Concours Centrale-Supélec, France

Session 2018, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I : catalyse asymétrique par les métaux de transition
- Partie II : organocatalyse asymétrique par la (S)-proline
- Partie III : catalyse asymétrique par des enzymes
- Partie IV : catalyse asymétrique acido-basique

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/centrale/pc/2018/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS CENTRALE•SUPÉLEC

Chimie

PC

2018

4 heures Calculatrices autorisées

Catalyse asymétrique

Si l'industrie pharmaceutique est régulièrement citée pour illustrer la nécessité de développer des synthèses énantiosélectives (en 2016, les ventes de médicaments énantiopurs devaient atteindre 150 milliards de dollars dans le monde, avec une croissance annuelle de 13%), les industries des polymères, des cosmétiques et de l'agrochimie sont également concernées.

Le monde vivant a toujours été une source d'inspiration pour les chimistes. Les enzymes, de part leurs remarquables efficacité et énantiosélectivité, sont des archétypes pour la catalyse asymétrique. Si les chimistes utilisent souvent des catalyseurs à base de métaux ou de complexes métalliques environ la moitié des enzymes connues ne contiennent pas d'élément métallique dans leur site actif.

Au cours de ces dernières années, il a été établi que de petites molécules organiques, des acides aminés notamment, peuvent catalyser avec une très grande efficacité et une remarquable énantiosélectivité, de nombreuses transformations fondamentales en chimie fine. L'organocatalyse asymétrique connaît actuellement un développement spectaculaire qui s'explique, non seulement par les performances atteintes par certains organocatalyseurs, mais aussi par la facilité de mise en œuvre des procédés et leur bonne adéquation avec les exigences de la chimie verte.

Ce sujet porte sur différents types de catalyseurs utilisés dans des synthèses énantiosélectives : métaux de transition et complexes de métaux de transition, acides α-aminés, enzymes, résines échangeuses d'ions.

Ce sujet comporte, en fin d'énoncé, une annexe constituée de deux documents et de données utiles au problème.

Tout élément de réponse sera valorisé s'il est justifié et cohérent. Le candidat pourra être amené à estimer certaines valeurs pour parvenir aux résultats.

I Catalyse asymétrique par les métaux de transition

Historiquement, les premiers résultats marquants dans le domaine de la catalyse asymétrique sont à replacer dans le cadre des réactions d'hydrogénation. Des exemples de réactions d'hydrogénation sont proposés figure 1.

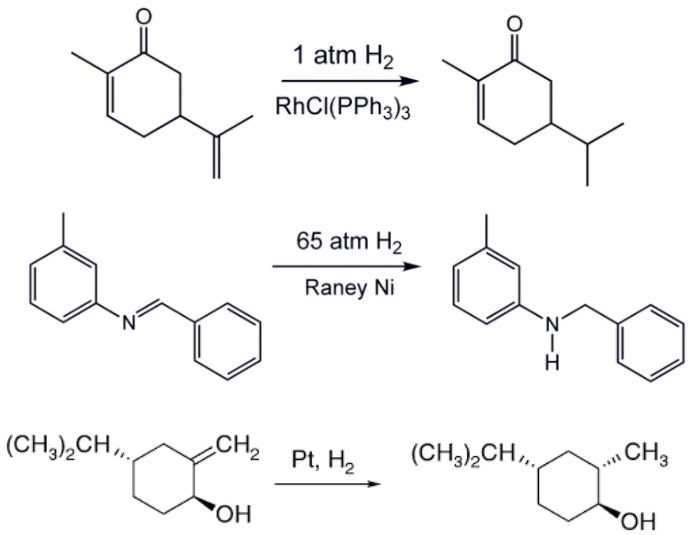


Figure 1 Exemples de réaction d'hydrogénation

Q 1. Analyser ces exemples en commentant les conditions de réaction et les résultats obtenus en termes de sélectivité et d'apport dans les stratégies de synthèse.

I.A – Orbitales moléculaires d'un complexe de géométrie plan-carré

Le complexe de Wilkinson est un des premiers complexes à avoir été utilisé pour réaliser l'hydrogénation des alcènes. Ce complexe, de formule $[Rh(PPh_3)_3Cl]$, comprend trois ligands triphénylphosphine et un ligand chlorure.

BY-NC-SA

Cette partie aborde l'étude du diagramme d'orbitales moléculaires, volontairement simplifié, d'un complexe de géométrie plan carré, le complexe tétrahydrurorhodiumate(I) $[RhH_4]^{3-}$. Ses orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison des orbitales de deux fragments :

— fragment H_4^{4-}, obtenu en disposant quatre ions hydrure aux sommets d'un carré ;

— fragment rhodium, Rh^+, placé au centre du carré.

Les résultats obtenus pour le complexe modèle $[RhH_4]^{3-}$ seront supposés généralisables au complexe de Wilkinson, également de géométrie plan-carré. Les orbitales moléculaires du fragment H_4^{4-} sont représentées figure 2. En figure 3 sont représentées la fragmentation, le système d'axes et le diagramme d'orbitales moléculaires de $[RhH_4]^{3-}$ sur lequel les orbitales moléculaires constituant le « bloc d » du complexe sont encadrées.

