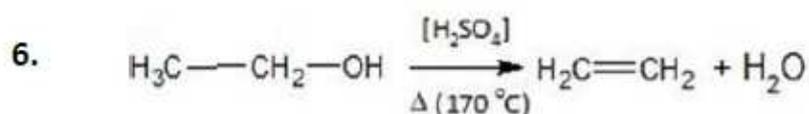
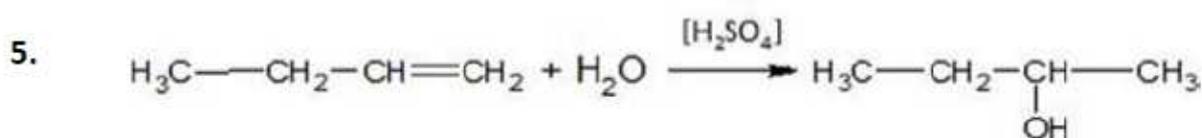
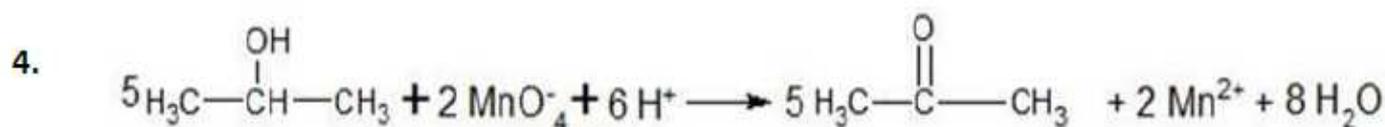
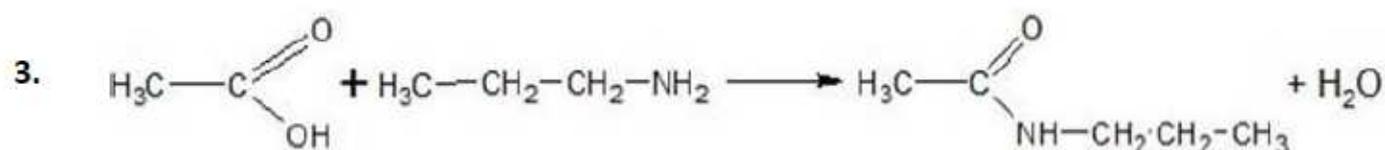
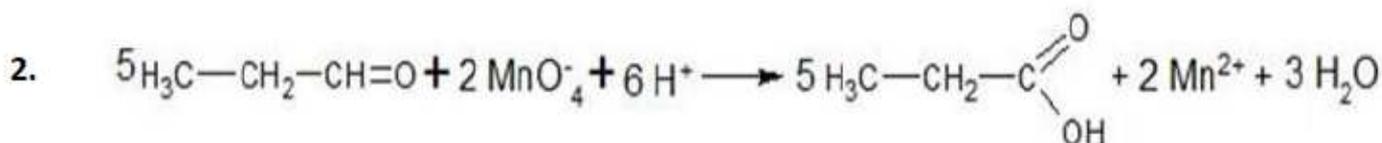
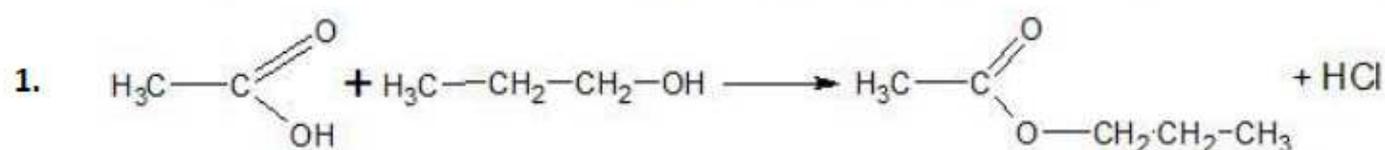


À retenir !

- savoir identifier, dans un protocole, les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit
 - utilisation de catalyseurs et/ou paramètres cinétiques (température ...)
- savoir qu'un équilibre peut être déplacé dans le sens de formation du produit souhaité (= rendement ↗) :
 - par élimination d'un produit de la réaction
 - par introduction d'un réactif en excès
- savoir utiliser une banque de réaction pour :
 - proposer les réactifs d'une synthèse donnée
 - identifier des étapes de protection / déprotection et justifier leur intérêt (→ synthèse sélective)

Exercice 1. Catégories de réactions

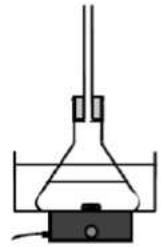
Donner la catégorie des réactions suivantes parmi : addition, élimination et substitution. Justifier.



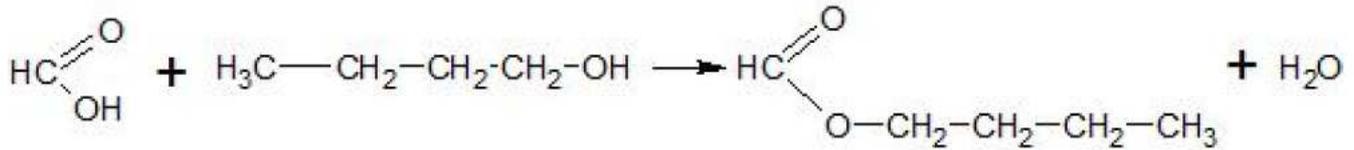
Exercice 2. Synthèse d'un ester

Mode opératoire de synthèse d'un ester

Préparer un bain-marie à une température d'environ 50 °C. Sous la hotte, verser dans un erlenmeyer 7,5 mL d'acide méthanoïque, puis 18,0 mL de butan-1-ol, 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 :



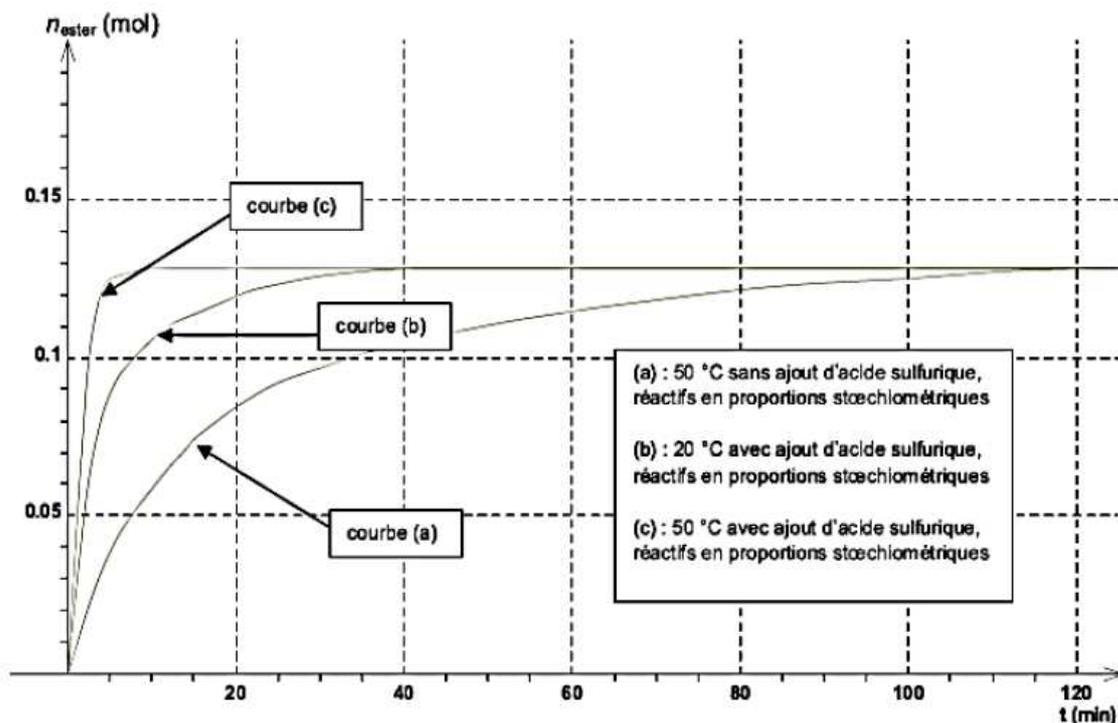
Données :

espèce chimique	masse molaire (g.mol ⁻¹)	densité
acide méthanoïque	46,0	1,22
butan-1-ol	74,0	0,81

Questions.

