

PC* 2024 / 2025

Belleuve

DS de Chimie 4 - 31 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**; une réponse non justifiée ne donnera pas lieu à attribution des points .
- 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 .
- Une **présentation soignée est attendue** : écriture nette, absence de ratures, résultats encadrés , rappel des numéros de questions , espace d'au moins 2 lignes entre chaque réponse ou trait sur toute largeur pour séparer deux réponses .
- ☞ Le non respect de ces consignes de présentation entraînera l'absence de correction et d'évaluation de la copie .

Première partie

L'état de transition est un concept clé en chimie. En effet, une large partie de la réactivité peut être interprétée et comprise à partir de sa structure. Cependant, il est extrêmement difficile d'y accéder, aussi bien expérimentalement que *via* des méthodes de modélisation.

Les deux premières parties du sujet illustrent différentes méthodes d'étude de l'état de transition. La première illustre la manière dont il est possible d'accéder à des aspects mécanistiques à l'échelle microscopique à partir de grandeurs mesurables à l'échelle macroscopique. La deuxième montre comment les méthodes de chimie théorique permettent d'accéder à la structure associée à l'état de transition pour ensuite mieux comprendre les différents mécanismes possibles.

Ensuite, le sujet s'attache à montrer en quoi la connaissance de la structure de l'état de transition permet de concevoir de nouveaux matériaux ou molécules : la troisième partie détaille ainsi comment il est possible de synthétiser un inhibiteur enzymatique qui vient bloquer le site actif d'une protéine, tandis que la dernière partie montre comment la caractérisation de l'état de transition permet d'envisager des batteries innovantes qui puissent s'affranchir du lithium.

Chaque partie est indépendante et peut être traitée séparément. Des données numériques ainsi que des documents annexes (tables spectroscopiques, banque de réactions) sont regroupés à la fin du sujet.

1 Détermination du mécanisme réactionnel pour une réaction d'échange de ligand

Le but de cette partie est de déterminer le mécanisme réactionnel prépondérant pour un échange de ligand pour des complexes hexaqua du groupe 13 de la classification périodique : $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. La réaction générale correspondante est représentée figure 1 :

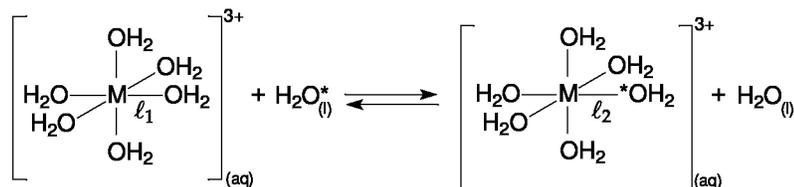


FIGURE 1 – Représentation de la liaison ℓ_1 rompue et de la liaison ℓ_2 formée lors de la réaction d'échange de ligand autour de l'ion central $\text{M} = (\text{Al}; \text{Ga}; \text{In})$. L'exposant * sert uniquement à distinguer la molécule d'eau échangée lors de la réaction.

La réaction d'échange de ligand correspond à la rupture d'une liaison ℓ_1 « ion M »/eau et à la création d'une nouvelle liaison ℓ_2 « ion M »/eau*. Ce type de réaction est particulièrement difficile à étudier car le ligand échangé est également le solvant.

Un des outils qui permet de faire le lien entre grandeurs macroscopiques et mécanistiques est la formule d'Eyring (ou théorie de l'état de transition). Cette théorie a permis d'aboutir à une formulation de la constante de vitesse k pour un acte élémentaire, se déroulant à température T et pression P fixées:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \times (c^\circ)^{\Delta n} \quad (1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, R la constante des gaz parfaits, ΔG^\ddagger l'enthalpie libre d'activation molaire, c° la concentration standard et Δn l'opposé de la somme des coefficients stœchiométriques algébriques – ce terme permet d'avoir une constante de vitesse ayant la bonne dimension en fonction de l'ordre de la réaction.

On admettra que toutes les relations thermodynamiques vues pour l'enthalpie libre restent valables pour l'enthalpie libre d'activation. Dans ce sujet on se place toujours dans l'approximation d'Ellingham : l'enthalpie d'activation ΔH^\ddagger et l'entropie d'activation ΔS^\ddagger sont indépendantes de la température.

Q1. Donner l'expression de la constante de vitesse donnée par la loi d'Arrhénius et préciser les grandeurs introduites. Indiquer l'intérêt de la formule d'Eyring par rapport à la formulation que vous venez de donner.

Q2. Montrer qu'une régression linéaire portant sur la grandeur $\frac{kh}{k_B T}$ permet d'extraire l'entropie et l'enthalpie d'activation à partir des valeurs de k à différentes températures.

Le code donné figure 2 est une ébauche de script Python permettant de faire la démarche proposée à la question 2 pour l'ion aluminium(III). Une fois complété et exécuté, le script affiche le graphique correspondant à la figure 3.

```

1 """ Script pour obtenir les grandeurs d'activation pour l'ion [Al(H_2O)_6]^{3+} """
2 """ Importation des librairies """
3 import numpy as np
4 import matplotlib as mpl
5 import matplotlib.pyplot as plt
6 import scipy.constants as constants
7 k_B = constants.k # constante de Boltzmann en Unités du Système International (USI)
8 R = constants.R # constante des gaz parfaits en USI
9 h = constants.h # constante de Planck en USI
10 """ Températures en Kelvin """
11 T = np.asarray([394.5,391.2,386.9,377.7,371.3,367.8,362.9])
12 x = 1/T
13 """ constantes de vitesse mesurées expérimentalement en s^{-1} """
14 k = np.asarray([5750,4582,3199,1832,1148,816,553])
15 y = ##### LIGNE À COMPLÉTER
16
17 """ régression linéaire """
18 a, b = ##### LIGNE À COMPLÉTER
19 y_fit = a*x+b
20
21 """ Affichage des valeurs finales """
22 DeltaHactivation = ##### LIGNE À COMPLÉTER
23 DeltaSactivation = ##### LIGNE À COMPLÉTER
24

```

```

25 """ tracé des points bruts """
26 plt.scatter(x,y,color="black",marker='+')
27
28 """ tracé de la régression linéaire """
29 plt.plot(x,y_fit, label='$\Delta_u H^{\ddagger} = \{\} \sim \mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \{\} \sim \Delta_u S^{\ddagger} \cdot \mathrm{K}^{-1} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \{\} \}$.format(DeltaHactivation,
    DeltaSactivation),color="black")
30 plt.show()

```

FIGURE 2 – Ébauche de script Python pour extraire l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation à partir des données expérimentales pour l'échange d'une molécule d'eau pour le complexe hexaaquaaluminium(III) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Q3. Compléter la ligne 15 pour calculer la grandeur y sur laquelle va porter la régression linéaire. Compléter ensuite la ligne 18 pour effectuer la régression linéaire. *On pourra s'aider de la documentation de certaines fonctions fournie en page*

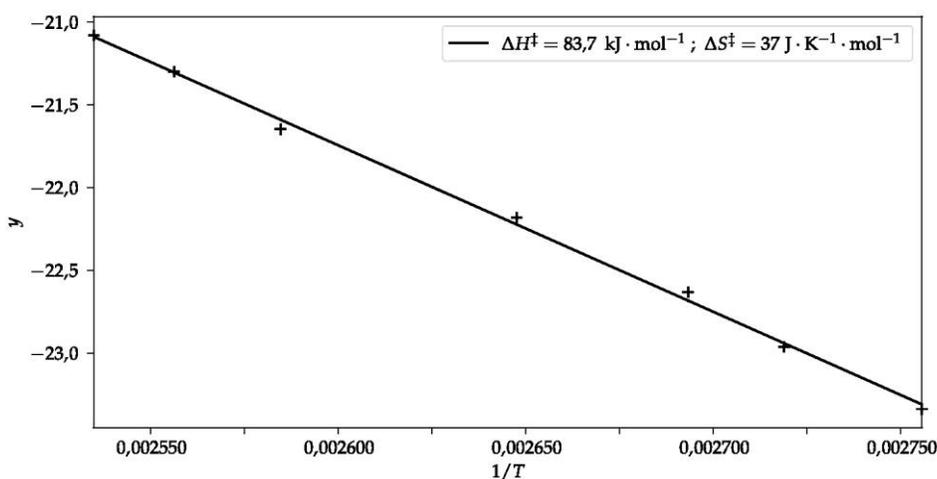


FIGURE 3 – Graphique affiché après l'exécution du script. Les valeurs indiquées correspondent aux résultats issus de la modélisation affine des résultats expérimentaux.

Q4. Compléter les lignes 22 et 23 pour calculer les valeurs de l'enthalpie et l'entropie d'activation à partir des paramètres a et b issus de la régression linéaire. Faire en sorte que $\Delta H_{\text{activation}}$ soit en kJ mol^{-1} et $\Delta S_{\text{activation}}$ en $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

Il existe trois mécanismes limite possibles pour la réaction d'échange de ligand:

- un mécanisme associatif (A) où le ligand entrant commence par s'ajouter sur le complexe;
- un mécanisme dissociatif (D) où un des ligands déjà coordonnés se dissocie pour laisser entrer le nouveau ligand dans une deuxième étape;
- un mécanisme concerté (I) où la rupture et la création des deux liaisons sont simultanées.

