

## Proposition de Correction Concours C Agro Vétô 2017

### 1. Propriétés basiques des ions cyanure

ou plusieurs

1.1. Une *base* selon Brönsted est une espèce susceptible de capter un proton. Un *acide* selon Brönsted est une espèce susceptible de céder un **ou plusieurs proton(s)**.  
Un *acide peut être considéré comme fort* dans l'eau si sa dissociation est totale dans l'eau ( $pK_a \leq 0$ ).

1.2. Equation de la réaction du dosage :  $CN^- + H_3O^+ = HCN + H_2O$

Figure 1: on trouve par la méthode des tangentes ou grâce aux courbes de distribution,  $V_{\text{éq}} = 13,25$  mL.

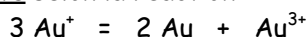
Relation à l'équivalence :  $n(CN^-) = n(H_3O^+)$   
 $C(CN^-) \cdot V(CN^-) = C(H_3O^+) \cdot V_{\text{éq}}$   
 $C(CN^-) = C(H_3O^+) \cdot V_{\text{éq}} / V(CN^-) = 0,30 \times 13,25 / 20 = \underline{0,20 \text{ mol.L}^{-1}}$

1.3. Formule d'Henderson :  $pH = pK_a + \log \frac{[CN^-]}{[HCN]}$

Au point d'intersection des courbes de distribution, on a  $[HCN] = [CN^-]$ , donc  $pH = pK_a$ , d'où  $pH = \underline{9,2}$  par lecture graphique (figure 1).

### 2. Les ions cyanure et l'or

2.1. La réaction prépondérante se fait entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort, l'or (I) se dismute selon la réaction :



$$K^{\circ}(T) = 10^{\frac{2}{0,06} \cdot (E^{\circ} Au^+ / Au - E^{\circ} Au^{3+} / Au^+)} = 10^{\frac{1}{0,03} (1,68 - 1,41)} = 10^9 \text{ ou } 10^{4,5} \text{ si on ramène à 1 électron échangé}$$

$\Rightarrow$  La réaction est quantitative, l'or (I) n'est pas stable en solution aqueuse.

2.2. L'or I est complexé sous la forme  $[Au(CN)_2]^-$ . Ce complexe a un DP, donc l'or I est stable en solution aqueuse si  $pCN \leq 18$ .

2.3. Couple  $O_2(g)/H_2O$   $O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$

Equation de Nernst :

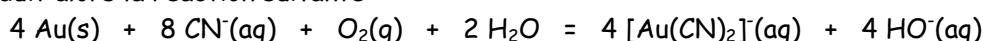
$$E = E^{\circ}_{O_2(g)/H_2O} + \frac{0,06}{4} \cdot \log \frac{p(O_2(g)) \cdot [H^+]^4}{p^{\circ} \cdot C^{\circ 4}}$$

$$E = E^{\circ}_{O_2(g)/H_2O} - 0,06 \cdot pH + \frac{0,06}{4} \log p(O_2(g)) = 1,23 - 0,06 \times 10,5 + \frac{0,06}{4} \log(0,2) = \underline{0,59 \text{ V}}$$

On place le point A sur le diagramme à  $pCN = -\log(10^{-2}) = 2$  et  $E = 0,59 \text{ V}$ .

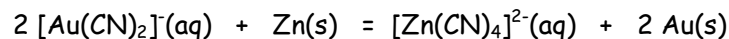
Le dioxygène a donc un DP disjoint de celui de l'or ( $Au(0)$ ), il peut y avoir oxydation de  $Au(0)$  en  $Au(I)$  sous la forme du complexe  $[Au(CN)_2]^-$ , espèce commune avec le point A.

Il se produit alors la réaction suivante :



2.4. On récupère le complexe en général par physisorption sur du charbon actif. Par une réaction de *réduction avec du zinc*, on peut ensuite extraire l'or métallique.

