

**Concours blanc – Epreuve de chimie
Mercredi 4 Janvier**

▪Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Toute réponse doit être justifiée .

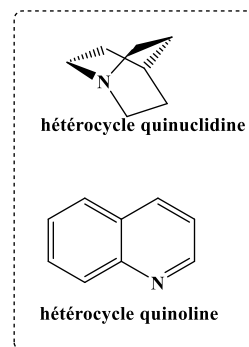
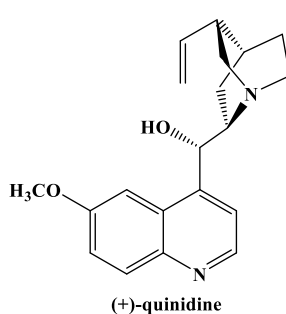
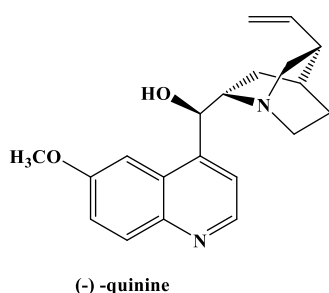
▪Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre . *

▪L'utilisation de la calculatrice est autorisée .

Le sujet comporte 3 parties totalement indépendantes

Première partie : Étude structurale de la (-)-quinine et de la (+)-quinidine

La (-)-quinine et la (+)-quinidine appartiennent à la famille des alcaloïdes et possèdent des propriétés thérapeutiques importantes. Leurs structures sont représentées sur la figure ci-dessous. Elles ont des propriétés basiques et sont constituées d'hétérocycles azotés : l'un de type quinoline portant un groupement méthoxy et l'autre de type quinuclidine portant un groupe fonctionnel vinyle ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Ces molécules sont stéréoisomères l'une de l'autre et leur relation est qualifiée de pseudo-énantioméris.



Q1. Donner la signification du signe (-) dans le nom de la (-)-quinine.

Q2. Dans le nom donné à la (-)-quinine en nomenclature IUPAC (annexe 1), indiquer le nom de la molécule considérée comme chaîne principale et des groupes fonctionnels considérés comme des substituants.

Q3. Localiser sur la structure de la (-)-quinine, les carbones stéréogènes notés *R*, *2S*, *4R*, *8R* dans le nom en nomenclature IUPAC de la (-)-quinine. Justifier le descripteur stéréochimique (*R*) spécifié au début du nom en nomenclature IUPAC de la (-)-quinine.

Q4. Donner le nombre maximum de stéréoisomères théoriquement possibles pour la (-)-quinine. Indiquer combien cette molécule en possède effectivement en justifiant pourquoi.

Q5. Indiquer la relation stéréochimique liant la (-)-quinine et la (+)-quinidine. Expliquer pourquoi on parle de relation de pseudo-énantioméris entre ces molécules en vous appuyant sur les propriétés physico-chimiques données dans l'annexe 1.

Stéreoisomérisie de conformation

Des calculs théoriques ont été menés récemment pour identifier les différentes conformations possibles pour la molécule de (-)-quinine. Six conformations particulières ont été identifiées et notées Q-1-c, Q-1-t, Q-2-c, Q-2-t, Q-3-c, Q-3-t. Leur énergie relative dans le vide ainsi que quelques angles dièdres et une valeur théorique du nombre d'onde de la vibration d'élongation OH sont reportés dans le tableau ci-dessous pour chaque conformation. L'orientation du groupement méthoxy (OMe) de l'hétérocycle quinoline relativement à l'hétérocycle quinuclidine est spécifiée dans le nom de la conformation par un c pour *cis*, si le méthyle de ce groupe est orienté vers l'hétérocycle quinuclidine, et t pour *trans*, s'il ne l'est pas. Les conformations Q-1-c et Q-1-t ne diffèrent donc dans leur structure que par l'orientation du groupement méthoxy. Il en va de même pour Q-2-c et Q-2-t ainsi que Q-3-c et Q-3-t.

Conformation	Énergie relative dans le vide en kJ.mol ⁻¹	Angle dièdre (C ₉ -C ₁₀ -C ₁₂ -C ₁₄) en °	Angle dièdre (C ₁₀ -C ₁₂ -C ₁₄ -N ₁₅) en °	Angle dièdre (O ₁₃ -C ₁₂ -C ₁₄ -N ₁₅) en °	Angle dièdre (H ₁₃ -O ₁₃ -C ₁₂ -C ₁₄) en °	$\sigma(\text{OH})$ en cm ⁻¹
Q-1-c	0	99,3	153,6	-82,4	174,0	3766
Q-1-t	5,23	99,6	155,8	-80,4	172,2	3767
Q-2-c	7,25	99,8	-87,5	39,0	-24,1	3514
Q-2-t	9,48	100,5	-88,8	37,7	-23,0	3507
Q-3-c	15,58	-81,6	-90	41,3	-23,0	3513
Q-3-t	19,24	-83,4	-87,5	43,8	-25,7	3545

Tableau 1 : Énergie relative dans le vide, angles dièdres et nombre d'onde de la vibration d'élongation de liaison O-H dans le cas des six conformations issues de calculs théoriques. La numérotation des atomes est spécifiée sur la Figure 4.

Les structures de ces six conformations sont représentées par ailleurs ci-dessous et notées cette fois-ci **QA** à **QF**. L'objectif de cette partie est d'associer chacune des conformations Q-1-c, Q-1-t, Q-2-c, Q-2-t, Q-3-c et Q-3-t explicitées précédemment à sa structure géométrique (**QA** à **QF**).

