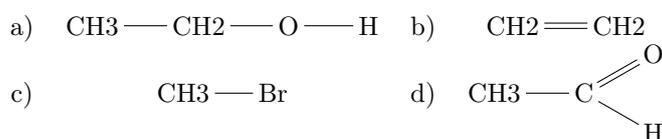


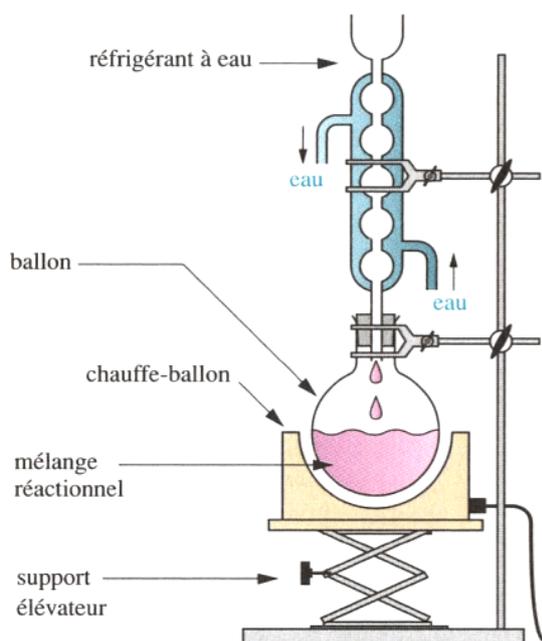
TD3 : Mécanismes réactionnels en chimie organique

1. Identifiez les sites donneurs et accepteurs dans chacune des molécules suivantes :

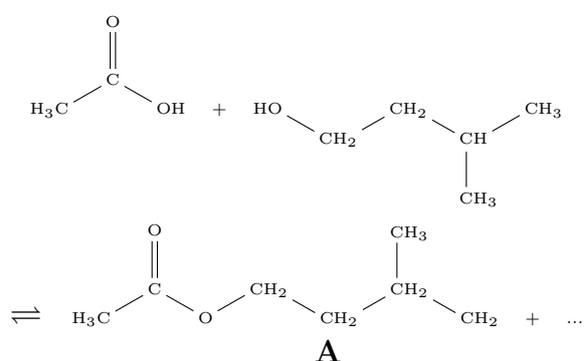


2. Détaillez les mécanismes réactionnels des réactions de l'exercice 7 du TD2 et de l'exercice 2 du TD2b.

3. Des molécules témoins du mûrissement des pommes (suite du TD 2b).



On se propose de synthétiser la molécule A :



Contenu du mélange réactionnel :

- acide éthanoïque ;
- 3-méthylbutan-1-ol ;
- acide sulfurique concentré ;
- 3 grains de pierre ponce (agitation).

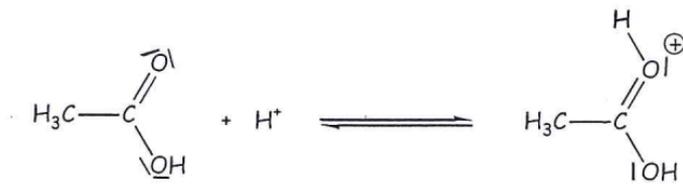
- a) Donnez le nom et la formule du produit manquant dans l'équation ci-dessus.
- b) Pour que la réaction se déroule en un temps relativement court, la présence d'acide sulfurique est impérative. Sachant que l'acide n'intervient pas dans le bilan réactionnel, déduisez son rôle.
- c) Pour la synthèse on verse dans le ballon 20,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol et 30,0 mL d'acide éthanoïque. Calculez les quantités de matière de chaque réactif introduites dans le ballon.
- d) Après extraction et purification on obtient $V = 18,1 \text{ mL}$ de la molécule A. Calculez le rendement r de la synthèse, défini comme le rapport entre la quantité de matière de produit A formé et la quantité de matière de réactif limitant.

Données : densités par-rapport à l'eau à 20°C et masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$:

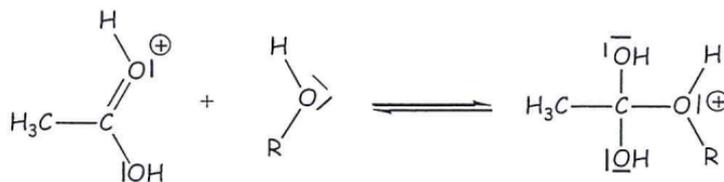
	Molécule A	3-méthylbutan-1-ol	Acide éthanoïque
Densité	0,87	0,81	1,05
Masse molaire	130	88	60

e) On propose le mécanisme suivant pour la réaction d'estérification conduisant au composé A. On note R-OH le 3-méthylbutan-1-ol.

