

# Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

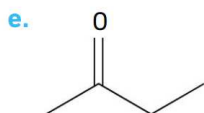
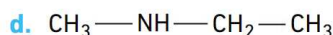
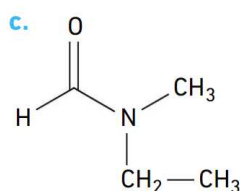
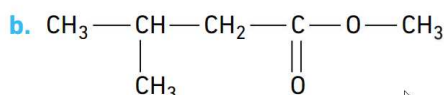
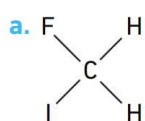
## Partie 4. Elaborer des stratégies en synthèse organique

### CHAP 10-EXOS Optimisation et stratégie de synthèse

Exercices en autonomie: QCM p.271/ER p272 à 275/EC n°23\*-25\*-27\*-28\*-31\*-32\*-34\*-35\*-39\*-43\*

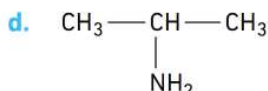
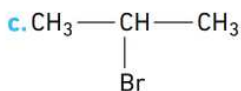
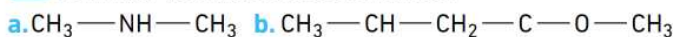
Exercices p.276 et suiv. : n°24-26-29-30-37-38-42-47-48-49-52

**24** Identifier la famille fonctionnelle à laquelle appartiennent les molécules suivantes.



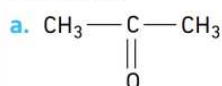
- 24** a. Famille : halogénoalcane  
Nom : Iodo-fluorométhane  
b. Famille : ester  
Nom : 3-méthylbutanoate de méthyle  
c. Famille : amide  
Nom : N-éthyl N-méthylméthanamide  
d. Famille : amine      Nom : N-méthyléthylamine  
e. Famille : cétone      Nom : butan-2-one

**26** Nommer les molécules suivantes.

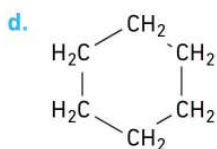


- 26** a. N-méthylméthanamine  
b. 3-méthyl-pentanoate de méthyle  
c. 2-bromopropane  
d. propan-2-amine

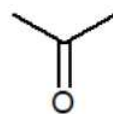
**29** Donner les formules topologiques des molécules suivantes.



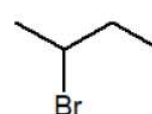
- b. 2-bromobutane  
c. N-méthylpropanamine



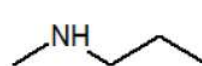
**29** a.



b.



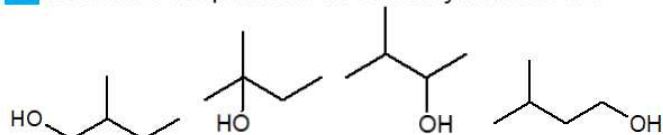
c.



d.

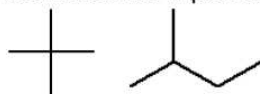


**30** Isomères de position du 2-méthylbutan-1-ol :



**30** Donner les formules topologiques des isomères de position du 2-méthylbutan-1-ol, puis celles des isomères de squelette du pentane.

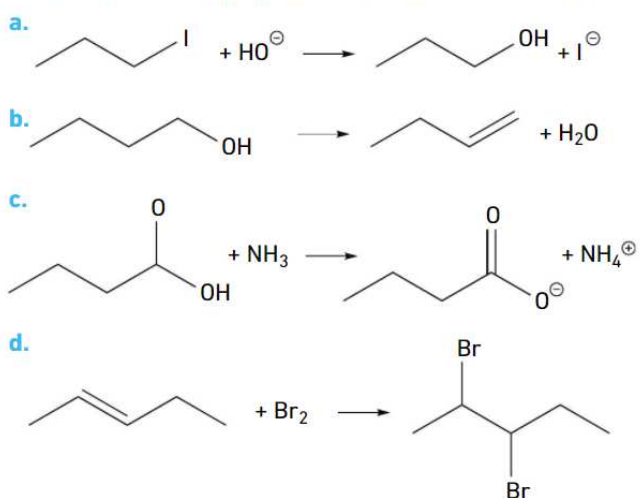
Isomères de squelette du pentane :



### 37 Types de réactions

Exploiter un énoncé • Utiliser ses connaissances

Indiquer pour chaque réaction s'il s'agit d'une réaction de substitution, d'élimination, d'addition ou acide-base.