Ces mécanismes sont détaillés ainsi que leur loi de vitesse dans le tableau 1.

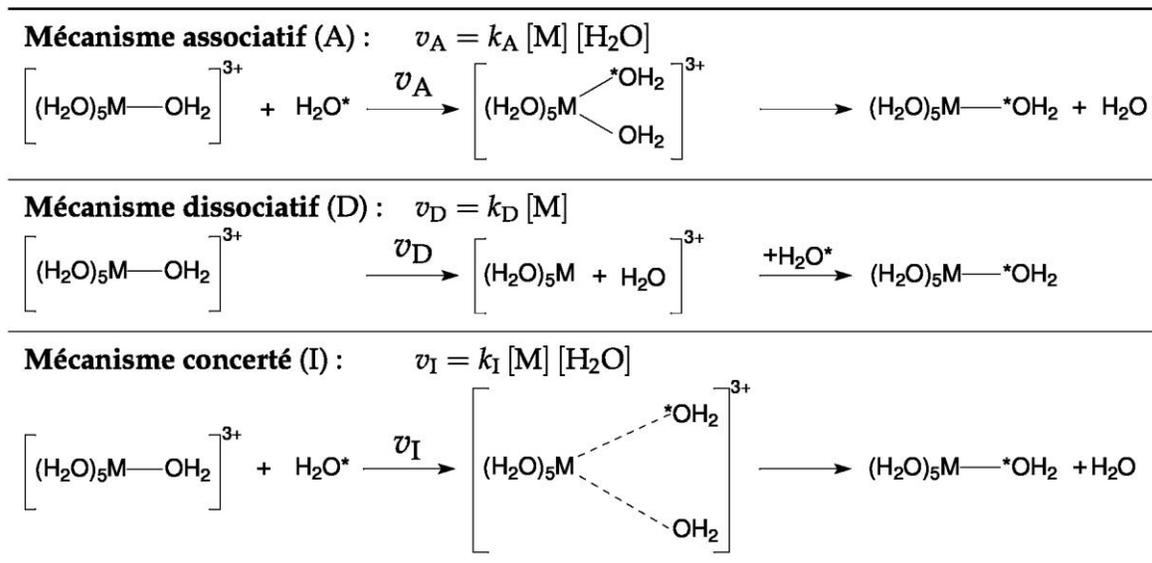


TABLEAU 1 – Les trois mécanismes réactionnels limite d'échange de solvant. Pour la loi de vitesse, $[M]$ indique la concentration en complexe hexaaqua et $[H_2O]$ correspond à la concentration en ligand échangé H_2O^* . L'étape cinétiquement déterminante est toujours la première étape élémentaire.

Q5. Montrer que la vitesse globale de réaction peut se mettre sous la forme : $v = k_{app} [M]$ où k_{app} est la constante apparente de réaction fonction de k_A , k_D , k_I et $[H_2O]$.

En pratique, la constante apparente k_{app} est mesurée par spectroscopie RMN. Il est ensuite possible d'identifier le mécanisme prépondérant à partir de la valeur de l'entropie d'activation.

Q6. Pour chacun des mécanismes limite, prédire si l'entropie d'activation attendue est α) fortement négative, β) fortement positive, ou γ) faible en valeur absolue.

On peut également calculer un volume d'activation ΔV^\ddagger correspond à la variation de volume entre les réactifs et l'état de transition. Les grandeurs d'activation étant en tout point analogues aux grandeurs classiques, l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre d'activation vérifie la relation:

$$d \Delta G^\ddagger = \Delta V^\ddagger d P - \Delta S^\ddagger d T \quad (2)$$

Q7. En déduire qu'en mesurant la constante de vitesse à différentes pressions, il est possible d'accéder au volume d'activation et donner l'expression ΔV^\ddagger en fonction de la constante de vitesse k , de la pression P , de la température T et de la constante des gaz parfaits R . On supposera le volume d'activation indépendant de la pression.

Dans le cadre de l'étude, le volume d'activation a le même signe que celui attendu pour l'entropie d'activation (question 6). De plus, il est faible ou nul quand l'entropie d'activation l'est également.

Il est possible de représenter le mécanisme réactionnel dans un diagramme à deux dimensions appelé diagramme de More-O'Ferrall pour indiquer le degré de rupture de la liaison l_1 et de création de la liaison l_2 dans l'état de transition (les liaisons l_1 et l_2 sont représentées sur la figure 1). Pour le tracé, on suppose que la nouvelle liaison créée l_2 est d'autant plus forte que la liaison l_1 est rompue. Cela correspond au fait de placer obligatoirement l'état de transition sur la diagonale de la représentation à deux dimensions. C'est le volume d'activation mesuré qui permet alors de placer l'état de transition sur la diagonale.

Un diagramme de More-O'Ferrall pour chacun des trois mécanismes limite présentés tableau 1 est donné figure 4 a). Le diagramme réel pour les trois ions étudiés est donné figure 4 b).

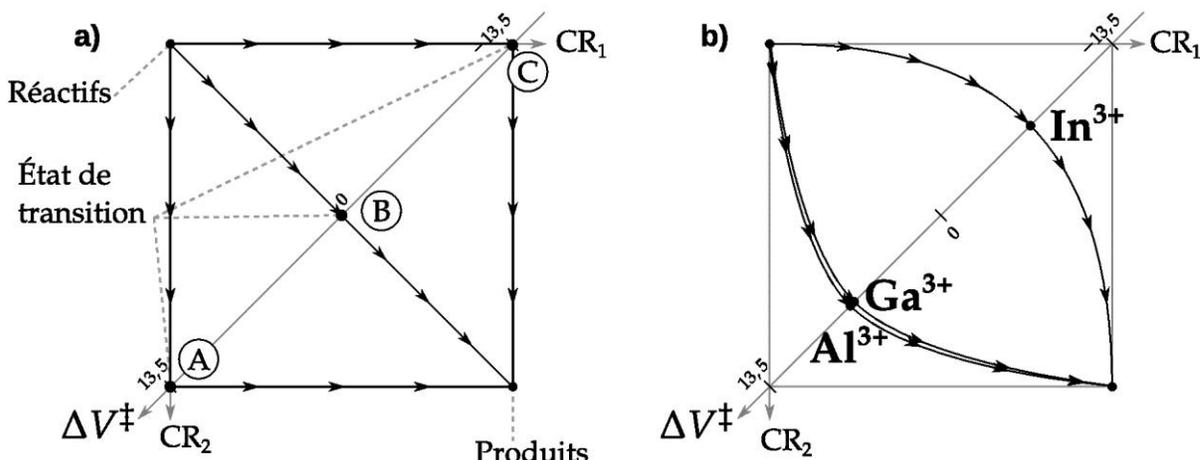


FIGURE 4 – a) Diagramme de More-O'Ferrall pour les trois mécanismes limite présentés tableau 1. b) Diagramme pour les trois ions Al^{3+} , Ga^{3+} et In^{3+} . Le volume d'activation est donné sur la diagonale en $mL \cdot mol^{-1}$; les nombres 13,5; 0; -13,5 correspondent à la valeur de ΔV^\ddagger aux points A, B et C respectivement.

Q8. Dédire à quels mécanismes limite (voir tableau 1) correspondent respectivement les chemins passant par les points A, B et C – sur la figure 4 a). En déduire si la coordonnée de réaction CR_1 correspond à la création de la liaison ℓ_2 ou à la rupture de la liaison ℓ_1 .

Q9. Pour le mécanisme étudié, justifier à l'aide d'un calcul simple que les valeurs extrêmes du volume d'activation sont de l'ordre de grandeur de ceux indiqués figure 4 : $|\Delta V^\ddagger_{max}| = 13,5 mLmol^{-1}$

Q10. À l'aide de la figure 4 et de la question 8, déduire le type de mécanisme privilégié pour chacun des ions Al^{3+} , Ga^{3+} et In^{3+} .

Q11. Pour l'ion Al^{3+} , indiquer si la valeur expérimentale de l'entropie d'activation : $37 J K^{-1}mol^{-1}$ est en accord avec les prédictions faites à la question 6.

Q12. En vous aidant des rayons ioniques fournis dans les données, proposer une interprétation microscopique qui justifie la différence de mécanisme limite observé pour ces trois ions appartenant tous à la même colonne du tableau périodique.

2 Intermédiaire réactionnel et compréhension de la nature des interactions orbitales

En pratique, il est extrêmement difficile de caractériser expérimentalement le complexe activé qui correspond à la structure géométrique de l'état de transition. Les simulations numériques sont maintenant des méthodes de choix pour caractériser microscopiquement l'état de transition. C'est ensuite la cohérence avec les données expérimentales qui permet d'entretenir un dialogue théorie-expérience pour aboutir à une compréhension détaillée des systèmes.

On s'intéresse dans cette partie à un complexe de nickel $[Ni(H_2)(B-Ph)(P-(iPr)_2Ph)_2]$, noté **1**, capable de rompre la liaison du dihydrogène. L'utilisation du nickel est intéressante car c'est une très bonne alternative au palladium ou au platine sur le plan économique. Des études récentes ont permis de montrer que, pour cette famille de complexes, le ligand joue un rôle important pour couper la liaison du dihydrogène.

