



Corrigé des exercices du livre

Chapitre 10 : stratégie de synthèse multi-étapes

Exercice 13 : Déterminer une catégorie de réaction

- a. Addition
- b. Substitution
- c. Élimination
- d. Réaction acide/base

Exercice 20 : Justifier l'ordre d'une séquence

- a. Transformation 1 : oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde.
Réactif : trioxyde de chrome, CrO_3
Transformation 2 : transformation d'un halogénoalcane en alcool primaire
Réactif : Solution de soude, $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$
- b. Pour réaliser la transformation suivante, il faut d'abord ajouter du trioxyde de chrome pour oxyder la fonction alcool, avant d'ajouter de la soude pour substituer l'halogène par un groupement hydroxyle. Si on procède dans l'autre sens, on obtient un diol lors de l'étape 1, dont les deux fonctions alcool seraient oxydées.

Exercice 27 : α -terpinol

- a. Étape 1 : estérification du groupement carboxyle (réaction de substitution).
Étape 2 : réduction de la fonction ester en une fonction alcool tertiaire par action d'un organomagnésien.
- b. Étape 1 : action d'un alcool primaire en milieu acide
Étape 2 : action d'un organomagnésien ($\text{CH}_3\text{-Mg-X}$) en milieu acide

Exercice 32 : Acide-base ou oxydant-réducteur ?

- a. Couple acide-base : 2 espèces chimiques pour lesquelles on passe de l'une à l'autre par transfert d'un proton.
Couple oxydant-réducteur : 2 espèces chimiques pour lesquelles on passe de l'une à l'autre par transfert d'un ou plusieurs électrons.
- b. Couple A/B : couple acide-base
Couple A/C : couple oxydant-réducteur
- c. La transformation de A en C se fait par oxydation. L'ion chlorite, ClO_2^- agit donc en tant qu'oxydant.
- d. Couple C/A : $\text{R} - \text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{R} - \text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \quad \times 2$
Couple $\text{ClO}_2^-/\text{Cl}^-$: $\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\Rightarrow 2\text{R} - \text{CO}_2\text{H}_{(aq)} + \text{ClO}_2^-_{(aq)} \rightarrow 2\text{R} - \text{CHO}_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

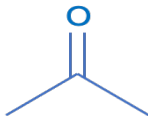


Exercice 34 : Transformations de la cyclohexanone

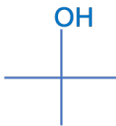
- Couple $C_6H_{10}O/C_6H_{12}$: $C_6H_{10}O + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons C_6H_{12} + H_2O$
- Couple O_2/H_2O : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
 $\Rightarrow C_6H_{12} + O_2 \rightarrow C_6H_{10}O + H_2O$
- Transformation 1 : réduction de la cyclohexanone en cyclohexanol :
Réactif : tétrahydroaluminate de lithium $LiAlH_4$
Transformation 2 : transformation de la cyclohexanone en 1-méthylcyclohexanol
Réactif : halogénure de méthylmagnésium CH_3-Mg-X
Transformation 3 : transformation de la cyclohexanone en méthylèncyclohexane
Réactif : phosphorane, AKA Réactif de Wittig $CH_2P-C_6H_5$
Transformation 4 : transformation de la cyclohexanone en cyanhydrine de cyclohexanone
Réactif : cyanure de sodium

Exercice 37 : Validation d'une synthèse

a.



2-méthylpropan-2-ol :



- Transformation de la propanone en 2-méthylpropan-2-ol :
Réactif : halogénure de méthylmagnésium CH_3-Mg-X
- On peut mettre en œuvre des tests caractéristiques :
En présence d'une cétone, la 2,4-DNPH forme un précipité rouge-orangé.
En présence d'un alcool, le permanganate de potassium se décolore.
En versant quelques gouttes de 2,4-DNPH à un échantillon en fin de réaction, on peut montrer l'absence de cétone.
En versant quelques gouttes de permanganate de potassium à un échantillon en fin de réaction, on peut montrer la présence d'un alcool.
- Le spectre IR du réactif montre un pic vers 1700 cm^{-1} , caractéristique des cétones.
Ce pic n'est plus présent dans le spectre IR du produit, qui présente par contre le pic caractéristique du groupement OH, entre 3000 et 3600 cm^{-1} .