**37** a. Substitution  
c. Acide-base

b. Élimination  
d. Addition

### 38 Le bas nylon

Utiliser un modèle • Effectuer un calcul

Vidéo

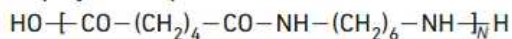
Synthèse du nylon

hatier-clic.fr/pct277

En 1937, le chimiste américain W. H. Carothers, de la société Dupont de Nemours, déposait le brevet du nylon.

Le nylon-6,6 est un polymère produit par réaction entre l'hexane-1,6-diamine et l'acide hexanedioïque.

Le polymère a pour formule :



a. Recopier la formule du nylon-6,6 et entourer le groupe amide.

b. Quel est le motif de ce polymère ?

c. Exprimer sa masse molaire en fonction de  $N$ .

d. Dans la formule du polymère,  $N$  est appelé degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de fois où le motif se répète dans la macromolécule ( $N$  très grand). L'un des premiers polymères obtenus avait pour masse molaire  $M = 1,2 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calculer la valeur  $N$  du degré de polymérisation.

Adapté du sujet de Bac Polynésie, septembre 2008.

38 a.  $\text{HO}-\left[ \text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH} \right] (\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{H}$

b. Le motif est :  $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$

c. Sa masse molaire est :

$$M = 12M_c + 2M_o + 22M_H + 2M_N$$

$$M = 12 \times 12,0 + 2 \times 16,0 + 22 \times 1,0 + 2 \times 14,0$$

$$M = 226 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$d. N = \frac{1,2 \times 10^5}{226} = 5,3 \times 10^2$$

## 42 Synthèse d'un solvant

BAC

Effectuer un calcul • Justifier un protocole

L'éthanoate d'éthyle est un liquide utilisé comme solvant pour les vernis à ongles et certaines colles, en raison de sa faible nocivité et de sa volatilité importante.



La synthèse de l'acétate d'éthyle s'écrit :



### Protocole

#### Étape 1

Dans un ballon, introduire un mélange de 0,10 mol d'acide éthanoïque et 0,10 mol d'éthanol. Ajouter 0,5 mL d'acide sulfurique concentré et des grains de pierre ponce. Chauffer à reflux pendant 30 min.

#### Étape 2

Refroidir le mélange réactionnel, le verser dans une ampoule à décanter contenant environ 50 mL d'eau salée. Agiter en dégazant régulièrement puis éliminer la phase aqueuse.

#### Étape 3

Ajouter à la phase organique 60 mL d'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)} \text{HCO}_3^-_{(aq)}$ ) à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$  est la base conjuguée de l'acide  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2(g)$ ). Décanter, éliminer la phase aqueuse et recueillir la phase organique dans un bécher. Sécher cette phase avec du chlorure de calcium anhydre puis filtrer. Recueillir le filtrat. Cette synthèse réalisée au laboratoire a permis d'obtenir un volume de filtrat égal à 5,9 mL.

### Données

	Acide éthanoïque	Éthanol	Éthanoate d'éthyle
Masse molaire (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	60,0	46,1	88,1
Masse volumique (en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	1,05	0,789	0,925
Solubilité dans l'eau	Très grande	Très grande	$87 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à $20^\circ\text{C}$
Solubilité dans l'eau salée	Très grande	Très grande	Presque nulle

- Identifier les groupes caractéristiques et les familles fonctionnelles des molécules organiques.
- Nommer les trois étapes du protocole.
- Justifier le choix dans ce protocole des conditions opératoires suivantes : chauffage à reflux, ajout d'acide sulfurique concentré, mélange avec de l'eau salée, ajout d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Déterminer la valeur du rendement de la synthèse.

Adapté du sujet de Bac Pondichéry, 2014.