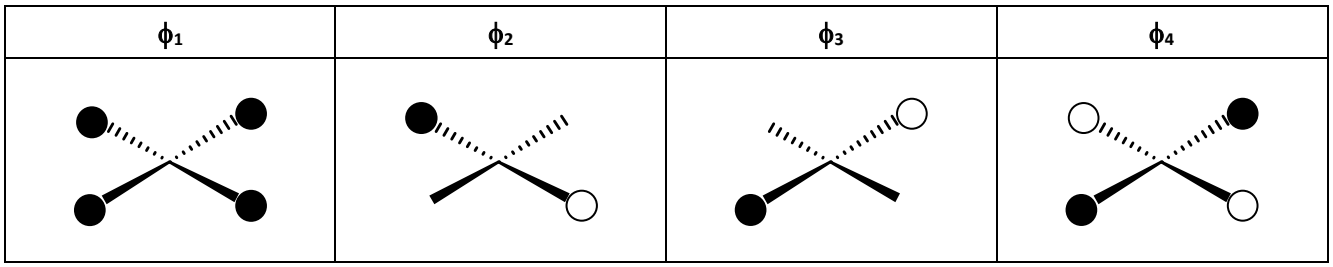


Figure 2 Orbitales moléculaires du fragment H_4^{4-}

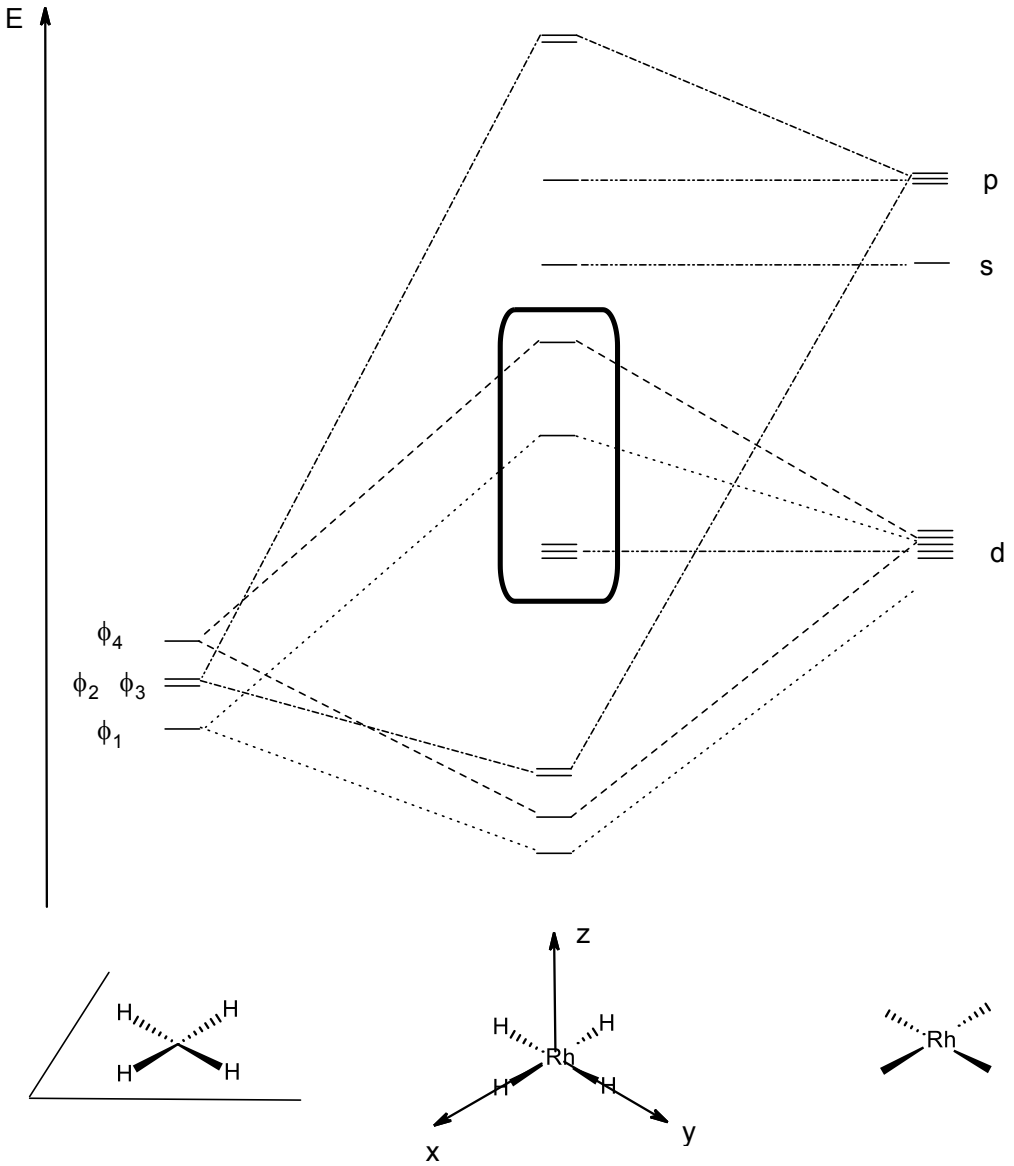


Figure 3 Fragmentation, système d'axes et diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $[RhH_4]^{3-}$

Q 2. Donner les configurations électroniques externes de l'ion rhodium(I) Rh^+ et de l'ion hydrure H^- dans leur état fondamental.

BY-NC-SA

Q 3. En respectant le système d'axes imposé, identifier précisément avec quelles orbitales atomiques du rhodium, chacune des orbitales moléculaires ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 et ϕ_4 a été combinée.

Q 4. Parmi les orbitales moléculaires du complexe, identifier, en justifiant, une orbitale moléculaire liante, une non-liante et une anti-liante.

Q 5. Les complexes de géométrie plan-carré sont rarement observés dans le cas où le complexe compte 18 électrons de valence. Proposer une explication simple en vous appuyant sur le diagramme d'orbitales moléculaires.

I.A.1) Extension au complexe de Wilkinson

Dans le complexe de Wilkinson, trois des ligands hydrure du complexe $[RhH_4]^{3-}$ sont remplacés par des ligands triphénylphosphine dont les orbitales frontalières sont représentées schématiquement figure 4.

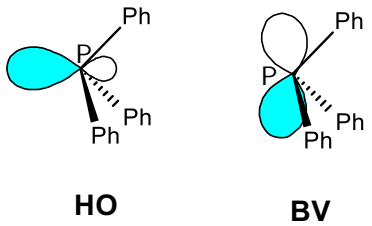


Figure 4 Orbitales frontalières schématiques des ligands triphénylphosphine PPh_3

Q 6. Donner le schéma de Lewis de la molécule de triphénylphosphine. Indiquer la géométrie de la molécule autour de l'atome central de phosphore et préciser l'ordre de grandeur des angles entre les liaisons.

Q 7. Les ligands PPh_3 sont qualifiés de σ-donneurs et π-accepteurs. Identifier l'orbitale frontalière mise en jeu pour chacun de ces qualificatifs, puis schématiser l'interaction orbitalaire illustrant les caractéristiques de ce ligand.

I.A.2) Étude du mécanisme de l'hydrogénation

Le cycle catalytique proposé pour l'hydrogénation des alcènes est reproduit figure 5.