Exercice 43 : Synthèse écoresponsable

- Antipyrine : $C_{10}H_{10}ON_2$
A : $C_4H_6O_3$
B : $C_6H_8N_2$
- $C_4H_6O_3 + C_6H_8N_2 \rightarrow C_{10}H_{10}ON_2 + 2H_2O$
- La transformation proposée ne produit que de l'eau comme sous-produit. L'impact sur l'environnement est donc faible de ce point de vue. Toutefois, il manque les informations concernant les conditions dans lesquelles se fait la transformation (température, utilisation d'un catalyseur, ...) pour pouvoir considérer cette synthèse comme écoresponsable.



Exercice 44 : Élaborer une séquence réactionnelle

- a. Transformation de A en B : réduction d'une cétone en alcool
Réactif : tétrahydroaluminate de lithium LiAlH_4
Transformation de B en C : transformation d'un alcool en halogénoalcane
Réactif : bromure d'hydrogène, HBr
- b. Pour obtenir l'ibuprofène à partir de A, une modification de groupe caractéristique (alcool en acide carboxylique) est nécessaire. Par ailleurs, on doit également allonger la chaîne carbonée, pour ajouter un carbone supplémentaire.
- c. L'espèce chimique D est un organomagnésien : $\text{R} - \text{Mg} - \text{Br}$.

Exercice 46 : Du p-aminophénol à la phénacétine

L'action d'hydrure de sodium, suivi de l'action de chlorure d'éthane permet de transformer la fonction alcool en étheroxyde.

La réaction de la molécule ainsi formée avec de l'acide éthanoïque permet alors de former une liaison peptidique et ainsi d'obtenir de la phénacétine.

On ne peut pas inverser l'ordre de ces deux étapes. En effet, l'acide éthanoïque permet également une réaction d'estérification avec la fonction alcool. On n'obtiendrait donc pas la molécule souhaitée.

Exercice 50 : Synthèse d'un dipeptide

1. Transformation d'un acide carboxylique en chlorure d'acyle :
Réactif : Chlorure de thionyle SOCl_2
2. Les 2 acides aminés nécessaires à la préparation de ce dipeptide sont l'acide 2-aminopropanoïque (alanine) et l'acide 2-amino-3-méthylbutanoïque (valine).
3. Un dipeptide est obtenu par la formation d'une liaison peptidique entre la fonction carboxyle d'une molécule d'acide aminé et la fonction amine d'une autre molécule d'acide aminé. L'alanine et la valine possèdent chacune ces deux fonctions. Un dipeptide peut donc être obtenu par réaction entre la fonction carboxyle d'une molécule de valine et la fonction amine d'une molécule d'alanine (VAL-ALA), entre la fonction carboxyle d'une molécule d'alanine et la fonction amine d'une molécule de valine (ALA-VAL), mais aussi entre la fonction carboxyle d'une molécule de valine et la fonction amine d'une autre molécule de valine (VAL-VAL) et la fonction carboxyle d'une molécule d'alanine et la fonction amine d'une autre molécule d'alanine (ALA-ALA).
4. On souhaite ici préparer le dipeptide VAL-ALA.
Étape 1 :
Protection de la fonction carboxyle de la valine par estérification.
Protection de la fonction amine de l'alanine par formation d'un carbamate.
Étape 2 :
Formation de la liaison peptidique entre la fonction carboxyle de l'alanine et la fonction amine de la valine.
Étape 3 :
Déprotection des fonctions carboxyle et amine par hydrolyse.