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

Éthanol : groupe hydroxyle, famille alcool.

Éthanoate d'éthyle : groupe carboxyle, famille ester.

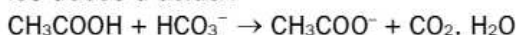
b. Transformation, séparation et purification.

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

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

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

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



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

La quantité formée vaut :

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

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

## 47 Amélioration du rendement d'une synthèse

Exploiter un énoncé • Faire preuve d'esprit critique

On réalise un mélange équimolaire de linalol, un des composants de l'huile de lavande, et d'acide éthanoïque en présence d'acide sulfurique pour synthétiser l'éthanoate de linalyle.

Données

Nom de l'espèce chimique	Acétate de linalyle	Linalol
Densité	0,89	0,87
Masse molaire (en g·mol <sup>-1</sup> )	196	154

- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
  - Calculer la valeur du quotient de réaction à l'état initial  $Q_{r,i}$  de la transformation.
  - La constante d'équilibre de la réaction vaut  $K = 3 \times 10^{-3}$ . Dans quel sens va-t-elle évoluer ?
- À partir de 40 mL de linalol on synthétise 2,5 mL d'acétate de linalyle. Calculer le rendement.
- Que peut-on faire pour améliorer ce rendement, sans changer la nature des réactifs ?

47 1. a. L'acide sulfurique est un catalyseur, il accélère la réaction.  
b.  $Q_{r,i} = 0$  à  $t = 0$  s car on n'a pas de produit à l'état initial.

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

2. La quantité de linalol introduite vaut :

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

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

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

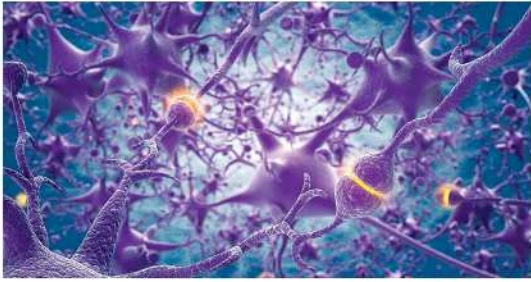
donc le rendement vaut  $\eta = \frac{0,011}{0,226} = 0,049 = 4,9 \%$ .

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

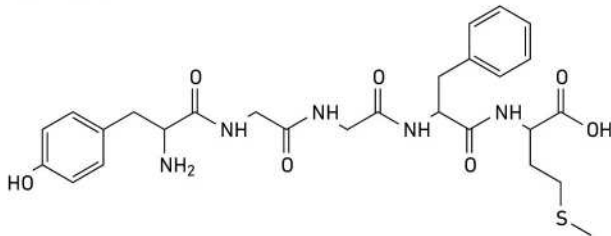
## 48 Synthèse de la Met-enképhaline

BAC

Utiliser un modèle • Exploiter un énoncé

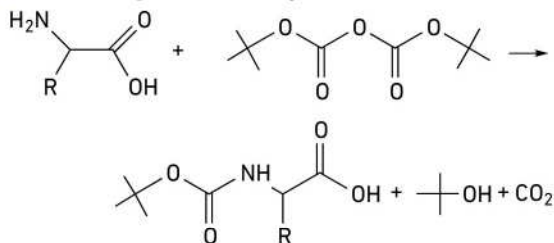


La Met-enképhaline est un petit polypeptide, c'est-à-dire une molécule construite à partir de cinq acides  $\alpha$ -aminés. Elle appartient à la famille des enképhalines, molécules ayant une action au niveau des neurones nociceptifs. Ces neurones interviennent dans le mécanisme de déclenchement de la douleur. La capacité des enképhalines à inhiber ces neurones, c'est-à-dire à diminuer leur activité, leur confère une activité analgésique. Sa formule topologique est représentée ci-dessous.

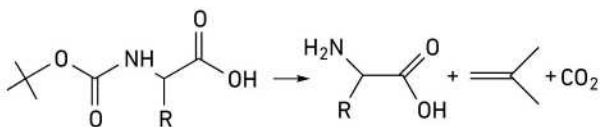


### Doc. 1 Protection/déprotection d'une amine

- Protection par le tert-butylcarbamate

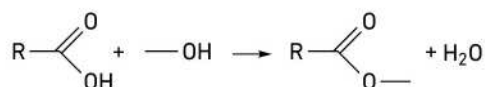


- Déprotection par décomposition du produit obtenu en milieu acide à 25 °C.



