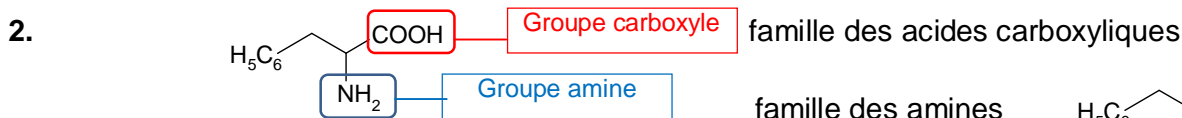
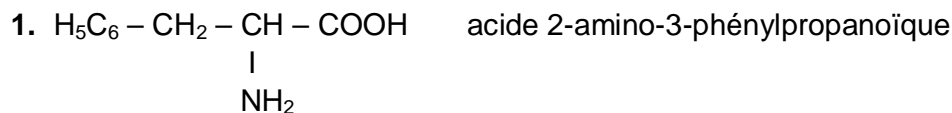


**Corrigé de l'Examen II SG de Chimie**  
**Synthèse de l'aspartame**

**Partie1. La phénylalanine et l'acide aspartique**

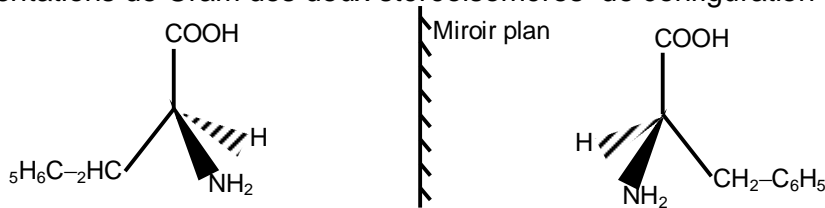
La phénylalanine



3. L'atome de carbone asymétrique est repéré par un astérisque « \* »:  
 Cet atome de carbone est relié à quatre groupes d'atomes différents : -H ; -NH<sub>2</sub> ; -COOH ; -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

La phénylalanine possède un seul atome de carbone asymétrique : c'est donc une molécule chirale.

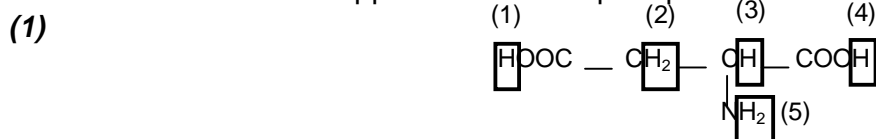
4. Représentations de Cram des deux stéréoisomères de configuration de la phénylalanine :



Ce sont deux énantiomères images l'un de l'autre dans un miroir plan.

**L'acide aspartique**

1. La formule semi-développée de l'acide aspartique est :



Il y a cinq groupes de protons équivalents (encadrés) dont deux sont identiques, (1) et (4), car associés aux deux groupes carboxyle -COOH.

Signal du spectre de RMN	Intégration = nombre de protons qui résonnent	Groupe(s) de protons équivalents associé(s)
singulet à 11 ppm	2	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le proton du groupe -COOH résonne pour un déplacement chimique compris entre 9,5 et 13 ppm (tableau). Le signal large à 11 ppm et qui intègre pour deux protons correspond donc aux deux protons des deux groupes carboxyle (1) et (4). Ils ne se couplent pas avec d'autres protons : ils donnent donc un singulet.</li> </ul>
Singulet	2	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les deux protons du groupe (5) -NH<sub>2</sub> résonnent pour un</li> </ul>

à 2 ppm		déplacement chimique compris entre 1,0 et 5,0 ppm (tableau). Ils ne se couplent pas avec d'autres protons : ils donnent donc un singulet. Le singulet très large à 2 ppm et qui intègre pour deux protons correspond aux deux atomes d'hydrogène du groupe –NH <sub>2</sub> .
Doublet à 2,7 ppm	2	• Les deux protons du groupe (2) –CH <sub>2</sub> – résonnent entre 2,0 et 4,0 ppm. Il ne peut s'agir que du doublet à 2,7 ppm dont l'intégration est 2. D'après la règle des (n + 1) uplets, ils ont un proton voisin.
Triplet à 3,8 ppm	1	Le triplet à 3,8 ppm dont l'intégration est 1 est associé au groupe (3) CH qui ne contient qu'un seul proton. Il deux protons voisins portés par le groupe –CH <sub>2</sub> . Ainsi, le signal associé au groupe de protons équivalents (3) est un triplet.

## Partie 2. Synthèse d'un dérivé de la phénylalanine

1.	Protocole 1	Protocole 2	Protocole 3
Avantage(s)	Rendement élevé (96%)	-Rendement élevé (97%) - Coût de la synthèse	- Acide sulfurique moins toxique que les autres solvants - synthèse courte (4 h)
Inconvénient(s)	- Solvant toxique - Synthèse longue (12 h) - Coût de la synthèse	- Solvant toxique - Synthèse longue (24 h)	- Rendement peu élevé (67%) - Coût de la synthèse
Coût de la synthèse	16,90x(10/25) + 23,30x(15/100) + 10,90x(60/1000) = <b>10,9 €</b>	16,90x(10/25) + 22,90x(6/100) + 10,90x(100/1000) = <b>9,2 €</b>	16,90x(15/25) + 8,80x(5/1000) + 10,90x((27+125)/1000) = <b>11,8 €</b>

- évaluer le risque
- prendre en compte le coût des produits chimiques utilisés
- comparer les rendements
- comparer les durées

2. On ne peut pas suivre la transformation par chromatographie car la réaction n'est pas totale mais elle conduit à un état d'équilibre. Ainsi, dans l'état final, les réactifs et les produits vont coexister. Comme le réactif limitant ne sera pas entièrement consommé, on ne pourra observer la disparition de la tache correspondante sur la plaque de CCM marquant la fin de la réaction. Les taches des réactifs et des produits sont toujours présentes pendant toute la durée de la réaction.

$$\eta = \frac{m(\text{ester obtenue})}{m(\text{maximale ester})} = \frac{m'}{m_{\text{max}}}$$

3. Rendement de la synthèse de l'ester méthylique de la phénylalanine:

Avec  $m' = 11,4 \text{ g}$ .