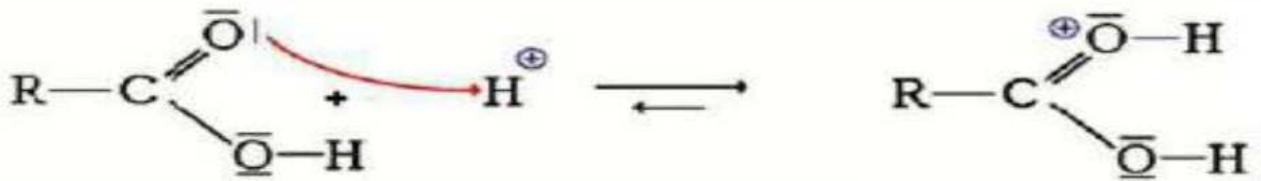
1. Nommer les molécules de la synthèse. Encadrer les groupes caractéristiques et les nommer.
2. Préciser la catégorie de réaction (addition, substitution, élimination) pour chacune des étapes (a), (c), (e) et (f) du mécanisme réactionnel de la synthèse (Doc 2).
3. Compléter chaque étape du mécanisme à l'aide des flèches courbes.
4. Justifier les charges de l'atome d'oxygène dans l'étape (c) et de l'atome de carbone dans l'étape (e).
5. Justifier le rôle de l'acide sulfurique concentré de deux manières différentes : à l'aide du Doc 1 puis à l'aide du Doc 2. On précise que l'ion H^+ hydraté est équivalent à l'ion oxonium H_3O^+ .
6. La vitesse de la synthèse est-elle optimisée ici ? Justifier à l'aide du mode opératoire.
7. Le mélange de réactifs dans le protocole décrit est-il stœchiométrique ?
8. À l'aide du Doc 1, déterminer le rendement de la synthèse. Comment pourrait-on l'augmenter ?

Doc 1. Évolutions temporelles de la quantité d'ester formé en fonction des conditions opératoires

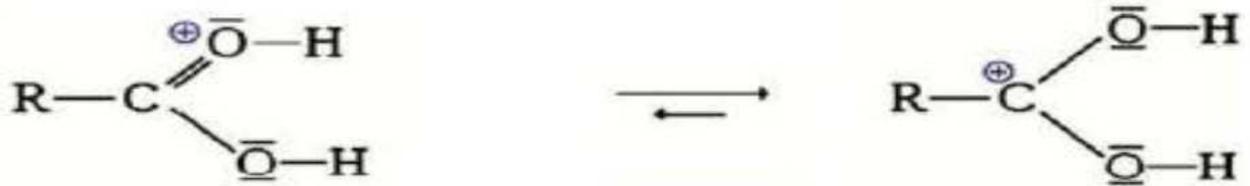


Doc 2. Mécanisme réactionnel de la synthèse

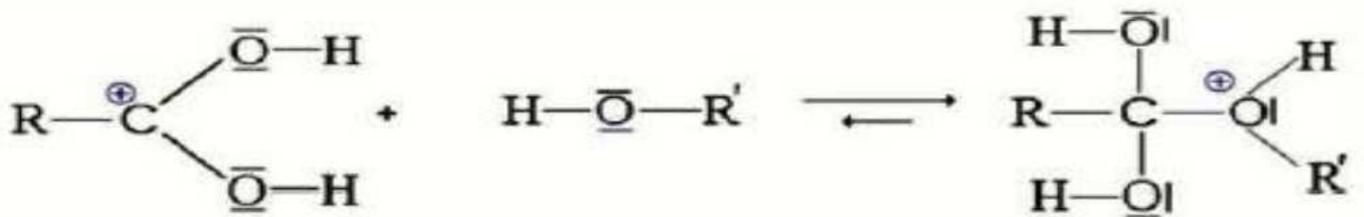
étape (a)



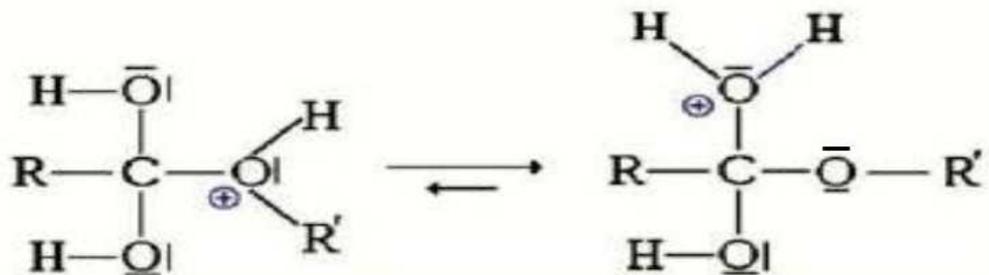
étape (b)



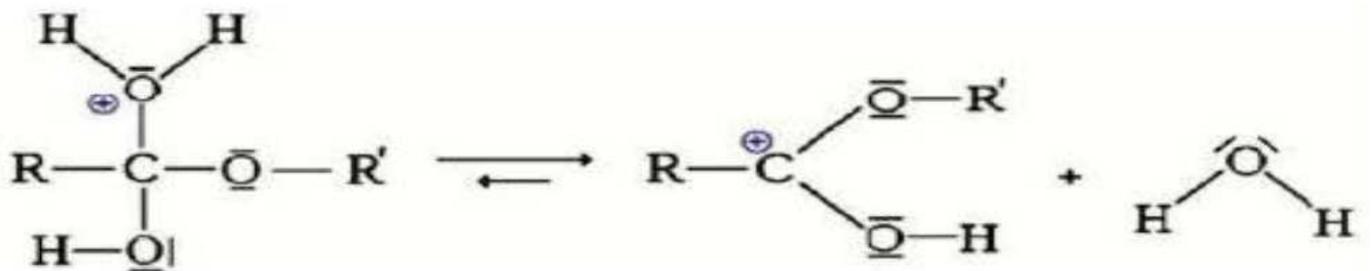
étape (c)



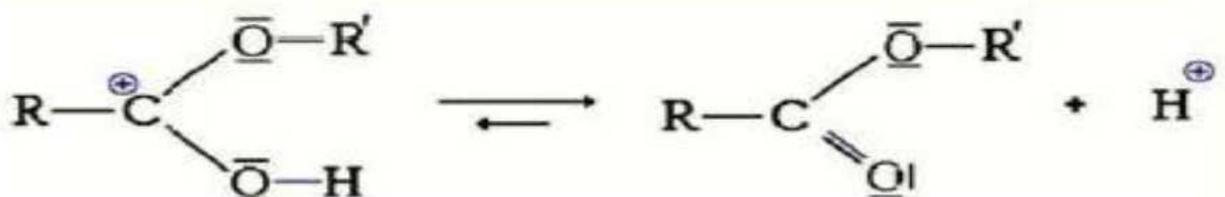
étape (d)



étape (e)

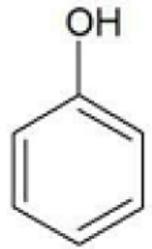


étape (f)



Exercice 3. Synthèse du phénol

Le phénol (de formule topologique ci-contre) est un composé d'une grande importance en chimie organique industrielle car il est l'un des intermédiaires de nombreuses réactions comme celle de la synthèse de l'aspirine. Nous allons nous intéresser dans cet exercice à la synthèse du phénol en comparant deux procédés du point de vue de la chimie verte.



Questions.

1. Quelle valeur maximale l'économie d'atomes EA peut-elle atteindre ? Justifier simplement.
2. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la synthèse du phénol pour chacun des deux procédés décrits dans le Doc 3.
3. Calculer la valeur de l'économie d'atomes dans le cas de la mise en œuvre du procédé n°1. On considère que la seule espèce chimique désirée est le phénol. Conclure

Données :

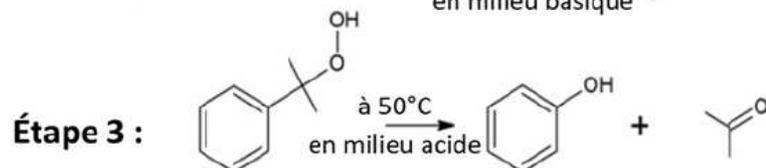
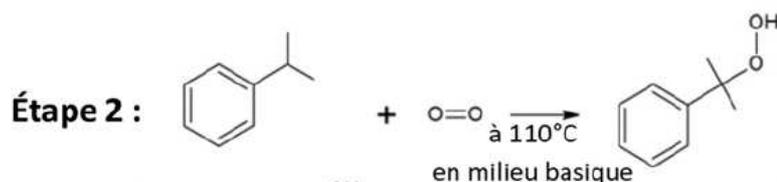
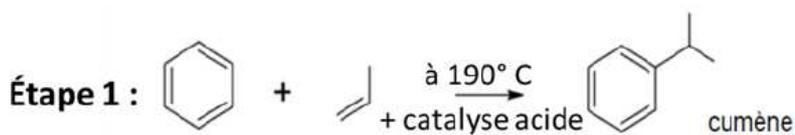
atome	carbone	oxygène	hydrogène
masse molaire atomique M (g.mol ⁻¹)	12,0	16,0	1,0

Doc 1. L'économie d'atomes (EA)

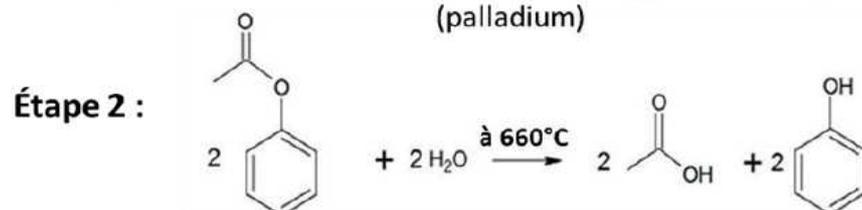
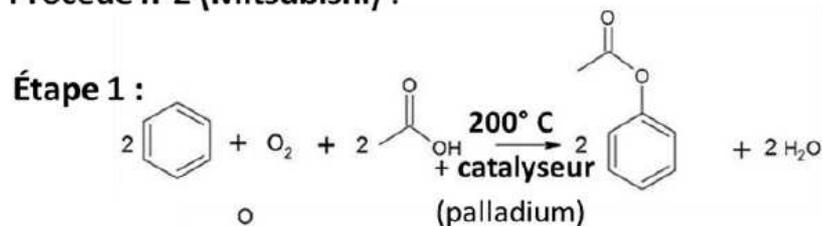
L'Économie d'Atomes (EA), qui mesure l'efficacité d'une synthèse, est définie comme le rapport de la somme des masses molaires du (ou des) produit(s) recherché(s) sur la somme des masses molaires de tous les réactifs en tenant compte des coefficients stœchiométriques : $EA = \frac{\sum a_i M_i(\text{produits désirés})}{\sum b_i M_i(\text{réactifs utilisés})}$ avec a_i et b_i les coefficients stœchiométriques et M_i les masses molaires des espèces chimiques.