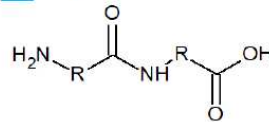
### Doc. 2 Protection/déprotection d'un acide carboxylique

- Protection d'une fonction acide carboxylique par estérification :

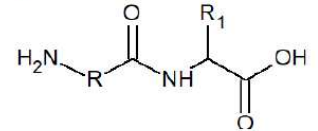


- Déprotection par la réaction inverse, appelée hydrolyse, à l'aide d'un catalyseur acide.

### 48 a. • Polypeptide 3

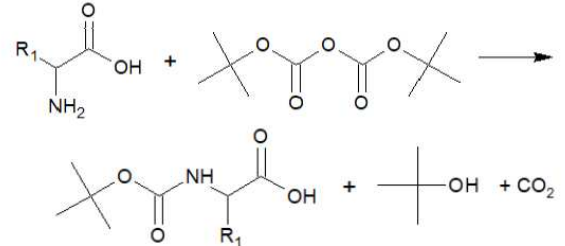


### • Polypeptide 4

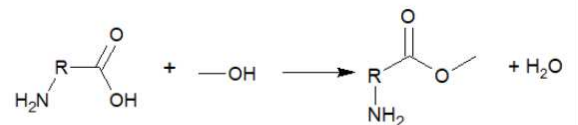


b. Pour obtenir la Met-enképhaline, il faut protéger la fonction acide carboxylique du réactif A et la fonction amine du réactif B.

