

Exercice n°6 p. 506 – Analyser un protocole : synthèse d'un solide

1. Chauffer le milieu réactionnel permet d'augmenter la vitesse de réaction. Il s'agit du facteur cinétique température. Accessoirement, cela permet une meilleure dissolution des solides.
2. L'acide phosphorique apporte des ions hydrogène hydratés $H^+_{(aq)}$ (sous forme d'ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$ dans l'eau), il s'agit du catalyseur de la réaction.
3. Refroidir permet à l'aspirine formée de cristalliser, la solubilité diminuant avec la température. Il est ensuite très facile de récupérer l'aspirine, par une filtration par gravité (filtration simple) ou par une filtration sous vide (plus efficace).

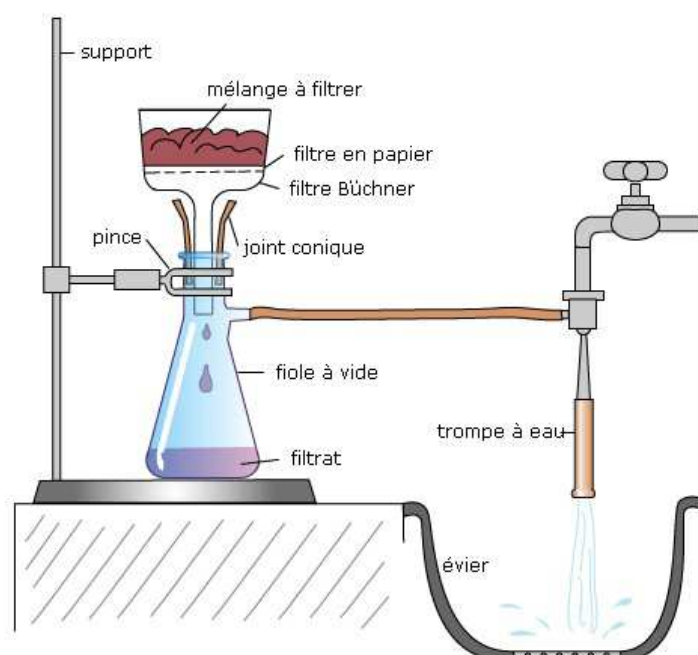
De plus, cela permet de démonter le montage à reflux en toute sécurité, sans risque d'inhaler des réactifs volatils et corrosifs.

4. Pour isoler l'aspirine, on procède comme expliqué précédemment à une filtration. Schéma de la filtration sous vide ou filtration sur büchner (montage ci-contre).

Afin d'éliminer au maximum les restes de réactifs corrosifs, on essore le solide en le pressant à l'aide d'un objet à fond plat (tapon), et on lave le solide avec de l'eau distillée glacée (glacée pour éviter de dissoudre de l'aspirine, puisque la solubilité de cette dernière dépend de la température).

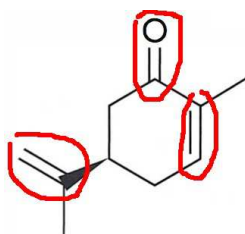
5. Pour vérifier la pureté du solide obtenu, on mesure précisément sa température au banc köffler. Si la température de fusion est plus basse que celle mentionnée dans des tables, c'est que le solide obtenu n'est pas pur.

On peut aussi dissoudre le solide obtenu dans un minimum de solvant et déposer une goutte de la solution obtenue sur une plaque de chromatographie sur couche mince. Après révélation si le chromatogramme présente plusieurs tâches séparées c'est que le solide initial était non pur. On peut aussi faire un second dépôt d'une solution formée avec de l'aspirine commerciale, qui va former une tache que l'on peut alors comparer avec celle obtenue avec l'aspirine synthétisée.

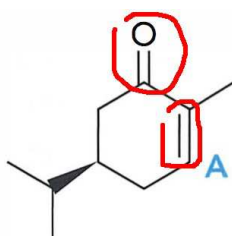


Exercice n°11 p. 507 – Étudier la sélectivité d'une réaction

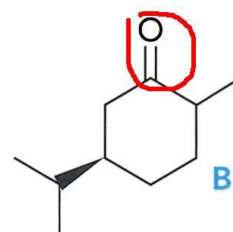
1. La carvone a un groupe carbonyle $C=O$ et deux doubles liaisons donc deux groupes alcènes $C=C$:



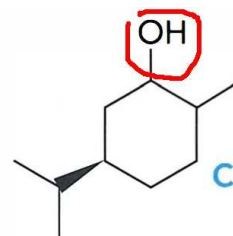
Le produit A présente les mêmes groupes caractéristiques, ayant simplement perdu un groupe alcène :



