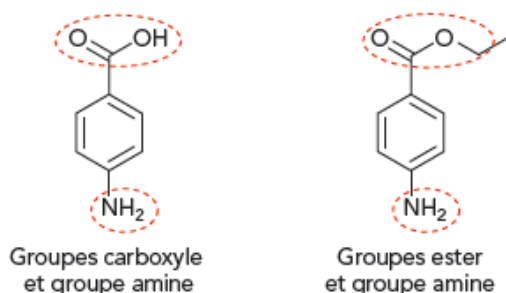


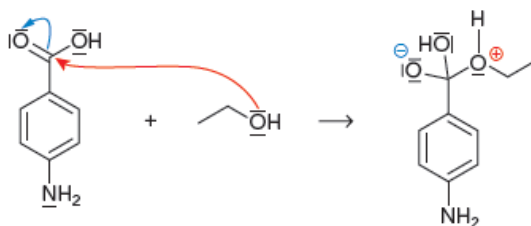
Correction des exercices n°14-15-16-17-18-19 p.509-513

Exercice n°14

1. a. Les groupes fonctionnels des molécules HA et E sont :



b. Le mouvement de doublets d'électrons, qui permet d'expliquer la formation de la liaison C-O, est représenté ci-dessous :

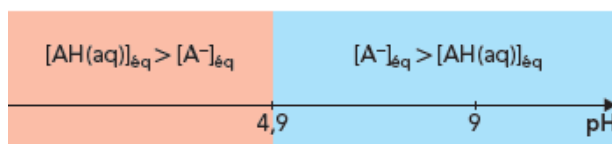


c. La réaction est sélective, car on obtient un seul produit, alors qu'on aurait pu envisager d'autres mouvements de doublets d'électrons.

2. a. Les ions oxonium apportés par l'acide sulfurique jouent le rôle de catalyseur.

b. Il faut chauffer pour accélérer la réaction, car la température est un facteur cinétique. L'intérêt du chauffage à reflux est de pouvoir chauffer sans perte de matière.

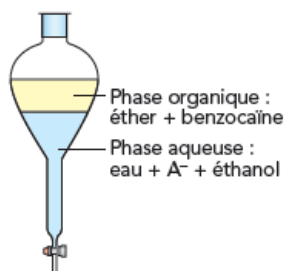
3. a. Le diagramme de prédominance du couple HA (aq) / A⁻ (aq) est :



Après l'ajout de carbonate de calcium, le pH du milieu vaut 9, l'espèce qui prédomine est donc l'espèce A⁻, l'ion 4-aminobenzoate issu de l'acide HA qui n'a pas réagi.

b. Cette espèce est très soluble dans l'eau et faiblement soluble dans l'éther, elle se trouve donc dans la phase aqueuse.

c. L'ampoule à décanter, après agitation et décantation, est présentée sur le schéma ci-dessous :



4. Le spectre RMN obtenu est bien celui de la benzocaïne.

Par ordre de déplacement chimique, on trouve les signaux caractéristiques de :

- 3 H du groupe méthyle de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$ de la chaîne terminale de l'ester. Le triplet indique bien qu'il se trouve adjacent à un groupe $\text{-CH}_2\text{-}$;
- 2 H sur un signal large du groupe -NH_2 n'ayant aucun proton voisin (on observe donc un singulet);
- 2 H présentant un quadruplet (3 protons équivalents voisins) : il s'agit donc du groupe $\text{-CH}_2\text{-}$ adjacent au -CH_3 ;
- les 4 H suivants sont ceux du noyau benzénique (on observe deux doublets correspondant à deux familles de protons équivalents ayant 1 proton voisin)

Exercice n°15 (voir livre - très important)

Exercice n°16

Traduction du texte :

« La préparation du 1-bromo-2-phényléthylène consiste à réaliser une bromation stéréospécifique de l'acide (E)-cinnamique suivie par une élimination décarboxylante du bromoacide obtenu. Cette dernière réaction conduit presque exclusivement au (Z)-b-bromostyrène quand elle est conduite dans la butanone, alors que le produit majoritaire est le stéréoisomère E lorsqu'elle est conduite dans l'eau.

Protocole expérimental :

Une solution de dibrome à $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le chloroforme est préparée avant la séance de TP.

Attention : le dibrome et les solutions de chloroforme sont hautement toxiques et corrosifs.

Dans un erlenmeyer de 150 mL, dissoudre 7,5 g d'acide (E)-cinnamique commercial dans une quantité minimale de chloroforme (50 mL) sous agitation magnétique et à l'aide d'un bain-marie. Une fois la dissolution terminée, ôter le bain d'eau chaude et ajouter lentement la solution de dibrome (5,5 mL). La couleur brune disparaît progressivement et un solide blanc apparaît.