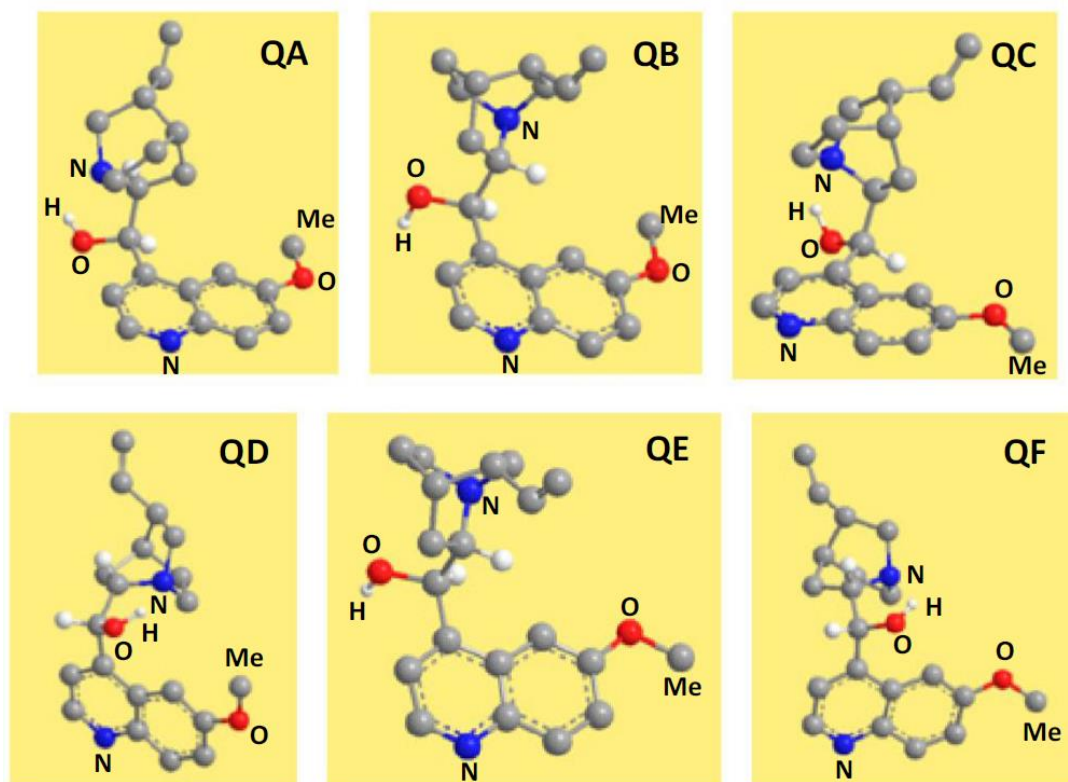


Figure 2 : Structures géométriques des conformations de la (-)-quinine Q issues de calculs théoriques (seuls les atomes d'hydrogène potentiellement utiles à l'étude sont représentés).

Loi de Hooke

En spectroscopie d'absorption infrarouge, la loi de Hooke permet de relier le nombre d'onde σ à des grandeurs caractéristiques de la liaison selon l'équation suivante : $\sigma(AB) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ où $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ est la masse réduite, m_A et m_B les masses atomiques des atomes A et B et k la constante de raideur de la liaison (AB) concernée. Dans cette formule, c est la célérité de la lumière dans le vide.

Justifier que les structures QA à QF sont des conformations de la même molécule.

Q6. Justifier que les structures QA à QF sont des conformations de la même molécule.

Q7. Définir ce qu'est une liaison (ou un pont) hydrogène et indiquer comment évolue son énergie en fonction de paramètres géométriques pertinents entre les atomes mis en jeu.

Indiquer comment se traduit la présence d'un pont hydrogène sur le nombre d'onde de la vibration d'élongation de la liaison O-H.

En vous appuyant sur le tableau 1, identifier parmi les structures QA à QF celles qui sont susceptibles de présenter une liaison hydrogène intramoléculaire (d'énergie intermédiaire) sachant que les atomes mis en jeu dans ce pont hydrogène (que l'on précisera en utilisant la numérotation de la figure ci-dessous) sont les mêmes pour toutes les structures.

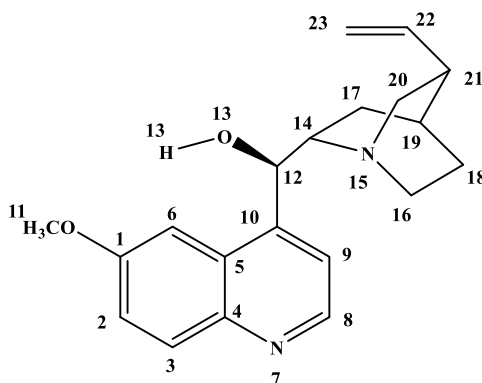
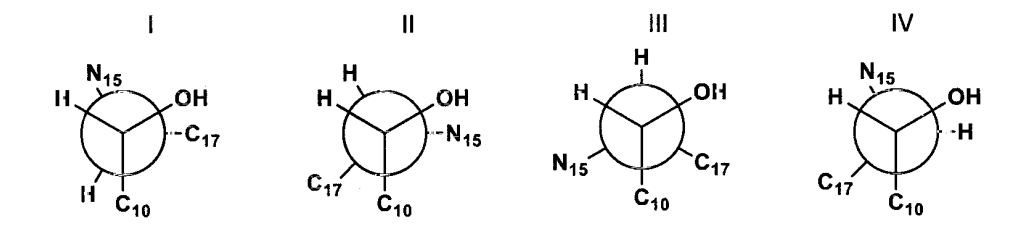


Figure 4 : Numérotation adoptée pour les atomes de la (-)-quinine dans le cadre de la partie A.II. Attention, celle-ci diffère de la numérotation IUPAC de la partie A.I

Q8. Associer, à l'aide des deux questions précédentes et du tableau 1, les conformations Q-1-c à Q-3-t à leurs structures QA à QF. Justifier soigneusement votre réponse.

Q9. Sachant que les résultats issus des calculs théoriques et de la diffraction des rayons X (figure 3) sont en accord, indiquer parmi les 4 représentations de Newman suivantes (I à IV) dans l'axe de la liaison $C_{12}-C_{14}$ celle attribuable à la conformation la plus stable de la (-)-quinine en justifiant.



Sachant que dans le cas de la (+)-quinidine la conformation la plus stable possède un angle dièdre ($C_{10}-C_{12}-C_{14}-N_{15}$) d'environ 180° , proposer une représentation de Newman analogue à celle de la question précédente pour la (+)-quinidine.

Annexe 1. Données physico-chimiques sur la (-)-quinine et la (+)-quinidine

	(-)-quinine	(+)-quinidine
Nom IUPAC	(<i>R</i>)-(6-méthoxyquinolin-4-yl) ((2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,8 <i>R</i>)-8-vinylquinuclidin-2-yl) méthanol	(<i>S</i>)-(6-méthoxyquinolin-4-yl) ((2 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,8 <i>R</i>)-8-vinylquinuclidin-2-yl) méthanol
Masse moléculaire / g.mol ⁻¹	324	324
Température de fusion <i>T</i> _f / °C	170-175	170-172
Pouvoir rotatoire [α] ₈₂₀ ²⁸ / °.mL.g ⁻¹ .dm	- 178	+ 230
Densité <i>d</i> / g.cm ⁻³	1,2	1,2
Log <i>P</i> ⁸ à 25°C	3,44	3,44
p <i>K</i> _{a1} et p <i>K</i> _{a2} à 25°C	4,4 et 8,4	4,4 et 8,8
IR (données expérimentales) Nombre d'onde σ / cm ⁻¹	3295, 1621, 1507, 1461, 1325, 1235, 1093, 1031	3180, 1623, 1509, 1463, 1328, 1236, 1105, 1031

⁸ Le *LogP* est une mesure de la solubilité différentielle d'espèces chimiques dans deux solvants (coefficient de partage entre une phase organique et une phase aqueuse). Le *LogP* est, en pratique, égal au logarithme de la constante de partage de l'espèce E entre une phase octanol et une phase eau : $\log \left(\frac{[E]_{\text{octanol}}}{[E]_{\text{eau}}} \right)$. Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule. Des exemples de valeurs de *LogP* sont donnés : cyclohexane (3,4), toluène (2,7), benzène (1,94), éthanol (-3,2) et glucose (-3,3).

