

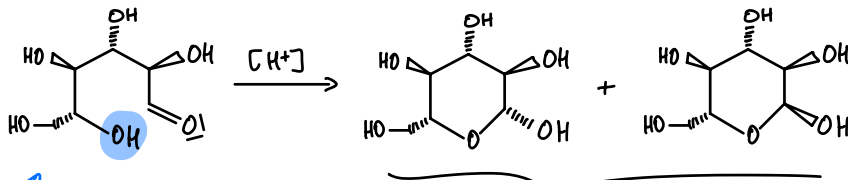


**A - ETUDE D'UN CATALYSEUR BIFONCTIONNEL.**

A - Etude cinétique de la mutarotation du glucose

① L'hémiacétalisation consiste en l'addition nucléophile d'un alcool sur un carbonyle dont l'électrophilie a été activée par protonation.

L'environnement de l'atome de carbone fonctionnel étant localement plan, l'alcool peut s'additionner par les 2 faces.  
⇒ obtention de 2 configurations par le nouveau centre stéréogène.



↑ représentation issue d'une rotation de la structure de l'énergie pour avoir un cycle à 6.

diastéréoisomères  
(non superposables sans être images spéculaires).

②  $\theta = \sum_i [\theta]_i l_i = [\theta]_\alpha l_{C_\alpha} + [\theta]_\beta l_{C_\beta}$  } ici, concentrations en masses.

ou, à l'équilibre chimique,  $K^0 = \frac{C_\beta}{C_\alpha}$  } ici, concentration en g/d.mal.

ou  $C_\alpha = \frac{m_\alpha}{M_\alpha}$  et  $C_\beta = \frac{m_\beta}{M_\beta}$  avec  $m_\alpha = m_\beta$  (car isomères)

⇒  $K^0 = \frac{C_\beta}{C_\alpha} = \frac{m_\beta}{m_\alpha} = \frac{f_\beta}{f_\alpha}$

*Annotations:*  
↑ pouvoir rotatoire  
↑ pouvoir rotatoire spécifique  
↑ conc° en g/mal

D'autre part,  $\begin{cases} l_{tot} = l_\alpha + l_\beta \\ l_\beta = K^0 l_\alpha \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} f_\alpha = \frac{1}{1+K^0} f_{tot} \\ f_\beta = \frac{K^0}{1+K^0} f_{tot} \end{cases}$

$\theta = \frac{[l]_{tot}}{1+K^0} \left[ [\theta]_\alpha + [\theta]_\beta K^0 \right] \Rightarrow K^0 = \frac{\theta - [\theta]_\alpha l_{tot}}{[\theta]_\beta l_{tot} - \theta}$

AN :  $K^0 = \frac{10,5 - 112 \times 2 \times 0,1}{117 \times 2 \times 0,1 - 10,5} \Rightarrow K^0 = 1,8$

③ vitesse de formation du diastéréoisomère  $\alpha$ . (C : concentration en g/d.mal)

$\frac{dC_\alpha}{dt} = -v_1 + v_{-1} \Rightarrow \frac{dC_\alpha}{dt} = -k_1 C_\alpha + k_{-1} C_\beta$

or  $C_\beta = C_0 - C_\alpha \Rightarrow \frac{dC_\alpha}{dt} + (k_1 + k_{-1}) C_\alpha = k_{-1} C_0$

⇒ l'équation différentielle est de format métrique si tous les termes sont divisés par la même valeur de demi-actifs :

$\frac{dC_\alpha}{dt} + (k_1 + k_{-1}) C_\alpha = k_{-1} C_0$

④ le second membre est constant : la solution particulière se cherche sous la forme d'une constante.

$C_\alpha = A e^{-t/\tau} + \frac{k_{-1} C_0}{k_1 + k_{-1}}$  avec  $\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$

Condition initiale

à  $t=0$ ,  $C_\alpha(t=0) = C_0 \Rightarrow A = C_0 - \frac{k_{-1} C_0}{k_1 + k_{-1}} = C_0 \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}$

$\begin{cases} f_\alpha(t) = \frac{C_0}{k_1 + k_{-1}} (k_1 e^{-t/\tau} + k_{-1}) \\ f_\beta(t) = C_0 - f_\alpha = \frac{k_1 C_0}{k_1 + k_{-1}} (1 - e^{-t/\tau}) = f_{\beta,eq} (1 - e^{-t/\tau}) \end{cases}$

Passage au pouvoir rotatoire :  $\theta = [\theta]_\alpha l_{C_\alpha} + [\theta]_\beta l_{C_\beta}$

$C_0 = C_\alpha + C_\beta \Rightarrow \theta = [\theta]_\alpha l_{C_0} + ([\theta]_\beta - [\theta]_\alpha) l_{C_\beta}$

Exprimer les valeurs asymptotiques de  $\theta$ :

$$\theta_0 = [\theta]_{\alpha} l_{c0} \quad \text{et} \quad \theta_{\infty} = [\theta]_{\alpha} l_{c\infty} + [\theta]_{\beta} l_{c\infty}$$

$$\theta_{\infty} = \frac{k_{-1} l_{c0}}{k_1 + k_{-1}} [\theta]_{\alpha} + \frac{k_1 l_{c0}}{k_1 + k_{-1}} [\theta]_{\beta}$$

$$\theta_{\infty} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} (k_{-1} \theta_0 + k_1 l_{c0} [\theta]_{\beta})$$

$$\Rightarrow \theta_0 - \theta_{\infty} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} ((k_1 + k_{-1} - k_{-1}) \theta_0 - k_1 l_{c0} [\theta]_{\beta})$$

$$\Rightarrow \theta_0 - \theta_{\infty} = \frac{k_1 l_{c0}}{k_1 + k_{-1}} ([\theta]_{\alpha} - [\theta]_{\beta})$$

$$\Rightarrow ([\theta]_{\beta} - [\theta]_{\alpha}) l_{c0} = \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} (\theta_{\infty} - \theta_0)$$