Il se produit alors la réaction suivante :



### 3. Formation de cyanhydrine par addition d'ions cyanure sur un composé carbonyle

3.1.1. *Mécanisme A* :  $v = \frac{d[\text{C}]}{dt} = -\frac{d[\text{Cet}]}{dt} = k_A \cdot [\text{Cet}] \cdot [\text{CN}^{-}]$  approximation AECD

Or  $K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^{-}]}{[\text{HCN}]}$  d'où  $v = \frac{k_A \cdot K_a \cdot [\text{Cet}] \cdot [\text{HCN}]}{[\text{H}^+]}$

*Mécanisme B* :  $v = k_B \cdot [\text{CetH}^+] \cdot [\text{CN}^{-}]$  approximation AECD

Or  $K_2 = \frac{[\text{CetH}^+]}{[\text{Cet}] \cdot [\text{H}^+]}$  d'où  $v = k_B \cdot K_2 \cdot [\text{Cet}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^{-}] = k_B \cdot K_2 \cdot K_a \cdot [\text{Cet}] \cdot [\text{HCN}]$

3.1.2. *L'ajout d'acide chlorhydrique* n'a pas d'effet sur la réaction : on n'observe pas de décoloration. Cela permet d'éliminer le mécanisme B qui commence par la protonation.

*L'ajout d'ions hydroxyde* augmente la vitesse de la réaction, la réaction est plutôt favorisée en milieu basique, soit avec la présence d'ions cyanure. Cela met plutôt en évidence le **mécanisme A** où la première étape utilise l'ion cyanure.

3.2.1. *Expérience 1, document 1* : le tracé de  $\frac{1}{[\text{Et}]} = f(t)$  est une droite, cela correspond à un ordre global 2.

En effet, si on suppose un ordre global égal à 2 et comme les concentrations en réactifs sont égales à  $t = 0$  et au cours de la réaction, on peut écrire :

$v = k \cdot [\text{Et}]^a \cdot [\text{HCN}]^b = k \cdot [\text{Et}]^2 = -\frac{d[\text{Et}]}{dt}$  d'où en intégrant :  $\frac{1}{[\text{Et}]} - \frac{1}{[\text{Et}]_0} = kt$   
et  $a+b = 2$

3.2.2. *Expérience 2, document 2* : on a une dégénérescence de l'ordre par rapport à HCN. On peut écrire la vitesse sous la forme  $v = k_{\text{app}} \cdot [\text{Et}]$  avec  $k_{\text{app}} = k \cdot [\text{HCN}]^\alpha$

Le tracé du document 2,  $\text{Ln}[\text{Et}] = f(t)$  est une droite, cela correspond à un ordre 1 par rapport à Et soit  $\beta = 1$ .

En effet,  $v = k_{\text{app}} \cdot [\text{Et}] = -\frac{d[\text{Et}]}{dt}$  d'où en intégrant :  $\text{Ln}[\text{Et}] - \text{Ln}[\text{Et}]_0 = -k_{\text{app}} \cdot t$

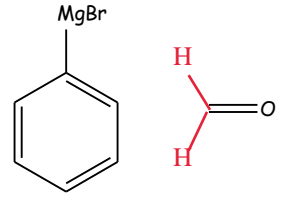
Comme l'ordre global est égal à 2, on en déduit que  $\alpha = 1$ .

3.2.3. L'expérience 1 permet d'obtenir la valeur de la constante de vitesse,  $k = \text{pente}$  (cf 3.2.1.)  
On obtient graphiquement  $k = \Delta y / \Delta x = (20-10) / 1900 = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

3.2.4. Si le pH augmente, la concentration en ion hydronium diminue et on note que la constante de vitesse augmente. *La constante de vitesse est donc inversement proportionnelle à la concentration en ions hydronium. Cela est en accord avec la loi de vitesse obtenue avec le mécanisme A.* par identification, on obtient :  $k = \frac{k_A \cdot K_a}{[\text{H}^+]}$

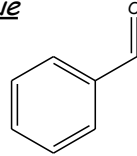
#### 4. Des ions cyanure à la synthèse d'un antibiotique

4.1. On peut utiliser le bromobenzène que l'on transforme en organomagnésien. Par réaction sur du méthanal, après hydrolyse acide, on obtient l'alcool benzylique.

