Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2017, filière TPC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1, partie I : le cobalt en catalyse hétérogène
- Problème 1, partie II : réactivité des complexes de cobalt
- Problème 2, partie I : extraction et isolement de l'haplophytine
- Problème 2, partie II : synthèse d'un précurseur

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tpc/2017/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE TPC

CHIMIE

Jeudi 4 mai : 14 h - 18 h

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. 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.

Les calculatrices sont autorisées

*****

Les deux problèmes sont indépendants.

Le sujet comporte des parties indépendantes au sein desquelles de nombreuses questions sont indépendantes.

Au sein de chaque problème, les candidats s'efforceront de répondre aux questions dans l'ordre prescrit.
Les réponses seront systématiquement justifiées.

Les données pour le problème 1 se trouvent à la fin de l'énoncé de ce problème.
Les documents pour les deux problèmes sont regroupés dans le livret : « **Annexe documentaire** ».

Les candidats attacheront la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

PROBLÈME 1

Le cobalt : un élément stratégique du monde moderne

Les pouvoirs publics au niveau international ont été récemment interpelés par Amnesty International à propos de l'exploitation d'enfants dans les mines de cobalt d'Afrique. Les différents acteurs de la métallurgie du cobalt se sont renvoyé la balle sur la question des responsabilités, avec un positionnement parfois ambigu des états. Cette situation géopolitique autour du cobalt et les tensions qui en résultent montrent à quel point cet élément est important dans notre univers de technologies modernes, avec des applications dans les domaines des alliages de hautes performances, des accumulateurs, de la catalyse mais également dans le monde du vivant.

La chimie qui s'est développée depuis des années autour du cobalt a permis des améliorations considérables dans sa production comme dans son utilisation. On propose d'étudier quelques propriétés et applications de cet élément stratégique.

Les données pour ce problème se trouvent à la fin de l'énoncé. Les documents sont regroupés dans le livret **Annexe documentaire**, pages 1 à 5.

I - Le cobalt en catalyse hétérogène

Le cobalt est utilisé dans des catalyseurs hétérogènes pour la réaction de désulfuration (**document 1**, annexe documentaire, page 1). On s'intéresse tout d'abord à la structure du catalyseur, cobalt supporté par des feuillets de sulfure de molybdène.

Q1. Indiquer le nombre d'atome de Mo et de S par maille élémentaire.
Q2. Calculer la masse volumique d'un feuillet de MoS_2.

Les réactifs impliqués dans la réaction de désulfuration (par exemple l'éthanethiol et le dihydrogène dans le **document 1**) s'adsorbent sur le catalyseur avant leur transformation.

Q3. Expliquer le phénomène d'adsorption sur un exemple au choix.
Q4. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de désulfuration K° à 620 K. Commenter cette valeur.
Q5. Commenter le choix de travailler à haute température pour cette réaction.
Q6. Commenter le choix de travailler à haute pression pour améliorer le rendement.
Q7. Donner l'influence du catalyseur sur la constante thermodynamique K°.

La désulfuration menée sur un mélange issu du pétrole conduit à un mélange d'alcanes que l'on envisage de séparer par des successions de distillations fractionnées. Des données sur les mélanges butane-hexane sont regroupées dans le **document 2**, annexe documentaire, page 2.

Q8. Indiquer si le mélange butane-hexane est idéal.
Q9. Déterminer la température d'ébullition commençante d'un mélange équimolaire butane-hexane. Donner la composition de la vapeur à cette température.
Q10. Déterminer le nombre de plateaux théoriques pour obtenir du butane avec une pureté de 99 % par distillation à 27,6 bars d'un mélange équimolaire de butane et d'hexane.

II - Réactivité des complexes de cobalt

Le cobalt intervient au sein de la vitamine B12 (**figure 1**) dont les fonctions semblent multiples au sein de l'organisme. En particulier, le complexe de cobalt de cette vitamine semble catalyser des transferts de groupement alkyle d'une molécule organique à l'autre. L'étude de la cinétique d'échange de ligands autour de complexes de cobalt modèles est donc un enjeu important pour la compréhension du rôle du cobalt dans le monde du vivant. Le **document 3**, annexe documentaire, page 3, regroupe quelques résultats des travaux de E .B. Fleischer, S. Jacobs et L. Mestichelli à ce sujet.