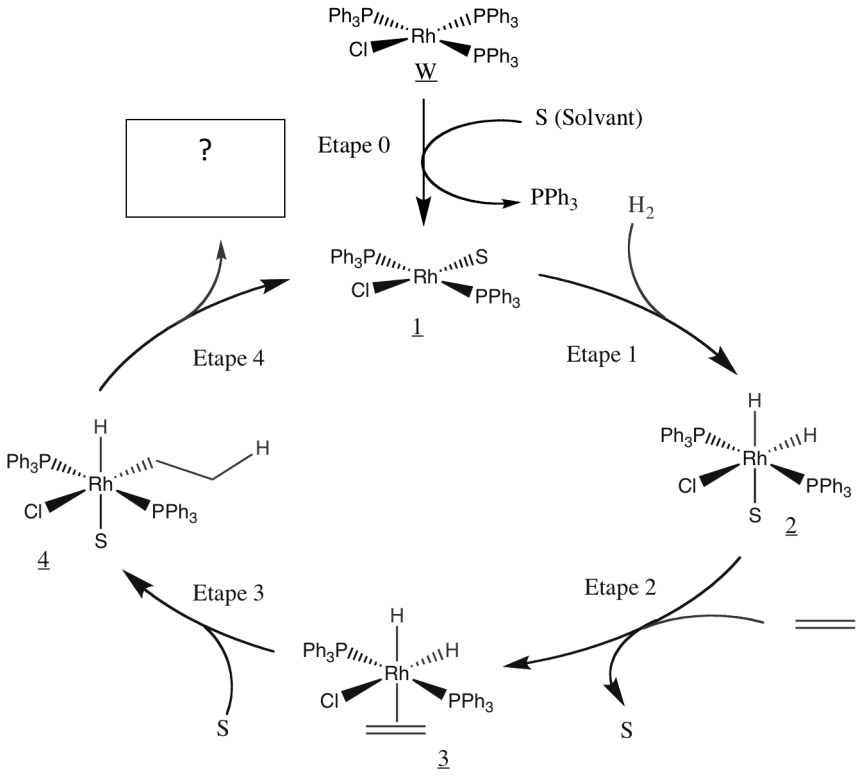


Figure 5 Cycle catalytique de l'hydrogénation des alcènes

Si le complexe de Wilkinson est stable à l'état solide, il subit, dans l'éthanol, la substitution d'un ligand phosphine par une molécule de solvant (notée S dans le cycle catalytique).

Lors de la première étape, le complexe **1** fixe une molécule de dihydrogène. Afin de modéliser l'approche des réactifs, on suppose que la molécule de dihydrogène approche le complexe **1** dans le plan (yz) parallèlement à l'axe des y, comme cela est visualisé figure 6.

BY-NC-SA

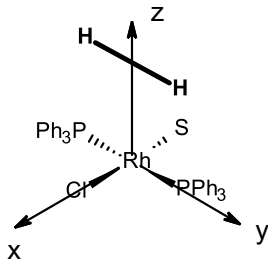


Figure 6 Approche d'un ligand dihydrogène H_2

Q 8. Écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique.

Q 9. Le complexe de Wilkinson est-il le catalyseur de cette réaction ? Justifier.

Q 10. Reconnaître la nature des étapes 1 et 3 en justifiant précisément la réponse.

I.B – Hydrogénation énantiosélective en présence d'un complexe à ligands chiraux

La DIOP, représentée figure 7, est une diphosphine qui présente plusieurs stéréoisomères et dont la première application industrielle a été la synthèse de la L-Dopa (dérivé de la phénylalanine, médicament utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson) par l'équipe de Knowles (prix Nobel 2001) de la société Monsanto. Le complexe du rhodium utilisé pour cette synthèse est $[\mathrm{Rh}(COD)L_2]^+, \mathrm{BF}_4^-$ où COD est le cycloocta-1,5-diène et L une phosphine chirale de type DIOP.



Figure 7 Formule topologique de la DIOP (à gauche) et d'une espèce organique de type DIOP (à droite)

L'étape-clé de la synthèse de la L-Dopa est une hydrogénation énantiosélective représentée figure 8. Cette étape présente un excès énantiomérique : $ee = 95\%$, avec $ee = |x_R - x_S|$ où x_R et x_S représentent les fractions molaires respectives des énantiomères R et S.

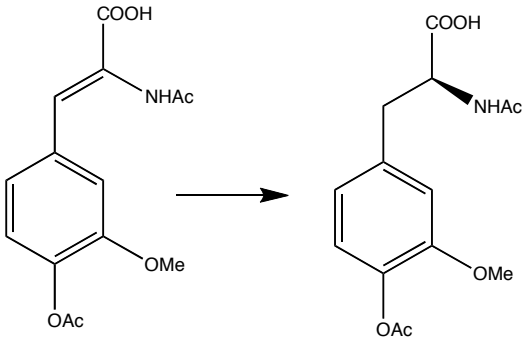


Figure 8 Étape-clé de la synthèse de la L-Dopa

Q 11. La DIOP est synthétisée à partir de l'acide tartrique (ou acide 2,3-dihydroxybutanedioïque). Déterminer le nombre de stéréoisomères de configuration que présente l'acide tartrique.

Q 12. Proposer une séquence réactionnelle utilisant des composés organiques et minéraux et permettant d'obtenir l'espèce organique de type DIOP représentée figure 7 à partir de l'acide tartrique. Préciser les conditions expérimentales permettant de réaliser ces transformations avec un bon rendement.

Q 13. Proposer une séquence réactionnelle pour obtenir la DIOP à partir du composé organique précédent en utilisant, entre autres, le réactif KPPh_2.

Q 14. La première synthèse de la (−)-DIOP fut réalisée par l'équipe du chimiste français H. Kagan en 1971 à partir du stéréoisomère (R,R) de l'acide tartrique. En supposant les configurations des atomes de carbone asymétriques inchangées, donner une représentation spatiale de la (−)-DIOP. On expliquera soigneusement le raisonnement.

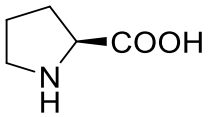
Q 15. Déterminer le pourcentage de chaque énantiomère formé après l'étape-clé.

BY-NC-SA

II Catalyse asymétrique par des acides α-aminés ou organocatalyse asymétrique

Les acides α-aminés chiraux peuvent être utilisés comme inducteurs asymétriques pour accélérer des transformations chimiques : ce procédé est qualifié « d'organocatalyse asymétrique ». Les avantages de ce procédé sont nombreux : les conditions réactionnelles ne sont généralement pas sensibles à l'humidité et à l'oxygène, les acides aminés sont facilement accessibles, de faible coût et non toxiques. L'ensemble de ces avantages peut conférer à ce type de réaction un bénéfice immense par rapport à la catalyse avec les complexes de métaux de transition pour la synthèse de composés d'intérêt médical.

II.A – À propos de la (S)-proline



La (S)-proline, représentée à droite, est l'un des 22 acides aminés protéinogènes. Elle est caractérisée, à 25 °C, par un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25} = -86\,^\circ \cdot \mathrm{dm}^{-1} \cdot \mathrm{mL} \cdot \mathrm{g}^{-1}$.

Q 16. Indiquer la signification des signe, symboles, lettres et unités du pouvoir rotatoire spécifique.

Q 17. Représenter la forme prédominante de la (S)-proline en solution aqueuse neutre.

II.B – Étude préliminaire sur le groupe alcool

Le groupe alcool est fréquemment rencontré en chimie organique. Son utilisation en tant qu'électrophile nécessite souvent une activation ; sa réactivité peut aussi nécessiter une protection. Des informations sont fournies sur les protections-déprotections dans le document 1.