Agiter 10-15 minutes à température ambiante, puis refroidir le milieu réactionnel dans un bain de glace et d'eau salée jusqu'à ce que la cristallisation soit complète.

Le composé bromé est ensuite filtré, lavé avec quelques millilitres de chloroforme froid et séché.

Le rendement obtenu est de 60 %.

1. La formule semi-développée de l'acide (E)-cinnamique est :

La bromation de l'acide cinnamique peut se classer dans la catégorie des réactions d'additions.

2. La précaution principale à prendre réside dans la manipulation de la solution de brome dans le chloroforme, car elle est très corrosive et toxique (gants, lunettes, blouse sont recommandés).

3. Le solvant utilisé pour cette synthèse est le chloroforme, il est prélevé à l'éprouvette graduée (précision suffisante pour le solvant).

4. Le montage expérimental décrit dans l'énoncé est rudimentaire : la réaction est réalisée dans un erlenmeyer sans qu'un dispositif de reflux ne soit mentionné. Pour plus de précautions, il convient d'utiliser un montage à reflux avec un ballon bicol et une ampoule de coulée :

On chauffe pour augmenter la vitesse de la réaction et la solubilité du solide.

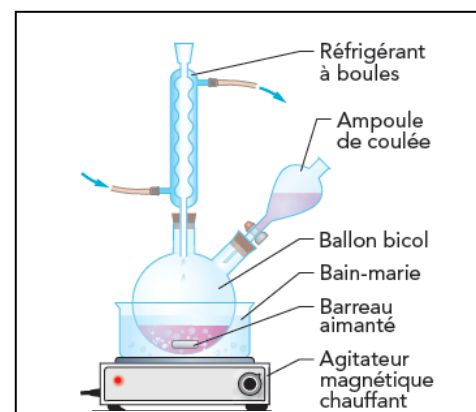
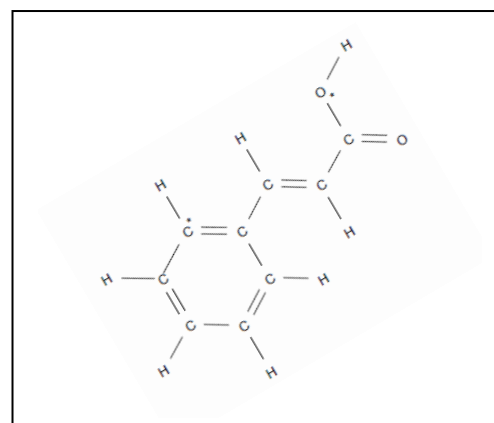
On agite pour augmenter la vitesse de dissolution du solide et homogénéiser la température.

5. Les quantités initiales de réactifs sont :

- acide (E)-cinnamique : $n_1 = 50 \text{ mmol}$;

- dibrome : $n_2 = 51 \text{ mmol}$.

La stoechiométrie de la réaction indique que celle-ci se fait mole à mole.



Le dibrome est donc en excès, le réactif limitant est l'acide (E)-cinnamique.

6. Pour éviter tout emballement de la réaction, on retire le bain-marie après dissolution complète de l'acide cinnamique dans le solvant et on introduit lentement le dibrome.

7. Lors de l'ajout de dibrome celui-ci se décolore quand il réagit.

8. Juste avant la filtration, on refroidit le ballon dans un mélange glace-sel (température inférieure à 0 °C) pour parfaire la cristallisation.

9. Le chloroforme utilisé pour rincer le solide est utilisé glacé pour limiter au maximum les pertes de produits par dissolution.

10. On attend 50 mmol de produit comme le montre la stœchiométrie de la réaction, soit une masse :

$$m = n_{\max} \cdot M = 50 \times 10^{-3} \times 307,8 = 15,4 \text{ g.}$$

Le rendement étant de 60 %, la masse obtenue est de 9,2 g.

11. Une réaction diastéréosélective conduit majoritairement à un des diastéréoisomères possibles lorsque plusieurs diastéréoisomères sont envisageables pour un produit de réaction. C'est le cas ici : on obtient majoritairement le (Z)-b-bromostyrène si on réalise la réaction dans la butanone, et exclusivement le (E)-b-bromostyrène si on la réalise dans l'eau.

12. Il n'est pas surprenant que ces deux composés n'aient pas la même odeur, car deux diastéréoisomères n'ont généralement pas les mêmes propriétés bio-chimiques.