En injectant l'expression de  $c_p(t)$  dans l'expression du pouvoir rotatoire,

$$\theta = \theta_0 + \frac{[\theta]_{\beta} - [\theta]_{\alpha}}{k_1 + k_{-1}} l_{c0} k_1 (1 - e^{-t/\tau})$$

$$\Rightarrow \theta - \theta_0 = (\theta_{\infty} - \theta_0) (1 - e^{-t/\tau})$$

$$\Rightarrow \theta - \theta_{\infty} = (\theta_0 - \theta_{\infty}) e^{-t/\tau}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{\theta - \theta_{\infty}}{\theta_0 - \theta_{\infty}}\right) = -(k_1 + k_{-1})t$$

ou en s'autorisant une écriture avec argument dimensionné dans le logarithme:  $\ln(\theta - \theta_{\infty}) = \ln(\theta_0 - \theta_{\infty}) - (k_1 + k_{-1})t$   
car  $\theta_0$  non disponible

⑤ A partir des données du tableau 4, on trace le nuage de points

$$\begin{cases} Y = \ln(\theta - \theta_{\infty}) \\ X = t \end{cases} \Rightarrow \text{il paraît raisonnablement assimilable à une droite} \\ \Rightarrow \text{en réalité une régression linéaire.}$$

Le résultat de la régression donne:  $Y = -2,6 \cdot 10^{-3} t + 3$

Les résidus de modélisation paraissent aléatoires, ce qui permet de valider le modèle.

Par identification:  $k_1 + k_{-1} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

En fin, à l'équilibre chimique,  $v_{100} = v_{-100}$

$$k_1 c_{\infty} = k_{-1} c_{p\infty}$$

$$K^o = \frac{c_{p\infty}}{c_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Résolution du système:  $\begin{cases} k_1 + k_{-1} = 2,6 \cdot 10^{-3} \\ k_1/k_{-1} = 1,8 \end{cases} \Rightarrow$

$$\begin{cases} k_1 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ k_{-1} = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \end{cases}$$

⑥ L'hydrolyse de l'hémiacétal est catalysée, semble-t-il, par les acides (terme  $k_a [\text{H}_3\text{O}^+]$ ) et par les bases (terme  $k_b [\text{HO}^-]$ )

⑦ En notant  $h$ , la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et en omettant exceptionnellement la notation  $c^o$ , il vient

$$k = k_0 + k_a h + k_b \frac{K_e}{h}$$

$$\frac{dk}{dh} = k_a - \frac{K_e k_b}{h^2} \rightarrow \frac{dk}{dh} = 0 \text{ si } h = \sqrt{\frac{K_e k_b}{k_a}}$$

$$\begin{cases} \frac{dk}{dh} < 0 \text{ si } h \text{ faible} \\ \frac{dk}{dh} > 0 \text{ si } h \text{ élevé} \end{cases} \Rightarrow \text{existence d'un minimum}$$

le pH minimisant la constante de vitesse s'écrit:

$$\text{pH}_{\min} = -\log(h) = -\frac{\ln(h)}{\ln 10} \Rightarrow \text{pH}_{\min} = \frac{1}{2} \text{p}K_e + \frac{1}{2} \log(k_a/k_b)$$

cette valeur de pH n'est ni acide, ni basique, car la catalyse acide ou la catalyse basique soit suffisamment efficace pour augmenter la constante de vitesse globale.

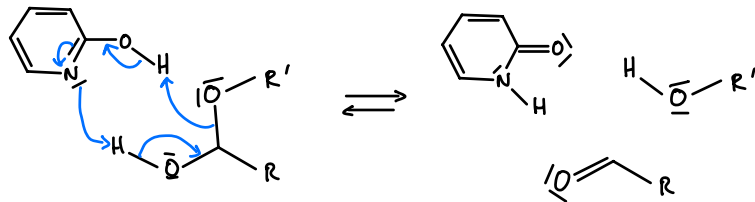
## B - Activité catalytique bifonctionnelle

⑧ Le phénol est un acide faible, la pyridine est une base faible.

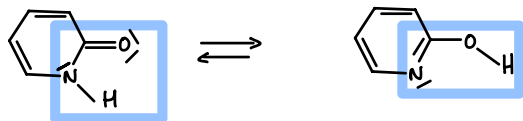
- ⑨ En comparaison avec la constante de vitesse obtenue sans catalyseur :
- x le phénol a un effet catalytique très faible :  $k_T$  d'un facteur 1,3.
  - x la pyridine a un effet légèrement supérieur :  $k_T$  d'un facteur 4,7
  - x le mélange phénol + pyridine est + performant : facteur 100.
  - x Finalement à concentrations comparables, le HP a un facteur  $3 \cdot 10^3$ .
- Le catalyseur bifonctionnel est bien meilleur que les catalyseurs monofonctionnels, même lorsqu'ils sont mélangés.

⑩ Attention : action concertée  $\Rightarrow$  proposition d'un mécanisme en un seul acte élémentaire.

En simplifiant l'écriture de l'hémi-acétal :

HO-CH(R)-O-R'


Le DHP retrouve ensuite sa "forme" initiale par tautomérisation :



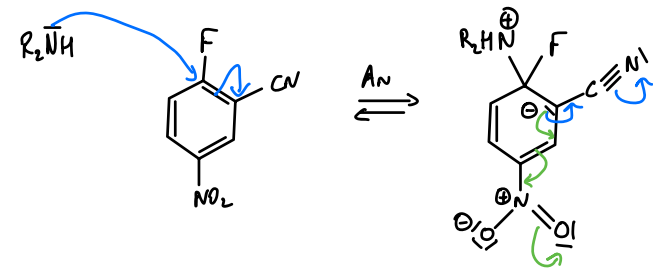
Remarque Le mécanisme réactionnel de la tautomérisation (non représenté) s'opère via 2 étapes élémentaires d'échange de proton.

## C - Etude cinétique d'une substitution nucléophile

Remarque : cette partie traite d'une substitution nucléophile aromatique qui s'opère sur un site électrophile trigonal ( $AX_3$ ). Son mécanisme réactionnel est assimilé à une addition nucléophile suivie d'une élimination de nucléofuge.