Tableau d'avancement :

Équation de la réaction	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} + \text{H}_3\text{C}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
État initial (x = 0)	$n_0$	$n_1$	0	0
État en cours de transformation (x)	$n_0 - x$	$n_1 - x$	x	x
État final (x <sub>F</sub> )	$n_0 - x_F$	$n_1 - x_F$	x <sub>F</sub>	x <sub>F</sub>

Remarque : l'eau n'est pas le solvant ici.

- Calcul des quantités initiales des réactifs :

$$n_0 = \frac{m}{M(\text{phénylalanine})}, \text{ soit } n_0 = \frac{16,5}{165} = 0,100 \text{ mol}$$

$$n_1 = \frac{m(\text{méthanol})}{M(\text{méthanol})} = \frac{\rho(\text{méthanol}) \times V}{M(\text{méthanol})}, \text{ soit } n_1 = \frac{0,79 \times 40}{32} = 0,99 \text{ mol.}$$

- Détermination du réactif limitant : si la réaction était totale, on aurait  $x_F = x_{\max}$  ;

Si la phénylalanine est le réactif limitant alors  $n_0 - x_{\max} = 0$  alors  $x_{\max} = n_0 = 0,100 \text{ mol}$  ;

Si le méthanol est le réactif limitant alors  $n_1 - x_{\max} = 0$  alors  $x_{\max} = n_1 = 0,99 \text{ mol}$  ;

Le réactif limitant est celui qui conduit à l'avancement maximal le plus faible : il s'agit donc de la phénylalanine.

Donc  $x_{\max} = 0,100 \text{ mol}$ .

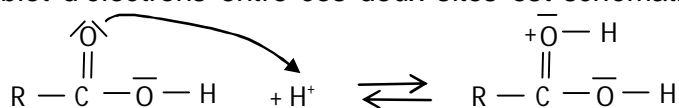
- La masse maximale d'ester formée est :  $m_{\max} = x_{\max} \cdot M(\text{ester})$ , soit  $m_{\max} = 0,100 \times 179 = 17,9 \text{ g}$

- Le rendement vaut alors :  $\eta = \frac{11,4}{17,9} = 0,637 = 63,7 \%$ .

### Mécanisme réactionnel

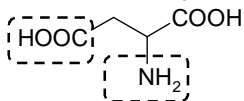
1. Dans la liaison  $\text{C} = \text{O}$  ; l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome de carbone. Il porte une charge partielle négative  $\delta^-$  et des doublets non liants c'est un site donneur de doublets d'électrons. L'ion  $\text{H}^+$  porte une charge positive. C'est donc un site accepteur de doublet d'électrons.

2. L'ion  $\text{H}^+$  est le site accepteur de doublet d'électrons tandis que les doublets non liants de l'atome d'oxygène de la liaison  $\text{C} = \text{O}$  constituent des sites donneurs de doublets d'électrons. Le mouvement du doublet d'électrons entre ces deux sites est schématisé par la flèche courbe ci-dessous :



### 3. Synthèse de l'aspartame

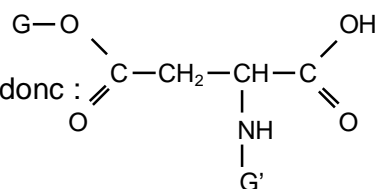
1.a. Il faut protéger les deux groupes caractéristiques en pointillés dans la molécule d'acide



aspartique pour obtenir de l'aspartame

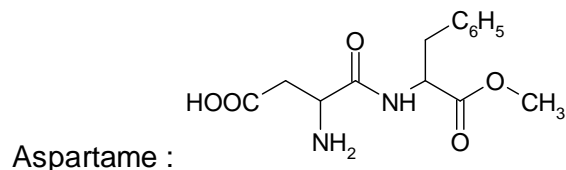
Il faut bloquer la réactivité des ces deux groupes caractéristiques pour qu'ils se retrouvent intacts dans le produit final.

1.b. La formule semi-développée de l'acide aspartique protégé est donc :



1.c. Pour obtenir de l'aspartame à partir de ce dérivé, il faut déprotéger les groupes carboxyle et amino qui avaient été protégés.

2.



L'aspartame et les autres molécules pouvant se former au cours de la synthèse possèdent les mêmes groupes caractéristiques carboxyle, amino et amide. Les bandes d'absorption associées aux liaisons C=O des amides, esters et acides carboxyliques sont très proches et peuvent se superposer. Il en est de même de celles associées aux liaisons N-H des amides et amines. L'analyse du spectre infrarouge du mélange réactionnel ne permettra pas de s'assurer de l'obtention de l'aspartame.

Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité F : fort ; m : moyen	Espèce
N-H	3300-3500	m (2 bandes)	Amine primaire
N-H		m (1 bande)	Amine secondaire
N-H	3100-3500	F	Amide
C <sub>tet</sub> -H	2850-3000 et 1430-1480	F	Alcane
O-H	2500-3200	F à m (large)	Acide carboxylique
C <sub>tri</sub> =O	1700-1725	F	Acide carboxylique
C <sub>tri</sub> =O	1735-1750	F	Ester
C <sub>tri</sub> =O	1630-1700	F	Amide