Une méthode très utilisée pour activer le groupe hydroxyle des alcools est la réaction de Mitsunobu[1]. Dans cette réaction, un zwitterion[2] résultant de l'addition d'une phosphine (PPh_3) sur l'azodicarboxylate de diéthyle (DEAD) transforme le groupe hydroxyle en bon groupe partant. Ceci permet, entre autres, d'opérer des réactions de substitutions nucléophiles. Par exemple, en présence d'acide carboxylique et d'un centre stéréogène sur l'alcool, une « inversion-estérification » est réalisée ; un exemple est schématisé figure 9. La force motrice de cette réaction est la formation d'un oxyde de phosphine (composé à liaison double P = O) et l'hydrogénation de la liaison N = N.

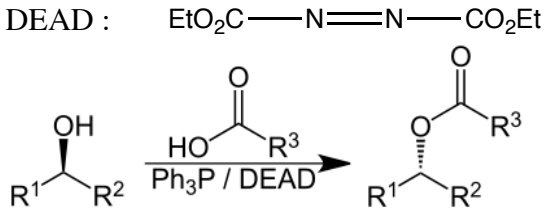


Figure 9 Schéma d'une « inversion-estérification » après réaction de Mitsunobu

Q 18. À partir du modèle de la mésomérie, expliquer pourquoi un des atomes d'azote de la molécule de DEAD constitue un site électrophile. En déduire la structure du zwitterion intervenant dans la réaction de Mitsunobu de la figure 9.

Q 19. Proposer un mécanisme justifiant l'inversion observée.

II.C – Synthèse du caryophyllène avec étape énantiosélective en présence de (S)-proline

Le caryophyllène (ou β-caryophyllène) est un sesquiterpène naturel bicyclique composé d'un macrocycle à 9 atomes de carbone, accolé à un noyau cyclobutane, ce qui est exceptionnel pour un composé naturel. On le retrouve dans de nombreuses huiles essentielles (giroflier, chanvre cultivé, romarin et houblon). Cette structure représente un véritable enjeu en termes d'approche synthétique. Les auteurs Larionov O. et Corey E.J. ont publié une nouvelle voie de synthèse pour cette famille de composés[3].

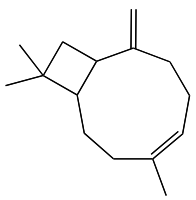
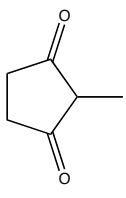
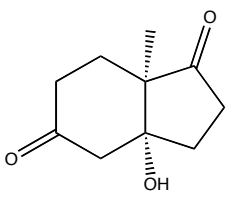
Caryophyllène	β-dicétone **1**	Précurseur **3**
		

Figure 10 Structures de quelques composés de la synthèse

[1] Furhop, Penzlin, *Organic Synthesis*, VCH.
[2] espèce neutre présentant des sites portant des charges opposées.
[3] *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, pp. 2954–2955.

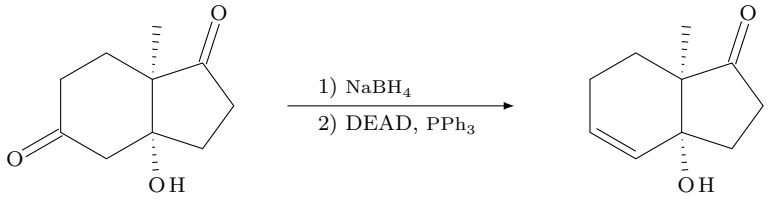
BY-NC-SA

La synthèse du caryophyllène est réalisée en plusieurs séquences.

— *Séquence 1* : obtention du précurseur **3** par une réaction de Hajos-Parrish

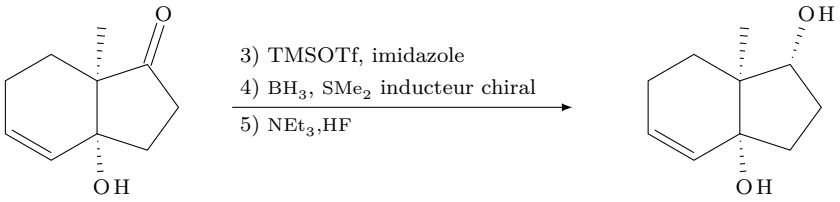
La synthèse débute par le mélange, en milieu basique, de β-dicétone **1** et de but-3-èn-2-one. La trione **2** obtenue évolue en présence de (S)-proline vers le précurseur **3**.

— *Séquence 2* : aménagement fonctionnel



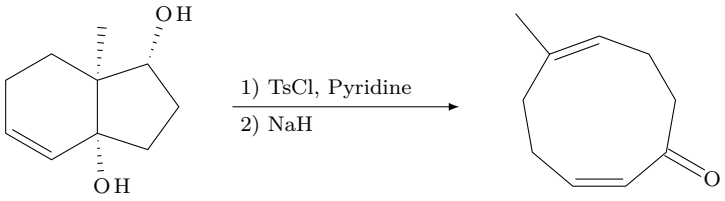
3 **4**

— *Séquence 3* : réduction sélective



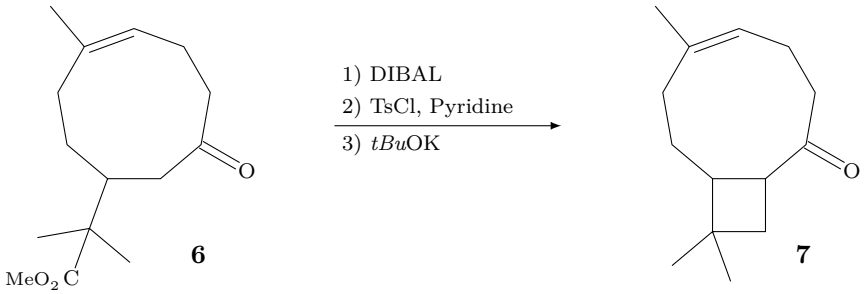
4 **5**

— *Séquence 4* : fragmentation de Grob



5

— *Séquence 5* : obtention du caryophyllène



6 **7**

Q 20. Expliquer, de manière précise, la formation du précurseur **3** à partir de la β-dicétone **1**. Proposer un mécanisme réactionnel, sans tenir compte de l'aspect stéréochimique. Pour le raisonnement, on pourra s'appuyer notamment sur les orbitales frontalières de la buténone représentées figure 11.

