L'acide lévulinique, une molécule qui a de l'avenir

Bac S 2017 Liban (ancien programme) · Exercice 2 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

1.1 Citer les paramètres que les chercheurs ont fait varier pour optimiser la synthèse.

D'une synthèse à l'autre, trois paramètres changent :

- la matière première (et donc sa teneur en cellulose) ;
- le mode de chauffage : avec irradiation micro-ondes pendant 15 min, ou sans pendant 60 min ;
- la nature du catalyseur (acide chlorhydrique ou acide sulfurique).

Paramètres modifiés : matière première, irradiation micro-ondes (avec la durée associée), nature du catalyseur.

COMPRENDRE
La température (200 °C), la masse de matière première, le volume d'eau et la quantité de catalyseur restent identiques : ce ne sont pas des paramètres étudiés.

1.2 Identifier le paramètre favorisant le rendement mis en évidence par les synthèses 2 et 3. Justifier.

Les synthèses 2 et 3 utilisent la même matière première (sciure de peuplier) et le même catalyseur. Seul le mode de chauffage diffère.

Sans micro-ondes, le rendement vaut 37 % en 60 min ; avec micro-ondes, il atteint 45,8 % en seulement 15 min.

L'irradiation micro-ondes favorise le rendement (45,8 % contre 37 %), pour une durée quatre fois plus courte.

MÉTHODE
Pour isoler l'effet d'un paramètre, comparer deux expériences qui ne diffèrent que par lui, puis citer les deux valeurs de rendement.

1.3 Identifier le paramètre ayant une influence sur le rendement mis en évidence par les synthèses 2 et 4. Préciser son influence.

Les synthèses 2 et 4 ont le même catalyseur, la même durée (60 min) et aucune irradiation. Elles diffèrent par la matière première : sciure de peuplier (2) ou boues de papier (4).

Les teneurs en cellulose sont presque égales (57,6 % et 57,1 %), mais le rendement passe de 37 % à 55,1 %.

La nature de la matière première influe sur le rendement : les boues de papier sont plus favorables que la sciure de peuplier.

PIÈGE
Attribuer l'écart à la teneur en cellulose : elle est quasiment la même dans les deux cas. C'est la nature du déchet qui compte.

1.4 Quel catalyseur est-il préférable de choisir ? Justifier.

Les synthèses 4 et 6 ne diffèrent que par le catalyseur (boues de papier, 60 min, sans micro-ondes). Le rendement vaut 55,1 % avec l'acide chlorhydrique et 26,5 % avec l'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique est préférable : le rendement est environ deux fois plus grand (55,1 % contre 26,5 %).

1.5 Quelle expérience correspond à la synthèse de l'acide lévulinique la plus « verte » possible ? Justifier.

La synthèse 5 réunit les conditions les plus favorables :

- le meilleur rendement (55,5 %), donc le moins de matière perdue ;
- la durée de chauffage à 200 °C la plus courte (15 min) : meilleur rendement énergétique (principe 6) ;
- une matière première renouvelable, issue de déchets (principe 7) ;
- un catalyseur en très petite quantité (principe 9).

La synthèse 5 est la plus « verte » : meilleur rendement, obtenu en 15 min seulement, à partir de déchets.

COMPRENDRE
Les synthèses 4 et 5 ont des rendements voisins (55,1 % et 55,5 %) : c'est la durée de chauffage, quatre fois plus courte, qui les départage.

1.6 Déterminer la masse expérimentale m_{exp} d'acide lévulinique réellement obtenue dans l'expérience 5.

Données utiles $m = 1{,}75$ g de boues de papier ; teneur en cellulose : 57,1 % en masse ; rendement : 55,5 % ; $M_{motif} = 162{,}1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{acide} = 116{,}1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse de cellulose : $m_{cel} = 0{,}571 \times m = 0{,}571 \times 1{,}75 = 0{,}999$ g.

Quantité de motifs de cellulose : $n_{motif} = \dfrac{m_{cel}}{M_{motif}} = \dfrac{0{,}999}{162{,}1} = 6{,}16 \times 10^{-3}$ mol.

Un motif donne au plus une molécule d'acide : $n_{max} = n_{motif}$. Avec un rendement $\eta = 0{,}555$: $n_{exp} = \eta \times n_{motif}$.