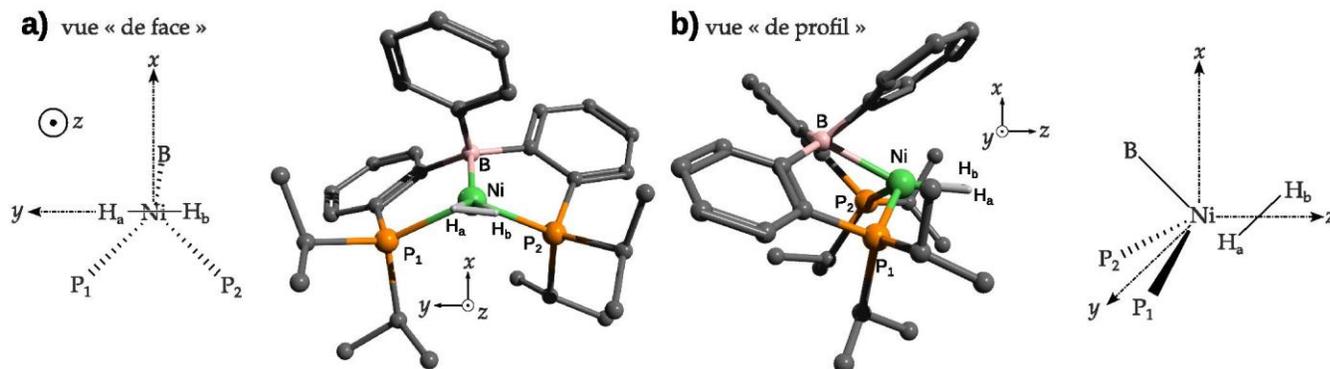


FIGURE 5 – Deux vues du complexe de nickel étudié, noté **1** : a) de face, b) de profil. Pour la représentation tridimensionnelle, tous les atomes d'hydrogène autres que ceux directement liés à l'atome de nickel sont omis pour plus de clarté. Pour le complexe modèle, seule la première sphère de coordination est représentée.

Dans le complexe **1**, outre le dihydrogène, l'atome de nickel est lié à deux atomes de phosphore (notés P1 et P2) et à un atome de bore (figure 5).

On modélise le complexe réel par un complexe simplifié (figure 5) ayant un plan de symétrie qui est le plan xOz . Dans le complexe modèle, l'atome de nickel est au centre du repère, l'atome de bore est dans le plan xOz et la molécule de dihydrogène est dans le plan yOz . La méthode des fragments sera utilisée pour construire les orbitales moléculaires du complexe modèle.

Une fois ce modèle construit, il sera possible de le confronter au résultat d'un calcul mené avec des méthodes de chimie théorique poussées pour comprendre les interactions ayant un rôle déterminant au sein du complexe.

Q13. Donner le diagramme d'orbitales moléculaires de H_2 par interaction entre les orbitales de valence des atomes d'hydrogène. L'orbitale la plus basse en énergie sera notée ϕ_1 et la plus haute en énergie sera notée ϕ_2 . Indiquer le remplissage électronique et représenter les orbitales moléculaires ϕ_1 et ϕ_2 formées.

Q14. Indiquer si les orbitales ϕ_1 et ϕ_2 du dihydrogène sont symétriques ou antisymétriques par rapport au plan xOz .

Pour l'atome de nickel, seules les orbitales d sont considérées. Elles sont représentées figure 6 a).

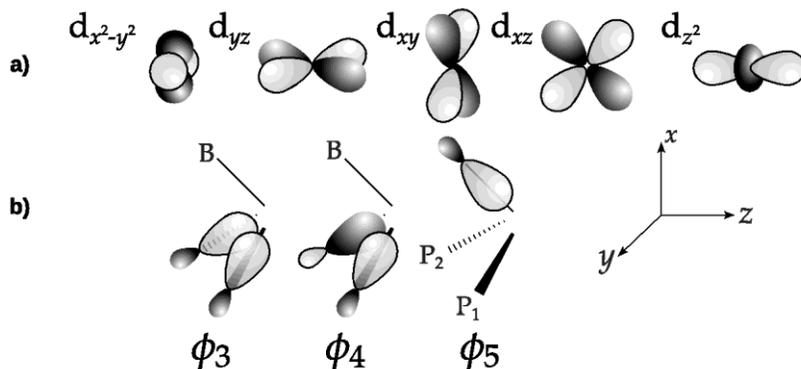


FIGURE 6 – a) Surface d'isodensité pour les orbitales d de l'atome de nickel. b) Représentation des trois orbitales du fragment « BP_1P_2 » prises en compte pour étudier le complexe modèle. La représentation est une vue « de profil » comme sur la figure 5 b).

Q15. Pour chacune des orbitales d de l'atome de nickel, indiquer si elle est symétrique ou antisymétrique par rapport au plan xOz .

Un autre fragment est constitué avec les atomes de la première sphère de coordination: «BP₁P₂» dont on se limite à quelques orbitales. Les ligands phosphorés sont des ligands nucléophiles, l'interaction avec le nickel se fait donc essentiellement *via* des orbitales occupées (orbitales ϕ_3 et ϕ_4 , figure 6 b)). Pour sa part, le bore intervient *via* une orbitale vacante (ϕ_5 , figure 6 b)).

Q16. Pour chacune des orbitales ϕ_3 à ϕ_5 , indiquer si elles sont symétriques ou antisymétriques par rapport au plan xOz .

Q17. Indiquer tous les recouvrements possibles entre les orbitales ϕ_i et chacune des orbitales d. *Pour cela, présenter les résultats sous la forme d'un tableau analogue au tableau 2, mettre un zéro lorsque le recouvrement est nul par symétrie et un symbole \checkmark sinon.*

	$d_{x^2-y^2}$	d_{yz}	d_{xy}	d_{xz}	d_{z^2}
ϕ_1					
\vdots					
ϕ_5					

TABLEAU 2 – Forme attendue pour le tableau-réponse de la question 17.

Q18. Pour chacune des orbitales du dihydrogène (ϕ_1 et ϕ_2), caractériser le type de recouvrement possible avec le métal (axial ou latéral). Pour chaque interaction, indiquer si le dihydrogène se comporte comme un nucléophile ou un électrophile.

Sans calcul, il est impossible de quantifier précisément quelles sont les interactions prépondérantes parmi celles identifiées précédemment. Le diagramme d'orbitales moléculaires obtenu avec des méthodes de calcul avancées est donné figure 7 (dernière page, annexe). Il permet d'avoir une vision plus précise de la force relative des interactions.

Q19. Pour les orbitales Ψ_1 et Ψ_3 uniquement, identifier l'interaction prépondérante parmi celles proposées à la question 17. Indiquer pour chaque orbitale si l'interaction entre l'atome de nickel et le dihydrogène est liante, non-liante ou antiliante.

Q20 À l'aide de la figure 7, expliquer pourquoi la liaison H_a-H_b passe de 740 pm pour le dihydrogène libre à 837 pm lors de la formation du complexe **1**.

Q21. Donner la configuration électronique d'un atome de nickel dans son état fondamental. Sachant que tous les électrons de la figure 7 peuvent être considérés comme des électrons de valence du nickel, en déduire son degré d'oxydation – rare pour la géométrie observée.

Le complexe **1** peut ensuite évoluer pour aller jusqu'à la rupture de la liaison H-H pour former le complexe **2** (figure 8). Les auteurs de l'étude ont ainsi cherché la structure de l'état de transition pour mieux comprendre les interactions orbitales mises en jeu pour rompre cette liaison. Ils ont pu identifier deux mécanismes concurrents pour passer du complexe **1** au complexe **2** :

- Le *mécanisme 1* passe par un unique état de transition **ET1** : **1**→**ET1**→**2**;
- Le *mécanisme 2* passe par un premier état de transition appelé **ET2'** puis un intermédiaire réactionnel **Int** puis passe par un deuxième état de transition **ET2** : **1**→**ET2'**→**Int**→**ET2**→**2**.

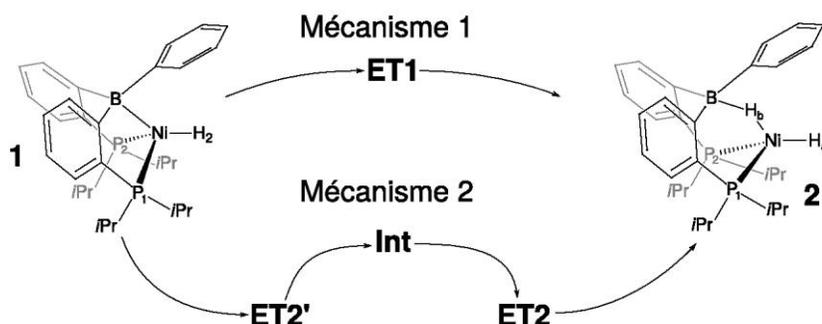


FIGURE 8 – Structure schématique des complexes **1** et **2** avec la succession d'entités pour passer de l'un à l'autre lors des deux mécanismes possibles.