- ① Cette réaction est hors-programme : merci de ne pas l'envisager dans vos futurs problèmes sans y être invité par le sujet.
- ② Elle ne doit être confondue avec la substitution nucléophile aliphatique (ou halogénéalcano par exemple) qui elle, est au programme et s'opère selon un mécanisme réactionnel en 1 étape :  $S_N2$  ou 2 étapes (E +  $A_N$ ) :  $S_N1$ .

⑪ IR est obtenu par  $A_N$  sur le cycle :



L'intermédiaire réactionnel est particulièrement stabilisé par les 2 substituants  $\pi$ -accepteurs ( $-CN$  et  $-NO_2$ ) dont les orbitales permettent une délocalisation de la charge négative.

Ceci stabilise cet intermédiaire et abaisse la barrière d'énergie pour le former.

⑫ L'AEQS s'applique à un intermédiaire réactionnel très instable dont la formation est beaucoup plus difficile que la consommation. Par conséquent, cet intermédiaire réactionnel ne s'accumule pas.

Après un temps dit d'induction, on considère.

$$\frac{d[\text{IR}]}{dt} \approx 0.$$

(13) la vitesse de formation de 6 s'est :

$$v = \frac{d[6]}{dt} = v_2 + v_3 = (k_2 + k_3[\text{HP}]) [\text{IR}]$$

En considérant l'AORS applicable à IR :

$$\frac{d[\text{IR}]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 - v_3 \approx 0 \quad \text{loi de Van't Hoff.}$$

$$k_1 [3] [\text{Pip}] = (k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{HP}]) [\text{IR}]$$

$$\Rightarrow [\text{IR}] = \frac{k_1 [3] [\text{Pip}]}{k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{HP}]}$$

$$\Rightarrow v = \frac{k_1 (k_2 + k_3 [\text{HP}])}{k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{HP}]} [3] [\text{Pip}].$$

$$v = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2 + k_3 [\text{HP}]}} [3] [\text{Pip}] \quad \text{avec } k_{\text{app}} = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2 + k_3 [\text{HP}]}}$$

(14) si  $\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3 [\text{HP}]} \ll 1 \Rightarrow v = k_1 [3] [\text{Pip}]$  : le catalyseur n'améliore pas la cinétique de la substitution.

L'ECR se lors de la formation de IR.  
L'absence du catalyseur pour convertir IR (méca B) n'importe pas.

$$\text{Si } \frac{k_{-1}}{k_2 + k_3 [\text{HP}]} \gg 1 \Rightarrow v = \frac{k_1 (k_2 + k_3 [\text{HP}])}{k_{-1}} [3] [\text{Pip}]$$

le catalyseur améliore la cinétique de la transformation.

(15) le radiophile Pip se introduit en large excès :  $\frac{[\text{Pip}]_0}{1} \gg 10 \frac{[3]_0}{1}$   
 $\rightarrow$  on considère une déficience de l'ordre.

$$v = k_{\text{app}} [\text{Pip}]_0 [3]$$

or en considérant la vitesse de réaction comme la vitesse de consommation de l'électrophile 3, il vient

$$- \frac{d[3]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Pip}]_0 [3]$$

$$\Rightarrow \ln \left( \frac{[3]}{[3]_0} \right) = - k_{\text{app}} [\text{Pip}]_0 t.$$

or l'absorbance se principalement associe à une contribution de l'espèce 6 d'après l'énoncé.  $A = \epsilon l [6]$ .

Un tableau d'avancement volumique permet de montrer que

$$\frac{[3]}{[3]_0} = \frac{[3]_0 - [6]}{[3]_0} = 1 - \frac{[6]}{[3]_0}$$

en considérant que IR se en concentration négligeable devant [3] et [6] (en effet,  $[3]_0 = [3] + [\text{IR}] + [6]$ ).

Dans les premiers instants de la transformation,  $\frac{[6]}{[3]_0} \ll 1$ .

$$\text{par développement limité, } \ln \left( 1 - \frac{[6]}{[3]_0} \right) \approx - \frac{[6]}{[3]_0}.$$

$$\Rightarrow A = k_{\text{app}} [\text{Pip}]_0 (\epsilon l [3]_0 t)$$

$\hookrightarrow A_{\text{final}}$  si  $[6]_{\text{final}} = [3]_0$   
(transformation totale).

(16) le profil d'absorbance aux temps courts pourrait en premier approximation être assimilable à une droite, ce qui constitue un élément favorable au mécanisme proposé.

Il faudrait cependant analyser les résidus de modélisation par s'assurer d'une non-fondance à la courbe.

Il faudrait également compléter l'étude cinétique par d'autres études car rien ne garantit que ce mécanisme se le seul à conduire à ce type de profil.

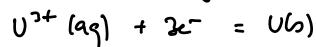
## 2 - TRAITEMENT D'UN MINÉRAL D'URANIUM.

- (17) Classement vertical par NO(U) croissant.  
 Horizontalement, la base d'un couple acide-base prédomine du côté du pH plus basique.

NO(U)	Espèces
+VI	$UO_2^{2+}$ (acide) ① et $UO_2(OH)_2$ (base) ④
+IV	$U^{4+}$ (acide) ② et $U(OH)_4$ (base) ⑤
+III	$U^{3+}$ (acide) ③
0	$U(s)$ ⑥

domaine de prédominance
  domaine d'existence

- (18) Couple  $U^{3+}/U$  (couple oxydant/réducteur)



Relation de Nernst:  $E = E^\circ(U^{3+}/U) + \frac{RT}{3F} \ln\left(\frac{[U^{3+}]}{c^\circ}\right)$

