

► Exercice 1

Les esters ont souvent une odeur agréable. On les trouve naturellement dans les fruits dont ils sont souvent responsables de l'arôme. La parfumerie et l'industrie alimentaire utilisent aussi les esters et les obtiennent par extraction ou par synthèse.

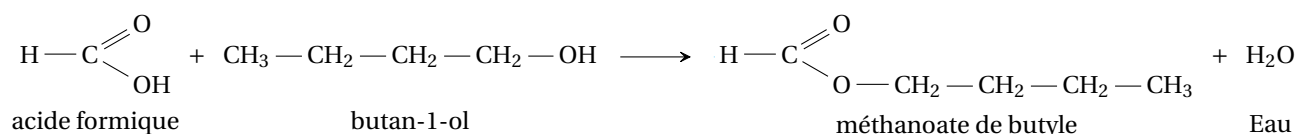
De tout temps, certains « nez » éduqués ont été capables de distinguer des odeurs très voisines et d'identifier ainsi des esters. De nos jours, les espèces organiques peuvent être identifiées par des méthodes spectroscopiques (infrarouge, résonance magnétique nucléaire, etc.).

Il est relativement aisé de passer d'un produit ayant une odeur âcre, comme l'acide formique, à l'odeur fruitée d'un ester. C'est ce qu'illustre le protocole décrit ci-après de la synthèse du méthanoate de butyle à partir de l'acide formique.

Protocole

Préparer un bain-marie à une température d'environ 50 °C. Sous la hotte, verser dans un erlenmeyer 7,5 mL d'acide formique, puis 18,0 mL de butan-1-ol, et ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Surmonter l'erlenmeyer contenant le mélange d'un réfrigérant à air, le placer dans le bain-marie et assurer une agitation douce.

L'équation de la réaction de synthèse est :



On se propose d'étudier les caractéristiques de la synthèse du méthanoate de butyle à partir de l'acide formique puis d'identifier des esters.

1. Réaction de synthèse du méthanoate de butyle et son mécanisme

- Quel est le nom en nomenclature officielle de l'acide formique ?
- Recopier l'équation de la réaction de synthèse étudiée en utilisant une écriture topologique. Encadrer les groupes caractéristiques et nommer les fonctions correspondantes.
- Décrire la modélisation de l'étape ① du mécanisme réactionnel dans le **document 1**.
- Après avoir recopié les étapes ③ et ④, compléter chaque étape à l'aide des flèches courbes nécessaires. Pour chacun des cas, indiquer s'il s'agit d'une formation ou d'une rupture d'une liaison.
- Comment peut-on expliquer l'existence des charges positives portées par les atomes d'oxygène et de carbone dans l'étape ⑤ ?
Données : $Z(\text{C}) = 12$ et $Z(\text{O}) = 16$.

2. Optimisation du protocole de synthèse

- Le mélange de réactifs dans le protocole décrit est-il stoechiométrique ? Justifier.
- Identifier dans le **document 2**, la courbe correspondant au protocole décrit. Justifier.
- Déterminer le rendement de la synthèse dans le cas de ce protocole.
- Effectuer une analyse détaillée de l'influence des conditions expérimentales sur la synthèse du méthanoate de butyle.
- Présenter les conditions optimales de la synthèse du méthanoate de butyle et les justifier.