Deuxième partie : Quelques aspects de la chimie de l'euporium

Cette partie est consacrée à l'euporium (Eu, $Z = 63$), élément situé vers le milieu des lanthanides, présent en moyenne à 2 ppm dans la croûte terrestre, dont le principal minéral est la bastnaésite. Il trouve ses principales applications pour l'éclairage, en tant que luminophore pour la catholuminescence (téléviseurs LCD et plasma) et la fluorescence (lampes fluorescentes) : rouge à l'état Eu^{3+} dans une matrice d'oxyde ou d'oxysulfure d'yttrium, bleu à l'état Eu^{2+} dans un aluminat de bore et magnésium.

L'euporium est une des terres rares dont l'état d'oxydation +II est courant, sous forme d'oxyde à l'état solide ou d'ion Eu^{2+} en solution aqueuse. Cette partie aborde deux aspects de la chimie de l'euporium (II) : propriétés des oxydes et cinétique de la réduction de l'acide pyruvique.

Oxydes d'euporium

L'oxyde d'euporium (II) EuO est un des rares exemples de matériau semi-conducteur ferromagnétique à haute aimantation. Des recherches sont effectuées pour en fabriquer des films minces de structure cristallographique parfaitement régulière.

Les enthalpies et entropies standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont supposées indépendantes de la température.

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

En présence de dioxygène, l'euporium métallique peut s'oxyder en oxyde d'euporium (II) EuO ou en oxyde d'euporium (III) Eu_2O_3 . Le tableau 1 fournit les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies standard (S°) du dioxygène, de l'euporium, du titane et de leurs oxydes à 298 K.

Tableau 1 — *Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standard (S°) à 298 K*

	$\text{Eu}_{(s)}$	$\text{EuO}_{(s)}$	$\text{Eu}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ kJmol}^{-1}$	0	- 603	- 1651	0
$S^\circ \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	78	78	146	205

Q10. Écrire l'équation, notée (E1), de la réaction d'oxydation de $\text{Eu}_{(s)}$ en $\text{EuO}_{(s)}$ par le dioxygène gazeux, ajustée avec les nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles. Même question pour l'équation, notée (E2), d'oxydation de $\text{EuO}_{(s)}$ en $\text{Eu}_2\text{O}_{3(s)}$.

Q11. Montrer qu'à température donnée, il existe une gamme de pressions de dioxygène, entre deux valeurs extrêmes, au sein de laquelle l'oxyde d'euporium (II) est stable par rapport à $\text{Eu}_{(s)}$ et $\text{Eu}_2\text{O}_{3(s)}$.

Q12. Déterminer les deux valeurs extrêmes de pression de dioxygène entre lesquelles l'oxyde d'euporium (II) est stable, à 850 K.

En déduire si la formation d'un film d'oxyde d'euporium (II) par dépôt à partir d'euporium et de dioxygène gazeux à 850 K semble aisée.

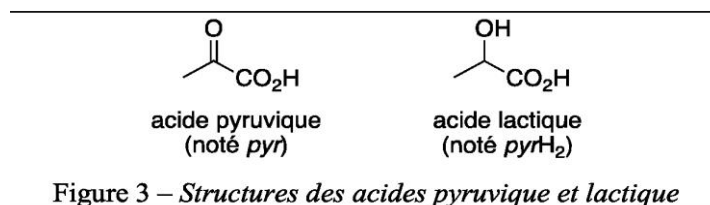
Cinétique de la réduction de l'acide pyruvique par l'ion Eu^{2+}

Pour toute cette partie : le volume du réacteur est constant ; les vitesses dont il est question sont implicitement des vitesses volumiques ; toutes les expériences sont effectuées à 298 K .

Avec l'importance biologique de l'hydrogénation de céto-acides, des études du comportement de l'acide pyruvique en tant qu'oxydant ont été conduites. Ainsi sa réduction en acide lactique a-t-elle été étudiée, en utilisant divers ions métalliques à l'état d'oxydation +II. Cette partie est consacrée à la cinétique de la réduction de l'acide pyruvique par l'ion Eu^{2+} .

L'acide pyruvique (noté *pyr*, voir figure 3) peut être réduit en acide lactique (noté *pyrH₂*, voir figure 3) par l'ion Eu^{2+} en milieu aqueux acide. On donne les potentiels standard des couples d'oxydoréduction impliqués, à 298 K :

$$E^\circ (\text{Eu}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Eu}^{2+}_{(\text{aq})}) = -0,36 \text{ V} ; E^\circ (\text{pyr}_{(\text{aq})} / \text{pyrH}_{2(\text{aq})}) = 0,27 \text{ V}$$



Le déroulement de cette transformation est suivi en spectrophotométrie UV-visible par mesure de l'absorbance du milieu réactionnel à 402 nm, longueur d'onde à laquelle le seul réactif ou produit absorbant la lumière est l'ion Eu^{2+} , avec un coefficient d'absorption molaire $\varepsilon = 24 \text{ L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$.

Afin de déterminer les ordres par rapport aux différents réactifs, les auteurs de l'étude font varier le réactif en défaut : Eu^{2+} ou *pyr* (l'ion H^+ est toujours en large excès).

Q13. Écrire l'équation de cette réaction (notée (E3)) entre l'ion Eu^{2+} et l'acide pyruvique (noté *pyr*) en milieu aqueux acide, avec un coefficient stoechiométrique +1 pour l'acide lactique (noté *pyrH₂*).

Q14. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre K_3° de la réaction (E3) à 298 K .

Q15. Justifier qu'il est peu probable que la réaction d'équation (E3) procède en un seul acte élémentaire.

Q16. Dans l'hypothèse où l'on peut définir une vitesse pour la réaction d'équation (E3), écrire la relation très simple entre les vitesses de consommation de l'ion Eu^{2+} et de formation de l'acide lactique *pyrH₂* .

Q17. En considérant les conditions de suivi expérimental de la transformation, montrer que la vitesse accessible à la mesure est la vitesse de consommation de Eu^{2+} .

Pour toute la suite de cette partie, cette vitesse de consommation de Eu^{2+} est notée v .

Cas où Eu^{2+} est en défaut

Lorsque Eu^{2+} est en défaut par rapport à l'acide pyruvique, les auteurs font les observations suivantes :

- en l'absence de Eu^{3+} dans le mélange réactionnel initial, la transformation est d'abord d'ordre 1, puis d'ordre 2 par rapport à Eu^{2+} , avec une phase intermédiaire sans ordre ;
- lorsque l'ion Eu^{3+} est introduit en concentration élevée par rapport à Eu^{2+} dans le mélange réactionnel initial, la transformation est constamment d'ordre 2 par rapport à Eu^{2+} .