Le produit B quant à lui ne présente plus aucun groupe alcène, seul le groupe carbonyle $C=O$ est encore présent :



Le produit C présente un groupe alcool $C-OH$:



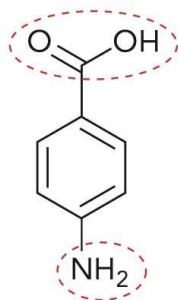
2. La réaction (1) est sélective, car seul l'un des groupes alcène est concerné par la réaction.
La réaction (2) est aussi sélective, car seuls les groupes alcène sont concernés par la réaction.
La réaction (3) n'est pas sélective, car les groupes alcène et cétone sont modifiés.
3. On voit ici que le catalyseur entraîne une sélectivité :

la comparaison des réactions (1) et (2) montre qu'on peut choisir de faire réagir l'un seulement ou deux des groupes alcène présents dans la carvone.

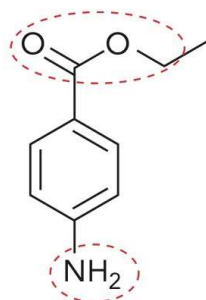
4. La sélectivité peut être provoquée par le facteur pression, comme le montre la comparaison des réactions (2) et (3) : à haute pression on perd la sélectivité.

Exercice n°14 p. 509 – Synthèse d'un médicament : la benzocaïne

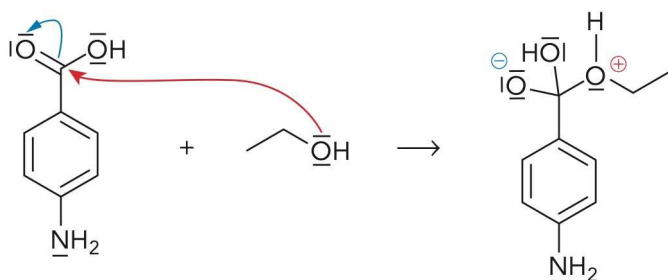
- 1.a. La molécule HA comporte un groupe carboxyle et un groupe amine :



La molécule E comporte un groupe ester et un groupe amine :



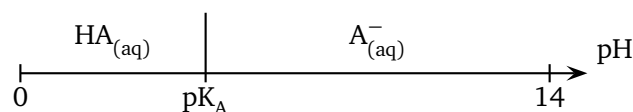
- 1.b. Le mouvement des doublets est représenté dans le modèle de la flèche courbe :



- 1.c. La réaction est sélective, car on obtient un seul produit, alors qu'on aurait pu envisager d'autres mouvements de doublets d'électrons (notamment, le groupe amine est préservé).
- 2.a. Les ions oxonium n'apparaissent pas dans le bilan de l'étape 1 : il s'agit d'un catalyseur.
- 2.b. Le chauffage à reflux permet de chauffer les produits jusqu'à l'ébullition du mélange réactionnel, donc as-

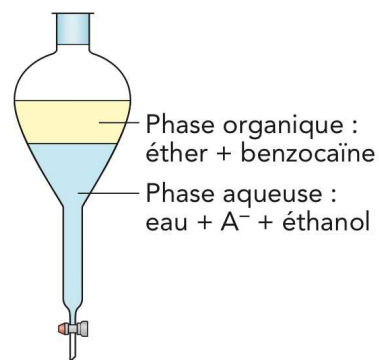
sez fortement, et sans perte de matière grâce au reflux. Ainsi, on joue sur le facteur cinétique température, en accélérant la réaction.

- 3.a. Diagramme de prédominance du couple (HA/A⁻) :



Après l'ajout de la solution de carbonate de sodium, 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.

- 3.b. Cette espèce est très soluble dans l'eau et faiblement soluble dans l'éther, elle se trouve donc dans la phase aqueuse.
- 3.c. L'ampoule à décantier, après agitation et décantation, est présentée sur le schéma ci-dessous :

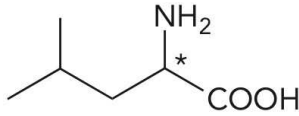


4. Le spectre RMN obtenu est bien celui de la benzocaïne. Par ordre de déplacement chimique, on trouve les signaux caractéristiques de :

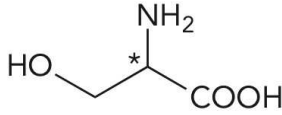
- 3 H du groupe méthyle de CH₃ - CH₂ - O- de la chaîne terminale de l'ester. Le triplet indique bien qu'il se trouve adjacent à un groupe -CH₂- ;
- 2 H sur un signal large du groupe -NH₂ ;
- 2 H présentant un quadruplet : il s'agit donc du groupe -CH₂- adjacent au -CH₃ ;
- les 4 H suivants sont ceux du noyau benzénique.

