoïque}) = 1,05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.
- $\rho(\text{éthanol}) = 0,80 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.
- $M(\text{acide éthanoïque}) = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $M(\text{éthanol}) = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Zones de virage d'un indicateur coloré :

Bleu de bromothymol	pH = 6,0-7,6
Rouge de phénol	pH = 6,6-8,0
Phénolphthaléine	pH = 8,2-10

28 Réduction d'un composé bifonctionnel

| Mobiliser ses connaissances ; extraire et exploiter des informations.

On donne ci-dessous la séquence réactionnelle en trois étapes d'une synthèse dont l'un des précurseurs **A** possède deux groupes caractéristiques :



1. Recopier les formules topologiques des molécules des espèces **A** et **D**, repérer les groupes caractéristiques présents puis nommer les familles fonctionnelles correspondantes.

2. a. La transformation associée à l'étape (1) est non totale. Le milieu réactionnel est ici constitué d'un mélange d'espèces liquides miscibles, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{n(B) \times n(H_2O)}{n(A) \times n(C_2H_6O_2)}$$

Justifier pourquoi l'élimination d'eau et/ou l'ajout d'éthane-1,2-diol $C_2H_6O_2$ permet(tent) d'optimiser le rendement de cette étape.

b. L'acide paratoluène sulfonique (APTS) catalyse la réaction. Indiquer si l'ajout d'APTS a une influence sur le rendement de la synthèse.

3. a. Justifier que l'étape (2) de la synthèse correspond à une réaction de réduction. Sachant que de l'éthanol se forme simultanément à **C**.

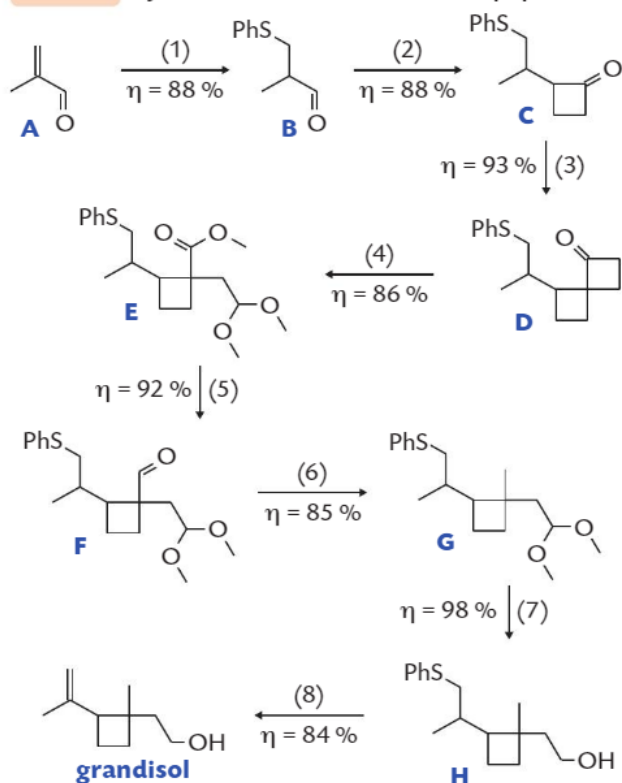
b. Justifier l'utilité de l'étape de protection intervenant dans cette synthèse en représentant la formule topologique de la molécule qui aurait été obtenue sans cette étape. Utiliser pour cela la banque de réactions à la **Fiche 9 p. 460**.

31 Comparaison de deux synthèses

Extraire et exploiter des informations ;
faire preuve d'esprit critique.

Le grandisol est un constituant d'une phéromone sexuelle mâle d'un charançon de la graine du coton qui a causé des pertes importantes de récoltes aux États-Unis. Sa synthèse a été effectuée dans le but de concevoir un produit permettant de lutter contre cet insecte.

