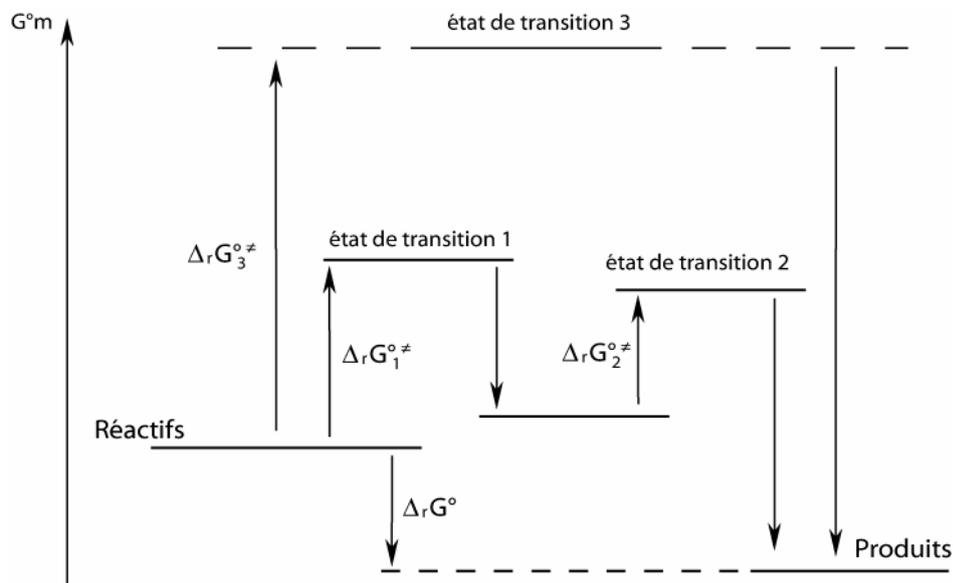
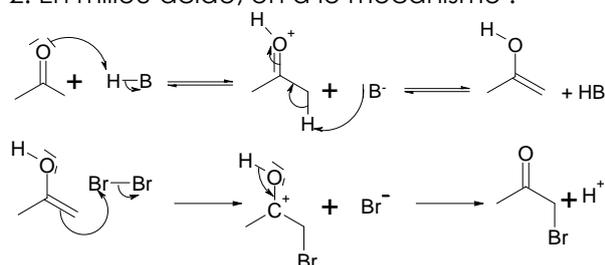


Réaction acido catalysées

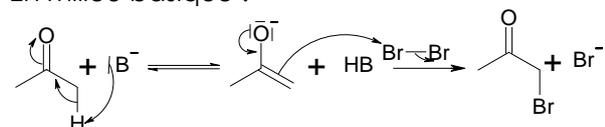
1. Un catalyseur permet d'atteindre plus vite l'état d'équilibre thermodynamique. Il agit en abaissant l'enthalpie libre standard d'activation de la réaction par modification du mécanisme. On a donc le profil énergétique suivant :



2. En milieu acide, on a le mécanisme :



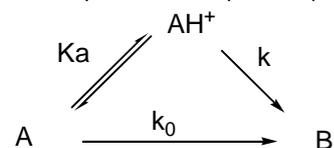
En milieu basique :



C'est ici une catalyse acido-basique spécifique, c'est-à-dire que la vitesse de la réaction ne dépend que du pH de la solution.

Pour une réaction acido catalysée, deux cas sont envisageables :

Catalyse acide spécifique :



L'équilibre est atteint entre AH⁺ et A

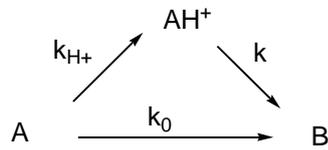
La loi de vitesse s'écrit :

$$v = k_o [A] + k [AH^+] = k_o [A] + kK [A] [H_3O^+]$$

$$v = (k_o + kK [H_3O^+]) \times [A]$$

$$D'où k = k_o + k_{H_3O^+} [H_3O^+]$$

En catalyse acido-basique généralisée :



On n'atteint pas l'équilibre entre AH^+ et A et k_{H^+} dépend de l'acide en solution. Ainsi, pour un mélange d'acides et de bases, on obtient une loi générale :

$$k = k_o + k_{H_3O^+} [H_3O^+] + k_{HO^-} [HO^-] + \sum_i (k_{HA_i} [HA_i] + k_{A_i^-} [A_i^-])$$

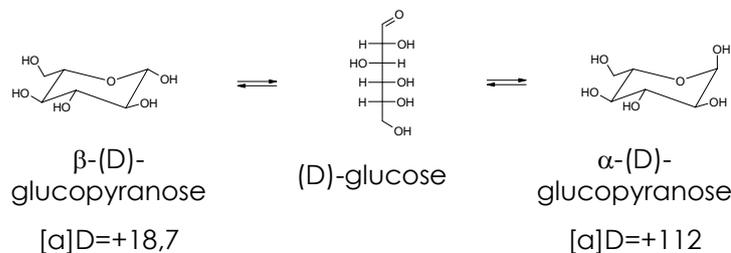
où les A_iH et les A_i^- sont les différents acides et base de la solution.