Doc 2. Deux procédés de synthèse du phénol

Procédé n°1 (Hock et Lang) :

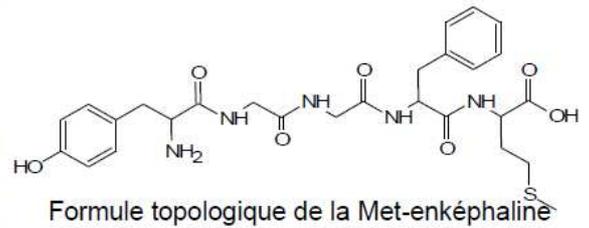


Procédé n°2 (Mitsubishi) :



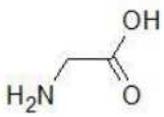
Exercice 4. Synthèse d'un polypeptide

La Met-enképhaline (aussi appelée Tyr-Gly-Gly-Phe-Met) est un petit polypeptide, c'est-à-dire une molécule construite à partir de cinq acides α -aminés. Elle appartient à la famille des enképhalines, molécules ayant une action au niveau des neurones nociceptifs. Ces neurones interviennent dans le mécanisme de déclenchement de la douleur ; la capacité des enképhalines à inhiber ces neurones, c'est-à-dire à diminuer leur activité, leur confère une activité analgésique.

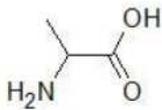


Le but de cet exercice est de montrer la complexité de la synthèse d'un polypeptide, même court, et de mettre en place une stratégie pour la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline.

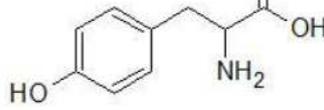
Doc 1. Exemples d'acides α -aminés présents dans l'organisme



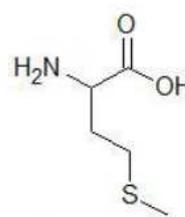
glycine



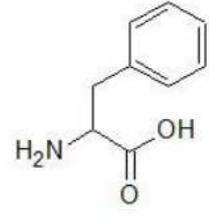
alanine



tyrosine



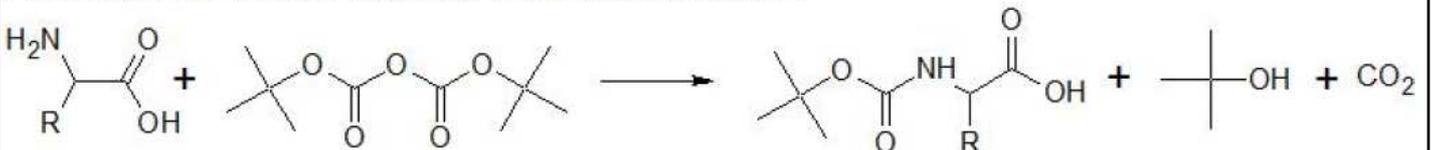
méthionine



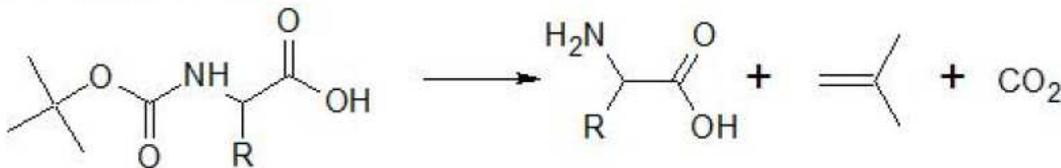
phénylalanine

Doc 2. Exemple de séquence de protection/déprotection d'une fonction amine

Protection d'une fonction amine par le tert-butylcarbamate :



La déprotection qui permet de retrouver la fonction amine est assurée par la décomposition du produit obtenu en milieu acide à 25°C.



Doc 3. Exemple de séquence de protection/déprotection d'une fonction acide carboxylique

Protection d'une fonction acide carboxylique par estérification :

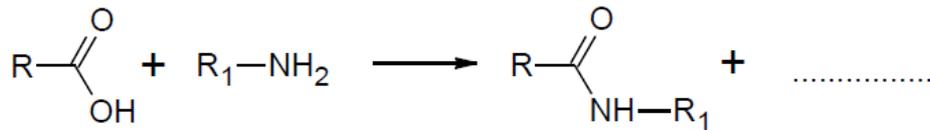


Cette réaction est équilibrée. Afin d'obtenir un bon rendement, et pour que la réaction puisse être considérée comme totale, il est nécessaire d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation, par exemple à l'aide d'un montage de Dean-Stark.

La déprotection de la fonction est assurée par la réaction inverse, appelée hydrolyse, à l'aide d'un catalyseur acide. Celle-ci est également équilibrée, et on utilise un grand excès d'eau afin de la réaliser avec un bon rendement.

Mise en évidence de la difficulté de la synthèse peptidique

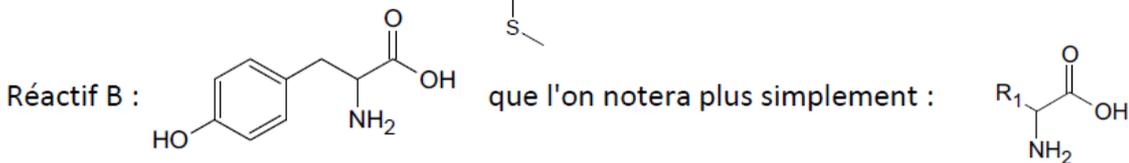
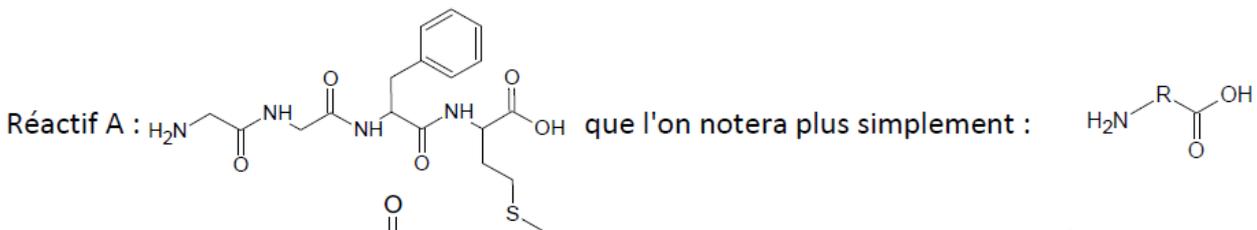
1. Compléter l'équation de réaction ci-dessous entre un acide carboxylique et une amine.
Entourer et nommer le nouveau groupe fonctionnel.



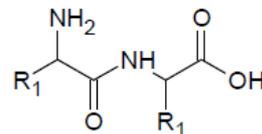
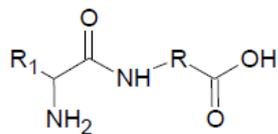
2. Est-il possible d'obtenir un seul dipeptide en faisant réagir ensemble deux acides α -aminés différents sans précaution particulière ? Justifier simplement.

Dernière partie de synthèse de la Met-enképhaline

On envisage la dernière partie de la synthèse de la Met-enképhaline à partir des deux réactifs suivants :



3. Il est possible d'obtenir 4 pentapeptides à partir de ces deux réactifs. Les formules topologiques de deux d'entre eux sont données ci-dessous. Donner celles des deux autres.



4. Quelle fonction de chacun des réactifs A et B doit être protégée afin d'obtenir uniquement la Met-enképhaline ?
5. Proposer la suite d'opérations à réaliser lors de la dernière étape pour une synthèse sélective de la Met-enképhaline.