Exemple de suivi

Le tableau 5 fournit l'évolution de la concentration en ion Eu^{2+} au cours du temps à partir des conditions initiales suivantes : $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 5,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Eu}^{3+}]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{pyr}]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,45 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau 5 — Concentration en ion Eu^{2+} en fonction de la date t , à partir des conditions initiales : $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 5,8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Eu}^{3+}]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{pyr}]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,45 \text{ mol.L}^{-1}$

t / s	0,050	0,100	0,150	0,200	0,300	0,400	0,500
$[\text{Eu}^{2+}] / 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	4,5	3,6	3,1	2,8	2,3	2,0	1,7

Q18. Discuter l'intérêt de ce choix de concentrations initiales.

Q19. Par une méthode de votre choix, vérifier que la transformation est bien d'ordre apparent 2 par rapport à Eu^{2+} et déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} définie par $v = k_{\text{app}} [\text{Eu}^{2+}]^2$

Les auteurs proposent le mécanisme présenté dans la figure 4.

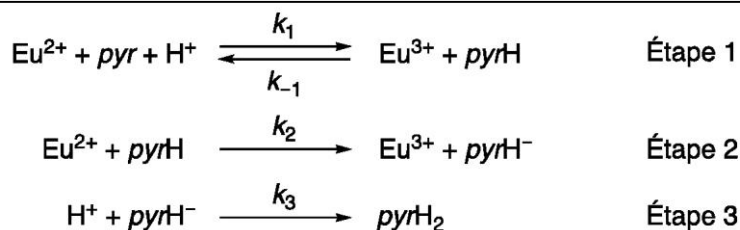


Figure 4 — Mécanisme proposé pour la réduction de l'acide pyruvique par l'ion Eu^{2+}

Q20. En supposant uniquement que ce modèle mécanistique correspond bien au déroulement microscopique de la transformation, discuter s'il est *a priori* possible de définir une vitesse pour la réaction d'équation (E3).

Les auteurs supposent que la concentration en espèce pyrH est constante au cours de la transformation et que « l'étape 3 est rapide ».

Q21. Sachant que l'atome H fixé par l'acide pyruvique lors de l'étape 1 est lié à l'atome de carbone central, proposer un schéma de Lewis plausible pour l'entité neutre pyrH . En déduire un argument permettant de considérer qu'il est plausible que la concentration de pyrH soit constante au cours de la transformation.

Q22. Commenter l'expression « l'étape 3 est rapide » en analysant par rapport à quelle(s) étape(s) elle le serait. Proposer une formulation plus précise.

Q23. Montrer que l'hypothèse de stationnarité de la concentration de pyrH conduit à la loi de vitesse (R1) :

$$v = 2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{[\text{Eu}^{2+}]^2 \cdot [\text{pyr}] \cdot [\text{H}^+]}{k_{-1} \cdot [\text{Eu}^{3+}] + k_2 \cdot [\text{Eu}^{2+}]} \quad (\text{R1})$$

Q24. Interpréter les faits expérimentaux (ordre par rapport à Eu^{2+} variable au cours de la transformation et influence de la présence de Eu^{3+}) à partir de cette loi de vitesse. Identifier dans le mécanisme la cause de l'inhibition liée à la présence d'ion Eu^{3+} .

Q25. Déterminer la valeur du rapport $k_1 k_2 / k_{-1}$.

Cas où l'acide pyruvique est en défaut

Lorsque l'acide pyruvique est en défaut par rapport aux ions Eu^{2+} et H^+ et qu'il n'y a pas d'ion Eu^{3+} dans le mélange initial, les auteurs observent que, dans les premiers instants de la transformation, la loi de vitesse y (correspondant toujours à la consommation de Eu^{2+}) est de la forme $y = k_{\text{app}}' [\text{pyr}]$ et la constante de vitesse apparente k_{app}' est proportionnelle à $[\text{Eu}^{2+}]$ et à $[\text{H}^+]$.

Q26. Montrer que la loi de vitesse (R1) est cohérente avec ces observations et identifier l'étape cinétiquement déterminante au cours de ce premier régime.

Les auteurs mesurent $k_{\text{app}} = 58 \text{ s}^{-1}$ avec les conditions initiales : $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Eu}^{3+}] = 0$; $[\text{pyr}]_0 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

Q27. En déduire la valeur de k_1 puis du rapport k_2 / k_{-1} .

Complexes de l'euporium (III)

Cette partie aborde la synthèse de complexes fluorescents de l'euporium pour des applications analytiques en milieu biologique et l'utilisation de complexes pour l'extraction liquide-liquide de l'euporium présent dans des mélanges avec d'autres terres rares.

Cette partie présente des résultats de recherches de détecteurs fluorescents pour des oxydants présents à faible concentration en milieu biologique, parmi lesquels le peroxyde d'hydrogène et les ions superoxyde et peroxydinitrite. Les détecteurs étudiés sont des complexes entre l'ion Eu^{3+} et des ligands fonctionnalisés par des groupes ayant des propriétés de fluorescence, préparés à partir de la coumarine 1 (figure 5).

Données

pK_a de couples acide-base, en solution aqueuse, à 298 K (*Ph* désigne le groupe phényle et *R* un groupe hydrocarboné quelconque) :

$$\text{pK}_a (\text{PhOH} / \text{PhO}^-) = 10,0$$

$$\text{pK}_a (\text{RCOOH} / \text{RCO}_2^-) = 4 \text{ à } 5$$

$$\text{pK}_a (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$$

$$\text{pK}_a (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

$$\text{pK}_a (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 14,0$$

Numéros atomiques H : 1 C : 6 N : 7 O : 8

Masses molaires atomiques en gmol^{-1} H : 1 C : 12 N : 14 O : 16

Q28. Représenter les schémas de Lewis du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), de l'ion superoxyde (O_2^-), de l'ion nitrate (NO_3^-) et de son isomère l'ion peroxydinitrite (ONOO^- , dans lequel les atomes sont alignés dans cet ordre).

La publication indique que la coumarine 1 est placée dans les conditions indiquées dans la figure 5 pour conduire au produit 3.

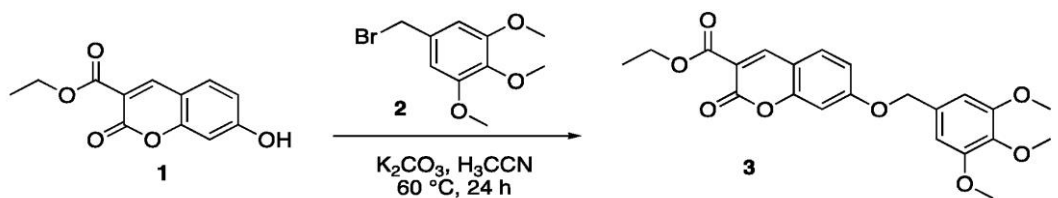


Figure 5 – Passage de la coumarine 1 à 3.

