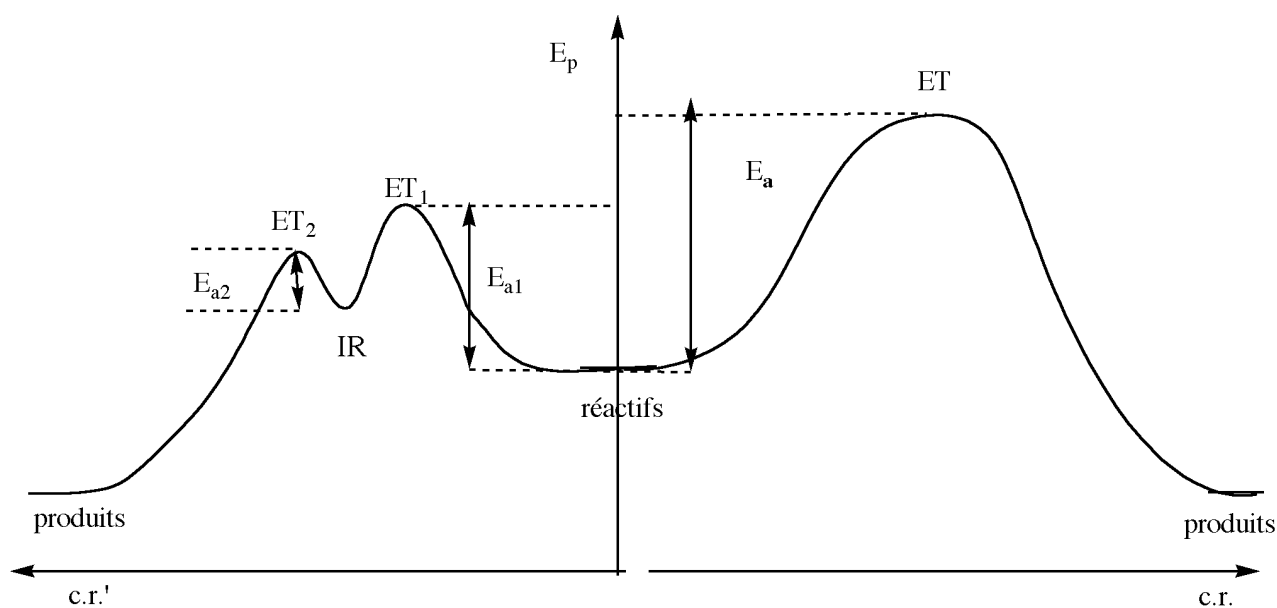


Le sujet comporte un certain nombre d'erreurs ou d'imprécisions qui sont mentionnées dans des remarques, à chaque question concernée.

I. Autour des biopiles enzymatiques

I.A - Cinétique de la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase



Profil réactionnel d'une réaction

I.A.1) Rôle d'un catalyseur

I.A.1.a) Sur ce profil, apparaît clairement **l'énergie d'activation** de la réaction à T. La transformation se déroule en une seule étape (un seul état de transition) et ne présente pas d'intermédiaire réactionnel.

L'état énergétique des produits est plus bas que l'état énergétique des réactifs. On peut supposer que l'enthalpie standard de réaction est négative c'est à dire que la transformation est exothermique.

I.A.1.b) Lorsque la réaction est catalysée, un intermédiaire réactionnel (au moins) apparaît. Le chemin réactionnel est modifié. **Les énergies d'activation de chacune des étapes créées sont inférieures à l'énergie d'activation initiale.**

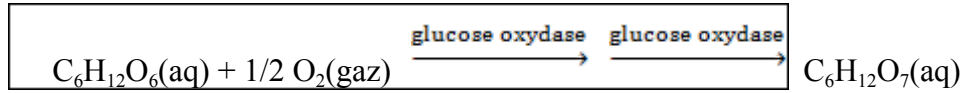
I.A.1.c) La catalyse n'influe pas sur la thermodynamique du système mais accélère la transformation en diminuant l'énergie d'activation du processus.

La catalyse enzymatique présente les mêmes caractéristiques que les autres catalyses. On peut signaler toutefois que les catalyseurs enzymatiques sont très souvent **énantiosélectifs**. On fait souvent l'analogie entre le catalyseur enzymatique et une serrure, spécifique d'un seul substrat considéré comme une clef. Les conditions de travail sont souvent proches de températures et de pH biologiques (autour de 40 °C et de pH = 7). **Ce sont des conditions douces.**

I.A.2) Modélisation de l'oxydation du glucose par le modèle de Michaelis-Menten

Remarque : le mécanisme proposé est incorrect. La deuxième étape est : $ES \rightarrow P + E$

I.A.2.a)



I.A.2.b) La vitesse initiale de la réaction peut s'écrire :

$$v_o = -\frac{d[S]}{dt}$$

Graphiquement, on peut l'obtenir en prenant **l'opposé de la tangente initiale** à la courbe de l'évolution temporelle de [S].

I.A.2.c) La vitesse initiale augmente avec la concentration initiale en glucose puis tend vers une limite (tangente horizontale) pour de grandes concentrations initiales. On peut penser que tous les sites actifs de l'enzyme sont occupés.