Distance (Å)	Mécánisme 1			Mécánisme 2					2 dihydrogène
	1	ET1	2	1	ET2'	Int	ET2	2	
H _a -H _b	0,837	1,977	3,079	0,837	0,836	0,841	1,017	3,079	0,740
B-H _b	3,730	3,209	1,312	3,730	2,121	2,012	1,643	1,312	
Ni-H _b	1,660	1,440	1,619	1,660	1,661	1,663	1,588	1,619	

TABLEAU 3 – Distances sélectionnées pour les différentes structures. Toutes les distances sont en Angström. La longueur de liaison pour le dihydrogène libre est également donnée.

Q22. À l'aide du tableau 3, décrire l'évolution des distances H_a-H_b et Ni-H_b et préciser l'étape correspondant à la rupture de la liaison H_a-H_b pour chacun des deux mécanismes.

Q23. Décrire chacun des deux chemins réactionnels en précisant autant que possible les rotations, liaisons formées et rompues pour passer d'une structure à l'autre. On pourra entre autres s'aider de l'évolution de la distance B-H_b.

Q24. À partir du tableau 3 et des différentes données, nommer la catégorie de réaction qui correspond au passage de **1** à **2** pour le mécanisme 1 – parmi les grandes familles de réactions couramment rencontrées dans les cycles catalytiques.

3 Contrôle de la cinétique des purines nucléosides phosphorylases

Les purines nucléosides phosphorylases (PNP) sont des enzymes capables de convertir des purines nucléosides, comme l'inosine, en purine correspondante ainsi qu'en du ribose-1-phosphate (figure 9). Comme l'activité de ces enzymes intervient dans des cycles cellulaires, ce sont des cibles importantes pour le développement de traitements en chimiothérapie ainsi que pour la synthèse de molécules d'intérêt biologique.

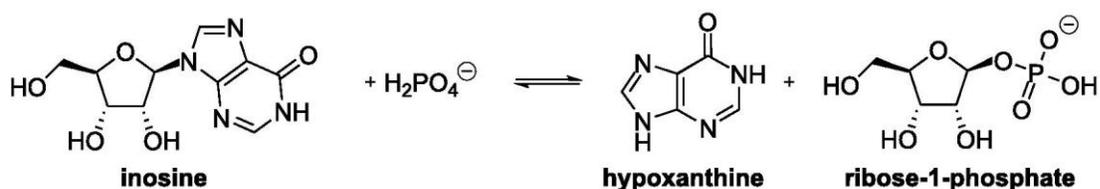


FIGURE 9 – Exemple de réaction catalysée par les PNP sur l'inosine.

3. I. Structure de l'enzyme et interactions avec le substrat

Pour pouvoir contrôler l'activité enzymatique, il est nécessaire de connaître la structure du complexe enzyme-substrat correspondant à l'état de transition. Cette structure est présentée figure 10 a). Son analyse permet ensuite de concevoir des molécules ayant une structure adaptée au site enzymatique qui puissent jouer le rôle d'inhibiteurs.

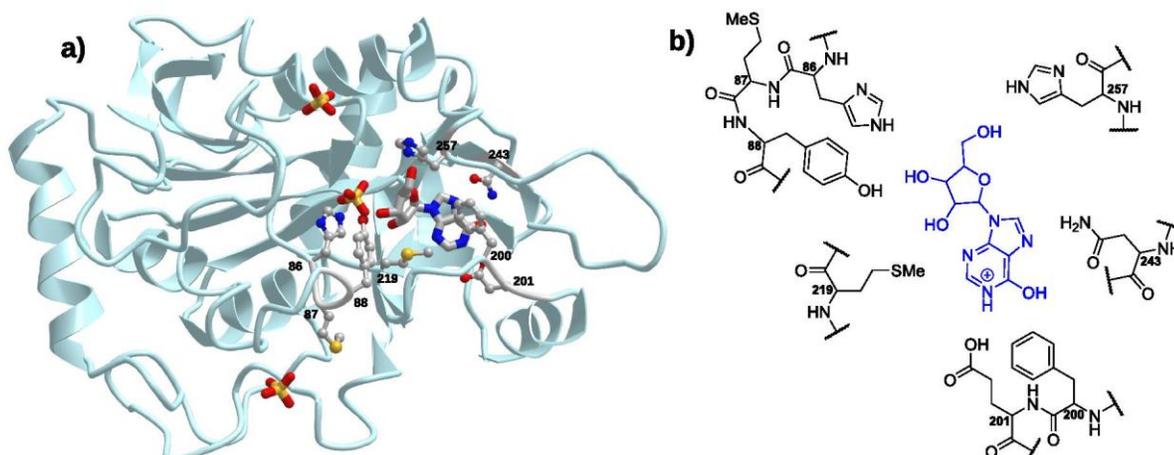


FIGURE 10 – a) Structure tridimensionnelle de l'inosine dans la poche enzymatique. Seules les chaînes latérales des acides aminés au contact de l'inosine sont représentées – les atomes d'hydrogène sont omis. b) Structure schématique correspondante – l'état de protonation n'étant pas représentatif de la structure réelle à pH = 7. Les numéros sur la partie enzymatique indiquent la position de l'acide aminé le long de la structure primaire de la protéine et l'inosine est en bleu.

Q25. Identifier les acides aminés aux positions 86, 200 et 201 le long de la chaîne primaire – représentés sur la figure 10 b).

Q26. Décrire l'état de protonation majoritaire à pH = 7 de chacune des chaînes latérales des acides aminés aux positions 86, 200 et 201 représentés figure 10 b).

Q27. Pour les acides aminés aux positions 86, 200 et 201 représentés figure 10, indiquer les types d'interaction moléculaire qu'ils sont capables d'établir avec le substrat inosine.

3.II. Synthèse d'un inhibiteur des enzymes de type PNP

À partir de l'étude de la structure du complexe enzyme-substrat, l'immuciline H a été identifiée comme inhibiteur potentiel des enzymes de type PNP – figure 11. Sa structure étant proche de celle du substrat dans l'état de transition, elle forme un complexe stable avec la protéine. Cela permet d'inhiber l'action de l'enzyme et d'assurer une régulation qui peut apporter des améliorations sur le plan physiologique.

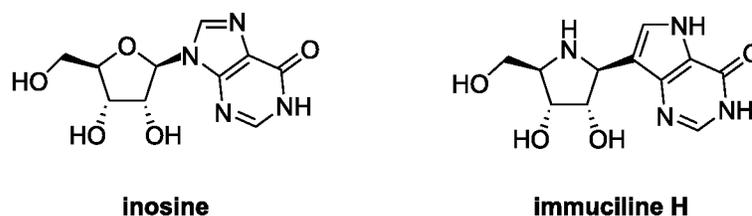


FIGURE 11 – Structure de l'inosine, substrat des enzymes de type PNP, et de l'immuciline H, qui les inhibe.

Cette partie s'intéresse à la synthèse de l'immuciline H. La première partie correspond à la synthèse d'un dérivé de l'imino-ribose **1** à partir de la gulono-1,4-lactone **8** (figure 12).

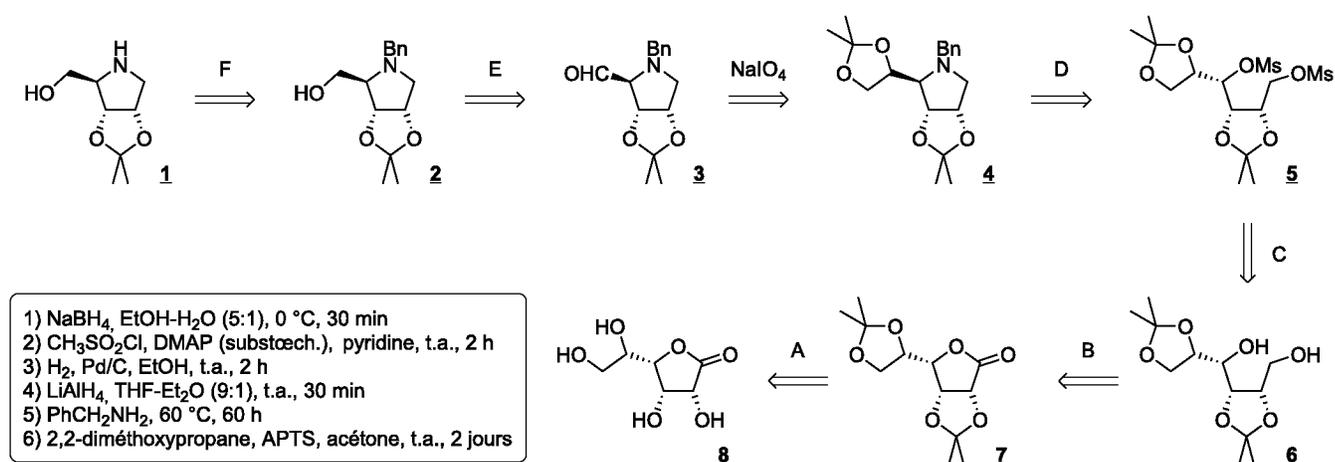


FIGURE 12 – Schéma rétrosynthétique **1** ⇒ **8**. Le symbole ⇒ indique que la molécule à gauche de la flèche a été synthétisée à partir de la molécule à droite de la flèche. Tous les acronymes sont explicités à la fin du sujet.

