EXERCICES

Chapitre 14 – Synthèses organiques

Exercice 1 Formules et nomenclature

(1) Donner la formule semi-développée et la formule topologique du 3-méthyl-butanoate de 2-méthylpropyle.

A quelle famille chimique appartient cette molécule ?

(2) Donner le nom, la formule semi-développée et la famille chimique de cette molécule

(3) Donner la formule semi-développée et la formule topologique du N-méthyl-butane-amide.

A quelle famille chimique appartient cette molécule ?

(4) Donner la formule topologique et le nom de la molécule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

Comment serait modifier le nom si on remplace le Cl par F ou Br ou I ?

(5) Donner la formule semi-développée et la formule topologique de l'acide 3-méthyl-butanoïque.

A quelle famille chimique appartient cette molécule ?

(6) Donner la formule brute, topologique et semi-développée de l'acide propanoïque et de l'éthanoate de méthyle. Que peut-on dire de ces molécules ?

(7) On est à la limite de ce qu'on peut vous demander : saurez-vous représenter la molécule pent-4-en-1-ol ?

(8) Représenter le cyclohexanol.

(9) Représenter un alcène dont la chaîne carbonée principale à 6 carbones, 2 ramifications méthyle et 2 doubles liaisons carbone/carbone. Donner son nom.

Exercice 2 Mûrissement d'une pomme

Lorsqu'une pomme mûrit, il se forme deux espèces chimiques A et B dont les formules sont les suivantes :

Espèce A

Espèce B

(1) Quel type de formule est utilisé pour représenter les espèces chimiques A et B ?

(2) Identifier la famille chimique de chaque espèce chimique.

(3) Nommer les 2 molécules.

(4) Les 2 espèces chimiques sont-elles des isomères de constitution ?

Exercice 3 Polymérisation du PET

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère synthétique constituant les bouteilles d'eau minérale en plastique. Voici une partie de la représentation de ce polymère :

(1) Pourquoi l'énoncé parle-t-il d'une partie du polymère seulement ?

(2) Quel est le motif du PET ?

(3) Lors de la synthèse du PET, il se forme de l'eau. Quel serait l'intérêt d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation ?

Exercice 4 Isomères de constitution

Représenter tous les isomères de constitution, sachant qu'aucun n'est cyclique, de formule brute

- $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
- $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$
- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$

Exercice 5 Synthèse en 2 étapes

On considère la synthèse suivante :

- (1) Les réactions (1) et (2) correspondent à des modifications de chaîne ou de groupe ?
- (2) En vous aidant de la fiche 9 disponible ci-dessous, juste après les exercices, compléter ce qui manque au niveau des points d'interrogation.
- (3) Déterminer le nom des 3 molécules ci-dessus.

Exercice 6 Synthèse d'un ester

On synthétise l'éthanoate de 3-méthyl-butyle à partir de l'acide éthanoïque et d'un alcool, noté A. Il se forme aussi de l'eau.

Protocole expérimental

- Dans un ballon, mettre 0.18 mol de A, 0.53 mol d'acide éthanoïque et environ 0.02 mol d'acide sulfurique concentré.
- Ajouter quelques grains de pierre ponce, adapter un réfrigérant à boule et chauffer à reflux pendant environ 30 min.

- (1) Ecrire l'équation de la réaction en donnant la formule semi-développée de A, ainsi que son nom.
- (2) Un catalyseur a été utilisé. De quelle espèce chimique s'agit-il ?
- (3) Citer 2 opérations du protocole permettant d'augmenter la vitesse de réaction.
- (4) Citer l'opération du protocole ci-dessus qui permet d'optimiser le rendement de la réaction.
- (5) Dresser le tableau d'avancement de la réaction de synthèse pour le protocole ci-dessus.
- (6) Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction K qui vaut environ 4.
- (7) En vous aidant du solveur de votre calculatrice ou de <http://infogl.free.fr/vaugelas/solveur.html> ou en utilisant vos cours de maths, trouver la valeur de x_f de l'avancement final.
- (8) Quelle est la valeur x_m de l'avancement maximal ?
- (9) Quel est le rendement de cette synthèse ?
- (10) Recommencer les questions précédentes depuis le tableau d'avancement en prenant 0.18 mol d'acide éthanoïque au lieu de 0.53. Quelle nouvelle valeur de x_f trouve-t-on ? Comparer les 2 rendements et conclure.
- (11) Justifier que si on éliminait l'eau au fur et à mesure de sa formation, on augmenterait le rendement.

Exercice 7 Compléter des étapes d'une synthèse

- (1) En vous aidant de la fiche 9 disponible ci-dessous, juste après les exercices, donner les formules semi-développées et topologiques, ainsi que les noms de A et B.
- (2) Justifier que le but de ces 2 réactions est une modification du groupe caractéristique. (Indice : si vous ne voyez pas quoi répondre, quel serait le contraire, en chimie organique, d'après le cours, d'une modification de chaîne ? Comment peut-on le faire ?)

