Devoir surveillé – Stratégies de synthèse : réactions, optimisation, protection

Catégories de réactions (substitution, addition, élimination, acide-base, oxydoréduction), sites donneur et accepteur et flèches courbes des mécanismes, optimisation de la vitesse et du rendement d'une synthèse, séquences en plusieurs étapes, protection et déprotection, synthèse écoresponsable.

Durée : 120 min – Calculatrice autorisée – Sur 20 points · Spécialité Physique-Chimie Terminale

Nom : _____ Date : _____ Note : _____ / 20

Tous les calculs doivent figurer sur la copie. Les résultats seront donnés sous la forme la plus simple possible.

Exercice 1 – Quatre réactions à classer ★★ *(4 pts)*

Pour chaque réaction, nommer sa catégorie (substitution, addition, élimination, acide-base, oxydoréduction) en justifiant, puis répondre à la question posée.

a) $CH_3–CH_2–CH_2–Br + CH_3–O^- \rightarrow CH_3–CH_2–CH_2–O–CH_3 + Br^-$.

b) $CH_3–CH_2–CHO + HCN \rightarrow CH_3–CH_2–CH(OH)–CN$. Cette réaction modifie-t-elle la chaîne carbonée ? Justifier.

c) $(CH_3)_2CH–NH_2 + H_3O^+ \rightarrow (CH_3)_2CH–NH_3^+ + H_2O$. Préciser les deux couples acide/base.

d) $CH_3–CH_2–CHO \rightarrow CH_3–CH_2–COOH$, en présence d'ions permanganate en milieu acide. Préciser les familles du réactif et du produit.

Exercice 2 – Addition de HBr sur le cyclohexène ★★ *(4 pts)*

Mécanisme : étape 1 : $C_6H_{10} + H–Br \rightarrow C_6H_{11}^+ + Br^-$; étape 2 : $C_6H_{11}^+ + Br^- \rightarrow C_6H_{11}Br$. Le cyclohexène C_6H_{10} possède une liaison C=C. Données : $\chi(H) = 2{,}20$; $\chi(Br) = 2{,}96$.

a) Identifier les intermédiaires réactionnels en justifiant.

b) Identifier le site donneur et le site accepteur de l'étape 1.

c) Décrire les deux flèches courbes de l'étape 1 et justifier la seconde.

d) Écrire l'équation globale et nommer la catégorie de la réaction. Un élève affirme que Br^- est un catalyseur : expliquer son erreur.

Exercice 3 – Synthèse du benzoate de méthyle ★★ *(4 pts)*

On chauffe à reflux 6,10 g d'acide benzoïque ($M = 122\ g\cdot mol^{-1}$), 25,0 mL de méthanol ($\rho = 0{,}79\ g\cdot mL^{-1}$; $M = 32{,}0\ g\cdot mol^{-1}$; ébullition à 65 °C) et quelques gouttes d'acide sulfurique. $C_6H_5–COOH + CH_3OH \rightleftarrows C_6H_5–COO–CH_3 + H_2O$. On isole 5,17 g d'ester ($M = 136\ g\cdot mol^{-1}$).

a) Déterminer le réactif limitant.

b) Calculer le rendement de la synthèse.

c) Justifier l'emploi d'un large excès de méthanol.

d) Citer deux opérations du protocole qui accélèrent la formation de l'ester. Un élève propose d'ajouter davantage d'acide sulfurique pour augmenter le rendement : expliquer son erreur.

Exercice 4 – Protéger un alcool primaire ★★★ *(4 pts)*

On veut transformer le butane-1,3-diol HO–CH_2–CH_2–CH(OH)–CH_3 en 4-hydroxybutan-2-one HO–CH_2–CH_2–CO–CH_3. Banque : (R1) un oxydant X oxyde les alcools primaires en acides carboxyliques et les alcools secondaires en cétones ; (R2) le chlorure de tert-butyldiméthylsilyle transforme sélectivement un alcool primaire en éther silylé, stable vis-à-vis de X ; (R3) les ions fluorure régénèrent l'alcool à partir de l'éther silylé. Rendements : (R2) 92 % ; (R1) 81 % ; (R3) 95 %.

a) Préciser la classe de chacun des deux groupes hydroxyle du réactif.

b) Expliquer pourquoi l'action directe de X ne convient pas et donner la formule du produit qu'elle fournirait.

c) Proposer la séquence de trois étapes en nommant le rôle de chacune.

d) Calculer le rendement global et citer un inconvénient de cette stratégie pour la chimie écoresponsable.

Exercice 5 – Deux voies vers l'acide éthanoïque ★★★ *(4 pts)*

Voie A : $CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$. Voie B : $CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$. Masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$: CH_3OH 32,0 ; CO 28,0 ; CH_3COOH 60,0 ; CH_3CH_2OH 46,0 ; O_2 32,0 ; H_2O 18,0.

	Voie A	**Voie B**
réactifs	méthanol (fabriqué surtout à partir de gaz naturel ou de charbon) et monoxyde de carbone (gaz toxique)	éthanol issu de la fermentation de sucres végétaux, dioxygène de l'air
catalyseur	composé du rhodium	bactéries acétiques
conditions	150 à 200 °C, 30 à 60 bar	vers 30 °C, pression atmosphérique ; l'acide est obtenu en solution aqueuse diluée

a) Calculer l'économie d'atomes de chaque voie.

b) Nommer la catégorie de la réaction de la voie B. Pour chaque voie, dire si la chaîne carbonée est modifiée.

c) Un élève ajoute la masse du catalyseur au rhodium au dénominateur de l'économie d'atomes de la voie A : expliquer son erreur. Calculer la masse d'eau formée par la voie B pour 1,00 kg d'acide éthanoïque.

d) Un élève conclut : « la voie A est meilleure en tout point ». Discuter cette affirmation en s'appuyant sur les données.

Bon courage !

Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).