Loi de catalyse de Brønsted : dans une réaction en catalyse acide généralisée, on s'attend à ce que la force de l'acide intervienne dans la vitesse de la réaction, ce qui a effectivement été montré expérimentalement, et traduit par la loi de catalyse de Brønsted :

$$\log k_{\text{catalysée}} = \alpha \log K_A + \beta$$

où K_A est la constante d'acidité du couple acide base servant de catalyseur. Les valeurs de α sont généralement comprises entre 0 et 1. Une valeur proche de 0 signifie que le transfert de proton est très peu avancé dans l'état de transition (état de transition précoce). Une valeur proche de 1 signifie que le transfert de proton est presque achevé dans l'état de transition (état de transition tardif). On a une loi symétrique pour la catalyse basique spécifique.

3.



Petits rappels sur la nomenclature des sucres : le préfixe gluco- donne l'enchaînement stéréochimique relatif de chaque groupe hydroxy. La configuration (D) est celle du carbone asymétrique le plus éloigné en forme ouverte du carbone anomère. Le suffixe pyranose signifie que l'on considère la forme hémiacétalique cyclique à 6 atomes. Enfin si la configuration (au sens D/L du terme) du carbone anomère est la même que celle du carbone asymétrique le plus éloigné de lui en forme ouverte, le sucre est dit α , sinon il est dit β .

a) pouvoir rotatoire optique spécifique :
$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

avec : α : rotation optique (en degré)
 t : température
 λ : longueur d'onde de utilisée pour la mesure de déviation
 l : longueur de la cuve (en dm)
 c : concentration (en g.ml⁻¹)

b) Définition de l'excès énantiomérique :
$$ee = \frac{[\alpha] - [\beta]}{[\alpha] + [\beta]} \times 100$$

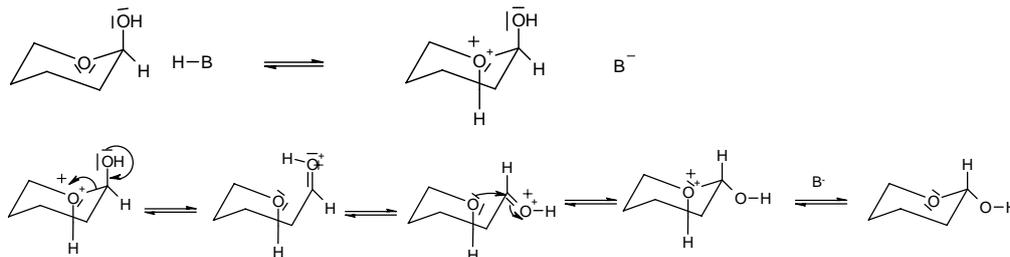
Pour calculer l'ee, il faut d'abord connaître les proportions molaires :

$$18,7 \times (1 - [\alpha]) + 112 \times [\alpha] = 52$$

$$\text{d'où : } [\alpha] = 0,36 \text{ et } [\beta] = 1 - [\alpha] = 0,64$$

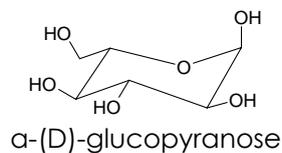
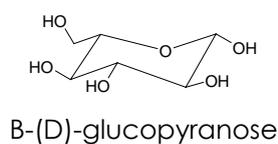
$$\text{alors, } ee = 28$$

c) En solution aqueuse, il y a interconversion des ces deux formes pour atteindre un état d'équilibre (environ 40 % d'isomère α , en raison de l'effet anomère). La réaction peut être catalysée par des acides suivant le mécanisme (pour simplifier on ne représente pas les fonctions alcools) :



Remarque importante : ce mécanisme n'est rien d'autre que celui de l'hydrolyse de l'hémiacétal, puis sa reformation à partir de l'aldéhyde et de l'alcool. Un glucopyranose n'est rien d'autre qu'un hémiacétal.

d)



D'un côté, la forme α est déstabilisée par les contraintes 1,3 diaxiales, de l'autre, elle est stabilisée par l'effet anomère (c'est-à-dire l'interaction entre l'orbitale non liante de l'atome d'oxygène et l'orbitale σ^* de la liaison C-OH du carbone anomère). Il est à noter que cet effet anomère est réduit en milieu aqueux du fait de l'interaction des molécules d'eau avec la molécule (solvant très polaire et très protique). C'est pourquoi, à l'état solide, on n'a que la forme α , alors que la forme β devient prédominante en milieu aqueux. On peut alors supposer que dans un solvant organique, l'effet anomère sera plus important qu'en milieu aqueux, d'où un angle $[\alpha]$ plus important.

e) Il est possible d'effectuer plusieurs études cinétiques dans des solutions tamponnées à pH et force ionique constants, mais dont les concentrations en acides et bases sont différentes. Si la constante de vitesse est constante, c'est qu'elle ne dépend que du pH. On alors dans un cas de catalyse acide spécifique (cas (1)). Sinon, c'est une catalyse acide généralisée.