

CHIMIE

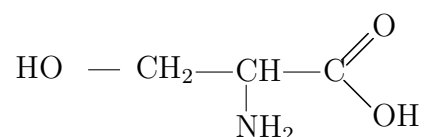
Durée: 2 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

SYNTHESE ET REACTIVITE D'ACIDES AMINES

1. Structure de la sérine

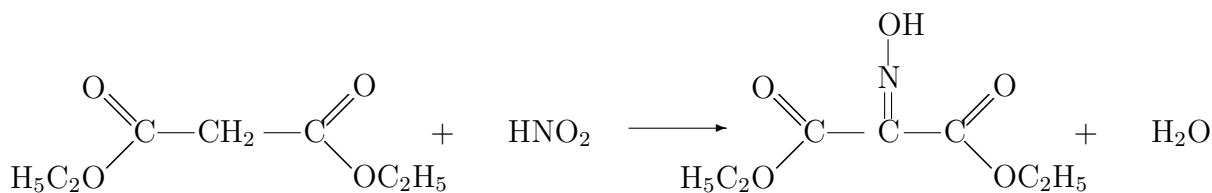
La sérine appartient à la série des aminoacides naturels et à pour formule :



1. Dans la sérine naturelle, la configuration absolue du carbone asymétrique est S.
 - 1.1. Donner une représentation de Cram de la sérine naturelle.
 - 1.2. En précisant rapidement les conventions adoptées, proposer une projection de Fischer de la sérine naturelle.
 - 1.3. Représenter une projection de Newman du conformère le plus stable de la sérine naturelle.

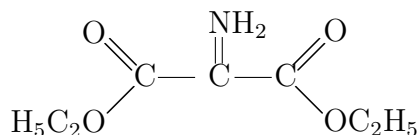
2. Synthèse de la sérine

- 2.1. L'action de deux moles d'éthanol absolu sur une mole d'acide malonique ou acide propan-1,3-dioïque, en présence d'acide sulfurique, conduit au malonate d'éthyle.
 - 2.1.a. Ecrire la formule semi-développée du malonate d'éthyle.
 - 2.1.b. Préciser les caractéristiques de la réaction effectuée.
 - 2.1.c. Proposer un mécanisme pour la réaction. (On pourra prendre des formules simplifiées pour les réactifs).
- 2.2. En milieu acide l'action du nitrite de sodium sur le malonate d'éthyle conduit à la réaction qui a pour équation-bilan:



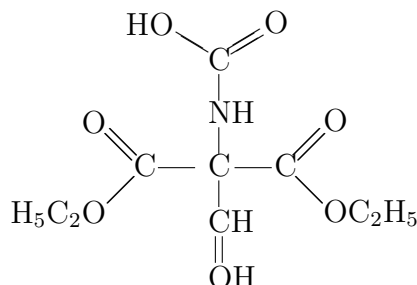
Soit A le produit obtenu.

- 2.2.a. Donner le nom usuel de l'acide HNO_2 .
- 2.2.b. Proposer une structure de Lewis pour HNO_2 , sachant qu'il s'agit d'un oxacide.
- 2.2.c. Montrer qu'en milieu acide, il peut conduire à l'ion nitrosyle NO^+ .
- 2.2.d. Sur quel type de composés chimiques fait-on "habituellement" réagir HNO_2 ? On rappelle les numéros atomiques H=1 ; C=6; N=7; O=8.
- 2.3. Le produit A, par une hydrogénation catalytique, conduit à B de formule :



B réagit alors avec l'anhydride acétique pour donner C de formule brute $C_9H_{15}NO_5$. Ecrire la formule semi-développée de C. Quel nom donne-t-on à la liaison formée ?

2.4. On ajoute peu à peu du méthanal à un mélange stoechiométrique de C et d'éthanolate (ou éthylate) de sodium. Le composé D obtenu après hydrolyse, a pour formule semi-développée:



2.4.a. Comment obtient-on l'éthanolate de sodium ? Quelles propriétés chimiques possède ce composé ?

2.4.b. Montrer à l'aide de formes mésomères que C possède un hydrogène assez mobile.

2.4.c. Proposer un mécanisme pour la réaction qui conduit de C à D.

2.5. Le composé D est alors chauffé à reflux pendant plusieurs heures en milieu basique puis en milieu acide.

2.5.a. Faire un schéma du montage à reflux.

2.5.b. Quelles réactions chimiques réalise-t-on dans ces conditions ? Donner la formule semi-développée du composé E obtenu.

2.6. Un chauffage de E en milieu acide chlorhydrique concentré conduit à l'acide conjugué de la sérine. Donner la formule de ce composé et le nom de l'espèce minérale obtenue au cours de la réaction.

3. Etude de l'alanine en solution aqueuse

Les solutions aqueuses sont traitées dans le cadre des solutions diluées. L'étude est réalisée à 298K. $K_e = \text{produit ionique de l'eau} = 10^{-14}$.

L'alanine (ou acide-2-aminopropanoïque) dissoute dans l'eau, se trouve essentiellement sous forme de zwitterion ou amphion $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$ noté AH^{+-} . On lui associe deux constantes d'acidité $\text{pK}_{a1} = 2,4$ (associée au groupe acide carboxylique) et $\text{pK}_{a2} = 9,7$ (associée au groupe amine).

3.1.a. Ecrire les équilibres acido-basiques faisant intervenir l'eau et l'amphion. Exprimer la constante thermodynamique associée à chaque équilibre.

3.1.b. Proposer un diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH.

3.1.c. En utilisant des représentations simplifiées pour les espèces chimiques, dérivées de AH^{+-} , calculer le pH d'une solution aqueuse d'alanine de concentration égale à $0,100 \text{ mol.l}^{-1}$.

3.2. Une solution S d'alanine a une concentration égale à $0,100 \text{ mol.l}^{-1}$. On souhaite réaliser deux dosages de $10,0 \text{ cm}^3$ de la solution S :

- par une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à $0,100 \text{ mol.l}^{-1}$ (dosage n1).
- par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,100 \text{ mol.l}^{-1}$ (dosage n2).

3.2.a. Ecrire dans chaque cas l'équation-bilan de la réaction et calculer la constante thermodynamique de la réaction.

3.2.b. Peut-on envisager de déterminer avec précision la concentration de la solution d'alanine si l'on suit les dosages par pH-métrie ? Justifier rapidement les réponses en donnant l'allure des courbes obtenues.

3.3. On propose d'améliorer la précision sur le dosage en ajoutant à la solution S du méthanal en excès qui réagit avec l'alanine. On obtient la solution S'.

3.3.a. Proposer un mécanisme pour la réaction observée et écrire l'équation-bilan de la réaction.

3.3.b. On montre alors que le composé organique obtenu se comporte comme un acide faible de $pK'a_2 = 7,2$. On dose $10,0 \text{ cm}^3$ de la solution S' de concentration égale à $0,100 \text{ mol.l}^{-1}$, par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,100 \text{ mol.l}^{-1}$. Déterminer le volume équivalent puis le pH de la solution aux "points intéressants".

3.3.c. Tracer l'allure de la courbe de dosage. Conclusion ?