Exercice n° 15 p. 510 – Synthèse d'un dipeptide

1.a. La leucine et la sérine possèdent toutes deux un carbone asymétrique :

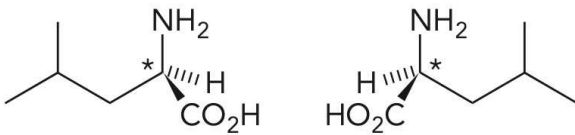


Leucine

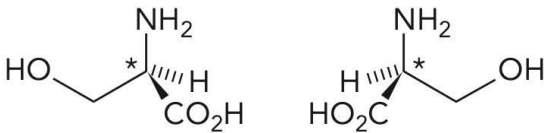


Sérine

1.b. Ces molécules sont chirales et possèdent chacune un énantiomère :



Énantiomères de la leucine

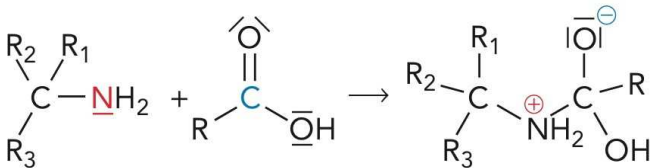


Énantiomères de la sérine

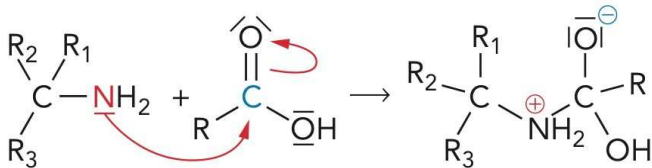
1.c. La leucine possède un groupe amine et un groupe carboxyle. La sérine possède, en plus, un groupe hydroxyle.

1.d. La sérine est plus soluble dans l'eau que la leucine, car la présence du groupe hydroxyle permet un plus grand nombre de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.

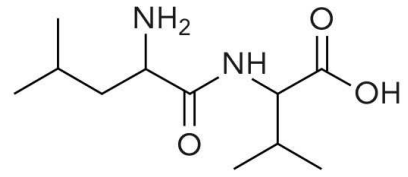
2.a. Les sites donneurs et récepteurs de doublet d'électrons sont représentés respectivement en rouge et en bleu ci-dessous :



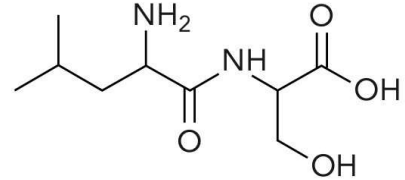
2.b. Les mouvements des doublets d'électrons sont :



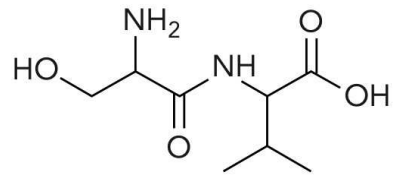
3.a. Voici les formules topologiques des six produits possibles :



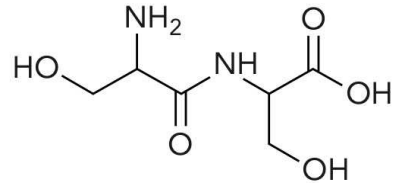
Dipeptide Leu-Leu



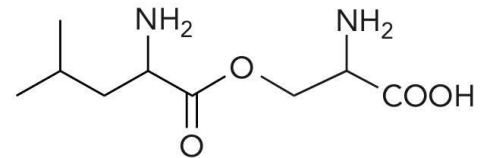
Dipeptide Leu-Ser



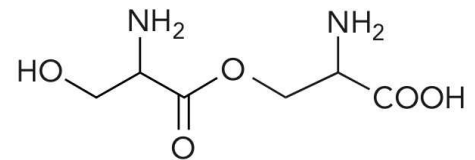
Dipeptide Ser-Leu



Dipeptide Ser-Ser



Ester mixte leucine-sérine



Ester sérine-sérine

3.b. Il faudra activer la fonction acide carboxylique de la leucine.

3.c. Il faudra protéger la fonction amine de la leucine et les fonctions acide carboxylique et alcool de la sérine.