Q28. Faire correspondre les étapes (A–F) du schéma rétrosynthétique donné en figure 12 aux conditions opératoires 1) à 6) qui y sont détaillées. Aucune justification n'est attendue. *On admettra que les conditions 4) sont utilisées avant les conditions 1) dans l'ordre chronologique de la synthèse.*

Q29. Proposer d'autres conditions opératoires pour effectuer la transformation **8** → **7**. Donner le mécanisme correspondant à cette proposition.

Q30. Représenter le mécanisme schématique de la transformation **7** → **6**. Pour cela, le réactif utilisé pourra être assimilé à un ion hydrure.

Q31. Donner l'équation de réaction de la transformation **6** → **5**. Commenter le fait de ne pas opérer en milieu acide lors de cette réaction.

Q32. Représenter le mécanisme réactionnel le plus probable de la transformation **5** → **4** au vu des structures des réactifs et du produit. Indiquer en quoi les conditions expérimentales sont cohérentes avec le mécanisme réactionnel limite représenté.

Annexes

Extrait de la documentation de la fonction `numpy.log`

`numpy.log(x)`
Logarithme naturel.

Le logarithme naturel « `log` » est la fonction inverse de la fonction exponentielle, de manière à ce que $\log(\exp(x)) = x$. Le logarithme naturel est le logarithme de base « `e` ».

Extrait de la documentation de la fonction `numpy.polyfit`

`numpy.polyfit(x, y, deg)`
Régression polynomiale par méthode des moindres carrés.

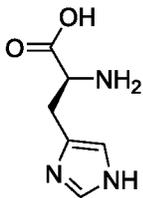
Régression polynomiale avec un polynôme de la forme $p(x) = p[0] * x^{deg} + \dots + p[deg]$ de degré « `deg` » par rapport aux points (x,y) . Retourne les coefficients du polynôme `p` qui minimisent l'erreur quadratique.

Paramètres :

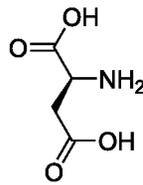
- `x` : *array_like, shape (M,)*
Abscisses des `M` points échantillonnés $(x[i], y[i])$.
- `y` : *array_like, shape (M,) or (M, K)*
Ordonnées des points échantillonnés. Il est possible de modéliser plusieurs jeux d'ordonnées partageant les mêmes abscisses en une seule fois en fournissant un tableau bidimensionnel qui contient un jeu de données par colonne.
- `deg` : *int*
Degré du polynôme utilisé pour effectuer la régression.

Retour:

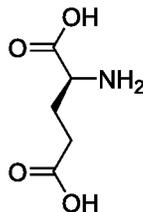
- `p` : *ndarray, shape (deg + 1,) or (deg + 1, K)*
Coefficients du polynôme, avec le coefficient de plus haut degré en premier. Si `y` était bidimensionnel, les coefficients pour le `Ke` jeu de données sont stockés dans `p[:,k]`.



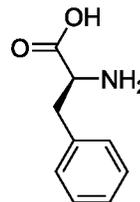
histidine
(1,70 ; 6,04 ; 9,09)



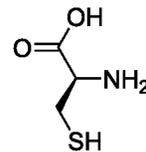
acide aspartique
(1,95 ; 3,71 ; 9,66)



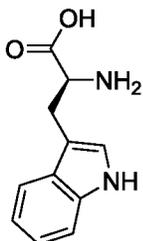
acide glutamique
(2,16 ; 4,15 ; 9,58)



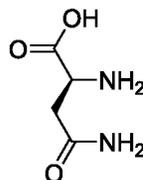
phénylalanine
(2,18 ; 9,09)



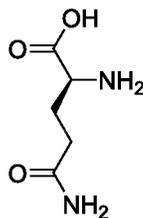
cystéine
(1,91 ; 8,14 ; 10,28)



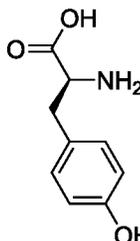
tryptophane
(2,38 ; 9,34)



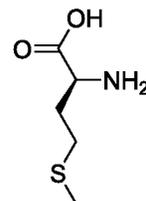
asparagine
(2,16 ; 8,76)



glutamine
(2,18 ; 9,00)



tyrosine
(2,24 ; 9,04 ; 10,10)



méthionine
(2,16 ; 9,08)

FIGURE 24 – Structure, nom et pK_a successifs (entre parenthèses) de 10 acides aminés.

Deuxième partie : 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.

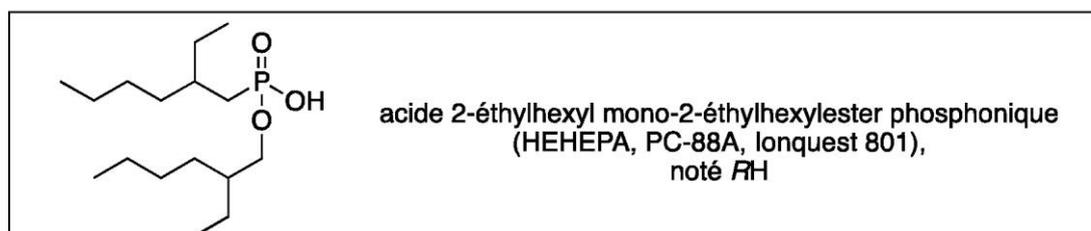


Figure 8 — Structure du ligand noté RH

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.

Q33. 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 :

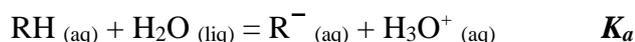
- Dimérisation de RH en phase organique, de constante K_{dim}



- 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} .

Q34. Justifier la possibilité de « dimérisation » de RH en phase organique et proposer une structure schématique pour le dimère $(RH)_2$.

Q35. Montrer que C_{aq} et $[RH_{(aq)}]$ obéissent à la relation (R2) (avec $C^\circ = 1,00 \text{ molL}^{-1}$)

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

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 : $D_{RH} = C_{org} / C_{aq}$

Q36. 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 $A = 1.4 \times 10^9$ et $B = 178$:

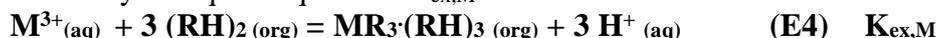
$$D_{RH} = A \frac{C_{aq}}{C^\circ} + B$$

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.

Q37. 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 M^{3+} se produit selon la réaction d'équation (E4), de constante thermodynamique d'équilibre $K_{ex,M}$:



$MR_3(RH)_3$ est le complexe formé par le cation M^{3+} avec le ligand, il est soluble uniquement en phase organique. En revanche, M^{3+} 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 V_0 d'une solution aqueuse de concentration C_H en acide nitrique (H^+ , NO_3^-) et C_Y en nitrate d'yttrium (Y^{3+} , $3 NO_3^-$) ou C_{Eu} en nitrate d'euprium (Eu^{3+} , $3 NO_3^-$) avec un échantillon de même volume V_0 d'une solution de RH à concentration C_R dans le solvant organique.

Q38. Pour favoriser le passage d'un cation M^{3+} 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) :

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

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

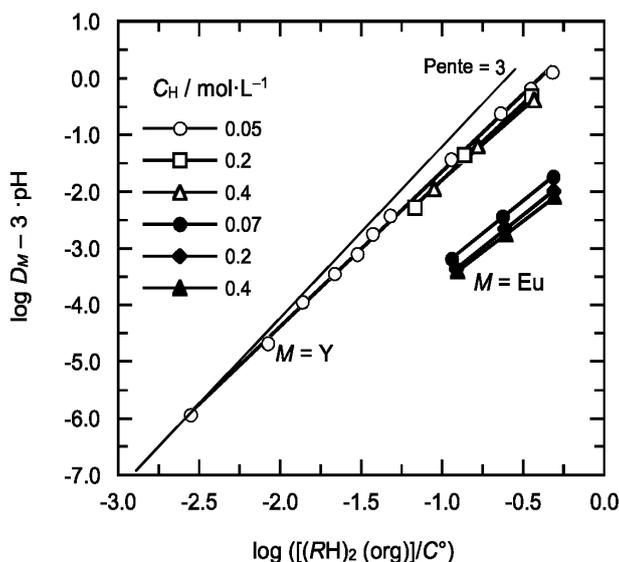


Figure 9 — Nuage de points représentant $\log D_M - 3 pH$ en fonction de $\log ([(RH)_2(ORG)] / C^o)$ pour $M = Y$ (symboles creux $\circ, \square, \triangle$: concentrations C_H d'acide nitrique indiquées en légende) avec $C_Y = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $M = Eu$ (symboles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

Q39. 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.

Q40. Estimer approximativement les constantes d'extraction pour l'yttrium ($K_{ex,Y}$) et l'euporium ($K_{ex,Eu}$) en explicitant la méthode employée.

Quatrième partie : Synthèse totale de l'aigialomycine D

L'aigialomycine D (Figure 1), un macrolide résorcinoïque à 14 chaînons, a été isolé à partir du champignon de mangrove *Aigialus parvus*. Ce composé fait partie d'une grande famille de produits naturels qui possèdent une structure de macrolide à 14 chaînons fusionnée à une unité benzénoïde. Les macrolides résorcinoïques présentent un fort potentiel thérapeutique. Par exemple, il a été montré que l'aigialomycine D possédait une très forte activité antipaludique (IC₅₀ : 6,6 µg/mL contre *Plasmodium falciparum*) ainsi qu'une cytotoxicité importante contre le carcinome épidermoïde humain (IC₅₀ : 3,0 µg/mL contre les cellules KB).