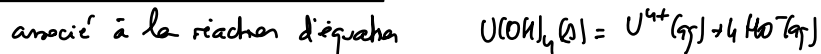
à la frontière entre les domaines de stabilité de ces espèces, seul  $U^{3+}$  est un solide. la conversion de frontière donc  $[U^{3+}]_{front} = c_t$ . (frontière)

$$E_{front} = E^\circ(U^{3+}/U) + \frac{RT}{3F} \ln\left(\frac{c_t}{c^\circ}\right)$$

$$\Rightarrow E^\circ(U^{3+}/U) = E_{front} - \frac{RT}{3F} \ln\left(\frac{c_t}{c^\circ}\right) = -1,86 - \frac{0,059}{3} \log(10^{-3})$$

$$E^\circ(U^{3+}/U) = -1,80 \text{ V}$$

Produit de solubilité de  $UO_2(OH)_2(s)$



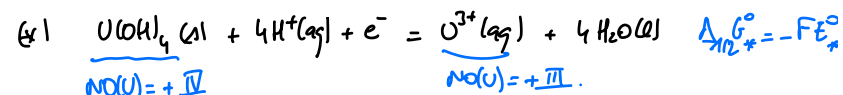
Relation de Goldberg-Waage:  $K_s = \frac{[U^{4+}][HO^-]^4}{(c^\circ)^5}$

À la frontière ②/③,  $U^{4+}$  est le seul solide  $\Rightarrow [U^{4+}]_{front} = c_t$ .  
 or  $pH_{front} = 2,5$

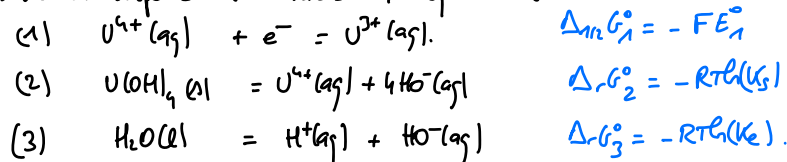
la relation de GW devient ici:  $K_s = c_t \left(\frac{K_e}{[H^+]_{front}}\right)^4 (c^\circ)^3$

AN:  $K_s = 10^{-3} \times (10^{2,5-4})^4$   
 $K_s = 10^{-4,9}$   $pK_s = 4,9$

- (19) Le potentiel standard inconnu est lié à la demi-équation suivante:



Les données disponibles sont liées aux équations suivantes:



(\*) = (1) + (2) - 4 x (3)  $\Rightarrow \Delta_{1/2} G_*^\circ = \Delta_{1/2} G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ - 4 \Delta_r G_3^\circ$

loi de Hess  $\hookrightarrow -FE_*^\circ = -FE_1^\circ - RT \ln K_s + 4RT \ln(K_e)$

$$\frac{RT \ln(K_e)}{F} = \frac{RT \ln(K_s)}{F} \log(b)$$

$$E_*^\circ = E_1^\circ + \frac{RT \ln(K_e)}{F} (4 pK_e - pK_s)$$

$$E_*^\circ = -0,63 + 0,059 \times (4 \times 14 - 4,9)$$

$$E_*^\circ = -0,69 \text{ V}$$

Validation: par rapport au couple  $U^{4+}(aq)/U^{3+}(aq)$ , la précipitation de l'oxydant  $U^{4+}$  a entraîné un abaissement du pouvoir oxydant.  
 $E^\circ(U(OH)_4(s)/U^{3+}(aq)) < E^\circ(U^{4+}(aq)/U^{3+}(aq))$

(20) la relation de Nernst écrite à partir de la demi-équation (\*) donne

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{U(OH)}_4} \times (a_{\text{H}^+})^4}{a_{\text{U}^{3+}}} \right)$$

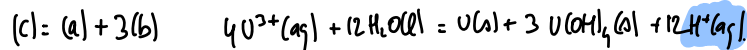
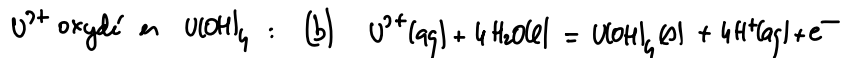
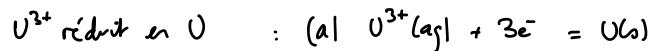
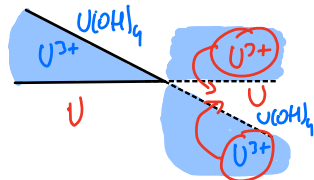
$$\Rightarrow E = \text{cte} + 4 \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+}) \Rightarrow E = \text{cte} - 4 \frac{RT \ln(10)}{F} \text{pH}$$

Coefficient directeur : 
$$-4 \frac{RT \ln(10)}{F} = -0,24 \text{ V/unité de pH}$$

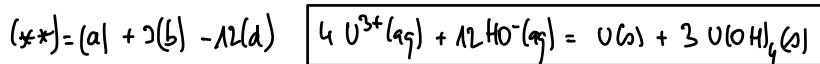
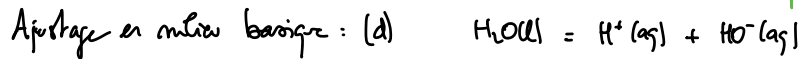
*À ne pas oublier l'unité*

(21) le domaine de stabilité de l'ion  $\text{U}^{3+}$  présente un "coin" formé par l'intersection de deux frontières dont aucune n'est verticale.

$\Rightarrow \text{U}^{3+}$  se dissout en milieu basique (pH > 7,5 d'après le diagramme)

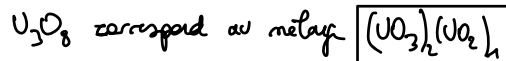


*non adapté au pH de l'étude*



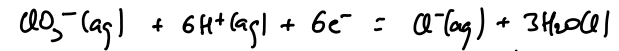
(22) si  $\text{NO}(\text{g}) = -\text{II}$ , alors  $3\text{NO}(\text{U}) + 8\text{NO}(\text{O}) = 0$

$$\Rightarrow \text{NO}(\text{U})_{\text{moyen}} = \frac{16}{3} = 5,33 \Rightarrow 2\text{U(VI)} \text{ et } 1\text{U(IV)}$$



*↳ oxyde correspondant UO2*

(23)  $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$  : couple redox.