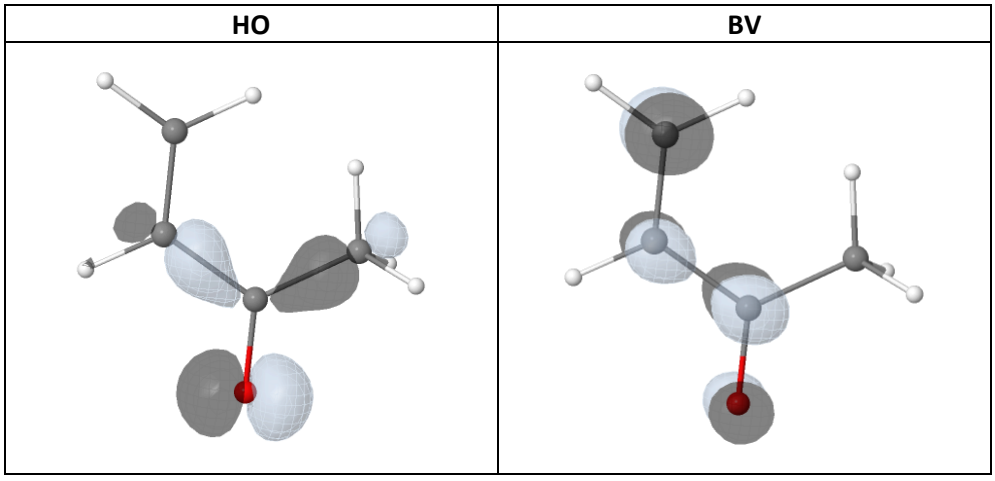


Figure 11 Orbitales frontalières de la buténone

BY-NC-SA

Q 21. Commenter l'appellation « organocatalyseur asymétrique » attribuée à la (S)-proline lors de l'évolution de **2** en **3**.

Q 22. Analyser la stratégie de synthèse des deux séquences 2 et 3.

Q 23. Donner la structure du composé intermédiaire formé par action d'un équivalent de chlorure de tosyle sur **5**, puis proposer un mécanisme pour la réaction réalisée au cours de la seconde étape de la séquence 4.

Q 24. Expliquer la stratégie mise en place lors de la séquence 5 et commenter les conditions expérimentales utilisées. Comment passer du composé **7** au caryophyllène ?

III Catalyse asymétrique par des enzymes

III.A – Suivi cinétique de l'hydrolyse d'un amide catalysée par l'acylase

L'acylase extraite des reins de porcs est une enzyme capable de catalyser l'hydrolyse du groupe amide. Son action sur un mélange racémique de N-acétylméthionine a été étudiée par l'équipe de Robert Olsen au moyen de la RMN du proton ^{1}H. Les résultats obtenus tendent à prouver que l'enzyme n'agit que sur un seul des deux énantiomères (figure 12).

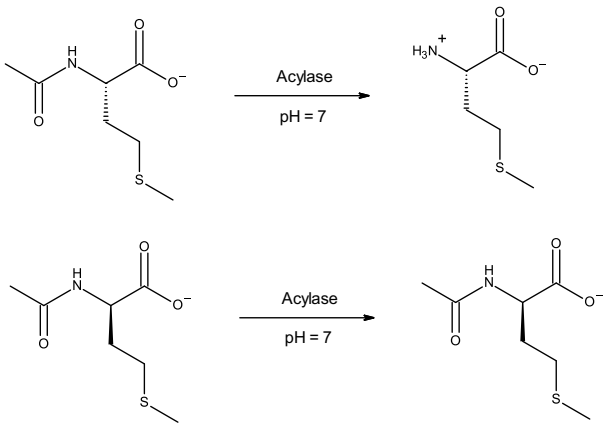


Figure 12 Action de l'acylase sur les deux énantiomères de la N-acétylméthionine

Le protocole suivi pour cette étude expérimentale est précisé ci-dessous.

— *Solution de substrat* : la solution de substrat est obtenue en diluant 192 mg de la N-acétylméthionine racémique (concentration molaire apportée $C_0 = 0{,}125\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en chaque énantiomère) et 72 mg de dihydrogénophosphate de potassium, KH_2PO_4 (concentration molaire apportée $C = 0{,}15\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dans 5 mL d'eau deutérée D_2O.

— *Suspension d'enzyme* : la suspension d'enzyme est obtenue en introduisant 2 mg de chlorure de cobalt(II) $CoCl_2, 6H_2O$ et 10 mg d'acylase dans 10,0 mL d'eau deutérée D_2O.

— *Suivi cinétique* : 1,0 mL de la solution de substrat est introduit dans un tube de RMN. La réaction débute lors de l'introduction de 0,010 mL de la suspension d'enzyme dans le tube à essais. Toutes les 3 minutes, pendant environ une heure, un spectre de RMN est enregistré.

Les spectres de RMN enregistrés font apparaître deux signaux particulièrement utiles :

— à 4,1 ppm (intégration notée A_R) pour l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone asymétrique des réactifs non hydrolysés ;

— à 3,7 ppm (intégration notée A_P) pour l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone asymétrique du produit d'hydrolyse.

Les résultats obtenus pour la concentration en énantiomère S de la N-acétylméthionine et la vitesse de réaction v au cours du temps sont consignés dans le tableau 1.

Une modélisation cinétique de la catalyse de réactions par les enzymes est proposée dans le document 2.

Q 25. Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse du groupe amide dans une solution à pH = 7.

Q 26. Expliciter les étapes à mettre en œuvre pour calculer les données du tableau 1 à partir des intégrations des signaux à 3,7 et 4,1 ppm. En particulier, montrer que la concentration $[S(t)]$ en énantiomère S de la N-acétylméthionine à l'instant t se calcule grâce à la relation :

$$[S(t)] = C_0 \frac{A_R - A_P}{A_R + A_P}$$

Q 27. Déterminer, le plus précisément possible, les valeurs des paramètres cinétiques $v_{\max}$ et K_M caractérisant l'action de l'acylase. Effectuer, au besoin, une analyse critique du modèle utilisé.

BY-NC-SA

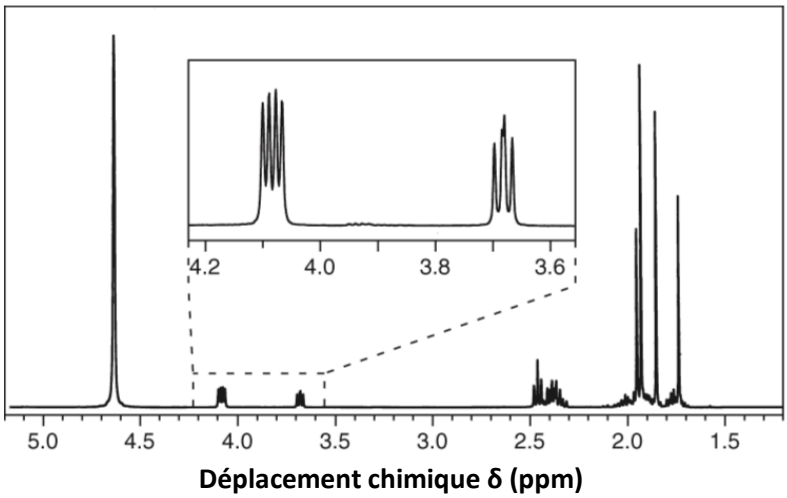


Figure 13 Spectre RMN ^{1}H enregistré plusieurs minutes après le début de la réaction

Temps (min)	6,43	10,3	13,4	16,6	19,7	22,7	25,8	28,9	31,9	35,3	38,8	41,8
$[S]$ (mmol·L^{-1})	97,6	82,8	72,9	63,5	55,4	48,1	40,5	34,1	28,4	23,5	18,3	15,0
v (mmol·L^{-1}·min^{-1})	3,87	3,12	3,00	2,57	2,46	2,41	2,12	1,89	1,45	1,46	1,10	0,960

Tableau 1 Concentrations en énantiomère S de la N-acétylméthionine et vitesse de réaction

III.B – Dosage d'un exhausteur de goût mettant en œuvre deux enzymes

Cette sous-partie s'intéresse au dosage d'un exhausteur de goût, le glutamate de sodium (ou glutamate monosodique noté GMS ou E621) dans un sachet de potage déshydraté, dosage réalisé en mettant en œuvre successivement deux enzymes.