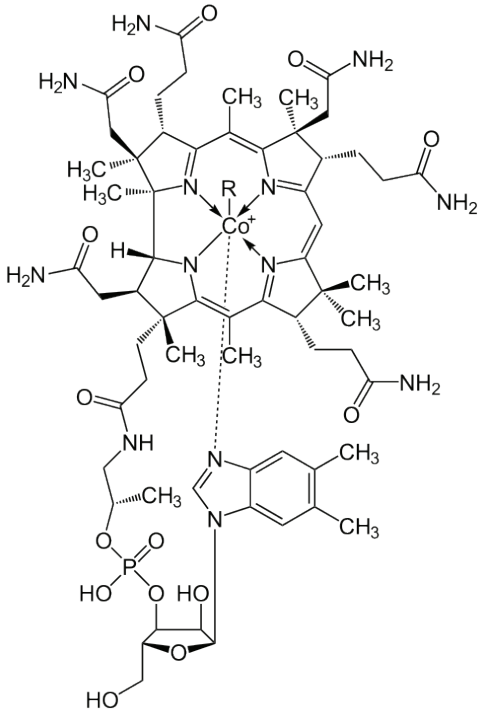


Figure 1 - Vitamine B12 (R = CH_3, CN, OH ou 5'-déoxyadénosyl)
Source : Wikipedia

Q11. Par analogie avec la chimie organique, nommer le mécanisme I et le mécanisme II proposés (**document 3**).

Q12. En faisant des hypothèses sur la réactivité des intermédiaires de réaction, établir la loi de vitesse de la réaction (**1**) d'échange de ligands selon le mécanisme I puis celle selon le mécanisme II.

Q13. Commenter les valeurs de la concentration initiale en ligand L dans les conditions expérimentales envisagées par Fleischer *et al*.

Q14. Montrer que les mesures de k_{obs} sont incompatibles avec le mécanisme I.

On admet que le mécanisme II permet une description acceptable des résultats expérimentaux.

Q15. Par une confrontation entre l'expérience et l'étude asymptotique de la loi de vitesse du mécanisme II, évaluer k_1.

En catalyse organométallique par les complexes de métaux de transition, les réactions d'échange de ligands sont cruciales. La réaction d'hydroformylation (**document 4**, annexe documentaire, page 4) fait intervenir ce type d'étape parmi d'autres.

Q16. Donner l'équation de la réaction d'hydroformylation.
Q17. Identifier le catalyseur de cette réaction.
Q18. Donner les produits des étapes d'insertion 1,1 et 1,2 apparaissant sur le cycle proposé dans le **document 4**.
Q19. L'étape 6 peut être envisagée par un mécanisme en deux sous-étapes : addition oxydante de H_2 suivie d'une élimination réductrice. Proposer une formule de l'intermédiaire réactionnel et donner le nombre d'oxydation du cobalt dans cet intermédiaire en justifiant clairement la réponse.
Q20. Le mécanisme de la réaction d'hydroformylation fait apparaître une séquence d'échange de ligands : identifier cette séquence. Suit-elle un mécanisme de type I ou II ?

La réaction d'insertion 1,1 est possible car le ligand CO est activé par sa coordination.

Q21. Par des analyses de polarité et/ou de formule de Lewis, indiquer si la molécule de CO entrant dans l'étape 4 se comporte en nucléophile ou en électrophile vis-à-vis du complexe issu de l'insertion 1,2. De même, indiquer si le ligand CO impliqué dans l'étape 5 (insertion 1,1) joue un rôle de nucléophile ou d'électrophile. Conclure sur le rôle de la coordination de CO en termes de réactivité.
Q22. Le ligand CO est π-accepteur. Expliquer cette propriété à l'aide du **document 5**, annexe documentaire, page 5.
Q23. En quoi la rétrodonation permet-elle d'expliquer la réactivité de CO coordiné ?