I.A.2.d) On peut appliquer l'AEQS au complexe ES qui reste en concentration quasi-constante et faible pour un temps supérieur à $t_{\max}$ (temps pour lequel [ES] est maximale). ES est formé lentement et disparaît rapidement.

I.A.2.e) L'enzyme se trouve soit sous la forme enzyme soit sous forme de complexe activé. On peut donc écrire à l'instant t :

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

I.A.2.f) On a $[E]_0 \ll [S]_0$ donc $[ES] \ll [S]_0$.

Si on fait un bilan de matière en substrat $[S]_0 = [S] + [ES] + [P]$, on a $[S]_0 \approx [S]$ en début de réaction.

I.A.2.g) La vitesse initiale de la réaction vaut : $v_o = k_b [ES]$ d'après le mécanisme réactionnel. Il faut alors exprimer [ES] en fonction des données du problème.

L'AEQS appliqué à ES donne :

$$k_a [E][S] - k'_a [ES] - k_b [ES] = 0 \quad \text{Or} \quad [E] = [E]_0 - [ES]$$

$$\text{d'où } k_a ([E]_0 - [ES])[S] - k'_a [ES] - k_b [ES] = 0$$

Ainsi :

$$[ES] = \frac{k_a [E]_0 [S]}{(k'_a + k_b) + k_a [S]}$$

Et

$$v = k_b [ES] = \frac{k_b k_a [E]_0 [S]}{(k'_a + k_b) + k_a [S]} = \frac{k_b [E]_0 [S]}{\frac{(k'_a + k_b)}{k_a} + [S]} = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

$$\text{avec } \boxed{v_{\max} = k_b \cdot [E]_0} \quad \text{et} \quad \boxed{K_m = \frac{(k'_a + k_b)}{k_a}}$$

I.A.2.h) On retrouve alors les trois caractéristiques principales décrites dans les documents :

- Pour une concentration initiale fixée en substrat : $[S] = [S]_0$, et $v_0 = \frac{k_b[E]_0[S]_0}{K_m + [S]_0} v_0 = \frac{k_b[E]_0[S]_0}{K_m + [S]_0}$
 $= C \times [E]_0$. La vitesse initiale est proportionnelle à la concentration totale de l'enzyme.
- Pour une concentration initiale fixée en enzyme et pour une concentration $[S]_0$ faible donnée, $v_{\max}$

est fixée, on peut négliger $[S]$ devant K_m . On a alors $v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_m} v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_m}$

- Pour une forte concentration $[S]_0$, on trouve que v tend vers $v_{\max}$.

I.A.2.i) Pour estimer $v_{\max}$, on utilise sur la figure 2, l'asymptote à la courbe $v_0 = f([\text{glucose}]_0)$. Lorsque $[\text{glucose}]_0$ tend vers l'infini, alors v_0 tend vers $v_{\max}$.

On trouve $v_{\max} = 3,8 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

I.A.2.j) En reprenant l'expression trouvée en g), il vient :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m + [S]_0}{v_{\max}[S]_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_m}{v_{\max}[S]_0}$$

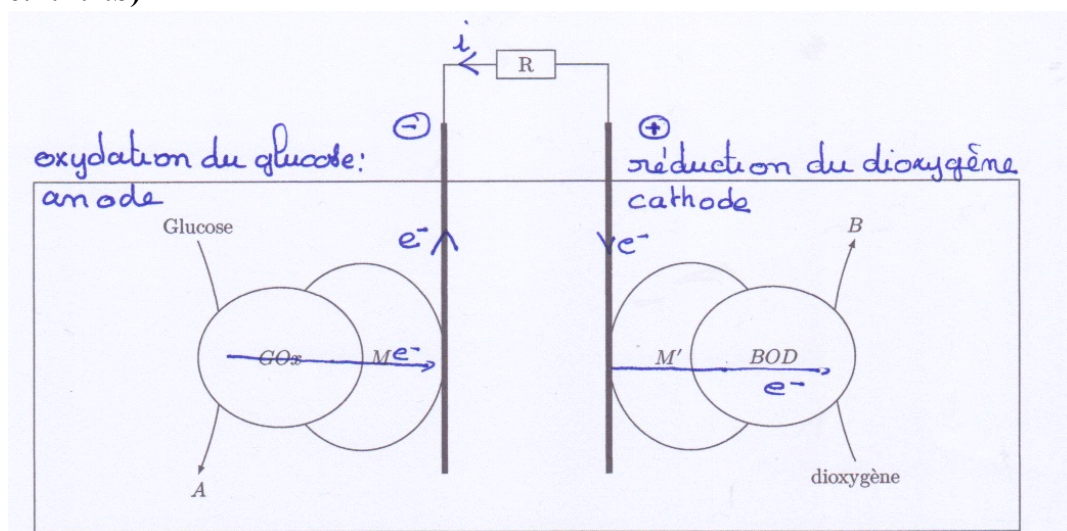
La courbe $1/v_0 = f(1/[S]_0)$ est une droite d'ordonnée à l'origine $1/v_{\max}$.

On trouve $v_{\max} = 5,4 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Le carré du coefficient de corrélation linéaire 0,9988 est proche de 1 et valide le modèle. Ce résultat est sans doute plus fiable que celui obtenu avec la figure 2. Il n'est pas facile sur cette figure d'évaluer l'asymptote.