$$E = E^{\circ}(\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}$$

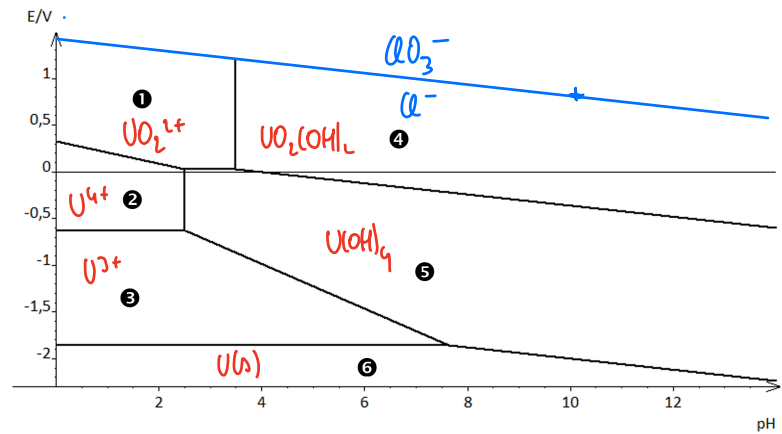
$$E = E^{\circ}(\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \text{pH} + \frac{RT}{6F} \ln \left( \frac{[\text{ClO}_3^-]}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

*le potentiel standard apparent n'est donc pas standard*

Le potentiel standard apparent correspond à l'expression du potentiel par laquelle tous les activités sont égales à 1 sauf celle de l'ion hydrogène  $\text{H}^+$ .

$$E_{\text{app}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) - 0,059 \text{ pH} = 1,45 - 0,059 \text{ pH}$$

*↳ à pH=10, E=0,86V*

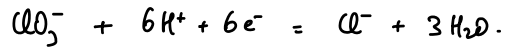


(24) Si  $\text{ClO}_3^-$  est toujours présent dans le milieu en fin d'opération, l'espèce contenant de l'uranium prédominante à l'état final doit pouvoir coexister avec  $\text{ClO}_3^-$  (domaines non disjoint)

$\Rightarrow$  en milieu acide, seul  $\text{UO}_2^{2+}$  répond à ce critère.

(voir  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  si le milieu est acide mais de pH > 4)

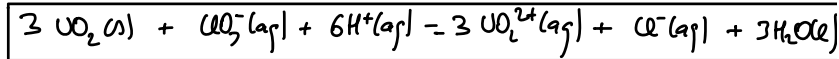
(25) Par le couple du chlor, la demi-équation s'écrit :



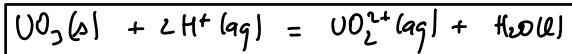
Par l'oxyde  $\text{UO}_2$ , son oxydation en  $\text{UO}_2^{2+}$  est associée à la demi-équation :



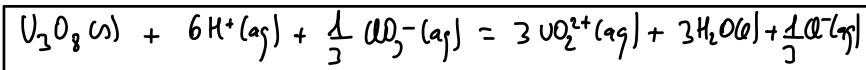
D'où la réaction :



Par l'oxyde  $\text{UO}_3$ , il n'y a pas d'oxydation de l'uranium (NO(U) reste égal à +VI) et s'agit simplement d'une réaction "acide-base".



Enfin, en tenant compte des proportions des 2 oxydes dans la pechblende : ( $\text{U}_3\text{O}_8$  équivaut à  $2\text{UO}_3 + 1\text{UO}_2$ ).



(26)  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  précipite si  $[\text{UO}_2^{2+}][\text{HO}^-]^2 \geq K_s (\text{c}^0)^3$

$$[\text{UO}_2^{2+}] \left( \frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)^2 \geq \frac{K_s}{c^0}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{H}^+]}{c^0} \leq \frac{K_e}{(K_s)^{1/2}} \left( \frac{[\text{UO}_2^{2+}]}{c^0} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} \geq \text{p}K_e - \frac{1}{2}\text{p}K_s - \frac{1}{2}\log\left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}]}{c^0}\right)}$$

Graphiquement, on lit  $\Delta = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} = [\text{UO}_2^{2+}]$  avant le point A.

$$\Rightarrow \text{pH} \geq 14 - \frac{1}{2} \times 24 - \frac{1}{2} \times \log(10^{-3}) \Rightarrow \boxed{\text{pH} \geq 3,5}$$

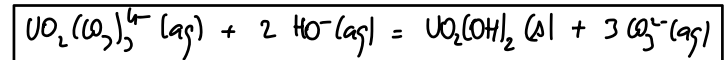
(27) Entre pH = 3,5 et 5, la solubilité décroît ce qui signale une précipitation de  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ .

Puis, à partir de pH = 5, la solubilité réaugmente car le précipité se transforme progressivement d'ions par forme de complexe  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ . En effet, en augmentant le pH, la transformation du dioxyde de carbone dissous (acide) permet d'accroître la proportion d'ion carbonate.

$$\text{Entre B et C : } \boxed{\Delta = [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}$$

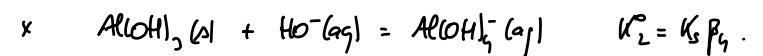
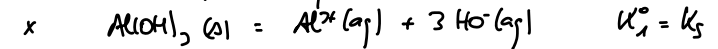
(28) La précipitation de  $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$  se fait désormais à partir du complexe  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ .

La réaction modélisant cette précipitation s'écrit :



spèce prépondérante de cette gamme de pH.