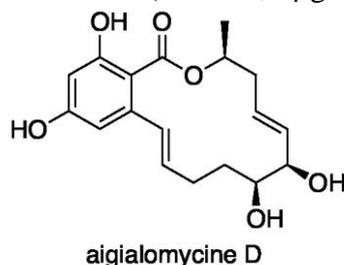
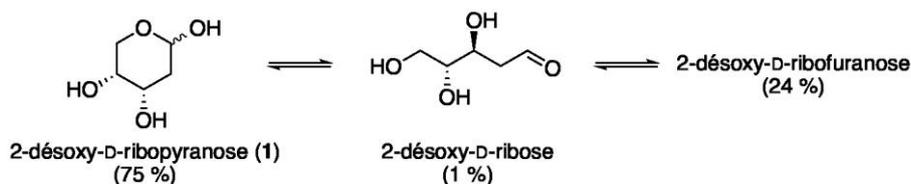


Figure 1. Structure de l'aigialomycine D.

Ces propriétés biologiques intéressantes ont stimulé les travaux de synthèse orientés vers les macrolides résorcinoïques et leurs analogues. Une synthèse de l'aigialomycine D (Figure 1), publiée par le groupe de Danishefsky en 2004, utilise comme produit de départ le 2-désoxy-D-ribofuranose (**1**). Ce composé existe en solution aqueuse sous trois formes différentes (Schéma 1) : la forme ouverte minoritaire (environ 1 %), et deux formes cycliques comportant respectivement un cycle à 6 atomes (environ 75 %) et un cycle à 5 atomes (environ 24 %).



Les pourcentages des différentes formes sont donnés à 25 °C.

Schéma 1. Différentes formes du substrat de départ **1** en solution aqueuse.

Q1. Représenter tous les stéréoisomères du 2-désoxy-D-ribose (forme ouverte) et donner les relations de stéréoisomérisation entre chaque paire de structures.

Q2. Représenter la forme cyclique à 5 atomes appelée 2-désoxy-D-ribofuranose, en indiquant sans ambiguïté la position des différents groupements par rapport au plan du cycle. Combien de stéréoisomères du 2-désoxy-D-ribofuranose existe-t-il en solution ?

Q3. Quelle réaction permet de passer de la forme linéaire à la forme 2-désoxy-D-ribofuranose ? Proposer un mécanisme en milieu acide pour cette transformation.

L'alcyne **8**, un précurseur de l'aigialomycine D, a été préparé à partir du 2-désoxy-D-ribofuranose (**1**). Sa synthèse débute par deux réactions qui conduisent successivement aux composés **3** et **4** (Schéma 2).

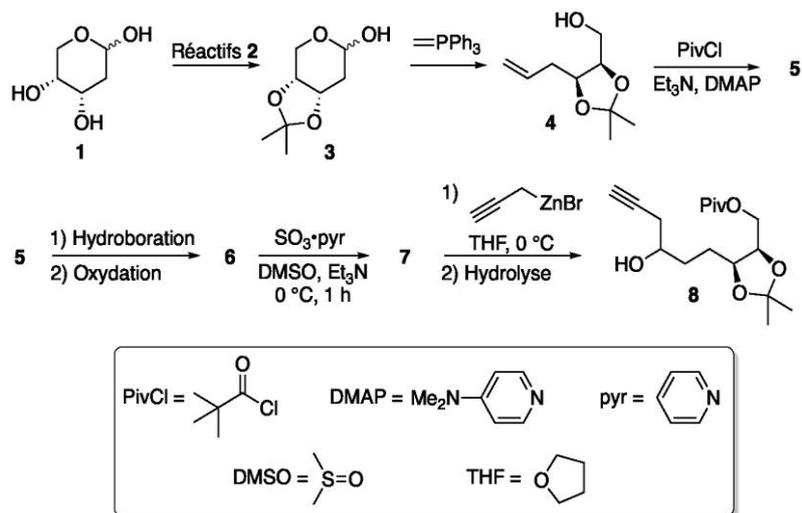


Schéma 2. Synthèse du précurseur **8** de l'aigialomycine *D*.

Q4. Proposer des réactifs (notés réactifs **2**) et des conditions réactionnelles pour préparer efficacement le composé **3** à partir du composé **1**.

Le composé **4**, mis en présence de chlorure de pivaloyle (PivCl ou chlorure de 2,2-diméthylpropanoyle) avec de la triéthylamine et de la *N,N*-diméthylpyridin-4-amine (DMAP) dans le dichlorométhane, conduit à la formation du composé **5**. Ce dernier subit une séquence hydroboration-oxydation pour donner le composé **6** (Schéma 2).

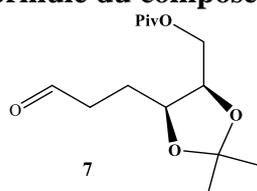
Q5. Donner la structure du composé **5** et proposer un mécanisme justifiant sa formation à partir du composé **4** (sans faire intervenir la DMAP dans le mécanisme).

Q6. Donner la structure du composé **6** et préciser l'ensemble des réactifs nécessaires à l'obtention de ce dernier à partir du composé **5**. Justifier la régiosélectivité de la réaction.

Le composé **6** est alors oxydé en aldéhyde **7** via une réaction de Parikh-Doering (Schéma 2).

Q7. Donner la structure de l'aldéhyde **7**.

Formule du composé 7 :



Le traitement du composé **7** par un organozincique, un organométallique dont la réactivité est analogue à celle d'un organomagnésien mixte, tout en étant moins nucléophile et moins basique, conduit à la formation de l'alcyne vrai **8** après hydrolyse (Schéma 2).

Q8. Donner deux raisons pour lesquelles il n'est pas possible d'utiliser l'analogue organomagnésien ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{MgBr}$) de l'organozincique impliqué dans cette transformation (le pK_a d'un alcyne vrai est de l'ordre de 25). Par analogie avec la réactivité des organomagnésiens mixtes, proposer un mécanisme rendant compte de la transformation de l'aldéhyde **7** en alcyne **8**.

L'alcyne **8** est ensuite transformé en l'acide carboxylique **10** en plusieurs étapes, avec l'obtention intermédiaire du composé **9** (Schéma 3).

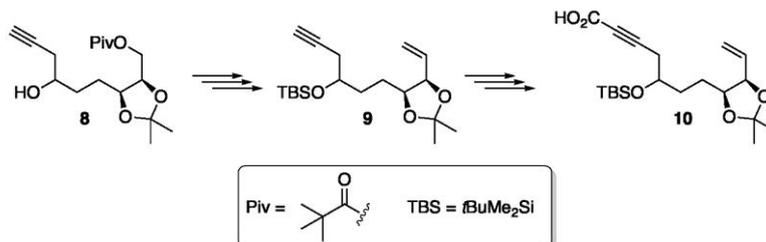
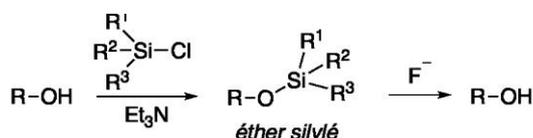


Schéma 3. Formation de l'acide carboxylique **10** à partir de l'alcyne **8**.

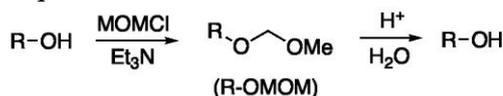
Q9. Avec l'aide du Document 1, proposer un enchaînement de plusieurs réactions afin d'obtenir le composé **9** à partir de l'alcyne **8**. On justifiera l'ordre des réactions et les éventuels problèmes rencontrés. Les réactifs principaux ainsi que la structure des composés intermédiairement obtenus seront précisés sans donner les mécanismes des différentes transformations.

Document 1. Protection de la fonction alcool.

Dans une synthèse, les groupements hydroxyles sont, la plupart du temps, protégés. Parmi les groupements protecteurs couramment utilisés, on rencontre les éthers silylés ($\text{R-O-SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$) qui sont formés via des réactions de substitution.



Les éthers silylés sont retirés en présence d'ions fluorure (comme Bu_4NF), afin de régénérer la fonction alcool. Parmi les éthers silylés courants on rencontre le *tert*-butyldiméthylsilyl ($\text{R}^1 = \text{tBu}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$) abrégé TBS, le triéthylsilyl ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Et}$) abrégé TES ou le triméthylsilyl ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$) abrégé TMS. Le groupement MOM (méthoxyméthyle) est également un groupement protecteur très utile en synthèse. La fonction alcool est protégée en présence de MOMCl en milieu basique (Et_3N), et ce groupement protecteur peut être retiré en milieu acide aqueux.



Q10. Proposer des conditions (réactifs et solvants) pour former l'acide **10** à partir du composé **9**. Quelques étapes, non décrites ici, ont ensuite permis d'obtenir le diène **11** à partir de l'acide **10**. Par réaction de métathèse cyclisante en utilisant le catalyseur de Grubbs de seconde génération, le diène **11** a conduit au macrolide à 14 atomes **12** (Schéma 4).