Exercice n°17

1. L'acide sulfurique est ajouté avec précautions car sa dissolution dans l'eau est exothermique. Il convient de contrôler cette réaction afin qu'il n'y ait pas d'emballement.

2. Le chauffage a pour but d'accélérer la réaction, la température étant un facteur cinétique.

3. Avant le chauffage, tous les réactifs sont solubles dans l'eau (l'acide sulfurique et le diol). Après le chauffage, le produit organique apparaît, il est non miscible à l'eau.

4. On doit refroidir le mélange avant de procéder à l'hydrodistillation, car on a besoin de changer de montage : on passe d'un mélange réactionnel d'un montage à reflux à un montage d'hydrodistillation.

On veut donc éviter toute émission de vapeurs.

5. L'espèce chimique entraînée par l'hydrodistillation est le composé organique (pinacolone).

6. On rajoute du sel au distillat pour diminuer la solubilité du composé organique dans l'eau (cette opération s'appelle le relargage et favorise la décantation permettant la séparation des espèces).

7. L'ampoule à décanter avec la position et la composition des différentes phases est présentée ci-dessous.

Le rôle de l'éther est d'extraire le produit organique de la phase aqueuse afin de récupérer le maximum de produit organique.

8. a. Le bain-marie augmente la température du mélange et favorise l'évaporation du solvant.

b. Abaisser la pression à l'intérieur du ballon a pour effet d'abaisser la température d'ébullition du solvant. Sa séparation est donc facilitée.

c. La rotation du ballon permet d'augmenter la surface d'évaporation et d'homogénéiser la température du mélange.

9. a. Le réactif contient deux fonctions alcool et le produit une fonction cétone.

b. D'après le spectre IR, on est sûr que la réaction a eu lieu, car la large bande d'absorption caractéristique des groupes O-H (3 200 et 3 600 cm^{-1}) n'est plus présente. On trouve, en revanche, le pic caractéristique d'un groupe -C=O vers 1 700 cm^{-1} .

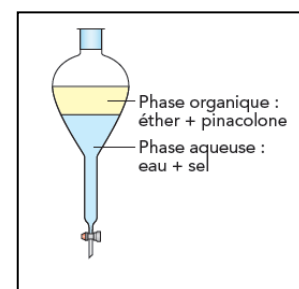
c. Les spectres de RMN du réactif et du produit seraient distinguables :

- celui du pinacol présenterait deux singulets, car :

- tous les atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbones sont équivalents (en raison de la symétrie de la molécule) : 1 singulet
- les deux atomes d'hydrogène des fonctions alcools sont aussi équivalents : 1 singulet

- celui de la pinacolone présenterait aussi deux singulets, car le groupe CH_3 - adjacent au groupe fonctionnel cétone aurait un déplacement chimique plus important que celui des trois autres groupes CH_3 - de cette molécule.

Des emplacements chimiques différents permettraient de distinguer les deux molécules



10. Quantité initiale de pinacol :

$$n = \frac{m_{\text{pinacol}}}{M_{\text{pinacol}}} = \frac{50}{118,2} = 0,42 \text{ mol.}$$

Donc la quantité théorique de pinacolone est :

$$n_{\text{max}} = 0,42 \text{ mol,}$$

ce qui correspond à une masse de pinacolone égale (en raison de la stœchiométrie de l'équation)

à :

$$m_{\text{max}} = n_{\text{max}} \cdot M_{\text{pinacolone}} = 0,42 \times 100,1 = 42 \text{ g.}$$

Le rendement vaut :

$$\rho = \frac{m_{\text{pinacol}}}{m_{\text{max}}} = \frac{35,0}{42} = 0,83, \text{ soit } 83 \text{ \%.}$$

Exercice n°18

1. Un édulcorant artificiel est une substance au goût sucré fabriqué par l'homme ; il n'y a pas d'équivalent dans la nature.

Un ester méthylique est un ester dont la chaîne alkyle est un groupe méthyle.

Des stéréoisomères ont même formule semi-développée ; ils diffèrent par la position relative des atomes dans la molécule.

Deux isomères ont même formule brute, mais des formules développées différentes.

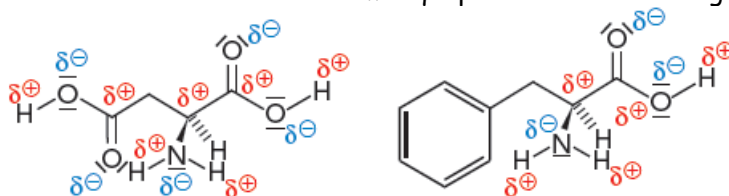
Le couplage peptidique est une réaction chimique qui résulte de la réaction de deux acides aminés. Lors de cette réaction, la fonction acide carboxylique de l'un des acides aminés réagit avec la fonction amine de l'autre.