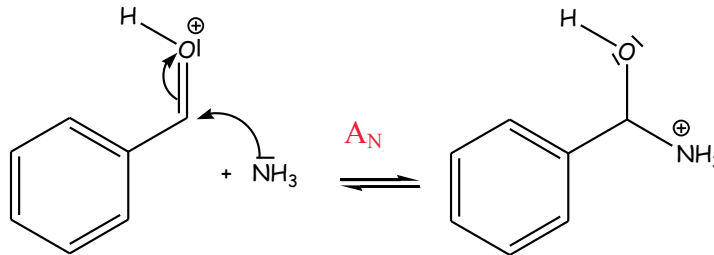


4.2. *Spectre IR* - bande à environ  $1700\text{ cm}^{-1}$  élongation de la liaison C=O  
 - absence de bande large entre  $2500$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$  absence de liaison OH d'un acide carboxylique

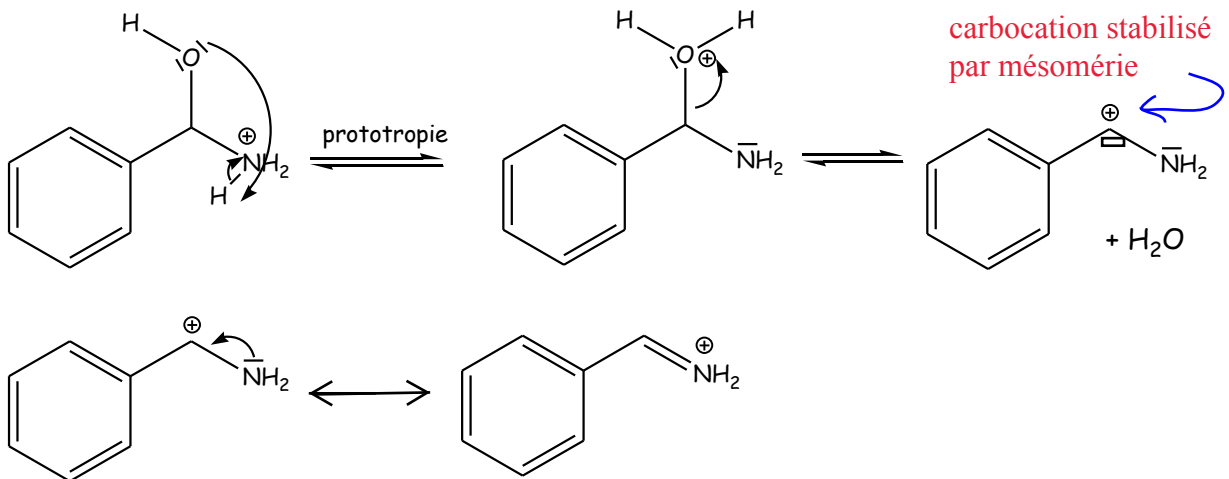
La molécule A est donc le benzaldéhyde :



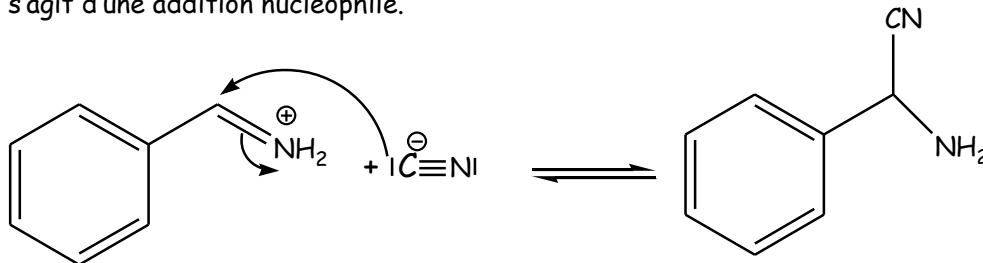
4.3. *Mécanisme de l'étape 1*



*Mécanisme de l'étape 2*



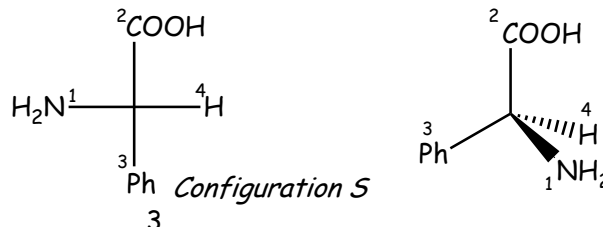
4.4. Il s'agit d'une addition nucléophile.