Q29. Identifier les rôles du réactif bromé 2, de « K_2CO_3 » et de « H_3CCN » dans cette transformation.

Le spectre de RMN du proton de la molécule 3 (CDCl_3 , 500 MHz) présente les signaux reproduits dans le tableau 6. On précise que, dans ce spectre, tous les noyaux d'atomes H liés à un atome de carbone tétragonal ont un déplacement chimique inférieur à ceux liés à un atome de carbone trigonal.

On indique les constantes de couplage entre noyaux d'atomes H liés à un cycle benzénique :

		$\text{H}^a - \text{H}^b$	$\text{H}^a - \text{H}^c$	$\text{H}^a - \text{H}^d$
	J (Hz)	6 - 9	1 - 3	0 - 1

Tableau 6 — Caractéristiques de chacun des dix signaux (référéncés de a à j) du spectre de RMN de **3**, enregistré dans CDCl_3 à 500 MHz : déplacement chimique (b), intégration, multiplicité (s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublets, t = triplet, q = quadruplet), constante(s) de couplage éventuelle(s) (J).

Référence	δ / ppm	Intégration	Multiplicité	J Hz
a	1,42	3 H	t	7,1
b	3,88	3 H	s	
c	3,90	6 H	s	
d	4,42	2 H	q	7,1
e	5,09	2 H	s	
f	6,67	2 H	s	
g	6,91	1 H	d	2,2
h	6,99	1 H	dd	2,2 ; 8,8
i	7,54	1 H	d	8,8
j	8,52	1 H	s	

Q30. Attribuer les signaux du spectre de RMN de **3** en reproduisant sur votre copie la structure de **3** et en indiquant, sans commentaires, la référence (a à j) du tableau 6 à côté de chaque groupe de protons concernés.

L'ester **3** est ensuite transformé en **4** selon le protocole suivant, traduit de la publication :

Un échantillon de 177 mg de **3** est mis en suspension dans 5 mL de méthanol. Cette suspension est traitée par 1,7 mL d'une solution aqueuse de soude à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$: une solution limpide est alors obtenue. Après douze heures à température ambiante, le pH du mélange est porté à environ 3 par ajout d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} et la solution obtenue est XXX trois fois par de l'acétate d'éthyle. La phase organique combinée est YYY à l'eau, puis séchée (MgSO_4), filtrée et évaporée pour fournir 137 mg de produit **4** pur selon des analyses par RMN et spectroscopie de masse, correspondant à la formule moléculaire $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$.

La transformation de l'ester **3** en composé **4** se produit en deux étapes selon le schéma :



Q31. En expliquant le but des deux opérations correspondantes, choisir parmi les cinq mots suivants pour remplacer « XXX » et « YYY » dans le texte précédent : « dissoute », « distillée », « extraite », « lavée », « précipitée ».

Q32. Expliquer le rôle de l'ajout d'acide chlorhydrique et le choix du pH visé, environ 3 plutôt que 6 ou 1 par exemple.

Q33. Déterminer le rendement de cette formation de **4**

Séparation des terres rares par extraction liquide-liquide à l'aide de complexes

La mise en oeuvre des propriétés optiques des terres rares nécessite l'utilisation de matériaux de très haute pureté. Les minerais naturels contenant des mélanges de terres rares dont les propriétés sont très similaires, leur purification fait appel à des procédés complexes, utilisant fréquemment des étapes de séparation liquide-liquide où les différentes espèces présentes dans le mélange se séparent partiellement dans deux phases liquides non miscibles.

Une étude publiée en 2006 envisage la séparation des ions Eu^{3+} et Y^{3+} issus d'ampoules fluorescentes usagées en utilisant une extraction liquide-liquide. Ce procédé consiste à traiter une solution aqueuse de ces deux cations par un solvant organique contenant un ligand formant sélectivement des complexes solubles en phase organique avec ces cations : la phase organique est enrichie en cation formant le complexe le plus stable dans cette phase tandis que la phase aqueuse est enrichie en l'autre cation.

Dans le cas de cette étude, le ligand utilisé est l'acide 2-éthylhexyl mono-2-éthylhexylester phosphonique (parfois nommé HEHEPA, commercialisé sous les noms PC-88A et Ionquest 801), de structure donnée figure 8 et que l'on note ici RH.

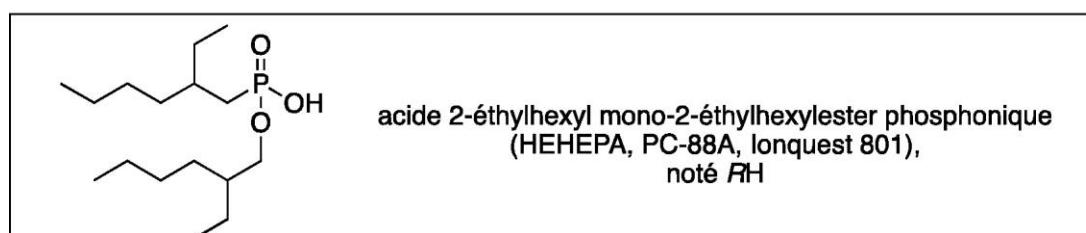


Figure 8 — Structure du ligand noté RH

Le solvant organique est commercialisé sous le nom Shellsol D70, c'est un mélange liquide d'alcanes et de cycloalcanes comprenant entre 11 et 14 atomes de carbone, de densité 0,792 à 298 K.

Dans toute cette partie, les expériences sont effectuées à 298K ; les phases organique et aqueuse ont le même volume ; elles sont strictement non miscibles l'une à l'autre. Les espèces dissoutes en phase aqueuse sont caractérisées par la mention « (aq) » et celles dissoutes en phase organique par la mention « (org) », toutes les solutions sont idéales.

Q34. Justifier l'intérêt d'utiliser comme solvant un mélange d'hydrocarbures à longue chaîne carbonée plutôt que du pentane, de l'hexane ou du cyclohexane, solvants courants au laboratoire.

La première partie de l'étude aborde la répartition des diverses formes de RH entre la phase organique et la phase aqueuse, régie par trois équilibres :

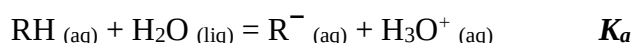
- Dimérisation de RH en phase organique, de constante K_{dim}



- Partage de RH entre la phase aqueuse et la phase organique, de constante K_p :



- Dissociation de RH en phase aqueuse, de constante K_a :



Le $\text{p}K_a$ du couple RH / R^{-} en solution aqueuse vaut 3,3.