Exercice 8 Synthèses

- Donner les formules topologiques de J, K et L.
- Donner les groupes caractéristiques et les familles chimiques des molécules A, B, C, E, G, J et L.
- En vous aidant de la fiche 9 disponible ci-dessous, juste après les exercices, déterminer les réactifs des réactifs manquants des réactions (a) et (e).
- Déterminer les formules semi-développées ou topologiques des molécules D, F, H et I.
- La réaction (b) est catalysée par l'APTS (cf fiche 9). Déterminer le sous-produit de la réaction et proposer une méthode permettant d'optimiser le rendement.
- La réaction (f) conduit à la formation de 2 isomères de constitution M et M'. Donner la formule topologique de M'.
- Justifier que la réaction (a) est une oxydoréduction.
- Identifier dans la liste des réactions, les addition / élimination / substitution.
- Identifier les réactions correspondant à une modification de chaîne. Idem pour les modifications de groupe.

Fiche 9 Banque de réactions

A Modification de groupe fonctionnel

Précurseur	Cible	Schéma de synthèse de réactions courantes
Alcool	Cétone	<p>Réaction d'oxydation des alcools</p> <ul style="list-style-type: none"> Réaction d'oxydation d'un alcool secondaire <p>Exemple :</p> <p>D'autres réactifs permettent d'oxyder un alcool secondaire* en cétone (exemples : CrO_3, pyridine, CH_2Cl_2 ; KMnO_4, H^+, H_2O, etc.).</p>
	Aldéhyde OU Acide carboxylique	<ul style="list-style-type: none"> Réaction d'oxydation d'un alcool primaire <p>Exemples :</p> <p>Les alcools primaires* s'oxydent en aldéhyde si l'oxydant est en milieu non aqueux, et en acide carboxylique sinon. D'autres réactifs permettent d'oxyder un alcool primaire en aldéhyde (exemple : DMSO, chlorure d'oxalyle, NEt_3) ou en acide carboxylique (exemple : KMnO_4, H^+, H_2O).</p>
Alcool	Alcène	<p>Réaction de déshydratation des alcools</p> <p>Exemple :</p>
Alcool	Halogénoalcane	<p>Réaction de formation d'halogénoalcane</p> <p>Exemple 1 :</p> <p>D'autres réactifs permettent de transformer un alcool en bromoalcane : PBr_3, etc.</p> <p>Exemple 2 :</p> <p>D'autres réactifs permettent de transformer un alcool en chloroalcane : SOCl_2, PCl_5, etc.</p>
Alcool ET Acide carboxylique	Ester	<p>Réaction d'estérification</p> <p>Exemple :</p> <ul style="list-style-type: none"> La transformation n'est pas totale car l'ester et l'eau formés peuvent réagir pour reformer l'acide carboxylique et l'alcool. L'APTS est un acide qui libère des ions hydrogène qui catalysent la réaction.

* L'atome de carbone fonctionnel d'un *alcool primaire* est lié à **un seul autre** atome de carbone ; celui d'un *alcool secondaire* est lié à **deux autres** atomes de carbone et celui d'un *alcool tertiaire* à **trois autres** atomes de carbone.

Précurseur	Cible	Schéma de synthèse de réactions courantes
Alcool ET Halogénoalcane	Étheroxyde**	<p>Synthèse de Williamson</p> <p>Exemple :</p> <p>• La première réaction est une réaction acido-basique. NaNH_2 joue le rôle de base. D'autres bases peuvent être utilisées : KH, NaH, etc. La deuxième réaction est une réaction de substitution.</p> <p>• Ces réactions permettent de protéger la fonction alcool en la transformant en fonction étheroxyde.</p>
Cétone OU Aldéhyde	Alcool	<p>Réaction de réduction des composés carbonyles</p> <p>Exemple :</p> <p>• L'éthanol joue le rôle de solvant.</p> <p>• NaBH_4 ne réduit que les aldéhydes et les cétones.</p>
Aldéhydes OU Cétones OU Esters	Alcool	<p>Réaction de réduction des composés carbonyles ou des esters</p> <p>Exemple :</p> <p>• La réaction a lieu en deux étapes : une réduction (en 1.) et une hydrolyse (en 2.).</p> <p>• Le THF joue le rôle de solvant.</p> <p>• LiAlH_4 réduit aussi bien les aldéhydes, les cétones que les esters.</p>
Aldéhyde OU Cétone ET Diol**	Acétal**	<p>Réaction d'acétalisation</p> <p>Exemple :</p> <p>Cette réaction ne se produit pas avec un ester.</p>
Halogénoalcane	Dérivé organomagnésien**	<p>Synthèse d'un dérivé organomagnésien</p> <p>Exemple :</p> <p>L'éthoxyéthane $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ joue le rôle de solvant.</p>

** Ces fonctions ne sont pas au programme de Terminale.

B Modification de chaîne

Précurseur	Cible	Schéma de synthèse de réactions courantes
Aldéhyde ET Dérivé organomagnésien**	Alcool primaire ou secondaire	<p>Exemple :</p>
Cétone ET Dérivé organomagnésien**	Alcool tertiaire	<p>Exemple :</p>

** Ces fonctions ne sont pas au programme de Terminale.