Données

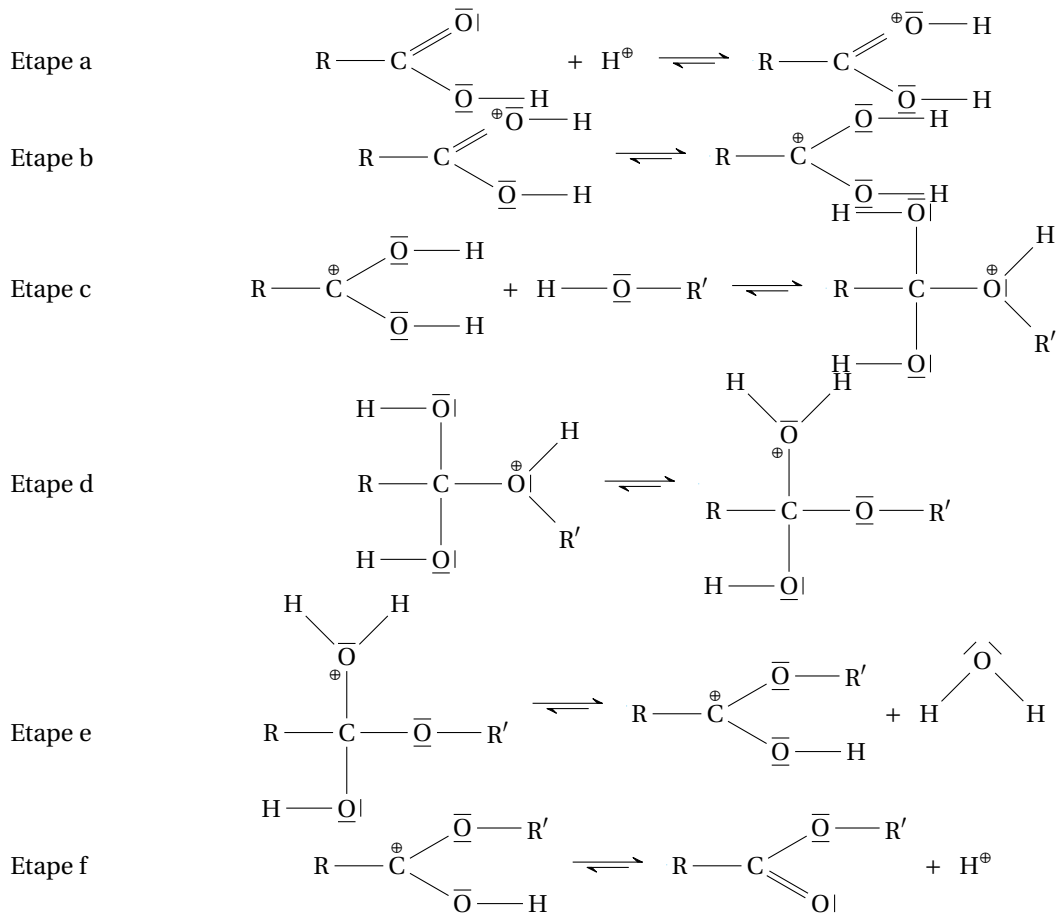
TAB. 2 – Masses molaires moléculaires et densités.

Espèce chimique	Masse molaire moléculaire (g.mol ⁻¹)	Densité
acide formique	46,0	1,22
butan-1-ol	74,0	0,81

- Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g.ml}^{-1}$;
- Masses molaires atomiques : $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

Documents de l'exercice 1

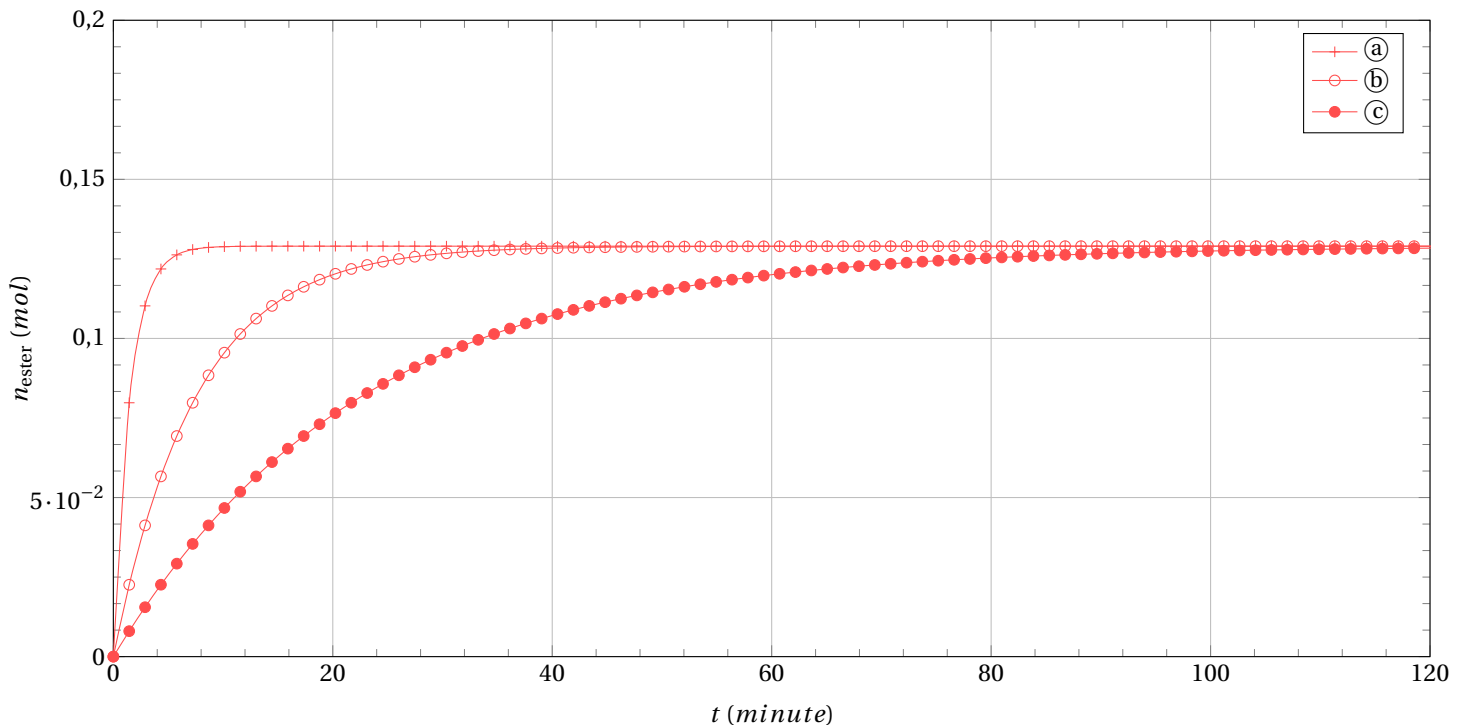
Document 1 – Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanoate de butyle.