4.5. La réaction n'est pas stéréosélective car l'attaque nucléophile se fait sur la double liaison C=N plane. **et l'encombrement des deux faces est identique.**

4.6.  $C_1$  et  $C_2$  sont images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables, ce sont deux énantiomères.

4.7. Acide aminé de la série L  
 Il s'agit de  $C_1$ .



4.8. On a un mélange racémique donc le pouvoir rotatoire est nul.

4.9. La recristallisation consiste à purifier un solide en jouant sur les différences de solubilité à chaud et à froid du produit d'intérêt et de ses impuretés.

4.10. On note  $C_D$  ( $m_D$ ), la concentration massique (masse) en (D)-2-phénylglycine et  $C_L$  ( $m_L$ ), celle(s) en (L)-2-phénylglycine.

On utilise la loi de Biot :  $\alpha = [\alpha]_D \cdot C_D \cdot l + [\alpha]_L \cdot C_L \cdot l$  On note  $V = 100$  mL et  $l = 2,0$  dm

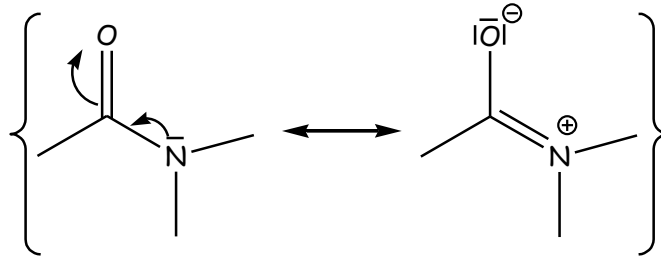
$$\alpha \cdot V = [\alpha]_D \cdot m_D \cdot l + [\alpha]_L \cdot m_L \cdot l \quad m_D + m_L = m = 1,08 \text{ g}$$

$$\alpha \cdot V = [\alpha]_D \cdot m_D \cdot l - [\alpha]_D \cdot (m - m_D) \cdot l$$

$$m_D = (\alpha \cdot V + [\alpha]_D \cdot m \cdot l) / ([\alpha]_D \cdot l + [\alpha]_D \cdot l) = (-3,35 \cdot 100 - 156 \cdot 1,08 \cdot 2,0) / ((-156 - 156) \cdot 2,0) = 1,0769 \text{ g}$$

Pourcentage massique en (D)-2-phénylglycine : % (D) =  $(1,0769/1,08) \cdot 100 = 99,7 \%$

4.11. Il se forme une *fonction amide*. L'écriture de la forme mésomère montre la planéité de la fonction. cf cours



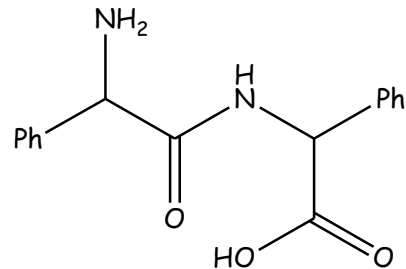
revoir la synthèse peptidique



4.12. Les molécules (2-phénylglycine et l'acide 6-aminopénicillanique) possèdent deux fonctions réactives (acide carboxylique et amine). Elles peuvent former ainsi 4 produits, il est donc difficile d'obtenir l'ampicilline avec un bon rendement.

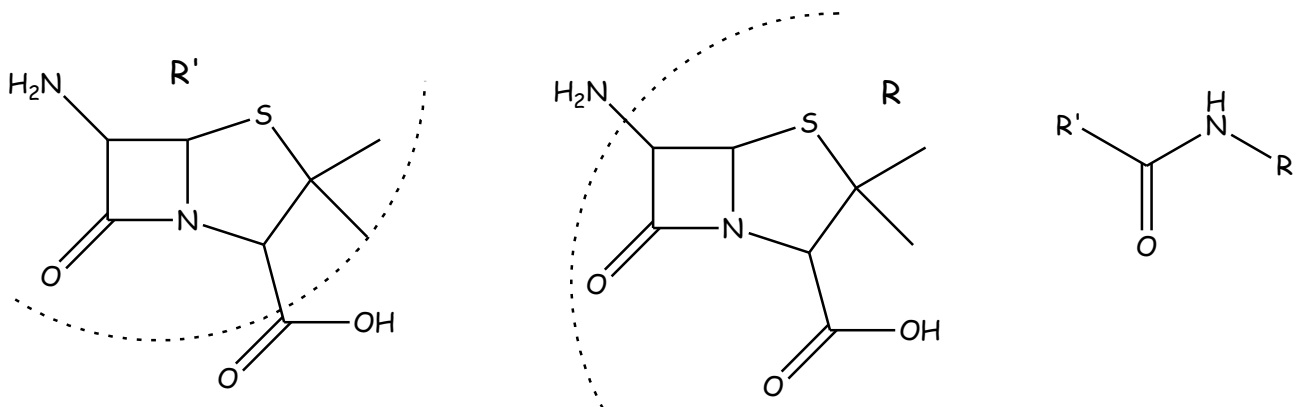
On peut former trois sous produits :