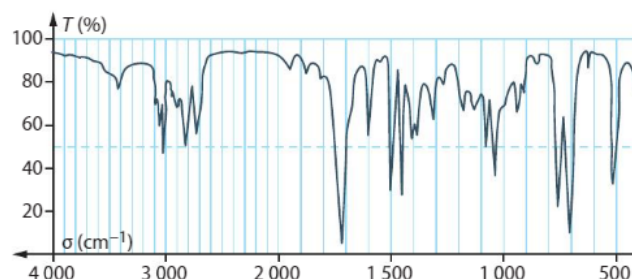
Partie I Synthèse de GUELDNER et son équipe



R. C. Gueldner, A. C. Thompson and P. A. Hedin, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 37, N° 11, juin 1972.

1. a. Dans l'article de GUELDNER et son équipe, la première étape de la synthèse est décrite ainsi : « L'addition conjuguée du thiophénol sur la méthacroléine (triéthylamine, anhydre, 0 °C) donne l'aldéhyde **B**; $T_{éb} = 103\text{ °C}$ ». Schématiser à l'aide d'une écriture simplifiée la première étape de la synthèse (voir **données**).

b. On donne ci-après le spectre infrarouge de l'aldéhyde **B**. À l'aide du tableau des bandes d'absorption infrarouge (rabat III), justifier que le spectre IR peut être celui d'un aldéhyde.



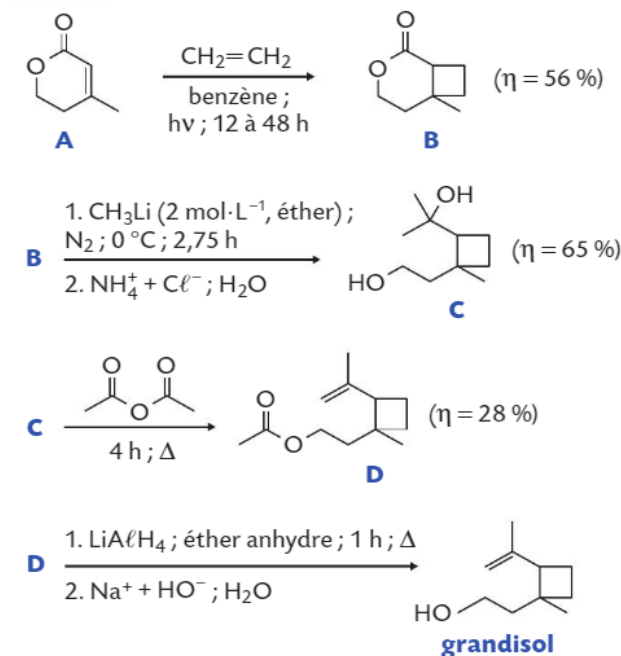
2. Recopier les formules des molécules des espèces **C**, **E**, **F** et **H**. Pour chaque molécule, entourer un des groupes caractéristiques présents puis nommer la famille fonctionnelle associée.

3. Citer les étapes de la synthèse qui sont des modifications de chaîne.

Données

- Formule du thiophénol : Ph-SH.
- Autre nom de la méthacroléine : 2-méthylprop-2-ène.

Partie II Synthèse du grandisol par TROST et KEELEY



Barry M. Trost et Donald E. Keeley, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 40, N° 13, juin 1975

4. Recopier les formules des molécules des espèces **C** et **D**. Entourer un groupe caractéristique présent puis nommer les familles fonctionnelles associées.

5. Citer les étapes de la synthèse qui sont des modifications de chaîne. Justifier.

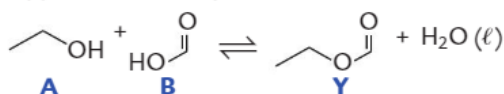
Partie III Comparaison des deux synthèses

6. Calculer le rendement global de chaque synthèse. En déduire laquelle de ces deux synthèses semble la plus efficace. On considère que la dernière étape de la synthèse de TROST et KEELEY a un rendement très proche de 100 %.