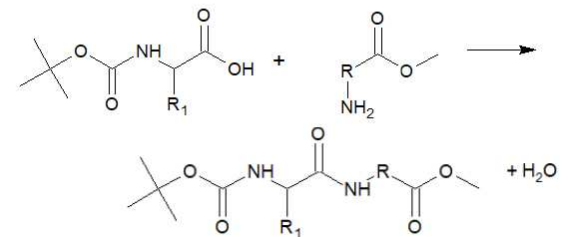
c. ①



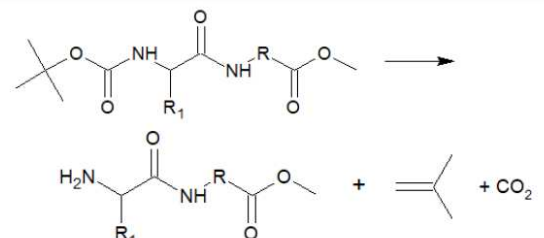
②



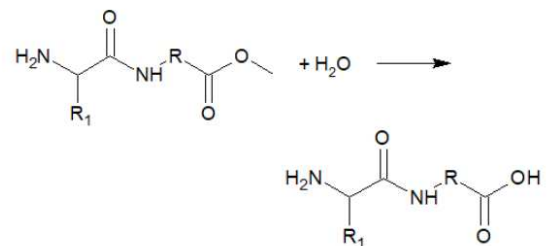
③



④



⑤



Met-enképhaline

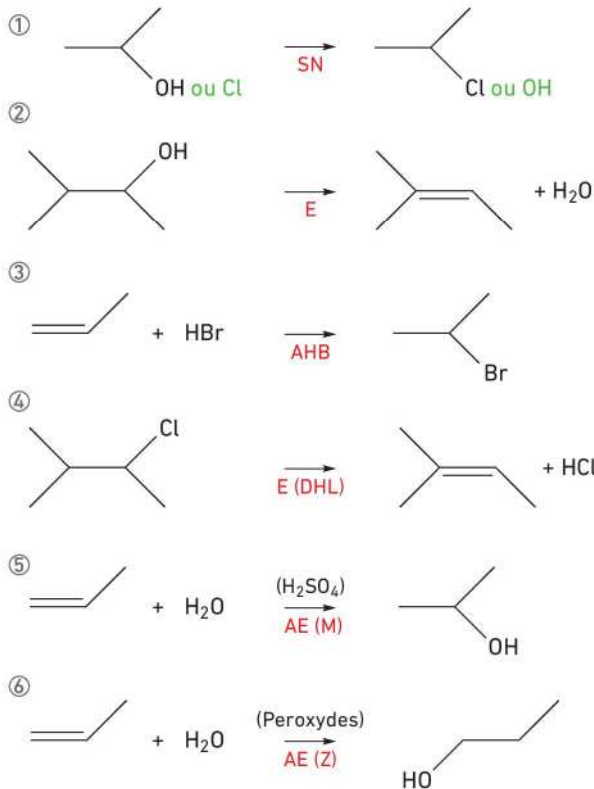
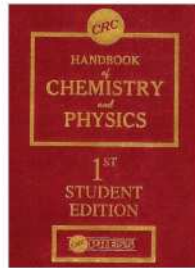
## 49 Banque de réactions

Utiliser un modèle - Exploiter un énoncé

La première édition du « Handbook of Chemistry » date de 1914. Ce livre réédité tous les ans depuis est une banque de données indispensable en chimie.

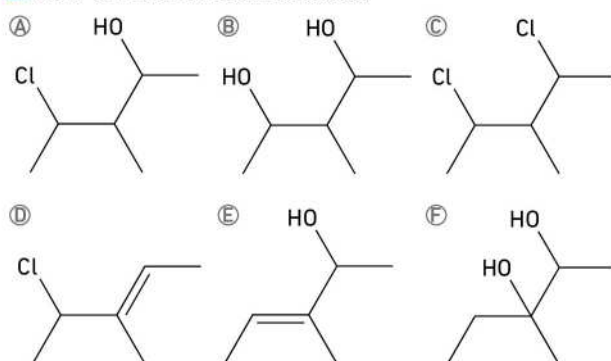
Une **banque de réactions** est un ensemble de réactions fondamentales.

Voici une banque de six réactions.



1. Identifier le type de chacune de ces réactions.

2. Voici une famille de molécules.



a. Nommer ces six molécules.

b. En utilisant la banque de réactions, écrire les séquences réactionnelles permettant de passer, en une ou plusieurs étapes :

- de A à B ;      - de A à D ;      - de A à E ;  
- de A à C ;      - de A à F.

**49** 1. SN est une substitution. E est une élimination. AHB est une addition. E (DHL) est une élimination. AE (M) est une addition. AE (Z) est une addition.

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

B : 3-méthylpentan-2,4-diol

C : 3-méthyl-2,4-dichloropentane

D : 4-chloro-3-méthylpent-2-ène

E : 4-hydroxy-3-méthylpent-2-ène

F : 3-méthylpentan-2,3-diol

b. - de A à B : SN      - de A à D : E

- de A à E : E (DHL)

- de A à C : E puis AE (Z) puis SN

- de A à F : E (DHL) puis AE (M)

## 52 Phénol et chimie verte

Le phénol ( $C_6H_5OH$ ) est un composé important en chimie organique industrielle car il est un intermédiaire de nombreuses réactions, telles que la synthèse de l'aspirine.



Nous allons nous intéresser dans cet exercice à la synthèse du phénol en comparant deux procédés du point de vue de la chimie verte.

Données	Pictogrammes de sécurité	Production et utilisation
Propanone		Produit de synthèse très utilisé comme solvant organique.
Propène		Obtenu par transformation de produits pétroliers, matière première de l'industrie chimique.

### Doc. 1 L'économie d'atomes

On utilise comme indicateur d'efficacité d'un procédé son économie d'atomes (ou utilisation atomique).

L'économie d'Atomes (EA) d'une synthèse est définie par :

$$EA = \frac{a_1 M_1 (\text{produit 1}) + a_2 M_2 (\text{produit 2}) + \dots}{b_1 M_1 (\text{réactif 1}) + b_2 M_2 (\text{réactif 2}) + \dots}$$

avec  $a_i$  et  $b_i$  les coefficients stœchiométriques et  $M_i$  les masses molaires des espèces chimiques.