(29) D'après les données, la solubilisation de l'hydroxyde d'aluminium peut être décrite par 2 équations de réaction :



La solubilité s'écrit dans ces conditions :

$$\begin{aligned} \Delta &= [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \\ &= \frac{K_s}{[\text{HO}^-]^3} + \frac{K_s \beta_4 [\text{HO}^-]}{c^0} \end{aligned}$$

$$\boxed{\Delta = \frac{K_s [\text{H}^+]^3}{K_e^3 (\text{c}^0)^3} + \frac{K_s \beta_4 K_e}{[\text{H}^+]} c^0}$$

Il n'est pas utile ici de poursuivre le calcul pour obtenir les équations du diagramme asymptotique. Le pH est connu : il suffit de faire l'application numérique.

$$AN: s = \frac{10^{-32} \times (10^{-8,5})^3}{(10^{-14})^2} + \frac{10^{-32} \times 10^{23} \times 10^{-14}}{10^{-8,5}}$$

$$s = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

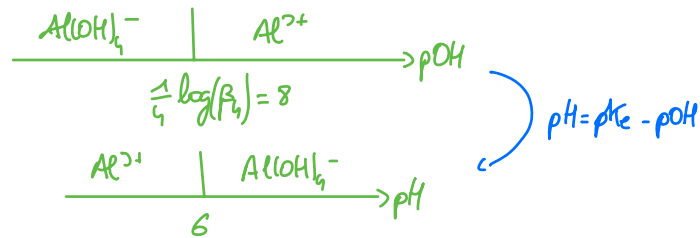
A ce pH, la concentration de l'ion  $Al^{3+}$  a été divisée par 30 (passage de  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Au contraire, la complexation de l'ion uranyle par l'ion carbonate permet de maintenir l'uranium en solution.

⇒ Une simple filtration permet de séparer ces deux éléments.

Remarque On aurait pu se contenter d'un calcul plus court par la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium en traçant des diagrammes de prédominance.

par le couple  $Al(OH)_3^- / Al^{3+}$  :



Donc,  $s \approx [Al(OH)_3^-]$  au pH de 8,5

$$\Rightarrow s \approx \frac{K_s \beta_4 K_e}{[H^+]^6} c^0 = \frac{10^{-32} \times 10^{23} \times 10^{-14}}{10^{-8,5}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

### 3 - CONTRÔLE DE LA CINETIQUE ...

#### A - Structure de l'enzyme et interaction avec le substrat

- 30 En tenant compte des pKa indiqués en annexe
- 31 (pKa de l'ordre de 2-4 pour les couples  $RCOOH/RCOO^-$ )
- 32 (pKa de l'ordre de 9-10 pour les couples  $R-NH_3^+/R-NH_2$ )
- 33 (pKa ≈ 6 pour le couple mettant en jeu la partie glycol de l'histidine) on obtient l'état de protonation suivant :

	86 = histidine	200 = phénylalanine	201 = acide glutamique
Interaction avec inosine	liaison H Keenan	(Debye) London	liaison H ion-ion Keenan

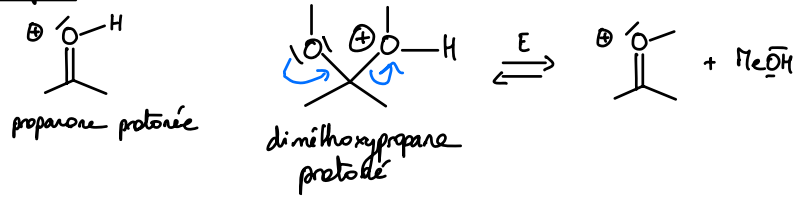
Les interactions sont dues à la chaîne latérale de l'acide α-amino; chaîne latérale qui est orientée vers le substrat.

#### B - Synthèse d'un inhibiteur d'enzymes de type PMP

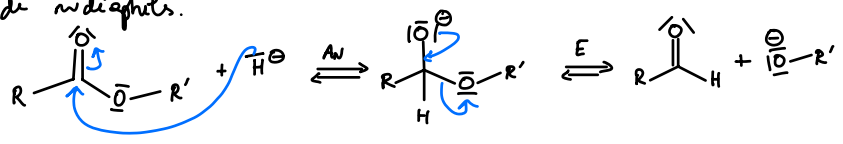
33	A	6	Transacétylation
	B	4	Réduction d'un ester
	C	2	Formation d'un sulfonate
	D	5	S <sub>N</sub> amine ou ester sulfonate
	E	1	Réduction d'un aldéhyde
	F	3	Hydrogénélyse



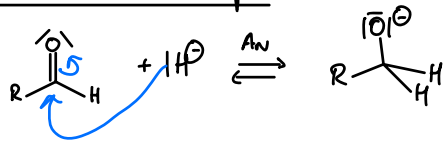
34) Dans la synthèse, les chercheurs choisissent le 2,2-diméthoxypropane comme analogue de la propanone. En effet, après protonation, ces 2 réactifs manifestent des réactivités électrophiles semblables :



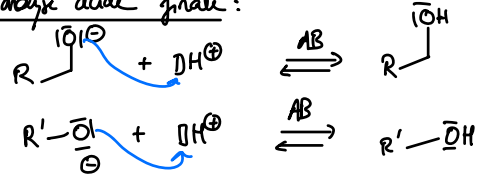
35) Addition d'un hydruve conjugué sur un ester. L'aldéhyde intermédiaire ne peut être isolé car plus réactif que l'ester initial vis-à-vis de nucléophiles.



Seconde addition nucléophile :



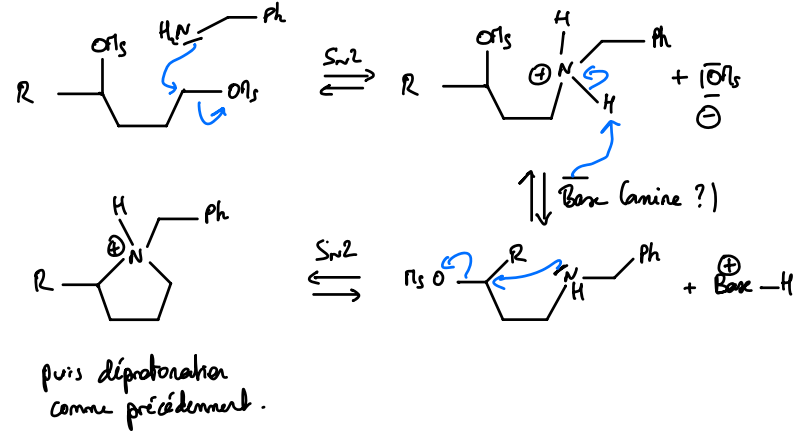
Hydrolyse acide finale :



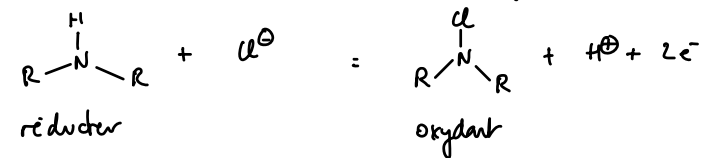
36) La transformation du groupe hydroxyle en éther sulfureux améliore grandement son aptitude nucléophile.