Un échantillon de volume V_0 de solution de RH à concentration C_R dans le solvant organique est mis en contact d'une solution aqueuse de même volume V_0 d'acide nitrique (H^{+} , NO_3^{-}) à concentration C_H . Après agitation, l'équilibre entre les diverses formes de RH est établi.

La concentration totale de RH (c'est-à-dire prenant en compte les espèces RH, (RH)₂ et R⁻) à l'équilibre en phase organique est notée C_{org}, la concentration totale de RH à l'équilibre en phase aqueuse est notée C_{aq}.

Q35. Justifier la possibilité de « dimérisation » de RH en phase organique et proposer une structure schématique pour le dimère (RH)₂.

Q36. Montrer que C_{aq} et [RH_(aq)] obéissent à la relation (R2) (avec C° = 1,00 molL⁻¹)

$$C_{aq} = [RH_{(aq)}] \left(1 + K_a \frac{C^\circ}{[H_3O^+]} \right) \quad (R2)$$

On définit le rapport de distribution du ligand RH, noté **D_{RH}**, comme le quotient de sa concentration totale à l'équilibre en phase organique par celle à l'équilibre en phase aqueuse : **D_{RH}** = C_{org} / C_{aq}

Q37. Les expériences d'extraction sont toujours réalisées à pH inférieur à 2 ; montrer que dans ces conditions **D_{RH}** s'exprime par la relation (R3) :

$$D_{RH} = K_P + 2 K_{dim} K_P^2 \frac{C_{aq}}{C^\circ} \quad (R3)$$

En faisant varier la concentration initiale C_R du ligand en phase organique, les auteurs ont mesuré **D_{RH}** pour différentes concentrations C_{aq} à l'équilibre en phase aqueuse. Ils observent la relation affine (R4) où **A** = 1.4x10⁹ et **B** = 178 :

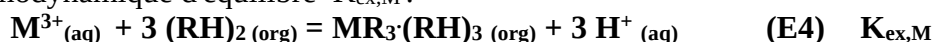
$$D_{RH} = A \frac{C_{aq}}{C^\circ} + B$$

Déterminer les valeurs numériques des constantes K_P et K_{dim}

Les auteurs en déduisent que RH est intégralement sous forme de dimère (RH)₂ en phase organique et que la concentration en RH en phase aqueuse est négligeable devant celle de (RH)₂ en phase organique.

Q38. Justifier ces approximations et en déduire les expressions très simples de C_{org} et [(RH)₂ (org)] en fonction de C_R dans le cadre de ces approximations.

L'extraction de cations métalliques notés de façon générique M³⁺ se produit selon la réaction d'équation (E4), de constante thermodynamique d'équilibre K_{ex,M} :



MR₃·(RH)₃ est le complexe formé par le cation M³⁺ avec le ligand, il est soluble uniquement en phase organique. En revanche, M³⁺ n'est soluble qu'en phase aqueuse.

On appelle D_M le rapport de distribution du cation métallique, défini par le rapport de la concentration de M sous sa forme soluble en phase organique par la concentration de M sous sa forme soluble en phase aqueuse.

Les auteurs mettent ainsi en contact un échantillon de volume V₀ d'une solution aqueuse de concentration C_H en acide nitrique (H⁺, NO₃⁻) et C_Y en nitrate d'yttrium (Y³⁺, 3 NO₃⁻) ou C_{Eu} en nitrate d'euporium (Eu³⁺, 3 NO₃⁻) avec un échantillon de même volume V₀ d'une solution de RH à concentration C_R dans le solvant organique.

Q39. Pour favoriser le passage d'un cation M³⁺ de la phase aqueuse vers la phase organique, prévoir s'il faut une concentration C_R du ligand en phase organique élevée ou faible et s'il faut un pH de la phase aqueuse élevé ou faible. Justifier qualitativement les réponses.

Montrer que $\log D_M$ peut s'exprimer par la relation (R5) :

$$\log D_M = \log K_{ex,M} + 3 pH + 3 \log \left(\frac{[(RH)_2]_{(org)}}{C^\circ} \right) \quad (R5)$$

Les auteurs ont tracé le nuage de points expérimentaux représentant $\log D_M - 3 pH$ en fonction de $\log ([(RH)_2]_{(org)})/C^\circ$ pour $M = Y$ et $M = Eu$, pour différentes concentrations C_H et C_R . Le résultat est fourni figure 9 :

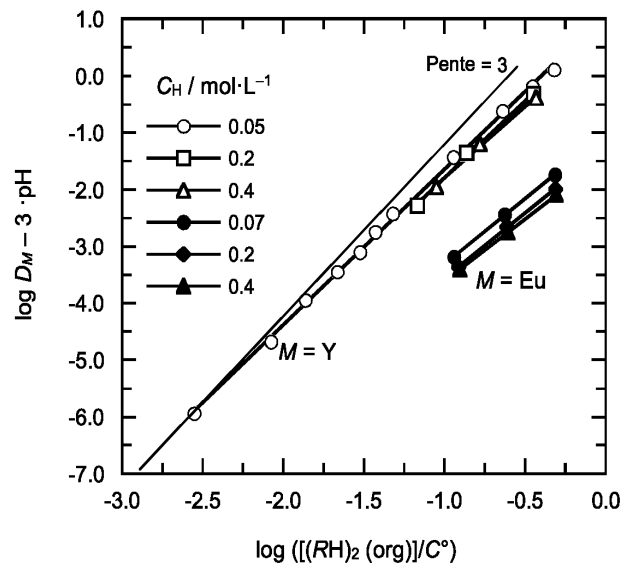


Figure 9 — Nuage de points représentant $\log D_M - 3 pH$ en fonction de $\log ([(RH)_2]_{(org)})/C^\circ$ pour $M = Y$ (symboles creux $\circ, \square, \Delta$: concentrations C_H d'acide nitrique indiquées en légende) avec $C_Y = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $M = Eu$ (symboles pleins $\bullet, \blacksquare, \blacktriangle$: concentrations C_H d'acide nitrique indiquées en légende) avec $C_{Eu} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; les concentrations C_R en RH varient entre $1,0 \cdot 10^{-2}$ et $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

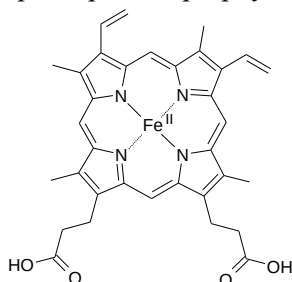
Q40. Commenter l'adéquation du modèle aux résultats expérimentaux. Identifier lequel des deux métaux est le mieux extrait par le ligand RH vers la phase organique.

Q41. Estimer approximativement les constantes d'extraction pour l'yttrium ($K_{ex,Y}$) et l'euprium ($K_{ex,Eu}$) en explicitant la méthode employée.