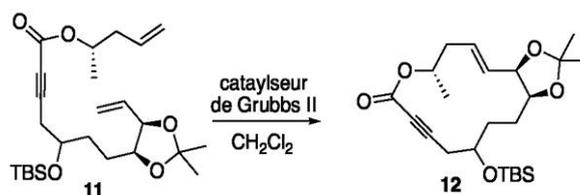


Schéma 4. Obtention du macrolide **12** par métathèse cyclisante.

Q11. Seul le stéréoisomère de configuration *E* du composé **12** est obtenu lors de cette réaction. Quelle méthode expérimentale a permis de confirmer la configuration *E* de la double liaison formée ? Justifier votre réponse. Dans la publication décrivant cette synthèse, les auteurs indiquent que le composé **12** est un mélange de deux stéréoisomères, notés **12a** et **12b**, pour lesquels les valeurs suivantes sont rapportées dans la partie expérimentale :



Q12. À quelle grandeur correspondent ces résultats ? Commenter les valeurs obtenues. La présence de deux stéréoisomères pose-t-elle un problème pour la suite de la synthèse ?

La réaction de fermeture aboutissant au squelette macrocyclique à 14 atomes de l'aigialomycine **D** a constitué un vrai défi synthétique, et de nombreux groupes de recherches se sont attelés à cette tâche. Outre la méthode de métathèse cyclisante utilisée par le groupe de Danishefsky, une méthode stéréosélective de cyclisation (au niveau de la double liaison carbone-carbone créée), utilisant une catalyse par un complexe du nickel, a été développée par le groupe de Montgomery (Schéma 5).

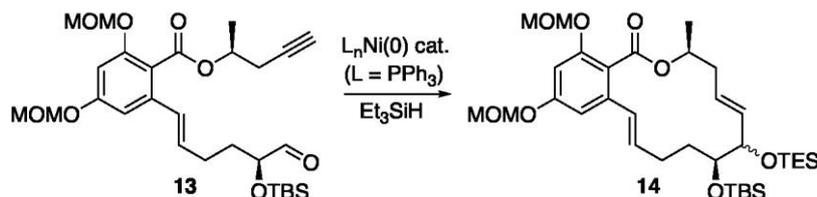


Schéma 5. Cyclisation catalysée par un complexe du nickel.³

Le mécanisme de cette cyclisation comporte quatre étapes (une partie des structures a été simplifiée pour ne laisser apparents que les groupes fonctionnels réagissant).

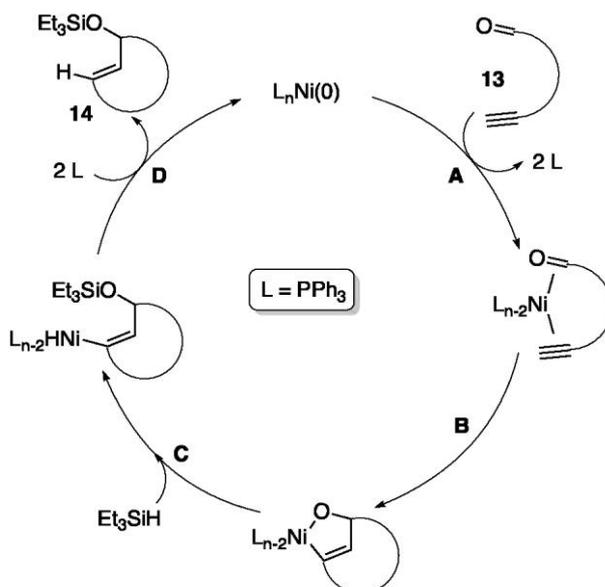


Schéma 6. Mécanisme de la cyclisation catalysée par un complexe du nickel.

Q13. Donner le nom des deux étapes **A** et **D** de ce mécanisme.

Q14. Donner les variations du nombre d'oxydation du métal nickel dans chacune des quatre étapes.

La suite de la synthèse de l'aigialomycine **D** consiste en une réaction de Diels-Alder entre la triple liaison carbone-carbone du composé **12**, précédemment décrit (Schéma 4), avec le diène **15**. Le produit intermédiairement formé **16** (non isolé) subit, dans les mêmes conditions, une réaction de rétro-Diels-Alder pour conduire au composé **17** où les groupements triméthylsilyles (TMS) ont été ôtés lors du traitement de la réaction (Schéma 7 et Document 1).

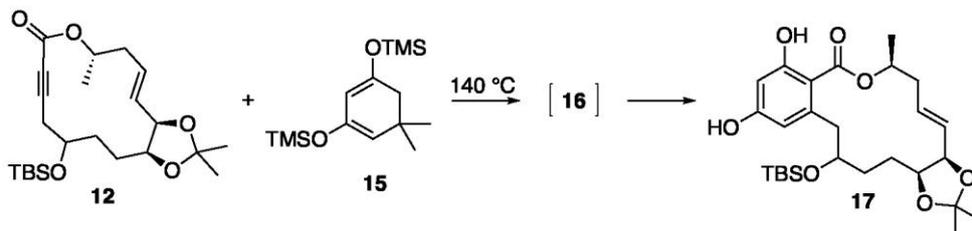


Schéma 7. Formation du composé **17** via des réactions de Diels-Alder et rétro-Diels-Alder.

Q15. Donner la structure du composé intermédiaire **16** formé et justifier la régiosélectivité de la réaction à l'aide des données du Tableau 1.

Orbitale	Coefficient sur l'atome n°						
	1	2	3	4	5	6	7
HO (-10,7 eV)	0,50	-0,05	-0,63	-0,49	0,30	0,10	-0,09
BV (0,1 eV)	0,38	-0,55	-0,22	0,66	-0,19	0,16	-0,06

Orbitale	Coefficient sur l'atome n°							
	1	2	3	4	5	6	7	8
HO (-8,1 eV)	-0,23	0,43	0,39	-	-0,59	0,17	-0,18	0,24
BV (0,6 eV)	0,16	-0,62	0,33	0,37	-0,55	-0,09	0,16	0,14

Tableau 1. Caractéristiques des orbitales frontalières de molécules modèles des réactifs **12** et **15**.

Q16- Donner la structure du composé organique, possédant quatre atomes de carbone, formé lors de la réaction de rétro-Diels-Alder.

Le diène impliqué dans la réaction de Diels-Alder, le 5,5-diméthyl-1,3-bis(triméthylsilyloxy)cyclohexa-1,3-diène **15**, a été préparé en quelques étapes à partir du composé commercial **18** (Schéma 8).

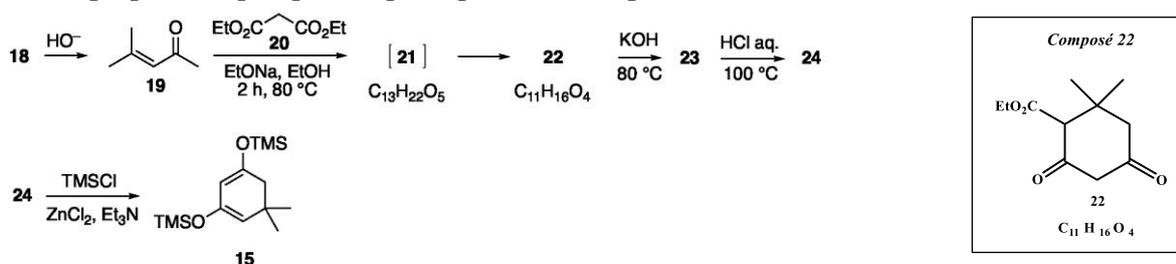


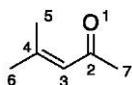
Schéma 8. Synthèse du 5,5-diméthyl-1,3-bis(triméthylsilyloxy)cyclohexa-1,3-diène **15**.

L'oxyde de mésityle **19** (4-méthylpent-3-én-2-one) est obtenu par condensation d'un précurseur organique à trois atomes de carbone **18** en milieu basique. Il est ensuite traité par le malonate de diéthyle **20** en présence d'éthanolate de sodium dans l'éthanol pour conduire à un produit intermédiaire **21** de formule brute C₁₃H₂₂O₅ qui cyclise rapidement en **22**, de formule brute C₁₁H₁₆O₄. Le composé **22** est ensuite chauffé au reflux en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium pour conduire au composé **23** qui subit une décarboxylation (perte d'une molécule de dioxyde de carbone) en milieu acide à chaud pour former le composé **24**. Une dernière étape permet de former le diène **15** attendu.

Q17. Donner la structure du composé organique **18** (à trois atomes de carbone) précurseur de l'oxyde de mésityle **19**. A quel type de réaction correspond cette transformation ?

Q18. Donner la structure de l'intermédiaire **21** formé par condensation, sous contrôle orbitalaire, du diester malonique **20** sur l'oxyde de mésityle **19**. Expliquer la régiosélectivité de la formation de ce composé à l'aide des données du Tableau 2.

Tableau 2. Caractéristiques des orbitales frontalières du composé **19**.



Orbitale	Coefficient sur l'atome n°						
	1	2	3	4	5	6	7
HO (-9,9 eV)	0,52	-0,10	-0,66	-0,42	0,24	0,24	0,06
BV (0,1 eV)	-0,37	0,56	0,16	-0,66	0,18	0,18	-0,15

Q19. Donner la structure du composé cyclique **22** ainsi que le mécanisme de sa formation, sachant que l'intermédiaire **21** (non isolé) et le produit **22** sont obtenus dans les mêmes conditions.