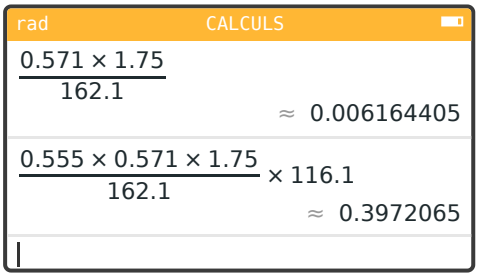
$$m_{exp} = \eta \times \frac{0{,}571 \times m}{M_{motif}} \times M_{acide} = 0{,}555 \times \frac{0{,}571 \times 1{,}75}{162{,}1} \times 116{,}1$$

$m_{exp} = 0{,}397$ g

PIÈGE
Diviser 1,75 g par 162,1 : la matière première ne contient que 57,1 % de cellulose. Autre oubli fréquent : le rendement de 55,5 %.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme les données (1,75 g ; 57,1 % ; 55,5 %). Le nombre n de motifs par macromolécule n'intervient pas : on raisonne par mole de motifs.

À LA CALCULATRICE



2.1.1 Recopier l'équation de la réaction 1 en formules topologiques. Entourer les groupes caractéristiques et nommer les fonctions correspondantes.

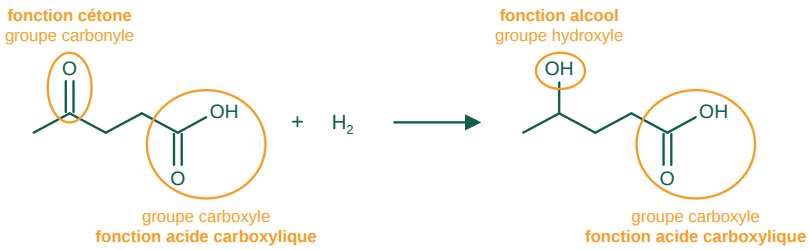
Voir le schéma ci-dessous.

Acide lévulinique : groupe carbonyle porté par un carbone lié à deux carbones (fonction cétone) et groupe carboxyle (fonction acide carboxylique).

Composé 1 : groupe hydroxyle (fonction alcool) et groupe carboxyle (fonction acide carboxylique).

Réactif : cétone et acide carboxylique ; produit : alcool et acide carboxylique.

PIÈGE
Entourer séparément le C=O et le OH du groupe carboxyle et annoncer « cétone + alcool » : l'ensemble –COOH forme une seule fonction, l'acide carboxylique.



2.1.1 · Réaction 1 en formules topologiques, groupes caractéristiques entourés

2.1.2 À quelle catégorie de réaction la réaction 1 appartient-elle ?

Deux réactifs (l'acide lévulinique et H_2) donnent un seul produit. Les deux atomes d'hydrogène se fixent sur le carbone et l'oxygène de la double liaison $C{=}O$, qui devient une liaison simple.

La réaction 1 est une addition.

MÉTHODE
Addition : une liaison double disparaît, un seul produit. Élimination : une liaison double apparaît, une petite molécule est libérée. Substitution : un atome ou groupe en remplace un autre.

2.1.3 Recopier la formule semi-développée de l'acide lévulinique, entourer les groupes de protons équivalents et prédire la multiplicité du signal RMN de chaque groupe.

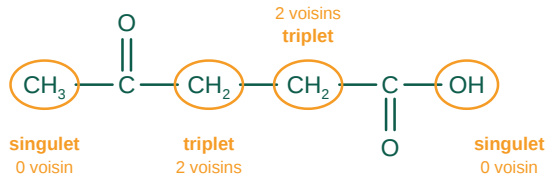
La molécule comporte quatre groupes de protons équivalents (schéma ci-dessous). Un groupe ayant n protons voisins, portés par les carbones adjacents, donne un signal de $n+1$ pics.

- CH_3 : le carbone voisin ($C{=}O$) ne porte aucun H, $n=0$: singulet.
- CH_2 lié au $C{=}O$ de la cétone : 2 voisins : triplet.
- CH_2 lié au groupe carboxyle : 2 voisins : triplet.
- H du groupe $COOH$: singulet.

Quatre signaux : deux singulets (CH_3 et OH) et deux triplets (les deux CH_2).

PIÈGE
Compter les deux CH_2 comme un seul groupe : ils n'ont pas le même environnement (l'un proche de la cétone, l'autre de l'acide).

COMPRENDRE
La RMN du proton ne figure plus au programme actuel de spécialité de Terminale. Le proton d'un groupe OH ne se couple pas avec ses voisins : il donne un singulet.



2.1.3 · Groupes de protons équivalents de l'acide lévulinique et multiplicités

2.1.4 Expliquer comment s'assurer de l'existence du composé 1 à la fin de la réaction 1, par spectroscopie IR et par RMN du proton.

