



Corrigé de l'examen de Travaux Pratiques en Synthèse Organique

Répondez brièvement aux questions suivantes :

1) Compléter le tableau suivant par les réponses qui conviennent : (0,5 x 10)

Synthèse	Fonction chimique principale formée	Catalyseur ou réactif en excès
DBA (Dibenzylidène-acétone)	Cétone α,β -insaturée (énone, alcène conjugué à une cétone)	NaOH (catalyse basique)
Savon (saponification)	Carboxylate (sel d'acide carboxylique)	NaOH en excès
Paracétamol	Amide (fonction principale)	Anhydride acétique en excès (catalyse acide)
Base de Schiff	Imine (fonction C=N)	/
Acide 5-nitro-salicylique	Fonction nitro	L'acide acétique

2) Pour chaque mode opératoire ci-dessous, indiquez la synthèse correspondante parmi : DBA, base de Schiff, acide 5-nitro-salicylique, paracétamol et savon : (0,25 x 5)

Synthèse	Mode opératoire dominant
DBA (Dibenzylidène-acétone)	Agitation magnétique à température contrôlée (20-25 °C) en milieu basique, suivi de recristallisation.
Base de Schiff	Chauffage doux au bain-marie, puis refroidissement et cristallisation.
Acide 5-nitro-salicylique	Milieu légèrement acide, chauffage bref au bain-marie, puis précipitation par refroidissement brutal.
Paracétamol	Chauffage doux au bain-marie pour l'acétylation, puis recristallisation.
Savon (saponification)	Milieu fortement basique, chauffage prolongé au bain-marie, puis relargage et filtration.

3) Compléter les vides dans ce tableau en répondant par « oui » ou « non » : (0,25 x 18)

Espèce chimique	Aromatique	Nucléophile	Corrosive
Benzaldéhyde	oui	non	non
Acétone	non	non	non
Aniline	oui	oui	non
Anhydride acétique	non	non	oui
Para-aminophénol	oui	oui	non
Hydroxyde de sodium	non	oui	oui

4) a) Identifier le groupe chimique caractéristique de la base de Schiff formée par la réaction d'un aldéhyde avec une amine : **Imine** (fonction C=N). (0,5)

5) b) Citer une application simple de la base de Schiff. (0,5)

Synthèse de ligands en chimie de coordination, ainsi que pour la préparation de composés bioactifs.

5) Expliquer pourquoi, lors de la synthèse du paracétamol, l'acétylation se fait préférentiellement sur l'amine plutôt que sur le groupe phénol. (1 pt)

La raison est que le groupe -NH_2 est plus nucléophile que le groupe -OH phénolique, et que l'oxygène du phénol est moins réactif à cause de la **délocalisation électronique dans le cycle aromatique**, ce qui fait que la **formation de l'amide**, plus stable que l'ester correspondant, est favorisée.

6) a) Citer un bon critère d'identification d'un solide organique synthétisé. (0,5)

Température de fusion (comparée à une valeur tabulée).

b) Donner un exemple précis d'un composé synthétisé en TP et expliquer brièvement son principe.

DBA ($T_{f\text{ th.}} = 110 - 113^\circ\text{C}$; $T_{f\text{ exp.}} = 98^\circ\text{C}$). (0,5)

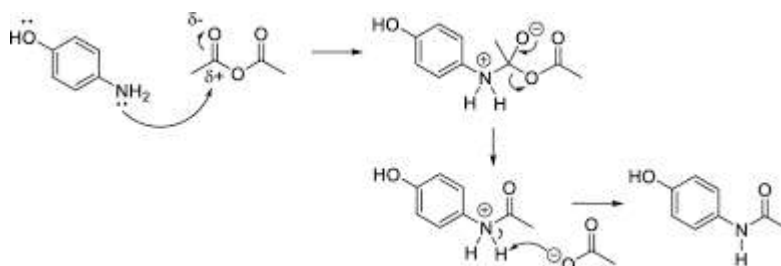
Principe : un solide pur possède une **température de fusion nette et étroite**, alors qu'un solide **impur** fond sur un **intervalle plus large**. (0,5)

7) Expliquer pourquoi le savon est soluble dans l'eau et dans les graisses : (0,5 x 4)

Le savon est une molécule **amphiphile** qui possède une **tête hydrophile ionique** ($\text{-COO}^- \text{Na}^+$ ou K^+) soluble dans l'eau, et une **chaîne hydrophobe** alkylique soluble dans les graisses.

Il forme des **micelles** qui emprisonnent les graisses et permettent leur dispersion dans l'eau.

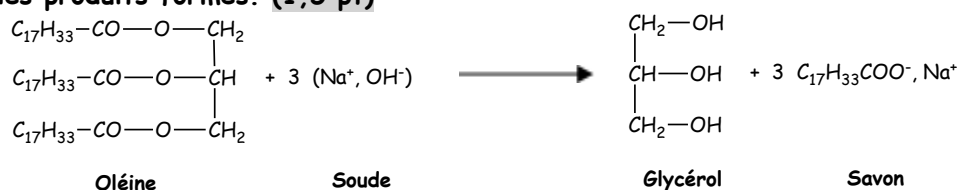
8) Écrire le mécanisme simplifié (avec flèches de réaction et produits intermédiaires) de formation du paracétamol à partir du 4-aminophénol et de l'anhydride acétique. (1,5 pt)



9) Justifier la formation majoritaire de l'acide 5-nitro-salicylique lors de la nitration de l'acide salicylique. (0,25 x 5)

Le groupe -OH est **ortho / para-directeur (activateur)** ; Le groupe -COOH est **méta-directeur (désactivateur)** ; la position 5 est favorisée car elle est activée par -OH , elle est en position méta par rapport à -COOH , et est **moins encombrée stériquement** que la position 3, d'où la formation majoritaire de l'acide 5-nitro-salicylique.

10) Écrire l'équation chimique de la réaction de saponification d'un triglycéride par la soude et identifier les produits formés. (1,5 pt)



Les produits formés sont : **le glycérol** et **le savon (sels sodiques d'acides gras)**.