Document 2 – Etude expérimentale de la synthèse du méthanoate de butyle

Pour optimiser cette synthèse, des études expérimentales sont menées dans différentes conditions. La quantité initiale de butan-1-ol utilisée est celle du protocole. Les résultats sont représentés par les graphiques ci-dessous.

Document 2.a

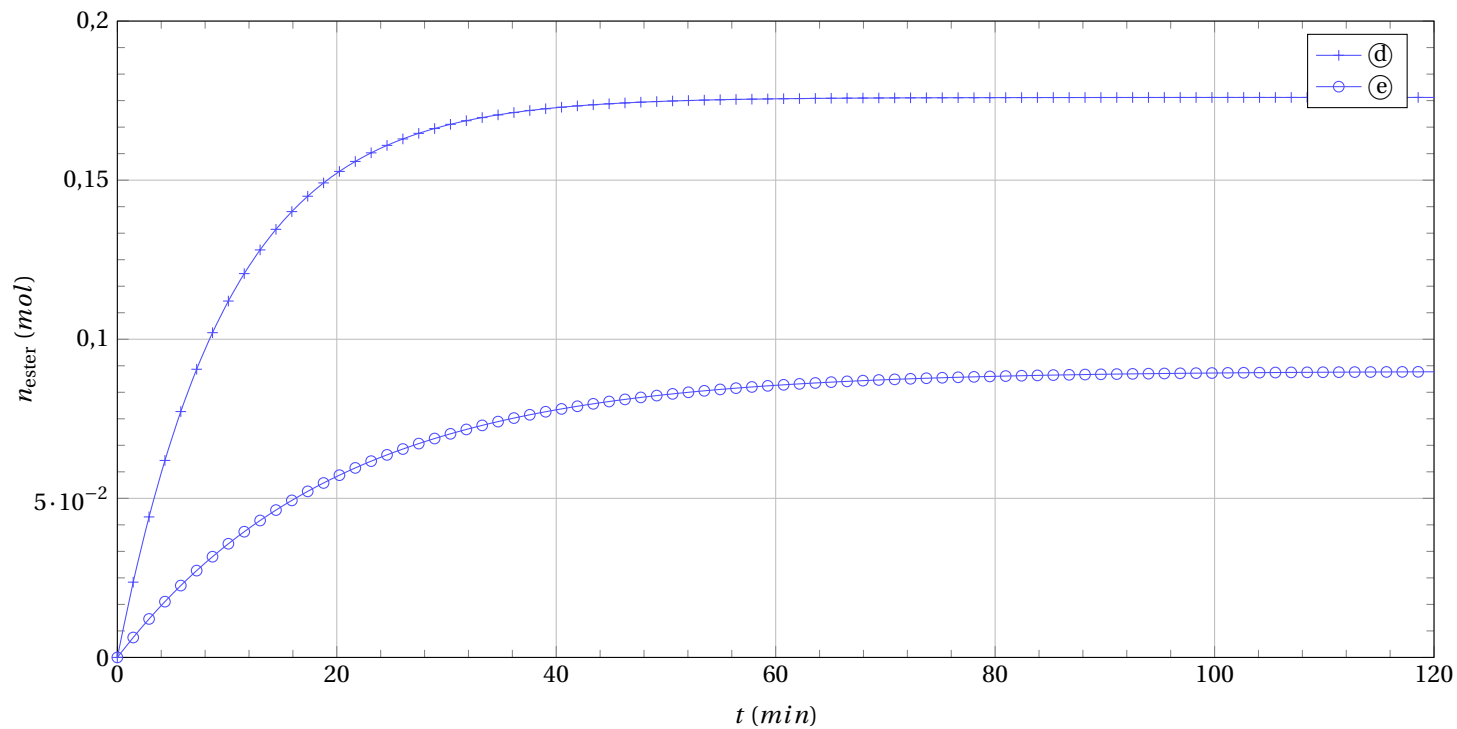


a : 50 °C, avec ajout d'acide sulfurique, réactifs en proportions stœchiométriques.