IR. Le composé 1 possède une fonction alcool, absente de l'acide lévulinique : son spectre doit présenter une bande forte et large entre 3200 et 3400 $\mathrm{cm^{-1}}$ (liaison O–H d'un alcool).

RMN. Le composé 1, $\mathrm{CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-COOH}$, compte six groupes de protons équivalents, donc six signaux au lieu de quatre. En particulier, le signal du $\mathrm{CH_3}$ devient un doublet (un voisin, le H du CH) alors que c'était un singulet dans l'acide lévulinique.

IR : apparition de la bande O–H alcool (3200 – 3400 $\mathrm{cm^{-1}}$). RMN : six signaux, dont un doublet pour $\mathrm{CH_3}$.

PIÈGE
Invoquer la disparition de la bande C=O de la cétone (1700 – 1740 $\mathrm{cm^{-1}}$) : celle de l'acide carboxylique (1700 – 1725 $\mathrm{cm^{-1}}$) subsiste au même endroit, le critère est peu visible.

COMPRENDRE
Les six groupes du composé 1 : $\mathrm{CH_3}$ (doublet), CH (5 voisins : sextuplet), OH alcool (singulet), deux $\mathrm{CH_2}$ distincts (quadruplet et triplet), OH acide (singulet).

2.1.5 Donner les représentations de Cram des deux stéréoisomères du composé 1. Par quelle relation de stéréoisomérie sont-ils liés ? Justifier.

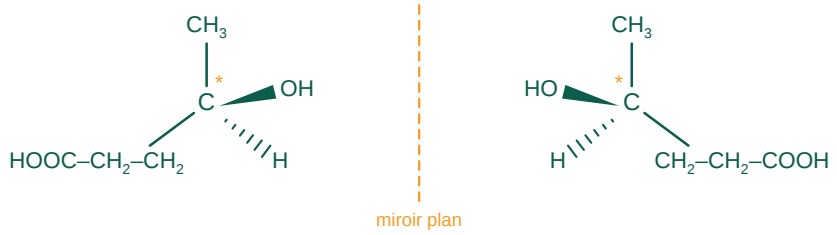
Le carbone qui porte le groupe OH est lié à quatre groupes différents : H, OH, $\mathrm{CH_3}$ et $\mathrm{CH_2-CH_2-COOH}$. C'est un carbone asymétrique (repéré par un astérisque sur le schéma), et c'est le seul de la molécule.

La molécule est donc chirale : elle existe sous deux formes, chacune étant l'image de l'autre dans un miroir plan sans lui être superposable (schéma ci-dessous).

Les deux stéréoisomères du composé 1 sont des énantiomères.

COMPRENDRE
Représentation de Cram, carbone asymétrique et énantiomérie ne sont plus au programme actuel de spécialité de Terminale.

MÉTHODE
Cram : trait plein dans le plan, triangle plein vers l'avant, triangle hachuré vers l'arrière. Pour passer d'un énantiomère à l'autre, dessiner l'image dans un miroir ou échanger deux groupes.



2.1.5 · Les deux stéréoisomères du composé 1 en représentation de Cram

2.1.6 Sur l'annexe, compléter les étapes a et b du mécanisme d'estérification à l'aide du formalisme des flèches courbes.

Une flèche courbe part d'un doublet d'électrons (site donneur) et pointe vers le site accepteur.

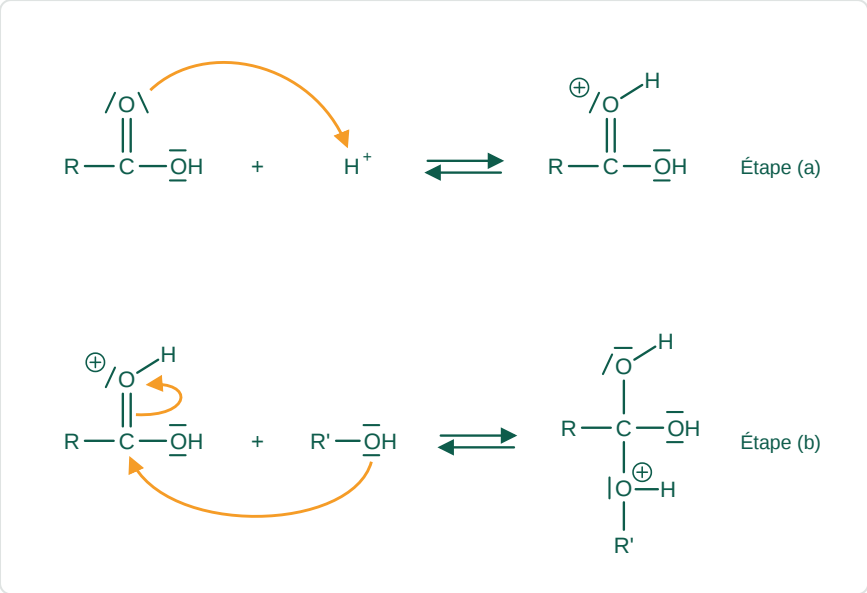
Étape (a). Une flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène du groupe $\mathrm{C=O}$ et va vers l'ion $\mathrm{H^+}$ (accepteur) : la liaison O–H se forme.