En effet, l'acide glutamique (acide (+)-(S)-2-aminopentanedioïque) est l'acide aminé le plus abondant de l'alimentation humaine. Sa saveur, différente du sucré, du salé, de l'acide et de l'amer a été reconnue pour la première fois en 1908 par le scientifique japonais Kikunae Ikeda, qui la nomma « umami » (savoureux). L'acide glutamique libre est naturellement abondant dans des fromages, les sauces soja ou les tomates (tableau 2).

Produit	Parmesan	Emmental	Algue	Sauce soja	Tomate	Petit pois
Glutamate (mg/100g)	1680	308	1608	926	246	106

Tableau 2 Kumiko Ninomiya, Natural occurrence, *Food Reviews International*, **1998**, 14, pp. 2–3

De nombreux sites internet et ouvrages présentent les « dangers » liés à la consommation de glutamate. Ce syndrome est associé à la consommation du GMS (provoquant des symptômes de brûlure, d'engourdissement, des sensations serrées dans la partie supérieure du corps) mais aucune donnée concluante n'a pu prouver qu'il s'agit des effets secondaires immédiatement causés par l'additif. La dose journalière admissible (DJA) en glutamate de sodium (GMS) a été évaluée à 120 mg·kg^{-1}. L'utilisation du glutamate dans les aliments pour bébé est interdite dans certains pays. En tant qu'additifs alimentaires, en Europe comme aux États-Unis, les glutamates sont exclus de la filière alimentation bio.

L'acide L-glutamique peut être dosé dans des produits commerciaux afin de vérifier si la concentration de cet exhausteur de goût est conforme à la règlementation. Le dosage est ici réalisé sur une solution aqueuse de potage déshydraté commercial (figure 14) préparée en dissolvant 1,00 g de poudre dans 1,00 L d'eau.



Figure 14 Sachet de potage déshydraté analysé

BY-NC-SA

Le principe du dosage de l'acide L-glutamique peut être décrit de la façon suivante.

— En présence de l'enzyme glutamate déshydrogénase (GLDH) et de NAD^+, l'acide glutamique subit une désamination. Cette transformation, peut être modélisée par la réaction d'équation (1) et de constante d'équilibre K_1°.

$$\text{Acide L-glutamique} + NAD^+ + H_2O = \text{2-oxoglutarate} + NH_4^+ + NADH \quad (1)$$

— Le NADH formé, en présence d'une seconde enzyme, la diaphorase, réduit le chlorure d'iodonitrotétrazolium (INT) en formazan, dont le spectre d'absorption présente un maximum à 492 nm. Dans les conditions de mesure, le coefficient d'absorption molaire du formazan vaut $\epsilon(492\,\text{nm}) = 1{,}99 \times 10^3\,\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette réaction d'oxydo-réduction, d'équation (2), peut être considérée comme totale ($K_2^\circ \gg K_1^\circ$).

$$INT + NADH + H^+ \rightarrow NAD^+ + \text{formazan} \quad (2)$$

Le mode opératoire du dosage spectrophotométrique et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3. Toutes les mesures d'absorbance sont effectuées en réglant le zéro du spectrophotomètre avec de l'eau distillée, dans des cuves dont le trajet optique vaut 1,0 cm.

	Potage	Témoin (eau)
Tampon (pH = 8,6)	2,50 mL	
NAD^+ (6,7 mmol·L^{-1})	0,20 mL	
INT (1,2 mmol·L^{-1})	0,20 mL	
Diaphorase (15 U·mL^{-1})	0,050 mL	
Échantillon à doser	0,10 mL de potage	0,10 mL d'eau
Mélanger et attendre 3 minutes		
Mesurer l'absorbance à 492 nm	$A_1 = 0{,}102$	$A_{\text{témoin1}} = 0{,}100$
GLDH (1200 U·mL^{-1})	0,050 mL	0,050 mL
Mélanger et attendre 3 minutes		
Mesurer l'absorbance à 492 nm	$A_2 = 0{,}216$	$A_{\text{témoin2}} = 0{,}105$

Tableau 3 Mode opératoire et résultats obtenus lors du dosage

Q 28. Estimer le nombre de sachets de potage déshydraté qu'un adulte peut consommer quotidiennement.

Cette question demande de l'initiative de la part du candidat. La démarche et les pistes de recherche doivent être consignées ; si elles sont pertinentes, elles seront valorisées. Le barème tient compte du temps nécessaire pour élaborer un raisonnement, explorer éventuellement différentes pistes et valider le résultat.

IV Catalyse asymétrique acido-basique

La (−)-menthone s'isomérise en (+)-isomenthone, sous l'effet d'une catalyse acide. Plusieurs sources d'acides peuvent être utilisées pour catalyser l'isomérisation ; cette étude porte sur l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions appelée « Amberlyst 15 dry ». L'isomérisation de la (−)-menthone en (+)-isomenthone peut être modélisée par la réaction représentée figure 15.

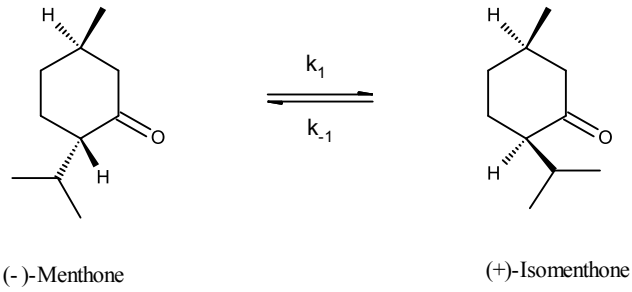


Figure 15 Réaction d'isomérisation de la (−)-menthone en (+)-isomenthone

IV.A – Synthèse de la résine « Amberlyst 15 dry »

La résine échangeuse d'ions « Amberlyst 15 dry » est obtenue par traitement à l'acide sulfurique concentré d'un copolymère styrène-divinylbenzène dont les pourcentages massiques respectifs de styrène et de divinylbenzène sont de 96% et 4%.