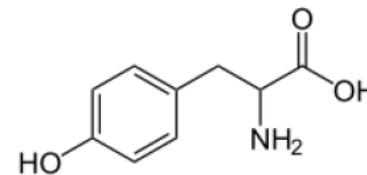
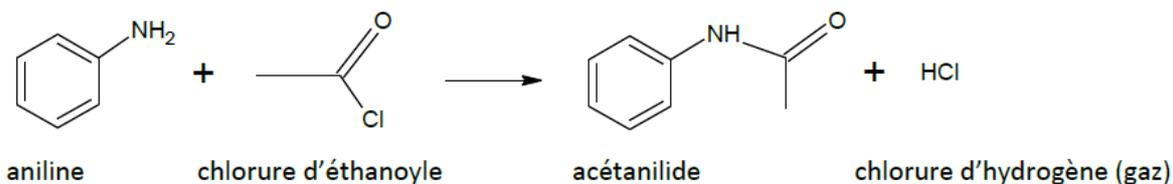
Exercice 5. La Tyrosine

Dans le corps humain, vingt acides aminés différents participent à l'élaboration des protéines. Parmi eux, on trouve la tyrosine. La tyrosine est présente dans de nombreux aliments (amande, avocat, banane, graine de citrouille, etc.). Elle peut être consommée en compléments alimentaires sous forme de gélules (photo ci-contre). La formule topologique de la tyrosine, de masse molaire $181,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, est donnée ci-contre.



Partie 1. Première étape de la synthèse de la L-Tyrosine

Équation de la première étape de la synthèse de la L-Tyrosine :



On réalise cette première étape au laboratoire en faisant réagir 10,0 mL d'aniline avec un excès de chlorure d'éthanoyle. La masse d'acétanilide obtenue est alors de 11,2 g.

Données :

espèce chimique	aniline	chlorure d'éthanoyle	acétanilide
masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	93,0	78,5	135,0
température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	184	51	304
température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	- 6	- 112	114

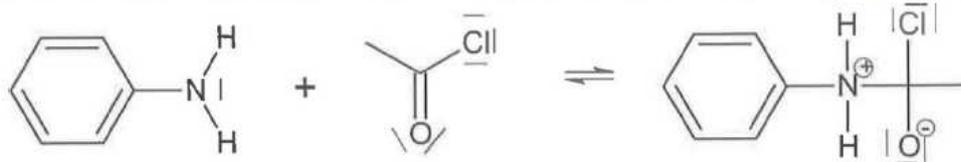
- Masse volumique de l'aniline : $\rho = 1,02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

- Table des données IR :

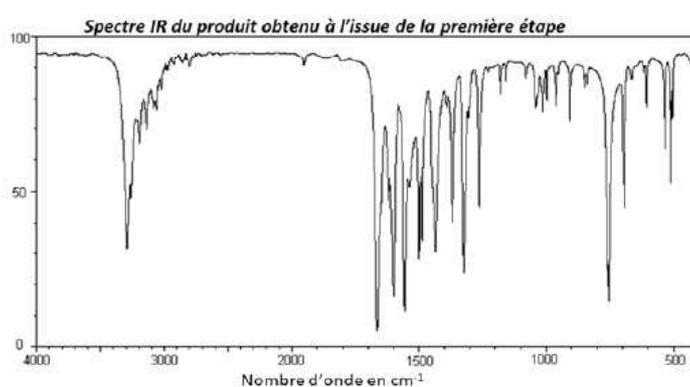
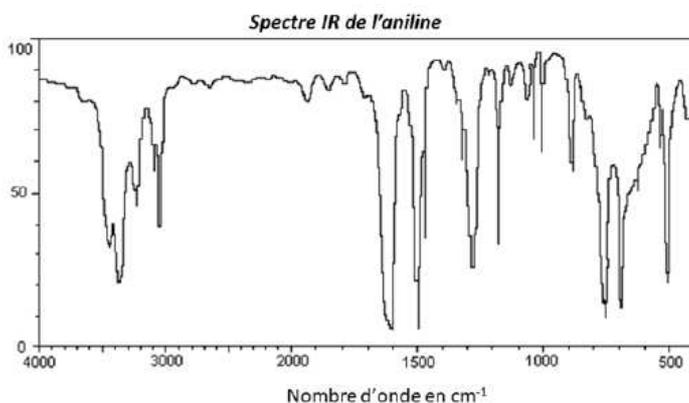
liaison	$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	intensité
O–H alcool lié	2500-3400	Forte ; large
N–H amine primaire (R–NH ₂)	3100-3500	2 bandes moyennes ; fines
N–H amide	3100-3500	Moyenne ; fine
C=O acide	1680-1710	Forte ; fine
C=O amide	1650-1700	Forte ; fine
N–H amine primaire	1610-1630	Forte ; fine

Aspect macroscopique de la première étape de la synthèse

1. Recopier la formule de la molécule de tyrosine. Entourer et nommer les groupes caractéristiques.
2. Indiquer la catégorie de la réaction correspondant à la première étape de la synthèse de la L-tyrosine :



3. Compléter cette 1^{ère} étape de synthèse par des flèches courbes représentant les mouvements de doublets d'électrons. Justifier les charges apparues.
4. À partir de l'état physique des espèces mises en jeu dans la réaction, proposer une méthode expérimentale pour récupérer l'acétanilide du milieu réactionnel.
5. À l'issue de la première étape, on réalise les spectres IR de l'aniline et du produit obtenu. Montrer que l'aniline a bien été transformée intégralement en acétanilide.



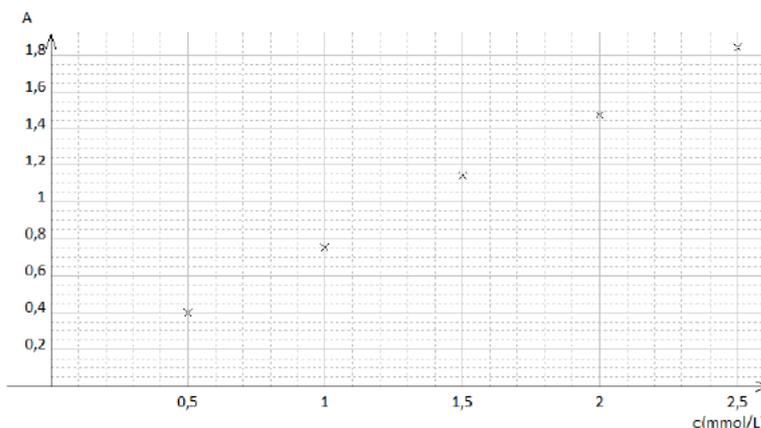
6. Calculer le rendement de la première étape de synthèse.
7. Indiquer dans le protocole réalisé ce qui a permis d'optimiser ce rendement.

Partie 2. Contrôle de qualité d'une gélule de L-tyrosine

L'étiquette mentionne des gélules de L-tyrosine contenant 500 mg de principe actif. On désire vérifier cette information par un dosage spectrophotométrique.

Protocole expérimental suivi :

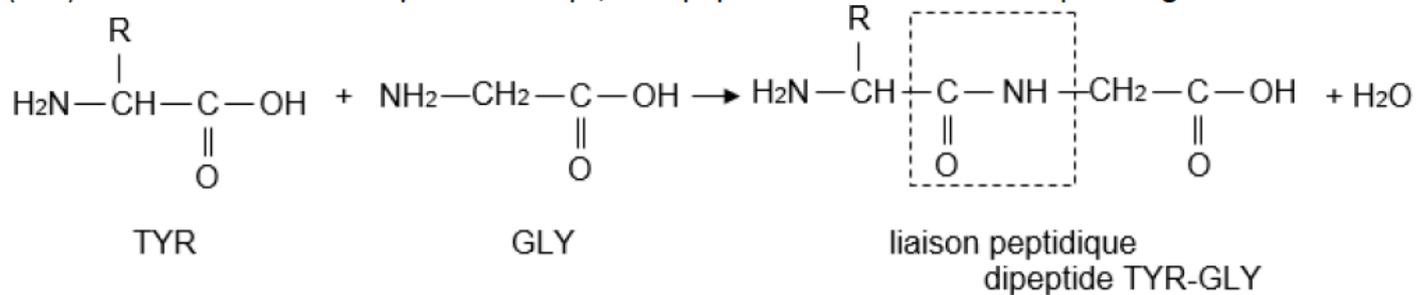
- Dissoudre totalement une gélule de L-tyrosine dans un volume de 2,00 L d'eau. La solution obtenue est notée S. Mesurer son absorbance (au maximum d'absorption de 280 nm) : $A = 1,0$.
- Tracer une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance d'une solution aqueuse de tyrosine en fonction de sa concentration molaire (donnée ci-contre).