Troisième partie : deux applications des complexes métalliques

1^{er} exemple : transport du dioxygène par le sang par l'hémoglobine .

L'hémoglobine est formée de quatre sous unités polypeptidiques associées chacune à un cofacteur lié : l'hème.
L'hème est constitué d'un atome de fer (II) complexé par une porphyrine.



L'atome de fer (II) est fixé au centre de la porphyrine grâce à l'interaction avec les atomes d'azote. C'est à cet ion que se fixe le dioxygène lors de l'oxygénation du sang.

La Figure 9 présente le phénomène de fixation du dioxygène sur l'hémoglobine. Dans l'hémoglobine, le fer au degré d'oxydation (+II) est complexé selon le plan équatorial aux quatre atomes d'azote d'un ligand porphyrine ; une position axiale (selon l'axe z) est occupée par un atome d'azote d'un résidu Histidine ; la deuxième position axiale est vacante (désoxyhémoglobine) ou occupée par une molécule de dioxygène (oxyhémoglobine).

Dans la désoxy-hémoglobine, le fer est au sein d'un complexe pyramide à base carrée dans lequel les électrons ont tendance à occuper un maximum d'orbitales disponibles avant de s'apparier (complexe à champ faible ou haut spin).

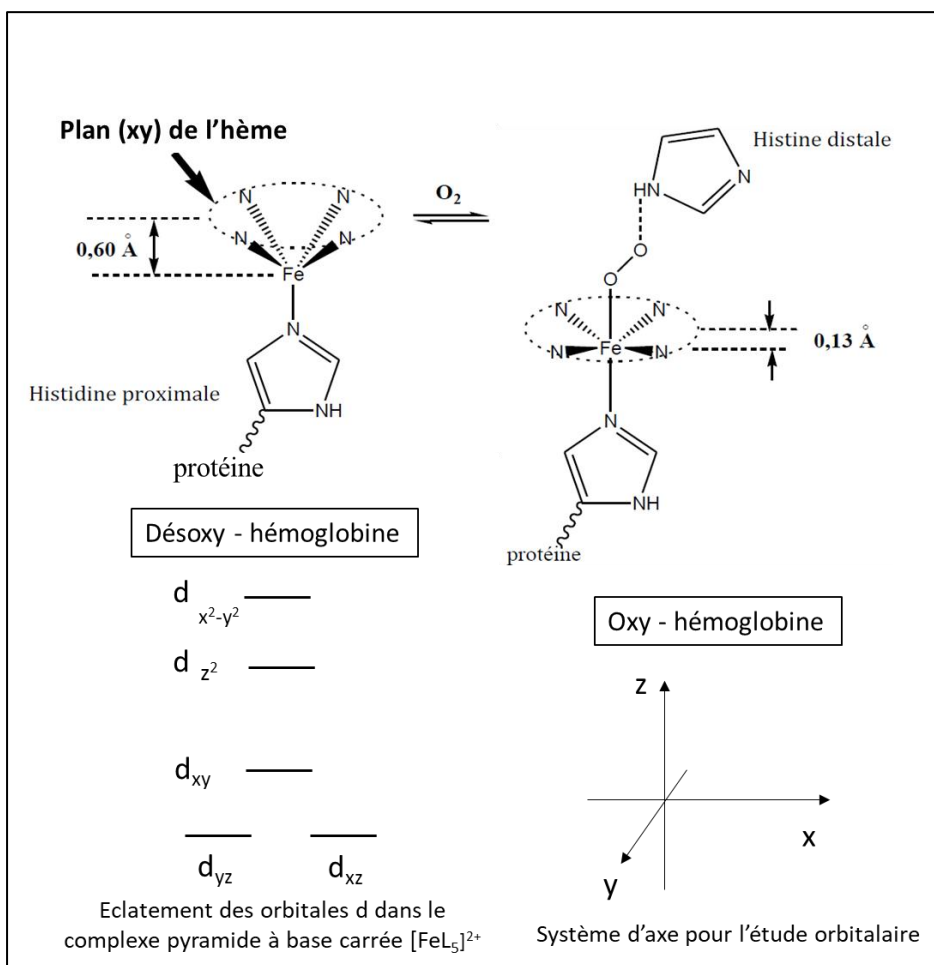


Figure 9 : Phénomène de fixation du dioxygène sur l'hémoglobine (aspects structuraux et orbitaux)

Q42. Préciser le remplissage des niveaux d'énergie des orbitales d pour le complexe désoxyhémoglobine de type $[\text{FeL}_5]^{2+}$.

Préciser les propriétés magnétiques de ce complexe en justifiant votre réponse.

$Z(\text{Fe}) = 26$

Q43. Donner les deux critères à respecter pour considérer l'interaction entre deux orbitales atomiques.

On donne les énergies des sous couches électroniques 2s et 2p de l'atome d'oxygène :

$$E_{2s}(\text{O}) = -28,5 \text{ eV} \quad E_{2p}(\text{O}) = -13,6 \text{ eV}$$

Q44. Appliquer ces critères au cas du dioxygène et identifier les interactions orbitales à considérer pour construire son diagramme d'orbitales moléculaires.

Tracer le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxygène. En déduire la configuration électronique de la molécule de dioxygène dans son état fondamental.

La Figure 10 présente les interactions orbitales mises en jeu dans la formation du complexe oxy-hémoglobine.

On rappelle la représentation conventionnelle des orbitales d :