Données du problème 1

Numéro atomique : $Z_{Co} = 27$

Masses molaires : $M_S = 32{,}07$ g.mol^{-1} $M_{Mo} = 95{,}94$ g.mol^{-1}

Électronégativités : $\chi_H = 2{,}1$ $\chi_C = 2{,}5$ $\chi_{Co} = 1{,}8$

Grandeurs thermodynamiques à 298 K :

	$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	$S°$ (J.K^{-1}.mol^{-1})
$H_3C–CH_2–SH_{(g)}$	– 46,2	296,2
$H_3C–CH_{3(g)}$	– 84,5	230,0
$H_2S_{(g)}$	– 20,6	205,8
$H_{2(g)}$		130,6

$\Delta_f H°$: enthalpie standard de formation ; $S°$: entropie molaire standard absolue

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}

Constante du gaz parfait : $R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1}

Fin du problème 1

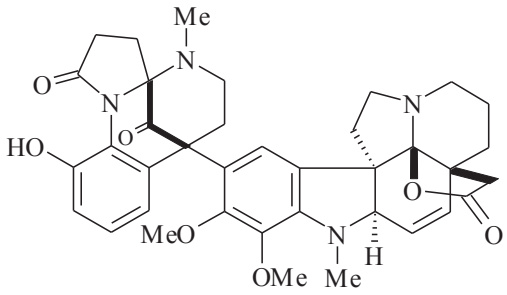
PROBLÈME 2

L'haplophytine : une molécule insecticide naturelle

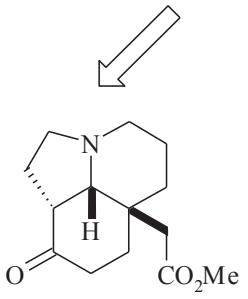
L'haplophytine, notée **1** (**figure 2**), est une molécule isolée pour la première fois en 1951 par les américains E.F. Rogers, H.R. Snyder et R.F. Fischer à partir des feuilles séchées de la plante mexicaine *Haplophyton cimicidum*, d'où elle tire son nom (*J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 1987-1989). Elle constitue le principal composant bioactif de cette plante dont les propriétés insecticides étaient déjà utilisées depuis des siècles en Amérique centrale, par les Aztèques puis leurs successeurs.

Snyder et Fischer et après eux d'autres équipes de recherche ont proposé des structures pour l'haplophytine. Mais la bonne structure de cette molécule et donc également sa formule moléculaire correcte n'ont été déterminées qu'en 1973 par P. Yates et ses collaborateurs des universités de Toronto et de Pennsylvanie (P. Yates, F. N. MacLachlan, I. D. Rae, M. Rosenberger, A. G. Szabo, C. R. Willis, M. P. Cava, M. Behforouz, M. V. Lakshmikantham, W. Zeiger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 7842-7850). La molécule est constituée d'un ensemble polycyclique complexe de dix cycles, six centres stéréogènes dont cinq quaternaires et une liaison carbone-carbone hautement encombrée joignant les deux moitiés de la molécule.

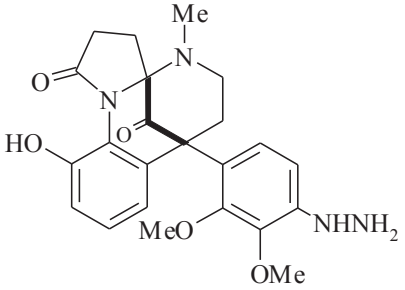
À cause de cette structure très élaborée, cette molécule a longtemps résisté aux chimistes organiciens et, par conséquent, en était devenue une cible synthétique convoitée. La première synthèse totale de l'haplophytine n'a finalement été proposée qu'en 2009 par les japonais H. Ueda, H. Satoh, K. Matsumoto, K. Sugimoto, T. Fukuyama et H. Tokuyama (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7600 -7603).



1



15



16

Figure 2 - Haplophytine **1** et ses précurseurs de synthèse **15** et **16** dans la synthèse d'Ueda et collaborateurs

Dans une première partie, la publication de Snyder et collaborateurs est étudiée à la lumière des connaissances actuelles sur l'haplophytine. La seconde partie traite des grandes étapes de la synthèse du précurseur **15** selon Ueda et collaborateurs.

Les molécules seront représentées à l'aide de formules topologiques du même type que celle de la **figure 2**. *Elles pourront ne comporter que les informations nécessaires à la description des phénomènes étudiés.*
Les mécanismes demandés pourront être décrits à partir de formules simplifiées clairement définies des espèces.

Les documents pour ce problème sont regroupés dans le livret **Annexe documentaire**, pages 6 à 8.