Les données spectroscopiques de RMN ¹H du composé **22** sont les suivantes :

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : s 4,22 (q, *J* = 8,0 Hz, 2H), 3,63 (s, 2H), 2,89 (s, 1H), 2,32 (s, 2H), 1,21 (t, *J* = 8,0 Hz, 3H), 0,99 (s, 6H).

(s = singulet ; d = doublet ; t = triplet ; q = quadruplet)

Q20. Attribuer les signaux relevés sur le spectre de RMN ¹H du composé **22**.

Q21. Quelles bandes caractéristiques peut-on attendre en spectroscopie infrarouge pour ce composé **22** ?

Q22. Donner les structures des composés **23** et **24**.

L'aigialomycine D est finalement obtenue en quelques étapes (Schéma 9) à partir de l'intermédiaire **17** (Schéma 7). Les deux groupements hydroxyles résorcinoïques du composé **17** sont d'abord protégés par le groupement méthoxyméthyle (MOM) pour former le composé **25**, avant de créer la double liaison carbone-carbone de type styrène du composé **26**. Une dernière étape permet alors d'obtenir l'aigialomycine D.

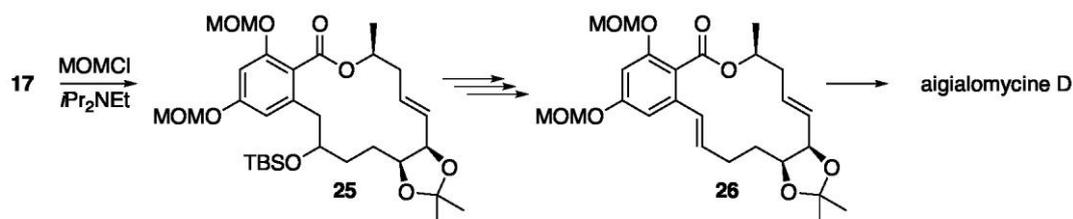


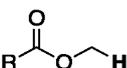
Schéma 9. Fin de la synthèse de l'aigialomycine D.

Q23. Proposer un mécanisme pour la formation de **25** à partir de **17** (Document 1 page 3). Donner le nom des fonctions créées lors de cette étape.

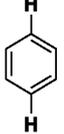
Q24. Proposer un schéma réactionnel, en plusieurs étapes, expliquant la formation le composé **26** à partir de **25**. Justifier la régiosélectivité de la réaction de formation de la double liaison styrénique.

Q25. Proposer des conditions réactionnelles pour la formation de l'aigialomycine D à partir de **26**.

Annexe 6. RMN ^1H (gamme de déplacements chimiques).

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
	0,8–1,3		3,4–4,2
	1,5–2,4		3,9–5,2
	1,9–3,1		4,5–7,2
	1,9–2,8		6,5–9,0
	2,3–2,9		9,0–10,5
	2,3–3,7		6–10
	3,3–4,2		10–12

Annexe 7. Constantes de couplage ^1H - ^1H usuelles.

Protons							
J (Hz)	6–8	8–12	13–18	0–3	6–10	1–4	0–1

Annexe 8. Table infrarouge (IR) des nombres d'onde de quelques groupes fonctionnels.

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
O-H libre	3580-3670
O-H alcool lié	3200-3400
N-H amine, imine	3100-3500
N-H amide	3100-3500
C-H alcyne (\equiv C-H)	3300-3310
C-H alcène (=C-H)	3000-3100
C-H aromatique	3030-3080
C-H alcane (-C-H)	2800-3000
C-H aldéhyde	2750-2900
O-H acide carboxylique lié	2500-3200
C \equiv C	2100-2250
C \equiv N	2120-2260
C=O anhydride	1700-1840
C=O chlorure d'acyle	1770-1820
C=O ester	1735-1750
C=O acide carboxylique	1700-1725
C=O amide	1640-1670
	1650-1730
C=O aldéhyde et cétone	abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison
C=C	1625-1685
C=C aromatique	1450-1600
N=O	1510-1580
C=N	1600-1680
C-O	1050-1450
C-F	1000-1040
C-Cl	700-800
C-Br	600-750
C-I	500-600

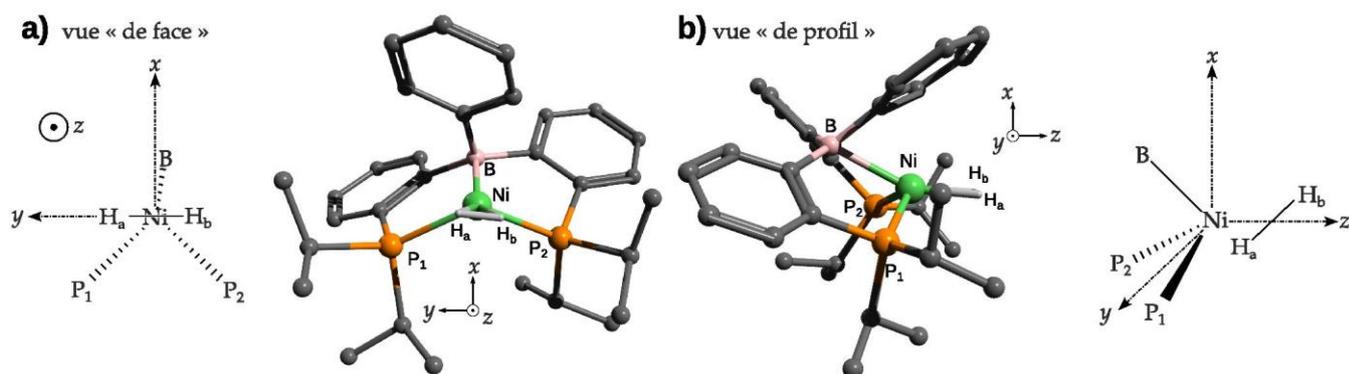
Annexes 1^{ère} partie

FIGURE 5 – Deux vues du complexe de nickel étudié, noté **1** : a) de face, b) de profil. Pour la représentation tridimensionnelle, tous les atomes d'hydrogène autres que ceux directement liés à l'atome de nickel sont omis pour plus de clarté. Pour le complexe modèle, seule la première sphère de coordination est représentée.

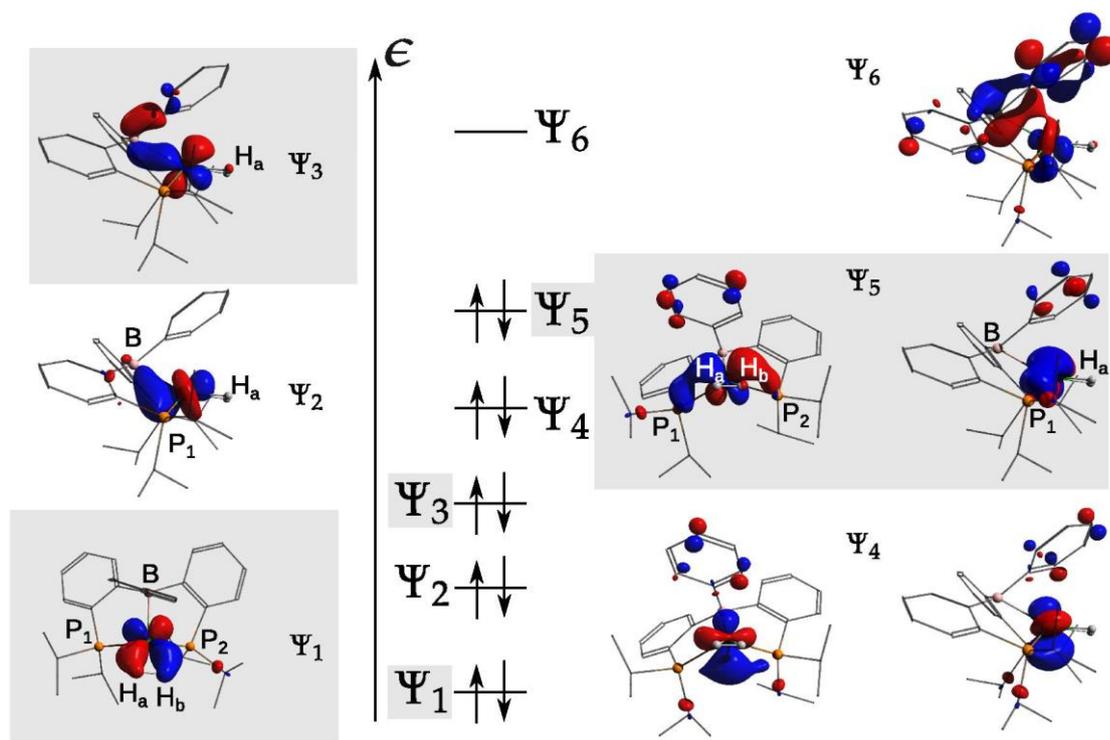


FIGURE 7 – Orbitales de valence pour le complexe **1** (de la HO-4 à la BV). Tous les atomes d'hydrogène autres que ceux directement liés à l'atome de nickel sont omis pour plus de clarté