I.B. Biopile glucose/dioxygène.

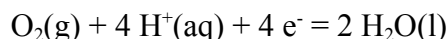
I.B.1.a) et I.B.1.b)



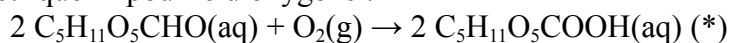
- I.B.1.c)** Lorsque la biopile fonctionne,
- à l'anode, il y a oxydation du glucose :



- à la cathode, il y a réduction du dioxygène :



I.B.1.d) On écrit l'équation qui modélise la transformation lorsque la pile débite ajustée avec un coefficient stœchiométrique -1 pour le dioxygène :



Par définition, la tension à vide standard de la pile est liée à la variation d'enthalpie libre standard de réaction :

$\Delta_r G^\circ = -nF u^\circ$ où $n = 4$ est le nombre d'électrons échangés pour consommer une mole de dioxygène.

On trouve numériquement : $u^\circ = 0,65 \text{ V}$

Remarque : ce résultat n'est pas en accord avec les valeurs de potentiels redox standard données qui conduit à $u^\circ = 1,23 - 0,07 = 1,16 \text{ V}$. L'enthalpie libre standard de réaction est probablement donnée pour un coefficient -1/2 pour O_2 .

Influence de la température sur la tension à vide standard de la pile : si le terme entropique est négligeable alors : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ$.

L'enthalpie standard de réaction peut être considérée comme indépendante de la température et u° également indépendante de la température.

Remarque : sans l'approximation suggérée, on a :

$$\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -nF \frac{du^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ$$

Or il y a diminution du désordre, donc $\Delta_r S^\circ < 0$ $\Delta_r S^\circ < 0$. On en déduit qu'une augmentation de température provoque une diminution de la tension à vide standard.

I.B.2.a) La tension délivrée par la pile est de la forme $u = e - r i$ où

- $e = 0,8 \text{ V}$ est par définition la fem à vide de la pile (ce qui est de l'ordre de grandeur de la fem à vide trouvée précédemment).
- r est la résistance interne de la pile.

Remarque : $0,8 \text{ V}$ aurait été une valeur beaucoup plus cohérente avec $u^\circ = 1,16 \text{ V}$, du fait des surtensions anodiques et cathodiques à vide sur chacun des deux systèmes.

En supposant la résistance interne r nulle, on peut calculer l'intensité de fonctionnement de la pile en utilisant la densité de puissance maximale surfacique et en admettant qu'une électrode a une surface totale égale $S = \pi \cdot d \cdot l = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$

La puissance surfacique vaut : $P_{\text{surf}} = u i / S$. On obtient : $i = P_{\text{surf}} S / u = 1,3 \text{ } \mu\text{A}$ (ordre de grandeur convenable).

Lorsque la pile débite, l'enthalpie libre standard de la transformation modélisée par (*) peut se mettre sous la forme :

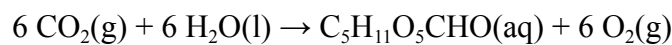
$$\Delta_r G = -nFu = RT \ln (Q_r/K^\circ) \quad \text{soit} \quad u = RT/4F \times \ln(K^\circ/Q_r)$$

à 25°C, $u = 0,059/4 \log(K^\circ/Q_r)$ avec $K^\circ = 10^{77,33}$ (à partir des E° donnés) ou 10^{44} (à partir du $\Delta_r G^\circ$ donné question I.B.1.d))

Lorsque la pile débite Q_r augmente. La tension u et donc la puissance surfacique diminuent.

I.B.2.b) On constate que l'intensité i du courant diminue lorsque la pile débite. Cette constatation est en accord avec la question I.B.2.a). En effet, u diminue lorsque la pile débite. Or $u = Ri$ où R est la résistance du circuit dans laquelle la pile débite, donc i diminue également.

Lorsqu'on allume la lampe, le processus de photosynthèse, qui produit du glucose, a lieu:



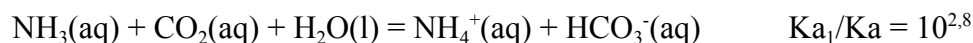
La pile est "rechargée". Le quotient de réaction diminue et u augmente. Ainsi, l'intensité i du courant dans le circuit utilisateur augmente également.

I.B.2.c) On pourrait quantifier le rendement de la photosynthèse à partir de cette expérience.

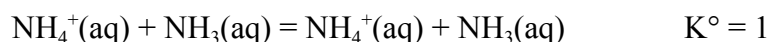
I. C. Biopile glucose/urée à gradient de pH : un dispositif à vocation médicale

I.C.1.a)

- Dans un des compartiments, on a oxydation du glucose en acide gluconique. Il y a création d'un acide et donc une diminution du pH.
- Dans l'autre compartiment, la dégradation de l'urée produit de l'ammoniac (2 équivalents) et du dioxyde de carbone (1 équivalent) qui réagissent selon la réaction :



Le milieu contient donc HCO_3^- , NH_4^+ et NH_3 . La RP est alors :



D'où

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \approx \text{pK}_a$$

Le pH est basique, proche de $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$

I.C.1.b) $2 \text{ H}^+(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- + \text{Q}(\text{aq}) = \text{QH}_2(\text{aq})$

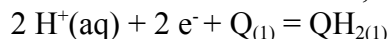
En appliquant la formule de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Q}][\text{H}^+]^2}{[\text{QH}_2]} = E^\circ - 0,059 \text{ pH}$$

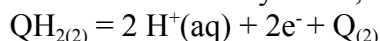
lorsque les deux espèces Q et QH_2 sont dans les mêmes proportions.