2. Les fonctions chimiques de l'aspartame sont : deux fonctions acides carboxyliques et une fonction amine.

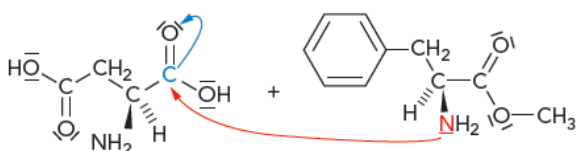
3. a. D'après la structure de l'aspartame, des deux fonctions acide de l'acide aspartique, c'est celle qui est immédiatement adjacente au carbone portant l'amine qui réagit lors de la synthèse.

b. Les sites donneurs sont les atomes qui possèdent des charges partielles négatives (δ^-) ou des doublets non-liants

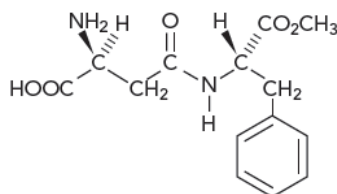
Les sites accepteurs de doublet d'électrons sont les atomes qui présentent des charges partielles positives (δ^+)



c. Formation de la liaison C–N :



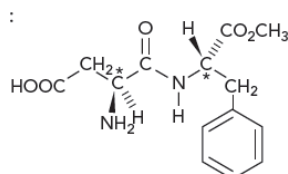
d. La formule topologique de l'isomère amer de l'aspartame, celui qui résulte du couplage peptidique sur le second acide carboxylique de l'acide aspartique, est présentée ci-dessous :



e. Pour éviter les réactions parasites, on doit protéger la fonction amine et la deuxième fonction acide carboxylique de l'acide aspartique.

f. Une fois le couplage réalisé, il faudra cliver les groupes protecteurs.

4. a. Les atomes de carbone asymétriques dans la molécule d'aspartame sont indiqués sur la formule ci-dessous :



- b. L'aspartame ne peut pas être utilisé dans la fabrication de gâteaux, car, vers 160 °C, il se transforme en ses stéréoisomères qui sont amers.
5. L'expression « chauffage au reflux d'éthanol » signifie que le chauffage se fait en présence d'éthanol comme solvant ; c'est lui qui est condensé dans le tube réfrigérant à boules.
6. Cette technique repose sur les différences de températures d'ébullition des divers composés présents dans le mélange.
7. a. Il s'agit de l'étape de purification appelée recristallisation.
b. Elle est basée sur la différence de solubilité des impuretés et du produit synthétisé dans le solvant.
8. On peut caractériser le produit formé soit par CCM, soit par mesure de son point de fusion, soit par spectroscopie (RMN ou IR).

Exercice n°19

1. Les fonctions encadrées en pointillés sont, respectivement, une fonction aldéhyde, une fonction ester et une fonction acide carboxylique.
2. La réaction est effectuée à froid, car la réactivité de l'anhydride acétique est très grande. Ainsi, on évite un emballement de la réaction (et donc les réactions parasites).
3. On recristallise pour purifier le produit synthétisé.
Cette technique est basée sur la différence de solubilité entre les impuretés et le produit dans le solvant de recristallisation.
4. Le chromatogramme indique que le solide obtenu après la synthèse contient bien l'acétate de vanilline, car il y a une tache qui a élué au même rapport frontal que l'acétate de vanilline de référence, mais aussi une impureté. Cette dernière n'est plus présente après l'étape de recristallisation.
5. On effectue la réaction avec les quantités initiales de réactifs :

$$\text{Vanilline : } n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{3,0}{152} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\begin{aligned} \text{Anhydride acétique : } n_a &= \frac{m_a}{M_a} = \frac{\rho_a \cdot V_a}{M_a} = \frac{d_a \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V_a}{M_a} \\ &= \frac{1,08 \times 1,00 \times 8,0}{102} \\ &= 8,5 \times 10^{-2} \text{ mol.} \end{aligned}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, l'anhydride acétique est en excès, la vanilline est le réactif limitant. On peut donc obtenir une quantité maximale d'acétate de vanilline égale à :

$$n_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Or, on en obtient une quantité :

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{3,1}{194} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le rendement vaut donc :

$$\rho = \frac{n_2}{n_{\text{max}}} = \frac{1,6 \times 10^{-2}}{2,0 \times 10^{-2}} = 0,81, \text{ soit } 81 \%.$$