I - Extraction et isolement de l'haplophytine

À l'aide de l'analyse du **document 6**, annexe documentaire, pages 6-7 et de la formule, de nos jours connue, de l'haplophytine donnée sur la **figure 2**, répondre aux questions suivantes.

Q24. L'haplophytine est insoluble dans l'eau mais parfaitement soluble dans des solutions aqueuses acides ou basiques diluées. Interpréter ce résultat. Quel qualificatif peut-on attribuer à la molécule d'haplophytine relativement à ce comportement en solutions aqueuses ?

Q25. La carboglace est le nom donné au dioxyde de carbone solide. Préciser son rôle ici.

Q26. Dans la procédure d'isolement de l'haplophytine, indiquer dans quelle phase et sous quelle forme se trouve l'haplophytine lors de chaque étape de lavage-extraction permettant d'aboutir finalement au mélange de 5 mL dans le chloroforme. On pourra présenter la réponse sous forme de tableau ou de logigramme (schéma annoté).

Q27. Donner la signification de chaque indication dans l'écriture « $[\alpha]^{25}_{D\ =}$ + 109° (1-3 % chloroforme) ». Peut-on établir un lien entre cette donnée et la formule de l'haplophytine ?

Q28. Justifier *a posteriori* le choix des solvants utilisés pour les recristallisations de l'haplophytine.

Q29. Proposer et représenter un montage utilisable en laboratoire pour réaliser une recristallisation.

Q30. Quel type de transition est mis en jeu dans la spectroscopie d'absorption UV ? Indiquer les caractéristiques structurales de la molécule d'haplophytine qui justifient son absorption dans l'UV.

Q31. Expliquer la conclusion des auteurs qui présument la présence de deux groupes carbonyles et l'absence de groupes OH et NH.

II - Synthèse totale de l'haplophytine

Symboles utilisés pour divers groupes

Me (méthyle) : $-CH_3$

Et (éthyle) : $-CH_2-CH_3$

Ph (phényle) : $-C_6H_5$

Ms (mésyle ou méthanesulfonyle) : $-SO_2CH_3$

Gp, Gp' : groupes protecteurs

Mes (mésityle ou 2,4,6-triméthylphényle) : $-C_6H_2(CH_3)_3$

La synthèse totale de l'haplophytine proposée par Ueda et collaborateurs consiste à coupler ses deux moitiés, issues des molécules **15** et **16** de la **figure 2**.

Il s'agit ici d'étudier quelques étapes de la synthèse de **15** (**document 7**, annexe documentaire, page 8).

Q32. Le thioacrylate d'éthyle peut être considéré comme un analogue soufré d'un ester α,β-insaturé. Expliquer cette affirmation en vous aidant de vos connaissances de la classification périodique des éléments.
Q33. Proposer un nom pour la réaction transformant **3** en **4**.
Q34. Donner le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone asymétrique du composé **5**.
Q35. Qu'aurait-on obtenu en faisant réagir le thioacrylate d'éthyle directement avec le composé **2** plutôt qu'avec le composé **3**, en supposant une régiosélectivité analogue ?
Q36. En déduire l'intérêt de l'utilisation de la (*S*)-1-phényléthylamine dans la séquence globale de transformation du composé **2** en produit **5**.
Q37. Quelle relation de stéréoisomérie lie les deux isomères du composé **6** obtenus à partir du composé **5** ? Justifier.
Q38. Le composé organozincique de formule $IZn(CH_2)_3NGp$ utilisé dans la formation du composé **8** est un composé organométallique de réactivité analogue à celle d'un organomagnésien mixte, l'atome de zinc remplaçant l'atome de magnésium. Identifier l'électrophile et le nucléophile dans la réaction de couplage entre l'organozincique et le composé **7**, en précisant les sites impliqués sur chaque réactif.
Q39. Sans la présence du groupe protecteur Gp, on aurait eu une amine primaire à l'extrémité non organométallique de l'organozincique. Pourquoi n'est-il pas raisonnable d'envisager un tel intermédiaire, de formule $IZn(CH_2)_3NH_2$, dans le cadre de cette étape ?
Q40. Expliquer pourquoi ce couplage entre l'organozincique et le composé **7** est qualifié de chimiosélectif.
Q41. Donner le schéma réactionnel de la réaction entre un organomagnésien mixte et un ester. Expliquer le deuxième intérêt de l'utilisation d'un organozincique dans la synthèse de l'haplophytine.
Q42. Proposer un réactif et des conditions expérimentales pour le passage du composé **8** au composé **9.**
Q43. Schématiser le montage couramment utilisé pour effectuer cette transformation. Préciser l'intérêt de ce montage.
Q44. Écrire le mécanisme de cette transformation sur des molécules génériques.
Q45. Nommer la famille de réaction à laquelle appartient la transformation du composé **9** en composé **10**.
Q46. Dans les séquences qui permettent de passer du composé **5** au composé **10**, donner les deux intérêts de la transformation du groupe hydroxyle –OH de **6** en groupe méthanesulfonate –OMs dans **7**.
Q47. Expliquer le rôle de la pyridine dans la transformation de **11** en **12**.
Q48. Interpréter la régiosélectivité de cette transformation.
Q49. Nommer le type de transformation correspondant au passage du composé **12** au composé **13**.
Q50. Donner l'intérêt de l'utilisation du chlorochromate de pyridinium PCC – de formule $C_5H_5NH^+$, CrO_3Cl^- – lors du passage du composé **12** au composé **13**. Proposer une méthode de vérification de l'obtention du composé **13** à l'issue de cette étape.