I.C.1.c) D'après la question précédente, on a : $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$ donc $E_1 > E_2$

- Le pôle positif est l'électrode (1) : c'est le lieu de la réduction, la cathode :



- Le pôle négatif est l'électrode (2) : c'est le lieu de l'oxydation, l'anode :



La réaction de la pile lorsqu'elle débite est : $\text{Q}_{(1)} + \text{QH}_{2(2)} \rightarrow \text{Q}_{(2)} + \text{QH}_{2(1)}$

I.C.1.d) et e) D'après l'expression précédent, on a : $E_{\text{ref}} = E^\circ - 0,06 \times 7$ et $E_T = E^\circ - 0,06 \times \text{pH}$

Soit **$\Delta E = E_T - E_{\text{ref}} = 0,059 \times (7 - \text{pH})$** et **$0 < \text{pH} < 14$**

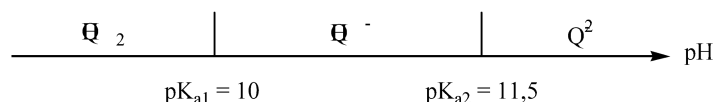
- Pour $\text{pH} < 10$: on a bien :

$$- \Delta E = 0,41 \text{ V pour } \text{pH} = 0,$$

- Une augmentation de pH diminue ΔE .

$$- \Delta E = 0 \text{ v pour } \text{pH} = 7$$

- Pour un $\text{pH} > 10$, il faut tenir compte des différentes formes acido-basiques de l'hydroquinone. On a les domaines de prédominance ci-dessous :



D'où les nouveaux couples redox à prendre en compte.

- pour $10 < \text{pH} < 11,5$: $\text{Q}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{QH}^-(\text{aq})$

$$E_T = A - 0,03 \text{ pH} \text{ soit } \Delta E = A' - 0,03 \text{ pH (diminution de la pente)}$$

- pour $\text{pH} > 11,5$: $\text{Q}(\text{s}) + 2\text{e}^- = \text{Q}^{2-}(\text{aq})$

$$E_T = B \text{ soit } \Delta E = B' \text{ (indépendante du pH)}$$

Place relative des différentes espèces redox : la courbe $\Delta E = f(\text{pH})$ est tracée pour $[\text{Q}]/[\text{QH}_2] = 1$ dans les deux compartiments.

Si $[\text{Q}] > [\text{QH}_2]$ alors :

$$\Delta E = 0,059(\text{pH}_{E_{\text{ref}}} - \text{pH}_{E_T}) + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Q}]}{[\text{QH}_2]} > \Delta E_{\text{frontière}}$$

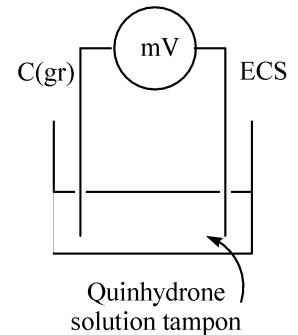
Ainsi, au dessus de la frontière se trouve le domaine de prédominance de l'oxydant Q, au dessous de la frontière se trouve le domaine de prédominance du réducteur QH_2 sous toutes ses formes acido-basiques.

I.C.1.f) Il n'est pas possible de déterminer le potentiel standard du couple Q/QH₂ par lecture directe sur la courbe puisque la tension ΔE est indépendante de E° .

I.C.1.g) Pour déterminer expérimentalement la valeur de ce potentiel standard, il faut associer une demi-pile à quinhydrone précédente plongeant dans une solution de pH donné et mesuré, pH_T , fixé par une solution tampon par exemple, avec une électrode de référence (par exemple ECS). La tension à vide mesurée avec un voltmètre s'écrit :

$$\Delta E = E_T - E_{\text{réf}} = E^\circ(Q/QH_2) - 0,059 \times pH_T - E_{\text{réf}}$$

Soit $E^\circ(Q/QH_2) = \Delta E + 0,059 \times pH_T + E_{\text{réf}}$



I.C.2. Fonctionnement de la biopile glucose/urée et tension à vide

I.C.2.a) Les courbes (i) et (iii) correspondent à des potentiels plus élevés que les courbes (ii) et (iv). Elles correspondent aux piles qui plongent dans des solutions acides puisque $E = E^\circ - 0,059 \times pH$. (Les électrodes étant plongées dans un mélange équimolaire de Q et de QH₂.)

On se doute que le temps de charge avec le système enzymatique pour aboutir au pH final est plus long qu'avec le système qui plonge directement dans les solutions à pH donné.