7. Citer d'autres critères que l'on pourrait prendre en compte pour mieux comparer l'efficacité des deux synthèses.

32 **30 min** **Un ester à odeur de rhum** **DOCUMENT**
 | Effectuer des calculs ; exploiter des **STATS**

L'industrie agroalimentaire met sur le marché de nombreux produits à odeur de rhum mais, pour des raisons économiques, beaucoup ne contiennent pas de « rhum ». Ces produits doivent leur odeur à un ester **Y** que l'on peut synthétiser. La transformation est modélisée par des réactions opposées dont l'équation s'écrit :



Le milieu réactionnel est ici constitué d'un mélange d'espèces liquides miscibles, dans ce cas le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{n(\text{Y}) \times n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{A}) \times n(\text{B})}$$

Partie I Réactifs et produits

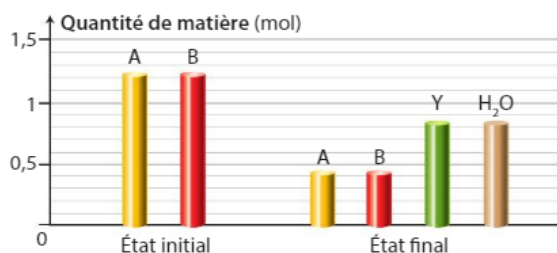
1. a. Repérer les groupes caractéristiques présents dans les réactifs **A** et **B**. Associer à chacun d'eux une famille fonctionnelle.

b. Déterminer la formule brute de l'ester synthétisé.

c. À l'aide de la **Fiche 8 p. 459**, nommer l'ester **Y** et les réactifs **A** et **B**.

Partie II Transformation 1

Dans un ballon contenant 1,20 mol de **B**, 4 gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 1,20 mol de **A** (système S_1). On chauffe à reflux jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'évolution du milieu réactionnel. Le graphe ci-après représente les quantités de matière des réactifs et des produits à l'état initial et à l'état final.



2. a. Formuler une hypothèse sur le rôle de l'acide sulfurique. Justifier.

b. Citer les deux opérations permettant d'augmenter la vitesse de formation de **Y**.

c. Calculer le rendement η_1 de la synthèse ainsi que la constante d'équilibre K associée à l'équation.

Partie III Transformation 2

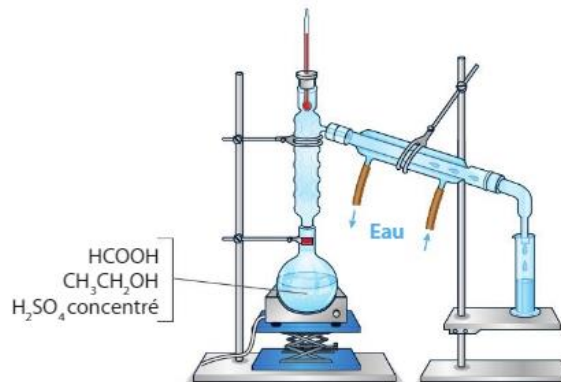
On considère un nouveau système S_2 que l'on chauffe à reflux. Ce dernier ne diffère de S_1 que par une donnée : on introduit 2,4 mol de **A** à la place de 1,2 mol. Quand l'état d'équilibre est atteint, il reste 1,4 mol de **A**.

3. a. Justifier, sans calcul, que le nouveau rendement η_2 est supérieur à η_1 .

b. Vérifier cette prévision en calculant η_2 .

Partie IV Transformation 3

On réalise à présent le montage schématisé ci-dessous. Les quantités initiales de réactifs sont identiques à celles introduites dans la transformation 1.



4. a. Donner la nature du liquide recueilli dans l'éprouvette. Justifier.

b. Justifier pourquoi les conditions expérimentales de cette synthèse permettent d'obtenir un rendement η_3 supérieur à η_1 .

Données

Espèces	A	B	Y
T_{eb}	78 °C	101 °C	57 °C