Etape 1 :



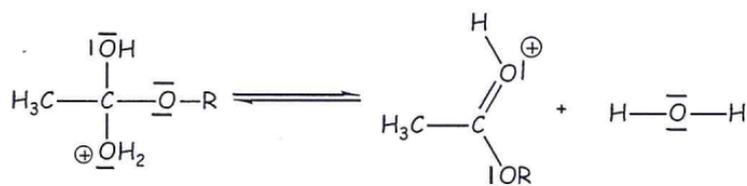
Etape 2 :



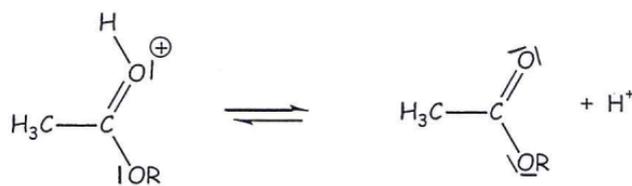
Etape 3 :



Etape 4 :



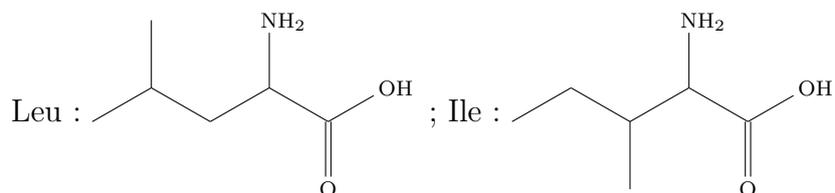
Etape 5 :



Indiquez le type de réaction correspondant à chaque étape. Dessinez les flèches courbes représentant les transferts électroniques. Comment le cation H^+ intervient-il dans le mécanisme ?

4. Météorites et molécules de la vie (suite du sujet n°2 d'examen intermédiaire).

Les formules topologiques de la leucine (notée Leu) et de l'isoleucine (notée Ile) sont données ci-dessous :



On envisage actuellement que la synthèse des acides aminés peut s'opérer dans l'espace (cf. textes encadrés ci-dessous, le doc. 1 apparaît dans le sujet n°2 d'examen intermédiaire).

a) Quel(s) paramètre(s) identifié(s) dans le document 3 semble(nt) pouvoir avoir un effet favorable ou défavorable à la réalisation de synthèse dans l'espace ?

Document 2

Ce genre de molécules organiques avait été découvert dans la **météorite** tombée près de la petite ville de Murchison en Australie en 1969. Dans cette **chondrite** carbonée, les cosmochimistes de l'époque et leurs successeurs ont dénombré plus de 70 acides aminés.



Ils y ont ainsi découvert, sous forme de traces, l'alanine, la glycine, la valine, la leucine, l'isoleucine, la proline, l'acide aspartique et l'acide glutamique, molécules toutes précurseurs pour former les diverses protéines des êtres vivants terrestres. Bien mieux, des purines et des pyrimidines y ont également été trouvées. Or ces molécules sont les bases azotées précurseurs de l'ADN et de l'ARN qui constituent le matériel génétique de tous les êtres vivants que porte la Terre.

Grâce à la technique de spectrométrie de masse, Philippe Schmitt-Kopplin, du *Helmholtz Centre* de Munich, a détecté plus de 14 000 molécules organiques différentes au sein de la célèbre météorite. Selon les chercheurs, ces analyses impliqueraient que cette roche abriterait en réalité des millions de molécules organiques différentes.

d'après <http://www.futura-sciences.com/>

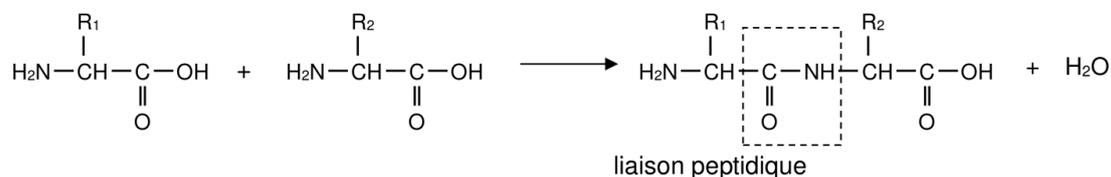
Document 3

Entre les étoiles, l'espace est extraordinairement froid. Pourtant, les scientifiques ont découvert il y a un demi-siècle que des réactions chimiques d'une étonnante complexité y ont cours : les briques élémentaires du vivant y sont façonnées. Comment est-ce possible ? Louis d'Hendecourt, de l'*Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS)* explique comment les grains, sorte de paillettes faites de carbone et de silicate, jouent un rôle essentiel de catalyseur. Selon les résultats de ses dernières recherches, l'une des conditions sine qua non au développement de la vie, la chiralité, résulte aussi de processus à l'œuvre entre les étoiles. Ce n'est pas pour autant que la vie est banale dans l'Univers : les planètes sont loin de toujours offrir le nid douillet requis pour qu'elle émerge...