- Réaction de la 2-phénylglycine sur elle-même :

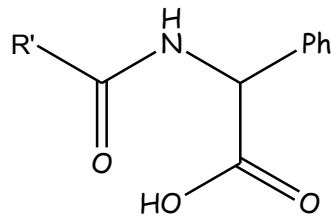


- Réaction de l'acide 6-aminopénicillanique sur lui-même :

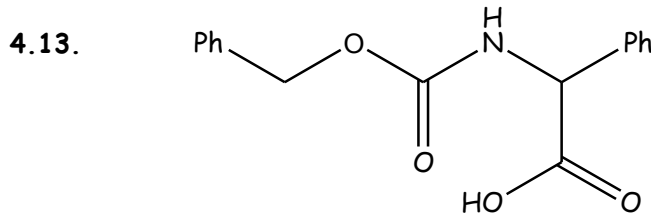
On note l'acide 6-aminopénicillanique (selon que ce soit la fonction amine ou acide qui réagit) :  $R-NH_2$  et  $R'-COOH$



- Réaction de la fonction acide carboxylique de l'acide 6-aminopénicillanique sur la fonction amine de la 2-phénylglycine :

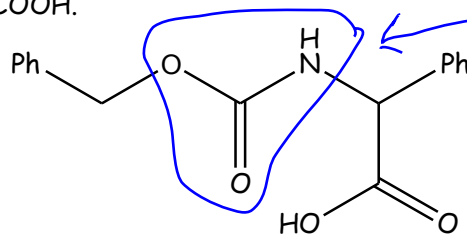


Seule, la réaction de la fonction amine de l'acide 6-amino-pénicillanique sur la fonction acide de la 2-phénylglycine conduit à l'ampicilline.

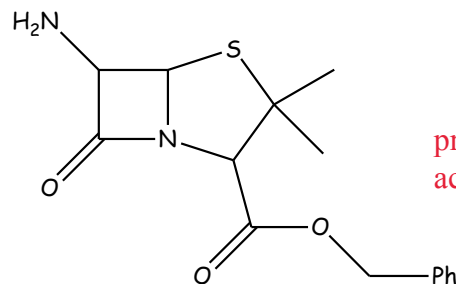


4.13. Stratégie de synthèse pour obtenir uniquement l'ampicilline

- Modification de la réactivité de la fonction amine de la 2-phénylglycine afin de la rendre moins réactive (doc 5) **bref protection de la fonction amine sous forme de carbamate.** On le note pour la suite R''-COOH.

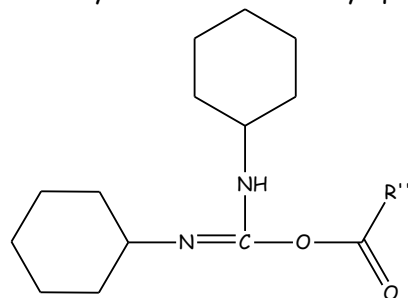


- Modification de la réactivité de la fonction acide carboxylique de l'acide 6-aminopénicillanique afin de la rendre moins réactive (doc 6) :



protection de la fonction acide en ester

- Activation du groupe carboxyle de l'acide carboxylique de la 2-phénylglycine (doc 4) :



- Déprotection des fonctions : dihydrogénation sous catalyse hétérogène en utilisant du palladium.