Fin du problème 2

IMPRIMERIE NATIONALE – 17 1200 – D'après documents fournis

ANNEXE DOCUMENTAIRE

Document 1 - Désulfuration

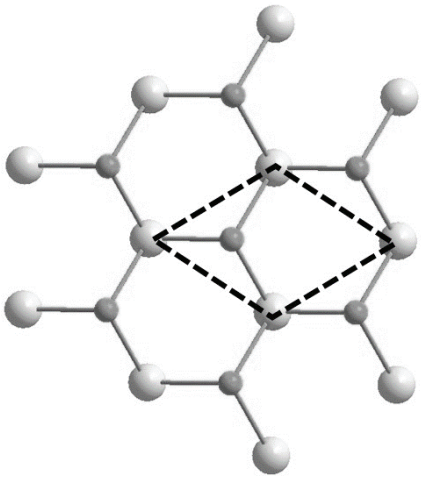
Les produits issus de l'exploitation du pétrole doivent être débarrassés du soufre qu'ils contiennent car les composés soufrés (thiols (R–SH), thioéther (R–S–R'), etc.) conduisent à un empoisonnement des catalyseurs utilisés dans les étapes de raffinage ou dans les dispositifs utilisant les produits pétroliers.
On donne ci-dessous un exemple de réaction de désulfuration : celle de l'éthanethiol.

$$H_3C–CH_2–SH_{(g)} + H_{2(g)} \leftrightarrows H_3C–CH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

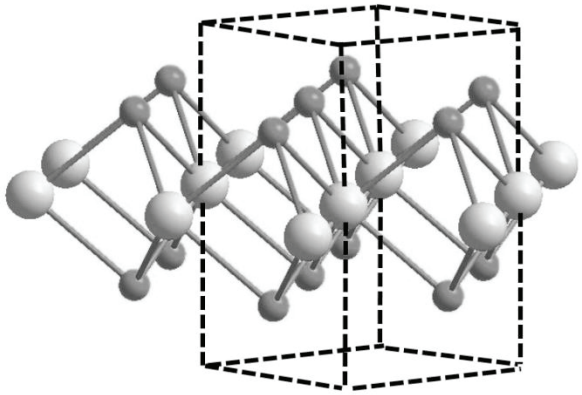
Cette réaction est menée à environ 620 K, sous une pression d'environ 100 bars. Un catalyseur solide à base de cobalt et de sulfure de molybdène supporté sur de l'alumine (Al_2O_3) permet d'accélérer la réaction. Des feuillets hexagonaux de sulfure de molybdène MoS_2 sont dispersés en surface du support alumine. Les atomes de cobalt viennent se placer en bordure des feuillets.