Résumé de l'entretien de Louis d'Hendecourt astrophysicien à l'IAS, au magazine *Ciel et Espace*

b) Le doc. 3 fait allusion à la chiralité des molécules produites, alors que les réactions de synthèse chimique produisent en général des mélanges dits "racémiques". Que signifient les termes "racémique" et "chirale" ? Illustrez ces deux termes à l'aide de la leucine.

c) Les chimistes se sont efforcés de reconstituer en laboratoire les familles de longues chaînes biologiques indispensables au bon fonctionnement de la cellule. Il faut pour cela réaliser des enchaînements d'acides aminés à l'aide d'une réaction dont l'équation générale est donnée ci-dessous. Comment nomme-t-on ce type de réaction ?



d) À partir d'un mélange initial de leucine et d'isoleucine, combien de dipeptides différents peut-on *a priori* obtenir ?

e) Écrivez l'équation bilan de la synthèse du dipeptide Leu-Ile (obtenu à partir de leucine et d'isoleucine) en mettant en indiquant les groupes qui doivent être protégés pour obtenir ce seul dipeptide.

f) Rappelez les étapes successives nécessaires à la synthèse d'un dipeptide donné. Expliquez brièvement pourquoi la synthèse d'une protéine donnée (assemblant plus de 50 acides aminés) reste un défi industriel.

5. Découvert en France il y a plus de 60 ans, le Rilsan[®] est l'un des premiers polymères biosourcés, c'est-à-dire obtenu à partir de matières premières naturelles, et compostables. Il est préparé à partir d'un dérivé de l'huile de ricin par réaction chimique de l'acide 11-aminoundécanoïque (C₁₁H₂₃O₂N) sur lui-même. Cet acide est un monomère.

a) Écrivez la formule développée du monomère et nommez ses groupes caractéristiques.
 b) L'atome d'azote est-il donneur ou accepteur de doublets d'électrons ? Même question pour l'atome de carbone du groupe carboxyle.

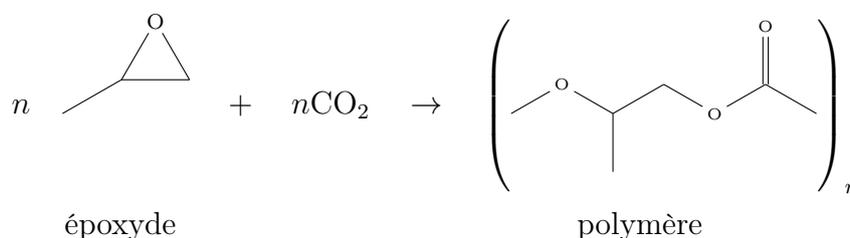
c) Représentez le transfert d'électrons entre le site donneur d'une molécule de monomère et le site accepteur d'une autre molécule de monomère. Quel nouveau groupe caractéristique apparaît ?

d) Écrivez l'équation de la formation du dimère précurseur du Rilsan[®]. Quel est le sous-produit de cette synthèse ? À quelle famille de polymères le Rilsan[®] appartient-il ?

e) Le ricin est une plante perpétuelle ou annuelle selon les variétés, et résistante aux fortes sécheresses. En quoi l'huile de ricin est-elle une agroressource intéressante, comparée au maïs par exemple ? Faites une recherche sur les secteurs d'utilisation de cette huile. Quelles propriétés physiques de l'huile de ricin en font un bon lubrifiant pour moteur ?

6. Depuis 1990, des voies alternatives au pétrole ont été envisagées pour la synthèse de combustibles et de produits chimiques organiques, comme des polymères. L'utilisation du CO₂ comme matière première est l'une de ces voies.

Celle-ci met en jeu des réactions fortement endothermiques, et nécessitant l'intervention de molécules hautement réactives (comme les époxydes) ou de catalyseurs. La production de polycarbonates à partir d'époxydes serait compétitive par-rapport à la synthèse à base de pétrole. L'entreprise Novomer utilise un catalyseur breveté pour la copolymérisation catalytique du CO₂ avec des époxydes, selon la réaction d'équation :



a) Le groupe caractéristique des carbonates s'écrit : $\text{---O---C(=O)---O---}$. Expliquez pourquoi le motif de répétition présenté est celui d'un polycarbonate.

b) Représentez les transferts électroniques dans la réaction de synthèse du dimère (*indice* : une étape intermédiaire présente une molécule polarisée réagissant avec de l'eau).

c) Qu'est-ce qu'une réaction "endothermique" ? Selon vous, sachant que le dioxyde de carbone est un produit issu de la combustion des molécules carbonées, pourquoi cette molécule ne peut-elle réagir qu'avec des "molécules hautement réactives" ?

d) La voie de synthèse classique des polycarbonates fait intervenir la réaction du phénol C₆H₅-OH avec du phosgène COCl₂. Le produit obtenu est le carbonate de diphenyle (DPC) qui, en réaction avec le bisphénol A (BPA) conduit au polycarbonate. Faites une recherche pour déterminer la dangerosité des différents réactifs, notamment le phosgène. En quoi l'utilisation du CO₂ est-elle une voie d'avenir pour la synthèse des polycarbonates ?