L'amélioration de l'aptitude nucléophile par protonation n'aurait pas été possible ici car ces conditions auraient pu conduire à la transformation de l'acétal (non inerte en milieu acide)

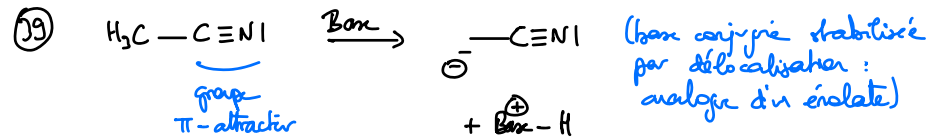
37) L'amine nucléophile agit par substitution nucléophile sur les éthers sulfureux. On peut proposer 2 mécanismes de type S<sub>N</sub>2 car les sites électrophiles tétraédriques paraissent accessibles et que les carbocations nécessaires pour le mécanisme S<sub>N</sub>1 ne présenteraient pas de stabilisation particulière.

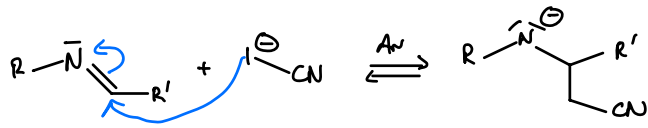


38) Dans un couple oxydant-réducteur, seul un élément chimique voit son nombre d'oxydation varier. Il s'agit ici de l'azote qui passe d'un état lié à H (X<sub>N</sub> > X<sub>H</sub> : doublet d'e attribué à N) à un état lié à Cl (X<sub>Cl</sub> > X<sub>N</sub> : doublet attribué à Cl). C'est l'azote qui "perd" des électrons : il est oxydé.

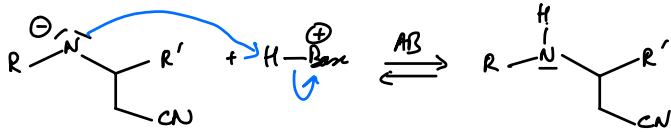


Dans cette demi-équation, le chlore conserve son NO égal à -I.

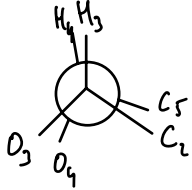




Reprotonation



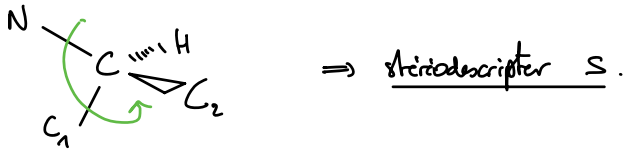
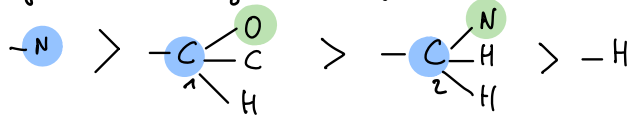
40 L'imine M est en conformation éclipée au niveau de la zone C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.



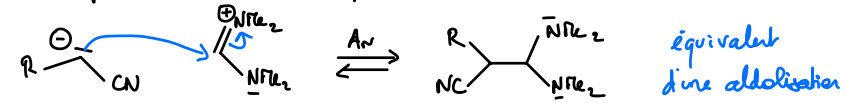
41 Le nucléophile formé par déprotonation de l'acétonitrile H<sub>2</sub>C-CN s'additionne préférentiellement par la face supérieure de l'imine d'après la représentation de (12).

On peut proposer que l'acétal encombre plus la face inférieure ce qui induit des approches non équiprobables sur l'imine.

Un classement de présence des substituants du centre stéréogène selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog donne:

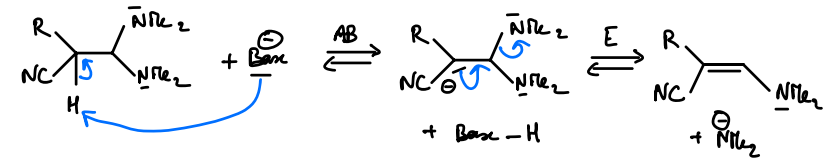


42 Le nitrile (13) est déprotoné comme précédemment par conduire à l'nucléophile carboné qui s'additionne sur le carbon de la paire d'ions (électrophile carboné ⇒ création liaison CC)



(13) déprotoné

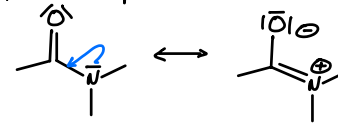
Puis se produit une élimination par E1cb (équivalent de la carbonisation)



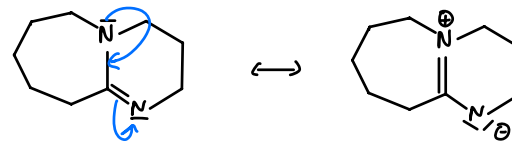
Le DMF est un solvant polaire et dissociant (ε<sub>r</sub> ≈ 40) ce qui est propice à la séparation des 2 ions.

D'autre part, le DMF est un bon solvant pour les cations mais pas pour les anions (pôle positif du DMF plus encombré). Les nucléophiles anioniques y sont bien plus réactifs car peu solvatés par le DMF.

↳ signifie que la force coulombienne a une intensité 40 fois plus faible dans le DMF que dans l'air.