BY-NC-SA

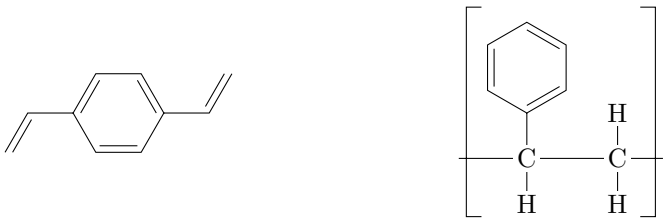


Figure 16 Formule du divinylbenzène et motif du polystyrène

Le traitement à l'acide sulfurique vise à fixer des groupes sulfoniques sur certains cycles benzéniques du copolymère, comme indiqué figure 17 sur l'exemple du benzène.

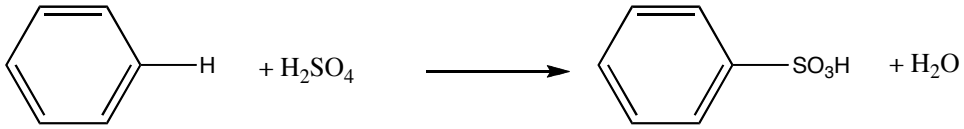


Figure 17 Sulfonation du benzène en acide benzènesulfonique

Protocole de sulfonation du copolymère

— Introduire 15 mL d'acide sulfurique concentré dans un erlenmeyer de 50 mL. Ajouter 0,02 g de sulfate d'argent et agiter avec précaution jusqu'à dissolution complète du solide. Chauffer le mélange à 90 °C dans un bain-marie, puis introduire 1,0 g de billes de copolymère. Surmonter l'erlenmeyer d'un réfrigérant et chauffer pendant 2 heures.

— Quand la durée est écoulée, verser précautionneusement, sur le mélange, 100 mL d'acide sulfurique concentré froid. Filtrer sur Büchner et laver le solide avec 5 portions de 10 mL d'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat soit devenu neutre.

— Rincer le copolymère avec 2 portions de 10 mL de méthanol.

— Recueillir les billes de résine et les sécher à l'étuve à 105 °C pendant 10 à 15 minutes.

Protocole de titrage de la résine

— Peser 200 mg de la résine et les introduire dans 20 mL d'eau distillée. Ajouter une goutte de phénolphtaléine et titrer par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,100 mol·L^{-1}. La stabilisation de la couleur proche de l'équivalence peut nécessiter plusieurs secondes.

— Le changement de couleur est observé pour un volume de soude versé égal à 10,4 mL.

Q 29. Citer un intérêt d'utiliser l'Amberlyst 15 dry comme catalyseur plutôt que l'acide sulfurique.

Q 30. Justifier l'acidité forte de l'acide benzènesulfonique $H_5C_6 - SO_3H$.

Q 31. Représenter le monomère utilisé pour former le polystyrène. Quel est l'intérêt du divinylbenzène dans la fabrication du copolymère ?

Q 32. Évaluer le nombre (exprimé en mol) de cycles benzéniques sulfonés par gramme de résine.

Q 33. En déduire la valeur du rendement de la réaction de sulfonation du copolymère.

IV.B – Suivi cinétique de l'isomérisation de la (−)-menthone en (+)-isomenthone

La (−)-menthone et la (+)-isomenthone étant toutes deux chirales, un suivi cinétique de la transformation est réalisé par polarimétrie. Dans une enceinte maintenue à 65 °C, sont introduits :

— 15 mL de (−)-menthone ;
— 15 mL d'éthanol ;
— 100 mg d'Amberlyst solide.

Le pouvoir rotatoire de la solution est mesuré à intervalles de temps réguliers par prélèvement et introduction d'un échantillon de solution dans une cuve de polarimétrie de longueur intérieure égale à $\ell = 10$ cm. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 4.

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	45	60	1440	1600
α (°)	−10,3	−8,1	−6,0	−4,4	−2,9	−0,8	1,5	2,6	4,4	4,4

Tableau 4 Valeurs expérimentales du pouvoir rotatoire α en fonction du temps

Q 34. Présenter un protocole expérimental permettant de déterminer la valeur d'un pouvoir rotatoire spécifique.

Q 35. Nommer la relation d'isomérie entre la (−)-menthone et la (+)-isomenthone. Commenter les valeurs de leurs pouvoirs rotatoires spécifiques.

Q 36. Estimer le pourcentage de chaque isomère présent à l'état initial et à l'état final à partir des données expérimentales. Commenter ces résultats.

BY-NC-SA

Q 37. Soit $x(t)$ l'avancement volumique de la réaction d'isomérisation à l'instant t. Établir l'équation différentielle à laquelle obéit $x(t)$.

Q 38. Que devient cette équation différentielle lorsque l'état d'équilibre entre les deux isomères est atteint ?

Q 39. En déduire la valeur du rapport k_1/k_{-1}.

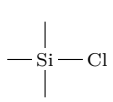
Q 40. La réaction d'isomérisation a aussi été étudiée à 111 °C et sa constante d'équilibre $K^\circ(t)$ a été déterminée expérimentalement : $K^\circ(111\ °C) = 1{,}38$. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction d'isomérisation.

Annexe

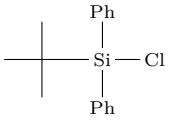
Document 1 — Protection et déprotection des alcools par formation d'éthers silylés

Les alcools sont facilement convertis en éthers de triméthylsilyle (TMS) par la réaction entre un alcool et le chlorure de triméthylsilyle (TMS-Cl) en présence d'une base faible (comme l'imidazole ou la pyridine). Il existe des variantes de cette réaction comme la formation d'un éther de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMS) ou de *tert*-butyldiphénylsilyle (TBDPS) ou de triméthylsilyltriflate (TMSOTf). L'avantage des éthers silylés est leur inertie vis-à-vis des bases, des nucléophiles carbonés ou azotés et des oxydants courants. On observe que plus l'atome de silicium est encombré, plus la réaction gagne en sélectivité des groupements hydroxyle. Ainsi il est possible de protéger sélectivement un alcool primaire par rapport à un alcool secondaire en utilisant le TBDPS-Cl.

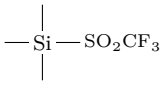
La déprotection des groupements hydroxyle protégés sous forme d'éthers silylés est opérée de façon générale par action des ions fluorure F^-. L'ion fluorure est souvent apporté sous forme de fluorure d'ammonium ou bien de fluorure d'hydrogène ou encore sous forme de trifluorure de bore.