Structure d'un feuillet de MoS_2 ; les gros atomes sont ceux de Mo et les petits, ceux de S ; les traits pointillés indiquent la maille élémentaire :

Vue de dessus :



Vue en perspective :

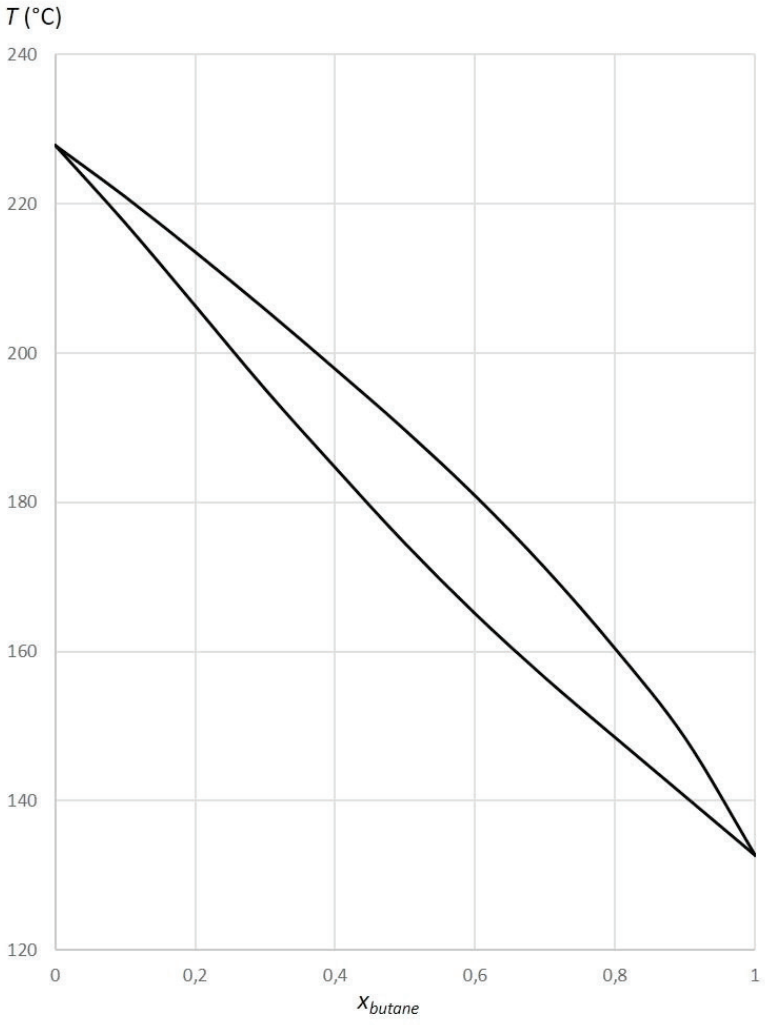


Volume d'une maille élémentaire : $53{,}2.10^{-3}$ nm^3

Document 2 - Mélanges butane-hexane

Températures d'ébullition T_e et de rosée T_r d'un mélange butane-hexane sous 400 Psi (27,6 bars) en fonction de la fraction molaire du butane :

x_{butane}	T_e (°C)	T_r (°C)
0,0	227,9	227,9
0,1	217,5	221,0
0,2	206,4	213,6
0,3	195,2	205,9
0,4	184,7	197,9
0,5	174,5	189,7
0,6	165,1	180,9
0,7	156,5	171,2
0,8	148,5	160,4
0,9	140,6	148,4
1,0	132,7	132,7



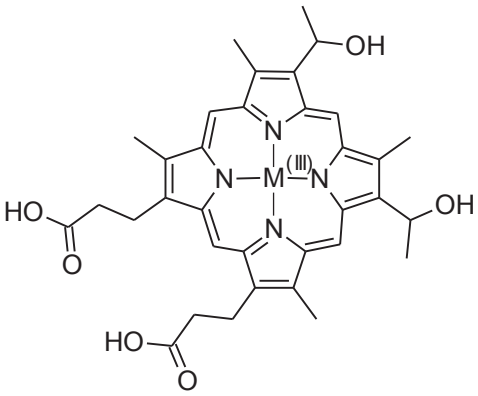
Source : W.B. Kay, R.L. Hoffman, O. Davies, *J. Chem. Eng. Data*, **1975**, 20, pp 333-338.

Document 3 - Cinétique d'échange de ligands

On étudie la cinétique de la réaction ci-dessous

$$HPCo(OH_2)_2 + L \rightarrow HPCo(OH_2)(L) + H_2O \qquad (\mathbf{1})$$

où HPCo est un complexe de Co(III) par de l'hématoporphyrine (voir structure ci-dessous où M représente le cobalt) et L est un ion thiocyanate SCN^-.
Le complexe $HPCo(OH_2)(L)$ évolue ensuite très rapidement vers $HPCo(L)_2$ sans effet notoire sur la cinétique de la réaction étudiée.