8. La teneur en L-tyrosine de la gélule est-elle conforme à l'indication de l'étiquette du médicament ?

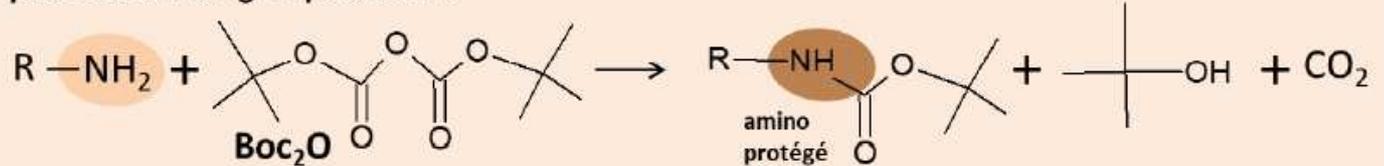
Partie 3. De la tyrosine à une protéine

La tyrosine (TYR) entre dans la composition de protéines appartenant à la famille des endorphines. Ces composés sont sécrétés, par exemple, lors d'activités physiques intenses. Ils possèdent des capacités à éliminer la sensation de douleur et à procurer une sensation de bien-être. Une première liaison peptidique est créée par réaction de condensation entre la tyrosine et un autre acide aminé, la glycine (GLY) afin de former dans un premier temps, un dipeptide TYR-GLY suivant l'équation générale :

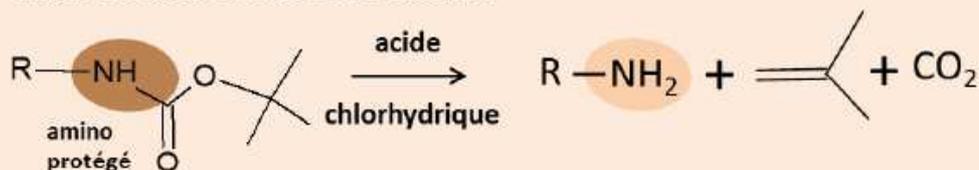


9. Sans aucune précaution particulière prise lors de cette synthèse, combien de dipeptides différents peut-on obtenir à partir de la tyrosine et de la glycine ? Utiliser une notation du type TYR-GLY pour rédiger votre argumentation.
10. Proposer une stratégie qui permette de synthétiser uniquement le dipeptide TYR-GLY à l'aide de la banque de réactions données ci-contre.

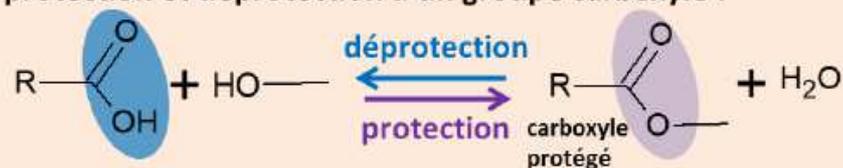
protection d'un groupe amino :



déprotection d'un groupe amino :



protection et déprotection d'un groupe carboxyle :

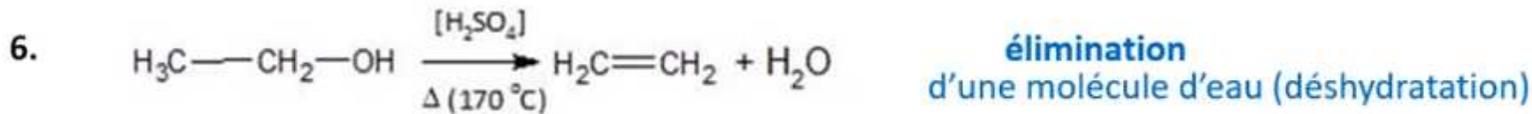
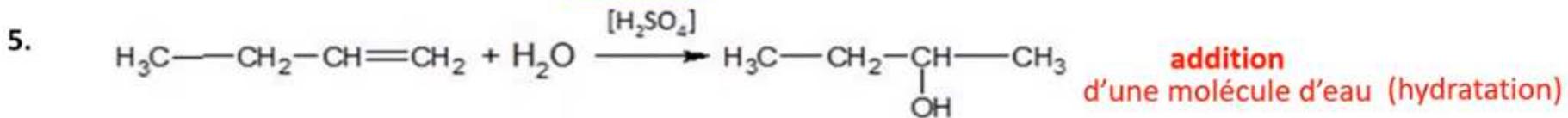
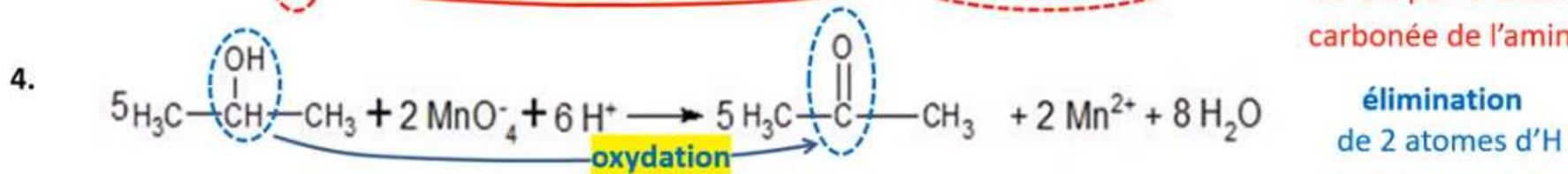
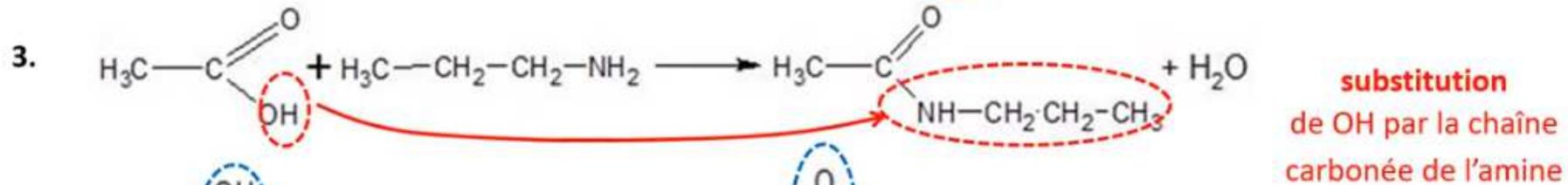
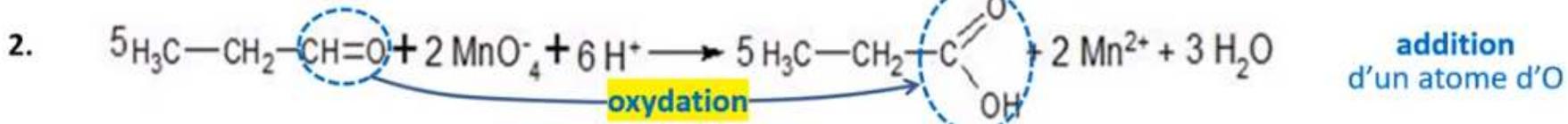
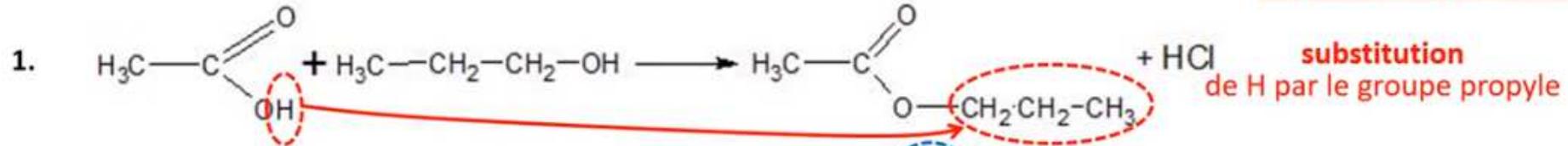


Exercice 1 :

Exercice. Catégories de réactions

Donner la catégorie des réactions suivantes parmi : addition, élimination et substitution. Justifier.

du point de vue du réactif de structure proche de celle du produit cherché !



Exercice 2 :

Exercice. Synthèse d'un ester

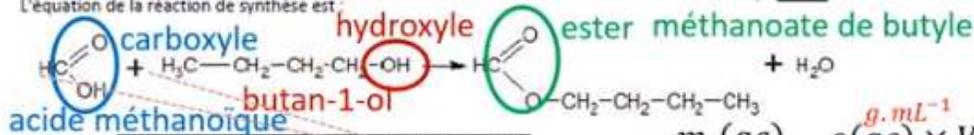
Mode opératoire de synthèse d'un ester

chauffage + catalyseur → vitesse optimisée !

Préparer un bain-marie à une température d'environ 50 °C sous la hotte, verser dans un erlenmeyer 7,5 mL d'acide méthanoïque, puis 18,0 mL de butan-1-ol, ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Remonter 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 :



espèce chimique	masse molaire (g.mol ⁻¹)	densité
acide méthanoïque	46,0	1,22
butan-1-ol	74,0	0,81

$$n_i(ac) = \frac{m_i(ac)}{M(ac)} = \frac{\rho(ac) \times V(ac)}{M(ac)} = \frac{1,22 \times 7,5}{46,0} = 0,20 \text{ mol}$$

$$n_i(alc) = \frac{0,81 \times 18,0}{74,0} = 0,20 \text{ mol}$$

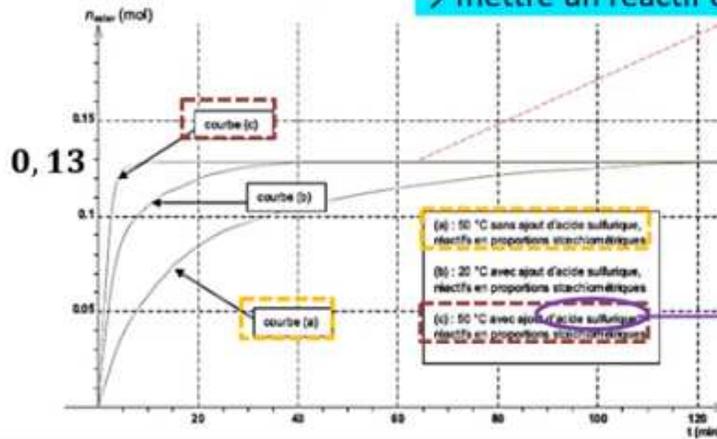
Questions.