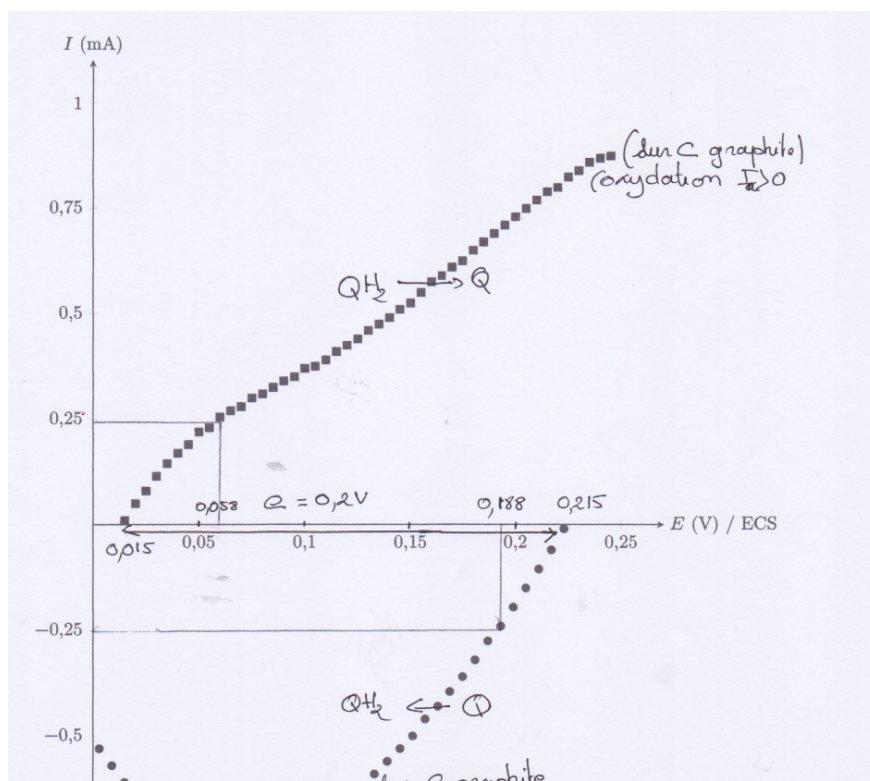
On en déduit que :

la courbe (i) correspond à l'électrode (1) et la courbe (iii) à l'électrode (3)

la courbe (ii) correspond à l'électrode (2) et la courbe (iv) à l'électrode (4)

I.C.2.b) En considérant que la pile est chargée lorsque les potentiels de chacune des électrodes n'évoluent plus, on peut estimer que le temps de charge est supérieur à 8 heures et que la tension à vide sera alors $\Delta E = 0,23 - 0,04 = 0,19$ V, en estimant les valeurs asymptotiques pour un temps égal à 8 heures.

I.C.2.c)



I.C.2.d) On peut lire sur la courbe sur l'axe des abscisses (où $I=0$), la valeur de la tension à vide :

$$e = E_{(1)} - E_{(2)} = 0,215 - 0,015 = 0,20 \text{ V}$$

I.C.2.e) Si la pile débite un courant de 0,25 mA, on peut lire la valeur de la tension aux bornes de la pile qui tient compte des surtensions anodiques et cathodiques (mais pas de la résistance interne).
 $u(0,25 \text{ mA}) = 0,188 - 0,058 = 0,13 \text{ V}$

En supposant la résistance interne de la pile nulle, la puissance de la pile vaut :

$$P = u.I = 32.10^{-6} \text{ W}$$

I.C.2.f) Si on calcule la valeur de la tension à vide, on obtient $\Delta E_T = 0,059 \times (6,6 - 3,9) = 0,159 \text{ V}$ contre 0,133 V mesurée, ce qui est du même ordre de grandeur.
Pour une tension de 0,073V (deux fois plus faible que celle de la pile modèle) on devrait obtenir une puissance de 16 μW à intensité égale. La puissance de la pile réelle étant beaucoup plus faible, on en déduit que l'intensité du courant est beaucoup plus faible. Ceci peut être attribué à la résistance interne de la pile (présence du mur de gel agar-agar) qui n'est pas prise en compte sur les courbes courant/potentiel.

II. Autour des flavonoïdes

II.A. Propriétés anti-oxydantes des flavonoïdes

II.A.1) Analyse des conditions expérimentales :

- *Choix de la longueur d'onde :*

à 520 nm, seule DDPH absorbe, donc l'absorbance vaut $A = \epsilon \times l \times [\text{DDPH}]$

- *Choix des concentrations :*

à $t = 0$ $[\text{catéchine}]_0 = 100 \times [\text{DDPH}]_0$, on peut donc considérer que la concentration en catéchine est quasi-constante au cours de la réaction : $[\text{catéchine}] \approx [\text{catéchine}]_0 = \text{constante}$. Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à la catéchine.