b : 20 °C, avec ajout d'acide sulfurique, réactifs en proportions stœchiométriques.

c : 50 °C, sans ajout d'acide sulfurique, réactifs en proportions stœchiométriques.

Document 2.b



d : 20 °C, avec ajout d'acide sulfurique, acide formique en excès .

e : 20 °C, avec ajout d'acide sulfurique, réactifs en proportions stœchiométriques.

► Exercice 2

Utilisé dans la synthèse automatisée des peptides mise au point par Robert Bruce Merrifield, le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) est un réactif utile dans la synthèse des amides à partir des acides carboxyliques. Sa structure est représentée sur la fig1.

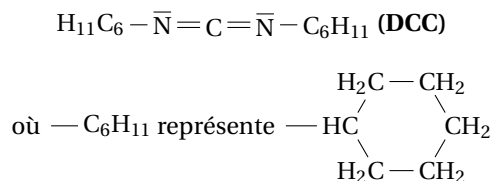


FIGURE 1 – Le dicyclohexylcarbodiimide

- En justifiant la réponse, identifier le site accepteur de doublet d'électrons dans le groupe $-\bar{\text{N}} = \text{C} = \bar{\text{N}}-$.
On étudie la synthèse du N-méthyléthanamide $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_3$ à partir de l'acide éthanóique $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H}$. La première étape du mécanisme réactionnel est représentée sur la fig2.

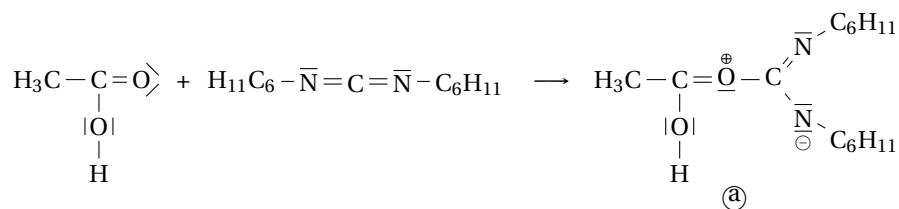


FIGURE 2 – Première étape du mécanisme réactionnel

- Recopier cette étape. En justifiant, identifier le site donneur de doublet d'électrons dans l'acide éthanóique. Le relier par une flèche courbe au site accepteur du DCC, identifié à la question 1., et représenter toute autre flèche courbe qui explique la formation de l'espèce (a).
- Après réarrangement interne de l'espèce (a) en une espèce (b), l'étape suivante passe par la réaction de la méthanimine sur l'espèce (b), représenté sur la fig3.

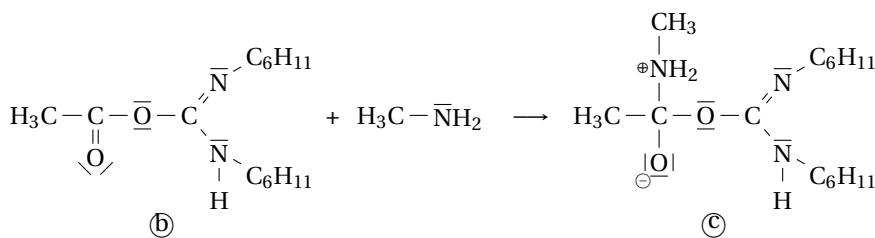


FIGURE 3 – étape suivante du mécanisme réactionnel

- En justifiant, identifier le site donneur de doublet d'électrons dans la méthanimine.
- En justifiant, identifier le site accepteur de doublet électrons sur la liaison double $\text{C} = \text{O}$ de l'espèce (b).
- Recopier la troisième étape. Relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur identifiés aux questions 3.a. et 3.b. et représenter toute autre flèche courbe qui explique la formation de l'espèce (c).

Données Les valeurs de l'électronégativité, dans l'échelle actuelle de Pauling, des éléments carbone, azote et oxygène, sont respectivement égales à 2,6, à 3,0 et à 3,4.