- Nommer les molécules de la synthèse. Encadrer les groupes caractéristiques et les nommer.
- Préciser la catégorie de réaction (addition, substitution, élimination) pour chacune des étapes (a), (c), (e) et (f) du mécanisme réactionnel de la synthèse (Doc 2).
- Compléter chaque étape du mécanisme à l'aide des flèches courbes.
- Justifier les charges de l'atome d'oxygène dans l'étape (c) et de l'atome de carbone dans l'étape (e).
- Justifier le rôle de l'acide sulfurique concentré de deux manières différentes : à l'aide du Doc 2. On précise que l'ion H⁺ hydraté est équivalent à l'ion oxonium H₃O⁺.
- La vitesse de la synthèse est-elle optimisée ici ? Justifier à l'aide du mode opératoire.
- Le mélange de réactifs dans le protocole décrit est-il stœchiométrique ?
- À l'aide du Doc 1, déterminer le rendement de la synthèse. Comment pourrait-on l'augmenter ?

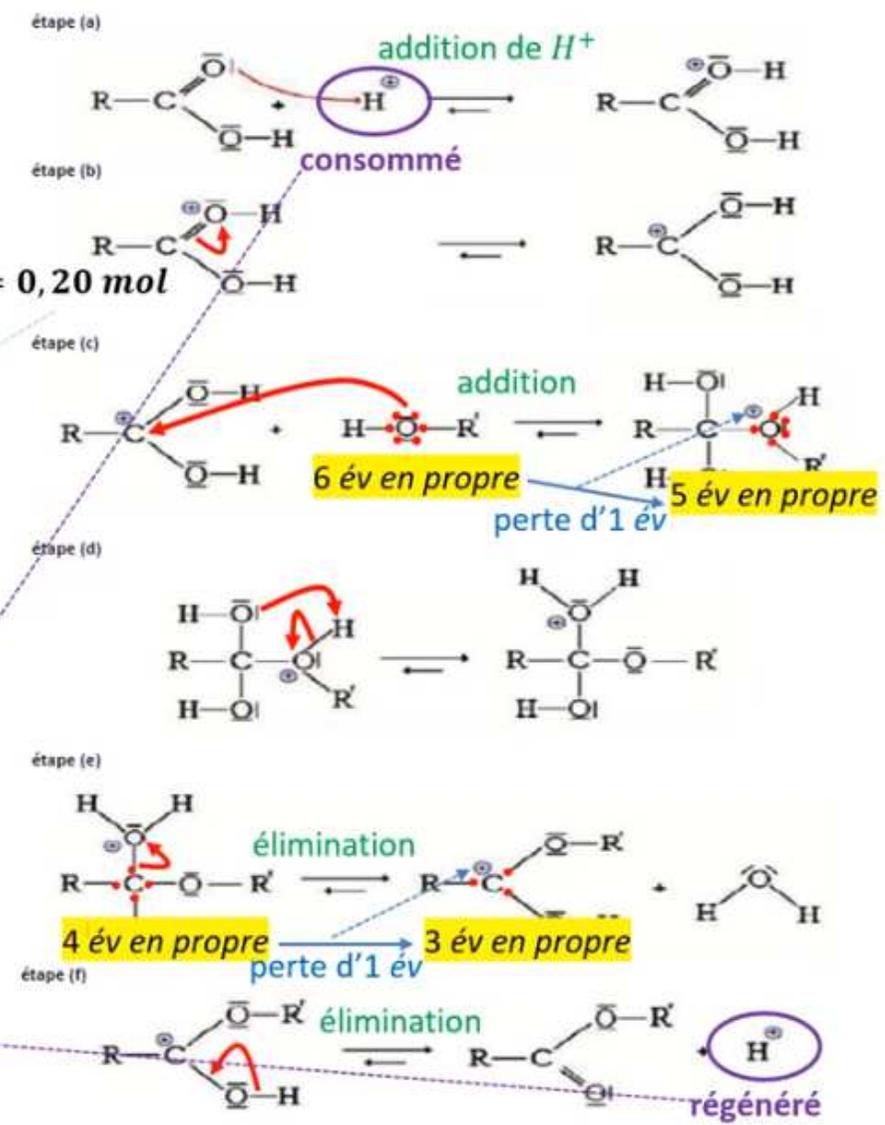
Doc 1. Évolutions temporelles de la quantité d'ester

→ éliminer un des produits
→ mettre un réactif en excès

rendement $\eta = \frac{n_{f,ester}}{n_{max,ester}} = \frac{0,13}{0,20} = 65\%$



Doc 2. Mécanisme réactionnel de la synthèse



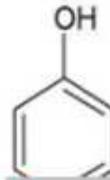
→ mélange stœchiométrique !

rendement $\eta = \frac{n_{f,ester}}{n_{max,ester}} = \frac{0,13}{0,20}$

Exercice 3 :

Exercice. Synthèse du phénol

Le phénol (de formule topologique **ci-contre**) est un composé d'une grande importance en chimie organique industrielle car il est l'un des intermédiaires de nombreuses réactions comme celle de la synthèse de l'aspirine. Nous allons nous intéresser dans cet exercice à la synthèse du phénol en comparant deux procédés du point de vue de la chimie verte.



Doc 1. L'économie d'atomes (EA)

L'Économie d'Atomes (EA), qui mesure l'efficacité d'une synthèse, est définie comme le rapport de la somme des masses molaires du (ou des) produit(s) recherché(s) sur la somme des masses molaires de tous les réactifs en tenant compte des coefficients stœchiométriques : $EA = \frac{\sum a_i M_i(\text{produits désirés})}{\sum b_j M_j(\text{réactifs utilisés})}$ avec a_i et b_j les coefficients stœchiométriques et M_i les masses molaires des espèces chimiques

$$(E.A)_{max} = 1$$

EA max si TOUS les atomes des réactifs recombinaient dans les produits désirés

Questions.

1. Quelle valeur maximale l'économie d'atomes EA peut-elle atteindre ? Justifier simplement.
2. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la synthèse du phénol pour chacun des deux procédés décrits dans le Doc 3.
3. Calculer la valeur de l'économie d'atomes dans le cas de la mise en œuvre du procédé n°1. On considère que la seule espèce chimique désirée est le phénol. Conclure

Données :

atome	carbone	oxygène	hydrogène
masse molaire atomique M (g.mol ⁻¹)	12,0	16,0	1,0

$$(E.A)_1 =$$

$$= \frac{1 \times M(C_6H_6O)}{1 \times M(C_6H_6) + 1 \times M(C_3H_6) + 1 \times M(O_2)} = \frac{94,0}{78,0 + 42,0 + 32,0}$$

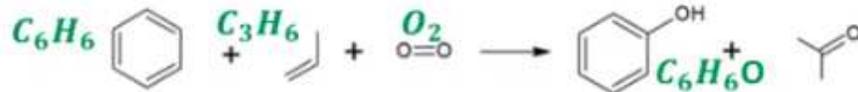
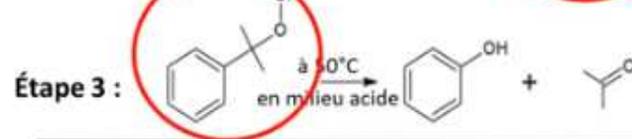
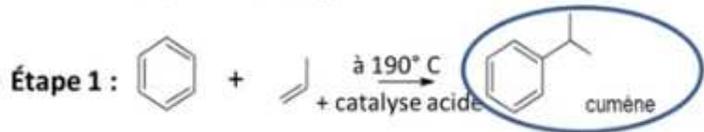
$$(E.A)_1 = 0,618$$

$$(E.A)_2 =$$

$$= \frac{2 \times M(C_6H_6O)}{2 \times M(C_6H_6) + 1 \times M(O_2)} = \frac{2 \times 94,0}{2 \times 78,0 + 32,0} \quad (E.A)_2 = 1$$

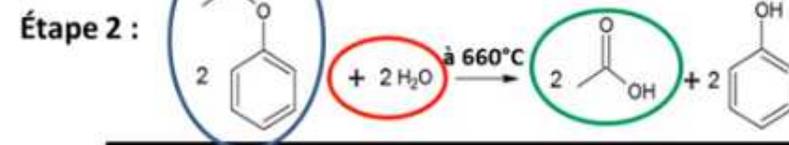
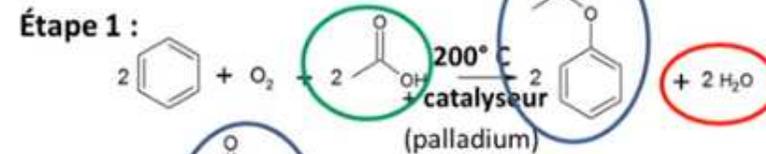
Doc 2. Deux procédés de synthèse du phénol

Procédé n°1 (Hock et Lang) :



Procédé n°2 (Mitsubishi) :

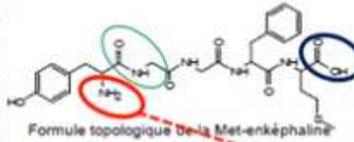
procédé plus vertueux !