II.A.2) Si la réaction admet un ordre 1 par rapport à chacun des réactifs alors :

$$v = k \times [\text{catéchine}] \times [\text{DDPH}] = k_{\text{app}} \times [\text{DDPH}] \quad \text{avec } k_{\text{app}} = k \times [\text{catéchine}]_0$$

Ainsi

$$v = - \frac{d}{dt} [\text{DDPH}] = k_{\text{app}} [\text{DDPH}]$$

Soit

$$\ln[\text{DDPH}] = \ln[\text{DDPH}]_0 - k_{\text{app}} t$$

II.A.3) A 520 nm, l'absorbance vaut $A = \epsilon \times l \times [\text{DDPH}]$

$$\text{Donc } \ln A = \ln A_0 - k_{\text{app}} t \quad \ln A = \ln A_0 - k_{\text{app}} t$$

Ainsi : $A(t) = A_0 \exp(-k_{\text{app}} t) \quad A(t) = A_0 \exp(-k_{\text{app}} t)$

$$A(t+T) = A_0 \exp[-k_{\text{app}}(t+T)] \quad A(t+T) = A_0 \exp[-k_{\text{app}}(t+T)]$$

$$A(t) - A(t+T) = A_0 \exp(-k_{\text{app}} t) [1 - \exp(-k_{\text{app}} T)]$$

$$A(t) - A(t+T) = A_0 \exp(-k_{\text{app}} t) [1 - \exp(-k_{\text{app}} T)]$$

$$\ln [A(t) - A(t+T)] = \ln(A_0) + \ln[1 - \exp(-k_{\text{app}} T)] - k_{\text{app}} t$$

$$\ln [A(t) - A(t+T)] = \ln(A_0) + \ln[1 - \exp(-k_{\text{app}} T)] - k_{\text{app}} t$$

Ainsi $\ln [A(t) - A(t+T)] = f(t) \ln [A(t) - A(t+T)] = f(t)$ est une droite de pente $-k_{\text{app}}$ si l'intervalle de temps T est constant.

t (s)	0	0,5	1	1,5	2
$\ln [A(t) - A(t+T)]$	-0,17	-0,75	-1,42	-2,0	-2,67

On trouve une pente : $p = -1,25 \text{ s}^{-1}$

Soit une constante de vitesse apparente : $k_{\text{app}} = 1,25 \text{ s}^{-1}$

La constante de vitesse de la réaction vaut :

$$k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{catéchine}]_0} = 1,25 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

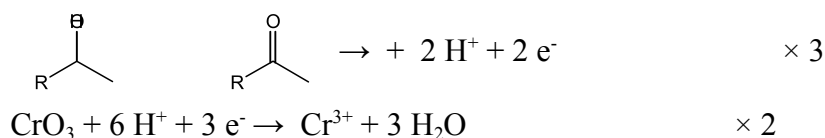
La constante de vitesse est grande, en accord avec une réaction rapide, achevée en 2 secondes.

Remarque : Il y a un changement d'origine des temps entre les courbes (a) et (b) : $t = 0$ de la courbe (a) correspond au début de la réaction (mélange des réactifs) alors que $t = 0$ de la courbe (b) correspond au début des mesures d'absorbance soit $t \approx 2 \text{ s}$ de la courbe (a).

II.B. Synthèse de flavonoïdes glycosylés dans le cadre de la chimie verte

II.B.1.a) Les étapes 1 et 6 sont des oxydations.

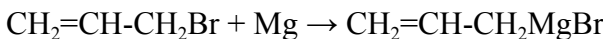
Etape 6 :





Remarque : le couple $\text{CrO}_3/\text{Cr}^{3+}$ n'est pas donné.

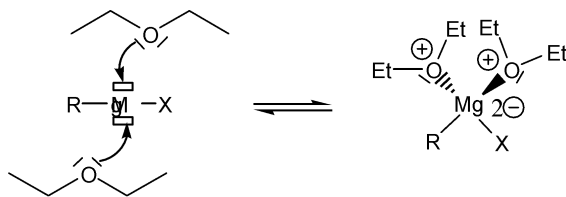
II.B.1.b) Equation de la réaction de formation de l'organomagnésien :



Le diéthyléther est choisi comme solvant car il est aprotique et basique au sens de Lewis.

aprotique : il n'est pas acide et ne réagit pas avec l'organomagnésien

base de Lewis : il forme un complexe avec l'organomagnésien et le stabilise.



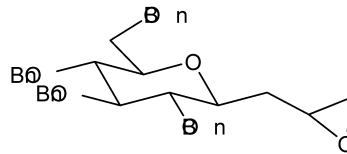
Inconvénients et contraintes de l'utilisation des organomagnésiens :

- nécessité d'utiliser un milieu anhydre, sans dioxygène et dioxyde de carbone.
- la synthèse et la réaction de l'organomagnésien sont des réactions exothermiques qui nécessitent l'utilisation d'un montage à reflux et un contrôle de la réaction.
- les organomagnésiens sont de ce fait peu utilisables industriellement.
- en terme de chimie verte, la réaction présente une faible économie d'atomes car il y a perte de Mg et Br.

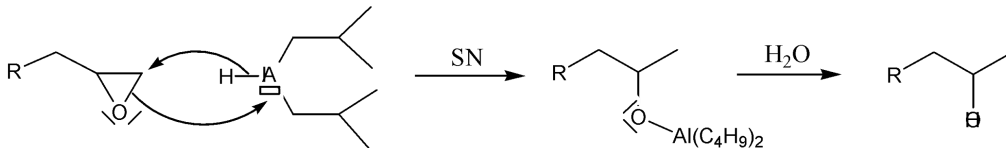
La synthèse magnésienne s'effectue toujours en deux étapes : une première étape ici d'addition nucléophile en milieu strictement anhydre. Une deuxième étape d'hydrolyse en général en milieu acide. Le réactif non mentionné dans l'étape 2 est donc l'eau.