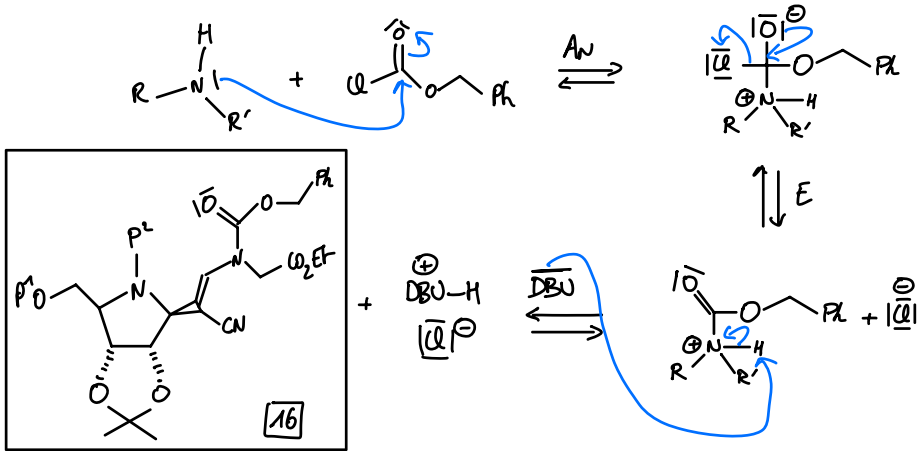


43



L'atome d'aple du bas a un environnement électronique plus dense : c'est le site basique.

(44) Il y a protection de l'amine secondaire par acylation.  
 La diprotonation de l'amine par la DBU n'est pas favorable (K<sub>eq</sub> < 1).  
 Proposez donc ici un mécanisme en 3 étapes : AN + E + AB  
 par analogie avec le mécanisme réactionnel vu en cours

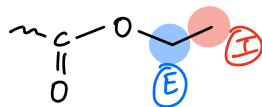


Spectre infrarouge :

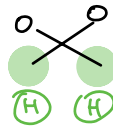
- \* amine primaire : 2 bandes de vibration d'élongation N-H : 3422 cm<sup>-1</sup> et 3374 cm<sup>-1</sup>
- \* liaison C=O : bande à 1722 cm<sup>-1</sup>
- \* liaisons C=C aromatique : bande à 1478 cm<sup>-1</sup>
- \* liaison C-O (ester) : bande à 1190 cm<sup>-1</sup>.
- \* liaisons C-C : bande à 1022 cm<sup>-1</sup>

(46) P<sup>1</sup> protège le groupe hydroxyle d'un alcool : celui-ci aurait pu agir en tant qu'nucléophile compétitif de l'amine secondaire lors de l'acylation par Cb<sub>3</sub>.  
 l'alcool aurait également pu être oxydé lors de la transformation (9) → (10).  
 Il aurait pu être déprotoné en présence de base forte et conduire à un acélate nucléophile qui pourrait donner des difficultés notamment lors de l'étape (13) → (14).  
 P<sup>2</sup> protège une amine qui aurait été compétitive de l'amine secondaire à protéger par Cb<sub>3</sub> lors de l'étape (15) → (16).

(45) Signaux E et I couplés (J = 7, 11 Hz)  
 E : 2H quadruplet ⇒ CH<sub>2</sub> couplé à CH<sub>3</sub>  
 I : 3H implet ⇒ CH<sub>3</sub> couplé à CH<sub>2</sub> } ⇒ groupe éthyle

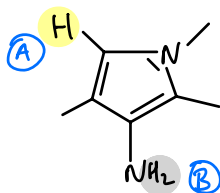


Signal H : 6H singulet ⇒ 2 CH<sub>3</sub> équivalents sans couplage



Signal B : 2H singlet large ⇒ H échangeables de l'amine primaire.

Signal A : 1H fortement déblindé par cycle aromatique



(47) Les groupes protecteurs d'alcool d'une part, et d'amine d'autre part, doivent être inertes lors des transformations intermédiaires.  
 P<sup>1</sup> doit être inerte vis-à-vis d'oxydants (9) → (10)  
 d'amidures (10) → (11)  
 de nucléophile carboné (11) → (12)  
 des bases fortes (12) → (14)  
 et du dihydrogène (16) → (17)  
 et en milieu modérément acide (14) → (15)  
 ⇒ -TBS pourrait convenir  
 P<sup>2</sup> doit être inerte vis-à-vis de base forte (13) → (16)  
 des dihydrogène (16) → (17)  
 et en milieu modérément acide (14) → (15)  
 ⇒ -Bz pourrait convenir

(48) Le choix des groupes  $P^1$  et  $P^2$  retenus précédemment ainsi que de l'acétal protégeant le diol peut s'effectuer par hydrolyse acide ( $pH \leq 1$ )

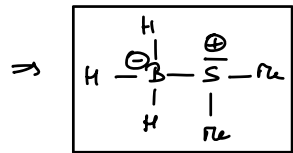
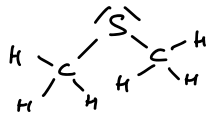
(53) Une complexation est possible entre le bore et un des atomes d'oxygène de l'acétal.

Dès lors, les hydrures sont prépositionnés sur la face arrière, ce qui permet de favoriser la formation de  $(21\beta)$ .



diméthylsulfure bore complexe formé à partir du bore et de diméthylsulfure  $Me_2S$

$$Me_2S : N_{ev} = 2 \times (4+3) + 6 = 20$$



Autour de B : géométrie tétraédrique

Autour de S : géométrie pyramidale.

(50) L'addition d'hydrure sur la double liaison  $C=N$  conduit à une réduction du carbone fonctionnel de l'imine.

(51)  $(21\alpha)$  et  $(21\beta)$  sont diastéréoisomères (non superposables et non images spéculaires)

(52) La géométrie autour de l'imine est localement plane : l'hydrure peut potentiellement approcher par 2 faces.

La face inférieure paraît légèrement plus encombrée en raison de l'acétal.

Plus le donneur d'hydrure est substitué par des groupes volumineux, plus l'approche devient difficile par la face arrière.