Exercice 4 :

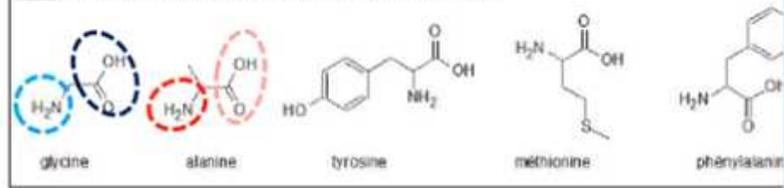
Exercice. Synthèse d'un polypeptide

La Met-enképhaline (aussi appelée Tyr-Gly-Gly-Phe-Met) est un petit polypeptide, c'est-à-dire une molécule construite à partir de cinq acides α-aminés. Elle appartient à la famille des enképhalines, molécules ayant une action au niveau des neurones nociceptifs. Ces neurones interviennent dans le mécanisme de déclenchement de la douleur ; la capacité des enképhalines à inhiber ces neurones, c'est-à-dire à diminuer leur activité, leur confère une activité analgésique.



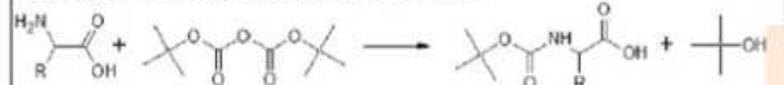
Le but de cet exercice est de montrer la complexité de la synthèse d'un polypeptide, même court, et mettre en place une stratégie pour la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline.

Doc 1. Exemples d'acides α-aminés présents dans l'organisme

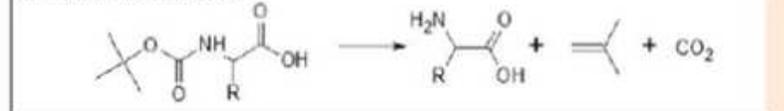


Doc 2. Exemple de séquence de protection/déprotection d'une fonction amine

Protection d'une fonction amine par le tert-butylcarbamate :



La déprotection qui permet de retrouver la fonction amine est assurée par la décomposition du produit obtenu en milieu acide à 25°C.



Doc 3. Exemple de séquence de protection/déprotection d'une fonction acide carboxylique

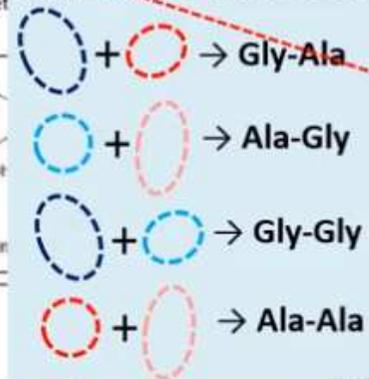
Protection d'une fonction acide carboxylique par estérification :



Cette réaction est équilibrée. Afin d'obtenir un bon rendement, et pour que la réaction puisse être considérée comme totale, il est nécessaire d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation, par exemple à l'aide d'un montage de Dean-Stark.

La déprotection de la fonction est assurée par la réaction inverse, appelée hydrolyse, à l'aide d'un catalyseur acide. Celle-ci est également équilibrée, et on utilise un grand excès d'eau afin de la réaliser avec un bon rendement.

4 dipeptides différents !

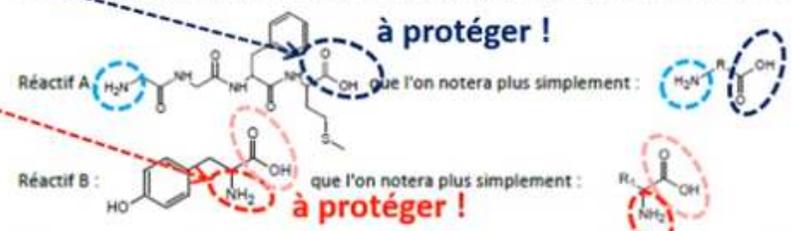


Mise en évidence de la difficulté de la synthèse peptidique

1. Compléter l'équation de réaction ci-dessous entre un acide carboxylique et une amine. Entourer et nommer le $R-COOH + R_1-NH_2 \rightarrow R-CO-NH-R_1 + H_2O$ nouveau groupe fonctionnel. **amide**
2. Est-il possible d'obtenir un seul dipeptide en faisant réagir ensemble deux acides α-aminés différents sans précaution particulière ? Justifier simplement.

Dernière partie de synthèse de la Met-enképhaline

On envisage la dernière partie de la synthèse de la Met-enképhaline à partir des deux réactifs suivants :



3. Il est possible d'obtenir 4 pentapeptides à partir de ces deux réactifs. Les formules topologiques de deux d'entre eux sont données ci-dessous. Donner celles des deux autres.



4. Quelle fonction de chacun des réactifs A et B doit être protégée afin d'obtenir uniquement la Met-enképhaline ?
5. Proposer la suite d'opérations à réaliser lors de la dernière étape pour une synthèse sélective de la Met-enképhaline.

- 1 protection de NH_2 de B avec du tert-butylcarbamate
- 2 protection de $COOH$ de A avec de l'éthanol
- 3 SYNTHESE SELECTIVE entre A et B modifiés
- 4 déprotection de NH_2 par ajout d'acide
- 5 déprotection de $COOH$ par ajout d'eau en excès

Exercice 5 :

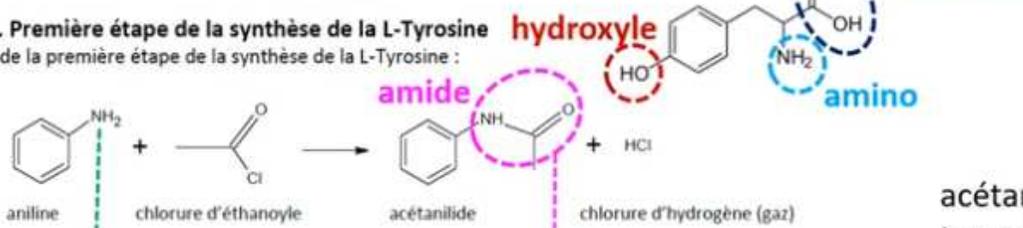
Exercice. La tyrosine

Dans le corps humain, vingt acides aminés différents participent à l'élaboration des protéines. Parmi eux, on trouve la tyrosine. La tyrosine est présente dans de nombreux aliments (amande, avocat, banane, graine de citrouille, etc...). Elle peut être consommée en compléments alimentaires sous forme de gélules (photo ci-contre). La formule topologique de la tyrosine, de masse molaire $181,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, est donnée ci-contre.



Partie 1. Première étape de la synthèse de la L-Tyrosine

Équation de la première étape de la synthèse de la L-Tyrosine :



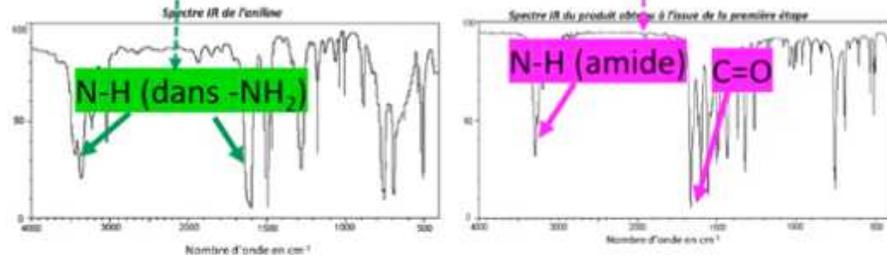
On réalise cette première étape au laboratoire en faisant réagir 10,0 mL d'aniline avec un excès de chlorure d'éthanoyle. La masse d'acétanilide obtenue est alors de 11,2 g.

Aspect macroscopique de la première étape de la synthèse

- Recopier la formule de la molécule de tyrosine. Entourer et nommer les groupes caractéristiques.
- Indiquer la catégorie de la réaction correspondant à la première étape de synthèse de la L-tyrosine :



- Compléter les mouvements de doublets d'électrons. Justifier les déplacements de 5 év en propre, 4 év en propre et perte 1 év.
- À partir de l'état physique des espèces mises en jeu dans la réaction, proposer une méthode expérimentale pour récupérer l'acétanilide du milieu réactionnel.
- À l'issue de la première étape, on réalise les spectres IR de l'aniline et du produit obtenu. Montrer que l'aniline a bien été transformée intégralement en acétanilide.



- Calculer le rendement de la première étape de synthèse.
- Indiquer dans le protocole réalisé ce qui a permis d'optimiser ce rendement.