II.B.1.c) Le composé A est un époxyde.

Un époxyde est cycle tendu, réactif, dans lequel les atomes de carbones sont électrophiles.



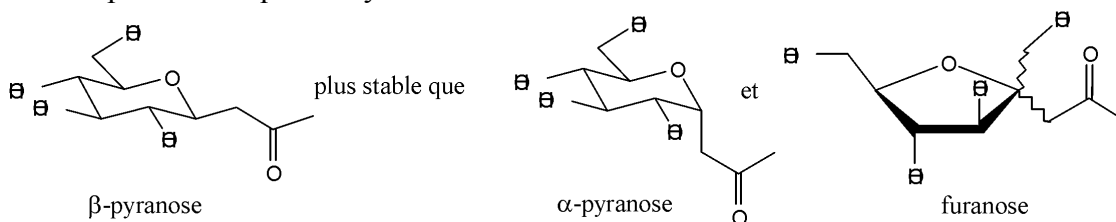
II.B.1.d) La réaction de l'époxyde avec le DIBAL nucléophile conduit à l'ouverture du cycle selon une S_N2 . L'hydruure réagit préférentiellement sur le carbone le moins encombré de l'époxyde.



II.B.1.e) La synthèse de Howard et Withers comporte 7 étapes dont une étape de déprotection des fonctions alcools. Son rendement est faible (37 %). L'économie d'atomes de 11 % est faible également.

Remarque : le nom et la structure du DIBAL donnés sont faux. Le rôle du butyllithium n'est pas clair.

II.B.1.f) Le β -pyranose **1** formé est plus stable que l' α -pyranose correspondant car tous ses substituants sont en position équatoriale. D'autre part, il y a formation d'un cycle à 6 atomes généralement plus stable que les cycles à 5 atomes.

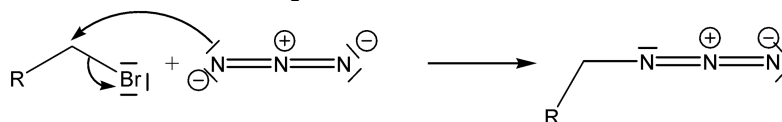


II.B.1.g) L'économie d'atomes vaut :

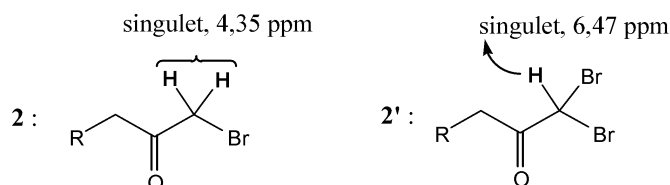
$$AE = \frac{M_{\text{produits}}}{\sum M_{\text{réactifs}}} = \frac{220}{180 + 100 + 84} = 0,604$$

Elle est beaucoup plus grande que celle de la synthèse de Howard et Withers.

II.B.2.a) L'étape de bromation permet de créer un dérivé halogéné électrophile en bout de chaîne, sur lequel on peut ensuite réaliser une S_N2 avec l'ion azote.



II.B.2.b) Dans le composé **2**, le singulet correspond au signal des deux hydrogènes équivalents voisins de l'atome de brome. Dans le composé **2'**, le singulet est beaucoup plus déblindé et n'intègre plus que pour un seul hydrogène. On en conclut que **2'** est un produit dibromé.



Le rapport des quantités de matière de **2** et **2'** peut être déterminé par le rapport des intégrations des signaux à 4,35 et 6,47 ppm car les aires des signaux sont proportionnelles au nombre d'atomes d'hydrogène et à leur fraction molaire.

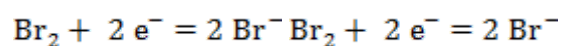
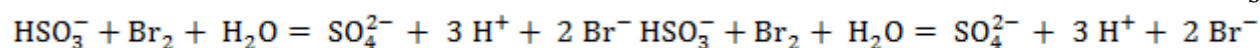
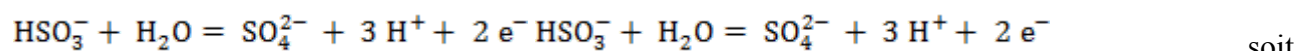
II.B.2.c) *Erreurs dans les données :* SO_2 / HSO_3^- SO_2 / HSO_3^- est un couple acide/base et non redox

$$E^\circ (Br_2 / Br^-) = 1,09 V \quad E^\circ (Br_2 / Br^-) = 1,09 V$$

et non 0,34 V

Erreur de texte : il ne s'agit pas ici d'augmenter le rendement.

Le traitement par l'hydrogénosulfite de sodium permet la réduction, donc la destruction, du dibrome en excès selon la réaction :



II.B.2.d) Le tribromure de pyridinium est beaucoup moins dangereux que le dibrome. Le dibrome est liquide à température ambiante mais sa pression de vapeur saturante est assez élevée. Ses vapeurs sont mortelles par inhalation. Le dibrome est donc très toxique pour l'homme et pour la planète contrairement au tribromure de pyridinium qui n'est qu'irritant.