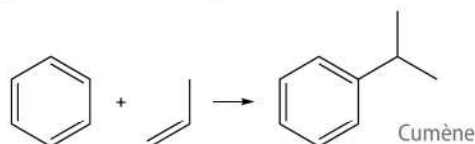
Par ailleurs, il est capital de remarquer qu'un procédé vert n'est pas seulement un procédé moins polluant, il permet également au fabricant de réduire ses dépenses.

D'après <http://culturesciences.chimie.ens.fr>

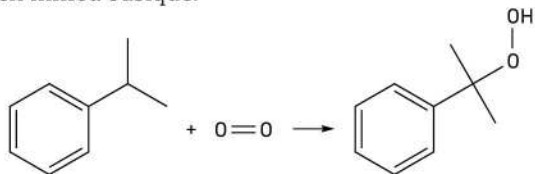
### Doc. 2 Deux procédés de synthèse du phénol

#### Procédé 1 dit procédé au cumène

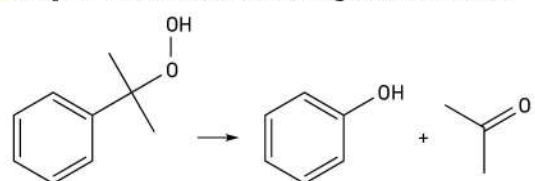
- **Étape 1** : à 190 °C, sous une pression de 34 bar, en présence d'un catalyseur acide.



- **Étape 2** : à 110 °C, sous une pression de 5 à 10 bar, en milieu basique.

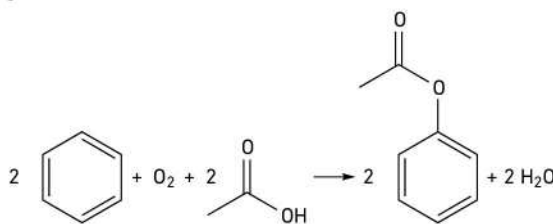


- **Étape 3** : à 50 °C, en milieu légèrement acide.

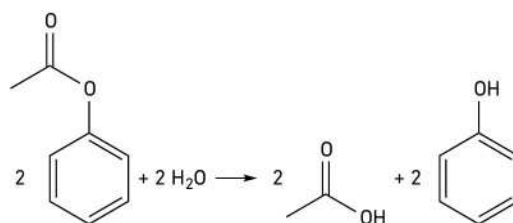


#### Procédé 2

- **Étape 1** : Acétoxylation du benzène en présence d'air et d'acide éthanoïque, étape catalysée par du palladium et réalisée à environ 200 °C.



- **Étape 2** : Hydrolyse du produit obtenu à 600 °C



Procédés de pétrochimie : les grands intermédiaires oxygénés, chlorés et nitrés,  
A. Cauvel, G. Lefebvre et L. Castex et le site : <http://www.greener-industry.org.uk>. D.R.

1. À quels dangers peut-on être exposé lors de ces synthèses ?
2. Quelle valeur maximale l'économie d'atomes EA peut-elle atteindre ?
3. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la synthèse du phénol pour chacun de ces deux procédés.
4. Calculer la valeur de l'économie d'atomes dans le cas du procédé 1 en considérant que la seule espèce chimique désirée est le phénol.
5. Indiquer, en justifiant, le procédé qui paraît le plus performant dans le cadre du respect des principes de la chimie verte.

Adapté du sujet de Bac Métropole, 2014.

#### DES CLÉS POUR RÉUSSIR

3. On obtient les équations bilan, en sommant membre à membre les équations des différentes étapes.
4. Pour calculer l'économie d'atome, ne pas oublier de prendre en compte les coefficients stœchiométriques.



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

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

3. Procédé 1 :  $C_6H_6 + C_3H_6 + O_2 \rightarrow C_6H_6O + C_3H_6O$

Procédé 2 :  $2 C_6H_6 + O_2 \rightarrow 2 C_6H_6O$

4. Procédé 1 :  $EA_1 = \frac{M_{C_6H_6O}}{M_{C_6H_6} + M_{C_3H_6} + M_{O_2}} = \frac{94,0}{152,0} = 61,8 \%$

**5. Procédé 1 :**

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

**Procédé 2 :**

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