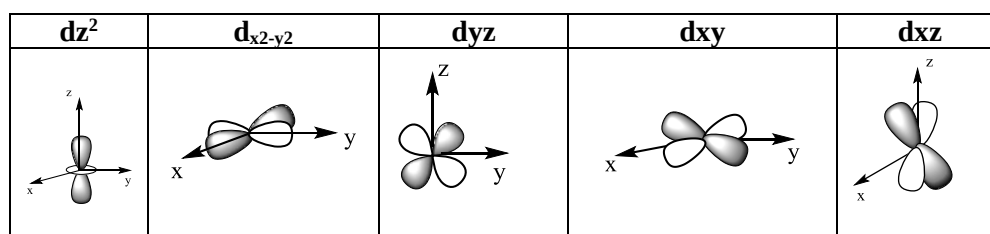
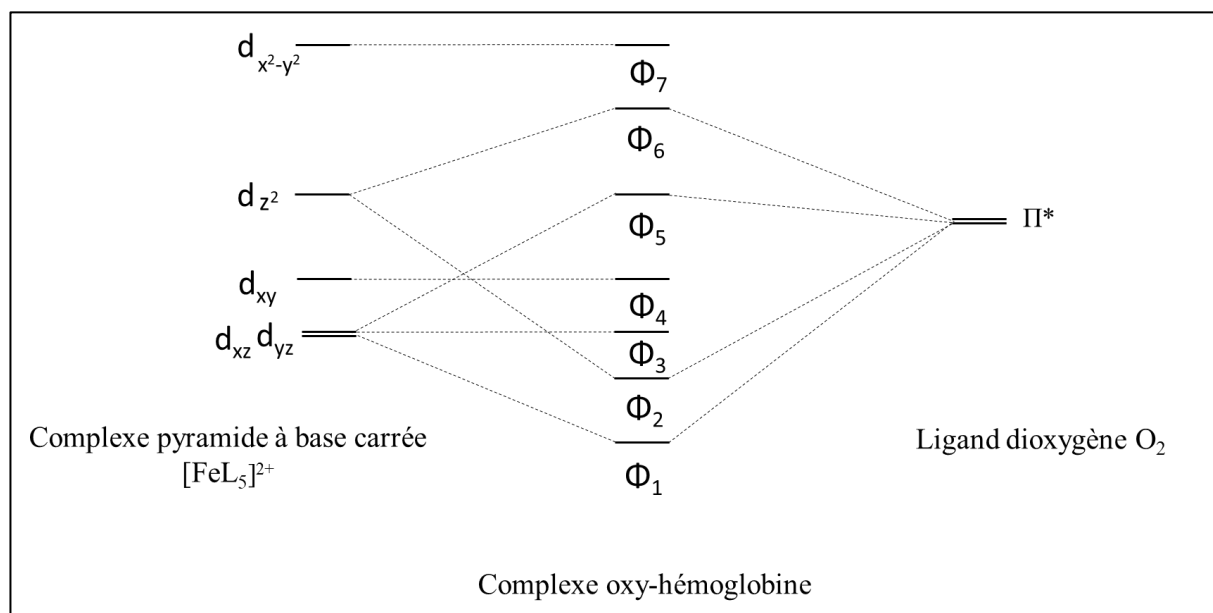


Figure 10 : Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe oxy-hémoglobine



Q45. Représenter les orbitales Φ_1 et Φ_5 et préciser la nature du recouvrement mis en jeu.

Q46. Le ligand O_2 est qualifié de π -accepteur dans l'oxy-hémoglobine. Définir ce terme puis préciser quelle(s) interaction(s) orbitale(s) présentées en Figure 10 illustre(nt) cet effet.

Une étude spectroscopique a permis d'établir les nombres d'ondes présentés dans le Tableau 3 pour la vibration de la liaison entre les deux atomes d'oxygène dans différentes espèces.

Espèce	$\sigma(\text{OO})$ en cm^{-1}
O_2^+	1905
O_2	1580
O_2^-	1097
Oxy-hémoglobine	1105

Tableau 3 : Nombres d'ondes associés à la vibration de la liaison OO

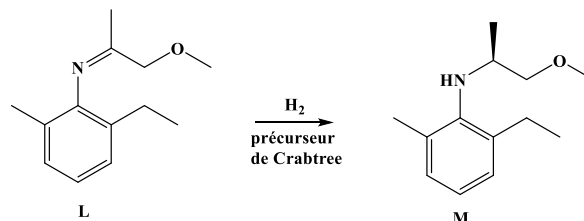
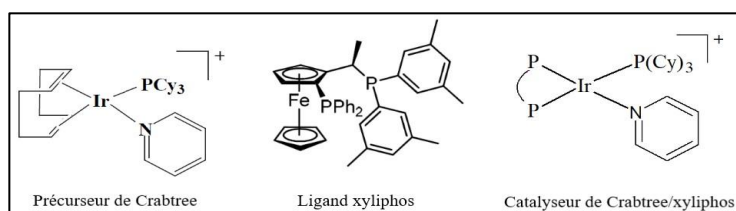
Q47. Montrer que ces résultats de spectroscopie confirment le caractère π -accepteur du ligand dioxygène dans le complexe oxy-hémoglobine.

2^{ème} exemple : catalyse homogène

En présence de ligands asymétriques xyliphos, le précurseur de Crabtree (Figure 16) forme un complexe de l'iridium qui permet la transformation du composé **L** en l'amine **M** de configuration S voulue avec un excès énantiomérique de 79 % et une fréquence de 2 millions de cycles catalytiques effectués par heure. On rappelle que l'excès énantiomérique *ee* est égal à :

$$ee = 100 \frac{|[R] - [S]|}{|[R] + [S]|}$$

où $[R]$ et $[S]$ représentent les concentrations en quantité de matière des stéréoisomères R et S dans l'échantillon.



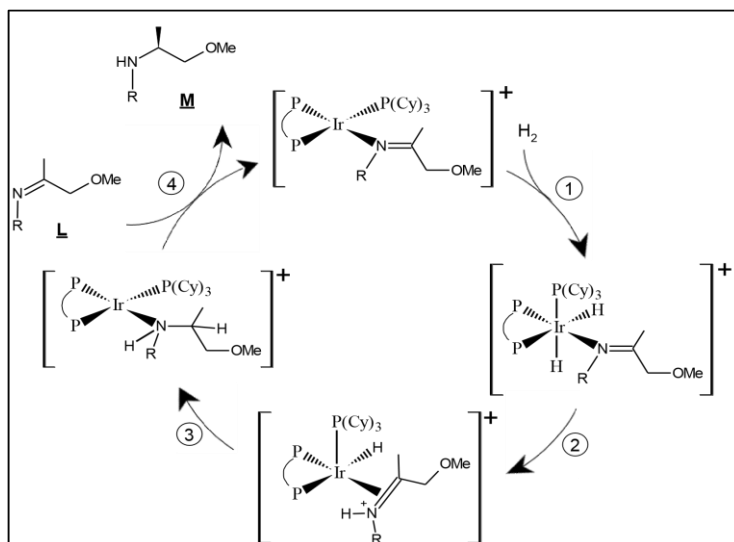
Catalyseur de Crabtree/Xyliphos.

Les notations Cy et Ph désignent respectivement les groupements cyclohexyle et phényle.

Q48. Calculer la proportion de stéréoisomère S dans le produit **M**.

Q49. Sachant que la configuration électronique de l'iridium est $[\text{Xe}] 6s^2 5d^7$, justifier la capacité de l'iridium au degré (+I) du catalyseur de Crabtree à recevoir les deux électrons du dihydrogène.

De récents travaux de recherche permettent d'avancer le cycle catalytique présenté en Figure 17 pour expliquer le passage de **L** à **M**.

Figure 17 : Cycle catalytique pour l'étape L → M

Q50. Identifier dans le cycle une addition oxydante et une élimination réductrice.

Q51. Déterminer la masse d'intermédiaire M produite par heure en utilisant un gramme de précurseur de Crabtree. Commenter le résultat.

Masse molaire du précurseur de Crabtree : 805 g mol^{-1}

Masse molaire de M : 195 g mol^{-1}

.....FIN