Étape (b). Une flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène de l'alcool $\mathrm{R'-OH}$ et va vers le carbone lié à l'oxygène chargé positivement (accepteur) : la liaison C–O se forme. Une seconde flèche part de la double liaison $\mathrm{C=O}$ et va vers cet oxygène, qui récupère un doublet non liant et perd sa charge.

Étape (a) : une flèche, de O vers $\mathrm{H^+}$. Étape (b) : deux flèches, de O de l'alcool vers C, puis de la double liaison vers O.

PIÈGE
Faire partir la flèche de $\mathrm{H^+}$ ou de la charge positive : une flèche courbe décrit le déplacement d'un doublet, elle part toujours des électrons.

COMPRENDRE
À l'étape (b), sans la seconde flèche, le carbone aurait cinq liaisons. Le doublet de la double liaison bascule sur l'oxygène pour respecter la règle de l'octet.



2.1.6 · Annexe complétée : flèches courbes des étapes (a) et (b)

2.2.1 Justifier la nécessité de trouver des synthèses ne menant qu'à un seul stéréoisomère dans l'industrie pharmaceutique.

Deux stéréoisomères n'ont pas la même géométrie dans l'espace. Or les récepteurs biologiques de l'organisme sont eux-mêmes chiraux : ils ne reconnaissent pas de la même façon les deux formes. L'une peut être le principe actif recherché, l'autre être inactive, voire toxique.

Il faut obtenir uniquement le stéréoisomère actif : cela évite un mélange à séparer et la présence d'une forme inefficace ou dangereuse.

2.2.2 Quelle est la quantité initiale n_{acide} d'acide lévulinique transformée lors de cette synthèse ?

Données utiles $V = 0{,}75$ mL ; $C_m = 785\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $M_{acide} = 116{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse d'acide dissous : $m_{acide} = C_m \times V$, avec $V = 0{,}75 \times 10^{-3}$ L.

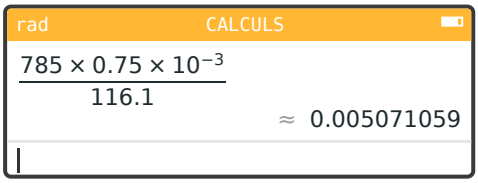
$$n_{acide} = \frac{C_m \times V}{M_{acide}} = \frac{785 \times 0{,}75 \times 10^{-3}}{116{,}1}$$

$n_{acide} = 5{,}1 \times 10^{-3}$ mol

PIÈGE
Laisser V en mL alors que C_m est en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: le résultat serait mille fois trop grand.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $V = 0{,}75$ mL, la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



2.2.3 Calculer le volume maximal théorique V_{max} de valérolactone. Le volume V' obtenu est-il compatible avec le rendement de 78 % de la réaction 2' indiqué dans la publication ?

Données utiles n_{acide} (2.2.2) ; $V' = 0{,}38$ mL ; valérolactone : $M_{GLV} = 100{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho_{GLV} = 1{,}05\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

D'après les équations 1' et 2', une mole d'acide donne une mole de composé 2, puis une mole de valérolactone : $n_{max} = n_{acide}$.

$$V_{max} = \frac{n_{acide} \times M_{GLV}}{\rho_{GLV}} = \frac{5{,}07 \times 10^{-3} \times 100{,}1}{1{,}05} = 0{,}48\ \text{mL}$$

Rendement expérimental : $\eta = \dfrac{V'}{V_{max}} = \dfrac{0{,}38}{0{,}48} = 0{,}79$, soit 79 %.

La réaction 1' étant totale (100 %), le rendement global est celui de la réaction 2'.

$V_{max} = 0{,}48$ mL ; rendement de 79 %, compatible avec les 78 % annoncés.

PIÈGE

Utiliser la masse volumique de l'acide lévulinique (1,14) au lieu de celle de la valérolactone (1,05), ou oublier que ρ en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ donne directement un volume en mL.

COMPRENDRE

Avec deux chiffres significatifs sur V et V', un écart d'un point entre 79 % et 78 % n'est pas significatif.

À LA CALCULATRICE