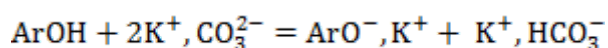
Remarque : dans les données de sécurité, le tribromure de pyridinium est appelé tribromure de potassium.

II.B.3.a) Schéma de Lewis de l'ion azoture :

II.B.3.b) Les conditions favorisant un mécanisme de SN_2 sont bien réunies car :

- le dérivé halogéné est un dérivé primaire.
- la présence du groupe carbonyle inductif attracteur déstabiliserait un éventuel carbocation.
- l'ion azoture chargé est un bon nucléophile.

II.B.4.a) La première étape de la réaction est une réaction acido-basique :



La chélation des ions K^+ permet :

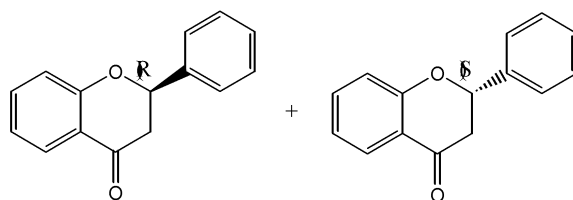
- de solubiliser les ions carbonate dans le milieu réactionnel : il joue alors le rôle de catalyseur de transfert de phase.
- d'exalter la nucléophilie de l'ion phénolate ArO^- formé

$\text{PEG}(\text{OMe})_2$ est un solvant plus adapté que PEG car le PEG solvaterait l'ion phénolate par liaison hydrogène et diminuerait la nucléophilie de ArO^- .

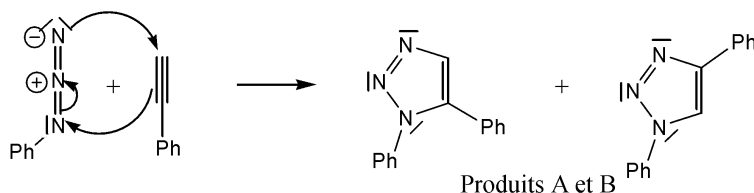
D'autre part, PEG est plus soluble dans l'eau que $\text{PEG}(\text{OMe})_2$. C'est donc un moins bon catalyseur de transfert de phase.

II.B.4.b) Le groupe paratoluènesulfonate est un bon nucléofuge. Il permet une activation électrophile de l'alcool propargylique. La SN est facilitée.

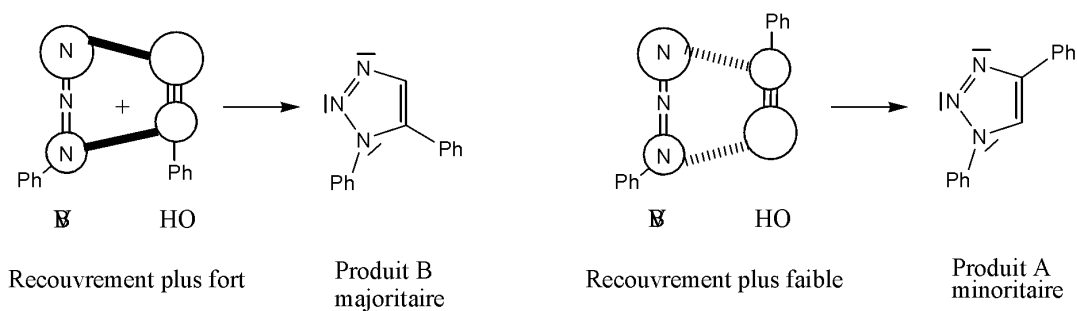
II.B.4.c) Calcul du rendement :



II.B.6.a) Produits A et B et mécanisme de la réaction de cycloaddition [2+4] :



II.B.6.b) D'après le théorème de Fukui, l'interaction principale à prendre en compte entre les orbitales frontalières est celle qui s'exerce entre le couple HO/BV le plus proche en énergie, c'est-à-dire entre la HO de $\text{Ph}\equiv$ et la BV de Ph-N_3 . Le produit majoritaire est issu du recouvrement le plus fort, d'où la régiosélectivité observée :



Remarque : la régiosélectivité observée est l'inverse de celle donnée pour le produit 11.

II.B.7. Rendement global de la synthèse de 11a :

Rendement de la synthèse de **3** (R-N_3) = 54 %

Rendement de la synthèse de **6a** ($\text{R}\equiv$) = $0,83 \times 0,84 \times 0,65 = 0,45$ soit 45 %

soit

Rendement de la synthèse de **11a** = $0,45 \times 0,91 = 0,41$ soit 41 %

- Les synthèses ont un facteur environnemental E trop important, c'est-à-dire une masse de déchets trop importante par rapport à la masse de produit formé.
- L'efficacité de masse de la réaction RME est faible : la masse de produit formé est faible par rapport à la masse des réactifs utilisés.
- Pour abaisser le facteur environnemental E, il faudrait diminuer le nombre d'étapes de la synthèse et mettre en œuvre des réactions catalysées.