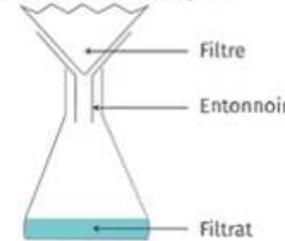
espèce chimique	aniline	chlorure d'éthanoyle	acétanilide
masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	93,0	78,5	135,0
température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	184	51	304
température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	-6	-112	114

- Masse volumique de l'aniline : $\rho = 1,02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.
- Table des données IR :

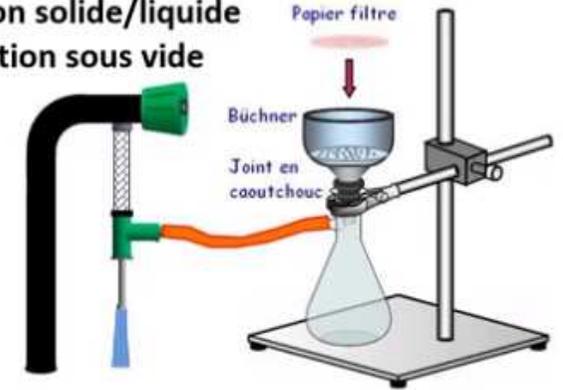
liaison	σ (cm^{-1})	intensité
O-H alcool lié	2500-3400	Forte ; large
N-H amine primaire (R-NH ₂)	3100-3500	2 bandes moyennes ; fines
N-H amide	3100-3500	Moyenne ; fine
C=O acide	1680-1710	Forte ; fine
C=O amide	1650-1700	Forte ; fine
N-H amine primaire	1610-1630	Forte ; fine

acétanilide solide à température ambiante → extraction solide/liquide

filtration simple



filtration sous vide



aniline limitant :

$$n_i(\text{an}) = \frac{m_i(\text{an})}{M(\text{an})} = \frac{\rho(\text{an}) \times V(\text{an})}{M(\text{an}) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = \frac{1,02 \times 10,0}{93,0} = 0,110 \text{ mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{max,acet.}} = 0,110 \text{ mol} \rightarrow m_{\text{max,acet.}} = 0,110 \times 135,0 = 14,9 \text{ g}$$

$$\text{rendement } \eta = \frac{m_{f,\text{acet.}}}{m_{\text{max,acet.}}} = \frac{11,2}{14,9} \quad \eta = 75 \%$$

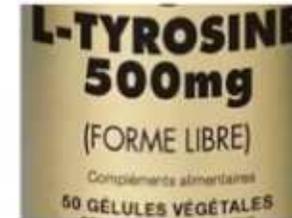
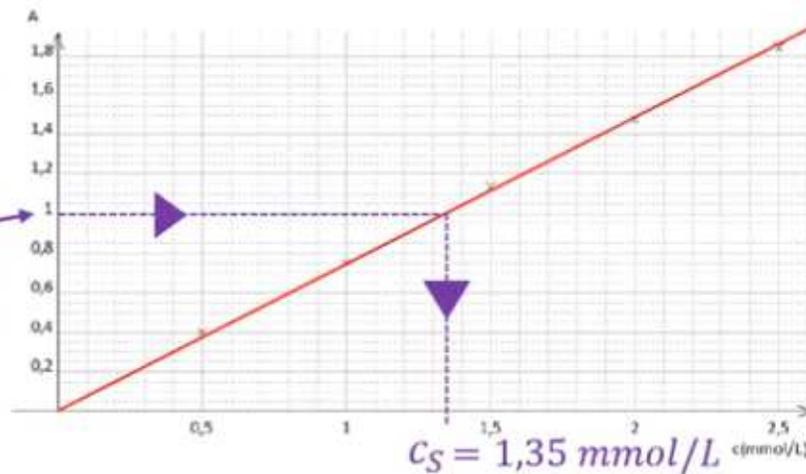
→ rendement optimisé !

Partie 2. Contrôle de qualité d'une gélule de L-tyrosine

L'étiquette mentionne des gélules de L-tyrosine contenant 500 mg de principe actif. On désire vérifier cette information par un dosage spectrophotométrique.

Protocole expérimental suivi :

- Dissoudre totalement une gélule de L-tyrosine dans un volume de 2,00 L d'eau. La solution obtenue est notée S. Mesurer son absorbance (au maximum d'absorption de 280 nm) : $A = 1,0$.
- Tracer une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance d'une solution aqueuse de tyrosine en fonction de sa concentration molaire (donnée ci-contre).



8. La teneur en L-tyrosine de la gélule est-elle conforme à l'indication de l'étiquette du médicament ?

$$\rightarrow n_S (\text{tyrosine}) = c_S \times V_S$$

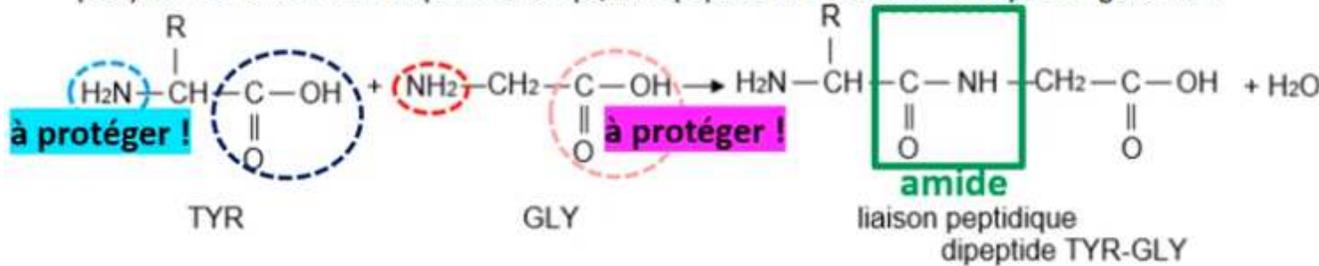
$$\rightarrow m_S (\text{tyrosine}) = c_S \times V_S \times M(\text{tyrosine}) = 1,35 \times 10^{-3} \times 2,00 \times 181,0 = 0,489 \text{ g} = 489 \text{ mg}$$

g *mol.L⁻¹ L* *g.mol⁻¹*

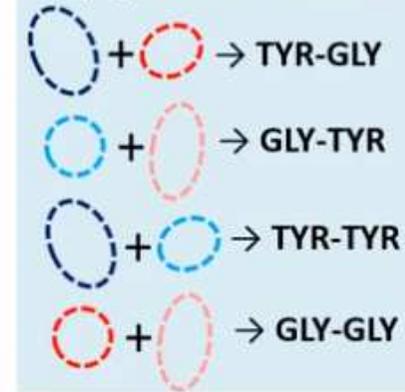
$$\frac{500 - 489}{500} = 0,022 = 2,2 \% < 5 \% \rightarrow \text{conforme à l'étiquette !}$$

Partie 3. De la tyrosine à une protéine

La tyrosine (TYR) entre dans la composition de protéines appartenant à la famille des endorphines. Ces composés sont sécrétés, par exemple, lors d'activités physiques intenses. Ils possèdent des capacités à éliminer la sensation de douleur et à procurer une sensation de bien-être. Une première liaison peptidique est créée par réaction de condensation entre la tyrosine et un autre acide aminé, la glycine (GLY) afin de former dans un premier temps, un dipeptide TYR-GLY suivant l'équation générale :

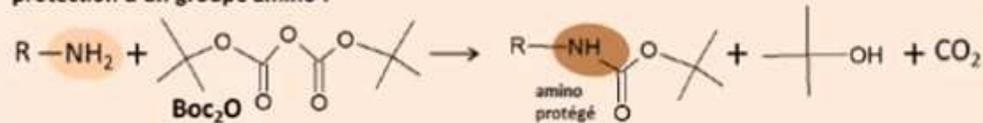


4 dipeptides différents !

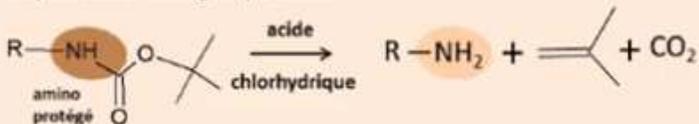


- Sans aucune précaution particulière prise lors de cette synthèse, combien de dipeptides différents peut-on obtenir à partir de la tyrosine et de la glycine ? Utiliser une notation du type TYR-GLY pour rédiger votre argumentation.
- Proposer une stratégie qui permette de synthétiser uniquement le dipeptide TYR-GLY à l'aide de la banque de réactions données ci-contre.

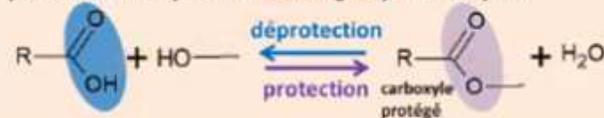
protection d'un groupe amino :



déprotection d'un groupe amino :



protection et déprotection d'un groupe carboxyle :



- protection de NH_2 de TYR avec Boc_2O
- protection de COOH de GLY avec de l'éthanol
- SYNTHÈSE SELECTIVE entre TYR et GLY modifiés
- déprotection de NH_2 par ajout d'acide
- déprotection de COOH par ajout d'eau en excès