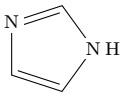
TMS-Cl



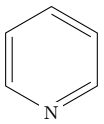
TBDPS-Cl



TMSOTf



Imidazole



Pyridine

Document 2 — Modélisation cinétique de la catalyse enzymatique

Les enzymes sont des molécules dont l'activité catalytique est directement liée à la forme de son site actif, cavité dans laquelle se déroule la réaction et sur laquelle ne se fixent que les substrats de taille et de géométrie adaptées. Les enzymes :

— accélèrent les transformations par un facteur pouvant aller jusqu'à 10^9 ;
— agissent uniquement sur des substrats de forme adaptée au site actif ;
— sont capables d'opérer à température ambiante et à un pH proche de la neutralité.

Le mécanisme le plus répandu pour modéliser l'action de l'enzyme **E** sur le substrat **S** a été proposé par Leonor Michaelis et Maud Menten en 1913 ; **P** désigne le produit et **E-S** un intermédiaire réactionnel appelé complexe enzyme-substrat.

$$\mathbf{E} + \mathbf{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{E\text{-}S} \xrightarrow{k_2} \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

L'étude cinétique du mécanisme permet d'exprimer la vitesse v de formation du produit **P** :

$$v = \frac{v_{\max}[\mathbf{S}]}{K_M + [\mathbf{S}]} \iff \frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}[\mathbf{S}]} + \frac{1}{v_{\max}}$$

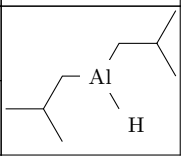
La constante K_M s'exprime en fonction des constantes de vitesse k_1, k_{-1} et k_2. Elle caractérise l'efficacité de la fixation du substrat sur le site actif de l'enzyme. $v_{\max}$ est homogène à une vitesse ; sa valeur renseigne sur l'efficacité de la conversion du substrat **S** en produit **P**.

Les biochimistes expriment généralement les concentrations en enzyme au moyen de « l'unité enzymatique » (symbole U) qui représente la quantité d'enzyme nécessaire pour traiter une micromole de substrat en une minute dans des conditions opératoires (pH, température, paramètres de solution) qui doivent être précisées. La valeur correspond généralement aux conditions optimales pour l'activité enzymatique, mais on normalise parfois les valeurs à 30 °C afin de permettre les comparaisons entre enzymes.

BY-NC-SA

Données

Abréviations utilisées

Groupe	Méthyle	Éthyle	Tosyle	*tert*-butyle	Acétyle	Phényle	DIBAL
Formule			-SO_2-C_6H_4-CH_3	-$C(CH_3)_3$	-CO-CH_3	-C_6H_5	
Abréviation	*Me*	*Et*	*Ts*	*tBu*	*Ac*	*Ph*	

Constante des gaz parfaits

$$R = 8{,}31\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$$

pK_a de différents couples acido-basiques à 25 °C

— Acide carboxylique/Carboxylate : entre 2 et 5 (exemple CH_3COOH/CH_3COO^- : 4,8)

— Ammonium/Amine : entre 8 et 11 (exemple NH_4^+/NH_3 : 9,2)

— Acides aminés :

- (S)-proline : 2,0 et 10,6 respectivement pour les couples R-COOH/R-COO^- et R′-NH_3^+/R′-NH_2
- Acide glutamique : 2,19 et 4,25 pour les couples R-COOH/R-COO^- et 9,67 pour le couple R′-NH_3^+/R′-NH_2

Pouvoirs rotatoires spécifiques à 25 °C dans l'éthanol

	$[\alpha]_D^{25}$ ($^\circ{\cdot}\mathrm{dm^{-1}{\cdot}mL{\cdot}g^{-1}}$)	T_{eb} sous 1 bar (°C)	Densité à 298 K
(−)-menthone	−29,6	207	0,895
(+)-isomenthone	+91,7	205	

Masses molaires

Molécule	Styrène	Divinylbenzène	Styrène sulfoné
M ($\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$)	104	130	184

Extrait du tableau périodique des éléments

Hydrogène **1** **H** 1,0080 ← Nom de l'élément / ← Numéro atomique / ← Symbole chimique / ← Masse molaire atomique																	Hélium **2** **He** 4,0026
Lithium **3** **Li** 6,9395	Béryllium **4** **Be** 9,0122											Bore **5** **B** 10,814	Carbone **6** **C** 12,011	Azote **7** **N** 14,007	Oxygène **8** **O** 15,999	Fluor **9** **F** 18,998	Néon **10** **Ne** 20,180
Sodium **11** **Na** 22,990	Magnésium **12** **Mg** 24,306											Aluminium **13** **Al** 26,982	Silicium **14** **Si** 28,085	Phosphore **15** **P** 30,974	Soufre **16** **S** 32,068	Chlore **17** **Cl** 35,452	Argon **18** **Ar** 39,948
Potassium **19** **K** 39,098	Calcium **20** **Ca** 40,078	Scandium **21** **Sc** 44,956	Titane **22** **Ti** 47,867	Vanadium **23** **V** 50,941	Chrome **24** **Cr** 51,996	Manganèse **25** **Mn** 54,938	Fer **26** **Fe** 55,845	Cobalt **27** **Co** 58,933	Nickel **28** **Ni** 58,693	Cuivre **29** **Cu** 63,546	Zinc **30** **Zn** 65,38	Gallium **31** **Ga** 69,723	Germanium **32** **Ge** 72,630	Arsenic **33** **As** 74,921	Sélénium **34** **Se** 78,971	Brome **35** **Br** 79,904	Krypton **36** **Kr** 83,798
Rubidium **37** **Rb** 85,467	Strontium **38** **Sr** 87,62	Yttrium **39** **Y** 88,906	Zirconium **40** **Zr** 91,224	Niobium **41** **Nb** 92,906	Molybdène **42** **Mo** 95,95	Technétium **43** **Tc** [98]	Ruthénium **44** **Ru** 101,07	Rhodium **45** **Rh** 102,91	Palladium **46** **Pd** 106,42	Argent **47** **Ag** 107,87	Cadmium **48** **Cd** 112,41	Indium **49** **In** 114,82	Étain **50** **Sn** 118,71	Antimoine **51** **Sb** 121,76	Tellure **52** **Te** 127,60	Iode **53** **I** 126,90	Xénon **54** **Xe** 131,29
Césium **55** **Cs** 132,91	Baryum **56** **Ba** 137,33		Hafnium **72** **Hf** 178,49	Tantale **73** **Ta** 180,948	Tungstène **74** **W** 183,84	Rhénium **75** **Re** 186,21	Osmium **76** **Os** 190,23	Iridium **77** **Ir** 192,22	Platine **78** **Pt** 195,08	Or **79** **Au** 196,97	Mercure **80** **Hg** 200,59	Thallium **81** **Tl** 204,38	Plomb **82** **Pb** 207,2	Bismuth **83** **Bi** 208,98	Polonium **84** **Po** [209]	Astate **85** **At** [210]	Radon **86** **Rn** [222]

• • • FIN • • •

BY-NC-SA

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Réactions acide-base
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Titrages et dosages
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/centrale/pc