Les expériences sont menées à 25 °C dans une solution aqueuse tamponnée à pH = 7,2 avec une concentration initiale de $HPCo(OH_2)_2$ de $2{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1} et une concentration initiale de L (notée $[L]_0$) comprise entre $2{,}5.10^{-3}$ et $5{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Le suivi est effectué par spectrophotométrie dans le domaine du visible. On observe une loi de vitesse de la forme suivante

$$v = k_{obs}.[HPCo(OH_2)_2]$$

avec v, vitesse globale de la réaction.

On donne ci-dessous les valeurs de k_{obs} en fonction de $[L]_0$:

$[L]_0$ (mol.L^{-1})	k_{obs} (s^{-1})
$2{,}5.10^{-3}$	3,2
$4{,}1.10^{-3}$	5,5
$6{,}3.10^{-3}$	6,4
$1{,}25.10^{-2}$	11,2
$1{,}50.10^{-2}$	13,8
$2{,}50.10^{-2}$	14,2
$4{,}00.10^{-2}$	12,4
$5{,}00.10^{-2}$	14,6

Deux mécanismes sont envisagés pour cette réaction.

Mécanisme I :

$HPCo(OH_2)_2 + L \rightarrow HPCo(OH_2)(L) + H_2O$ constante de vitesse k

Mécanisme II :

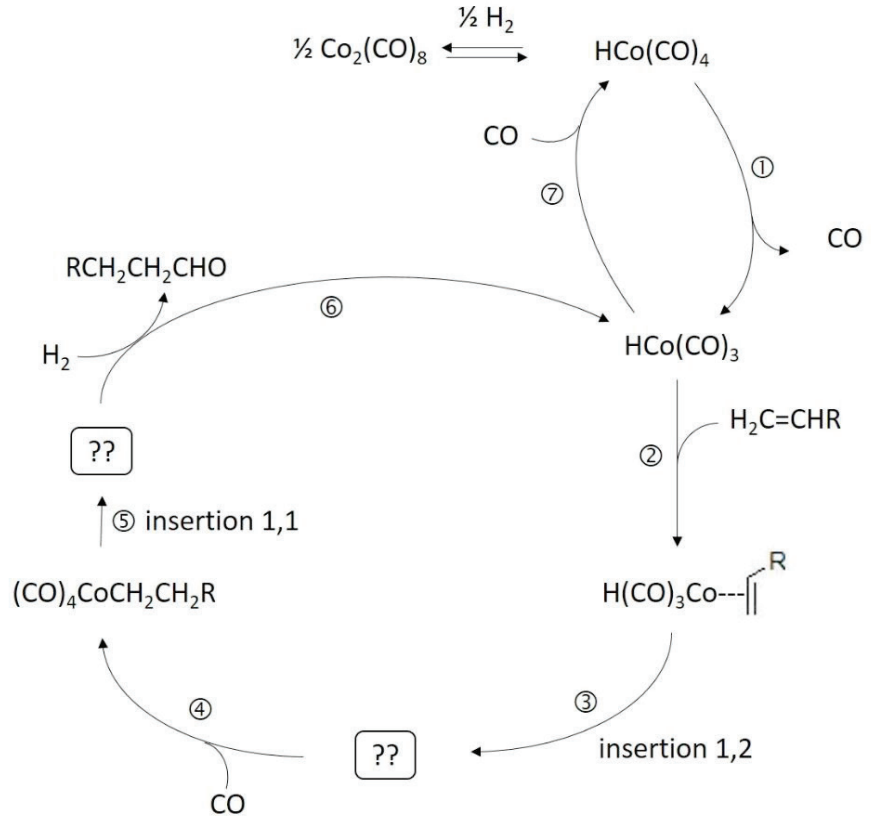
$HPCo(OH_2)_2 \leftrightarrows HPCo(OH_2) + H_2O$ constante de vitesse k_1 (sens direct) et constante de vitesse k_{-1} (sens inverse)

$HPCo(OH_2) + L \rightarrow HPCo(OH_2)(L)$ constante de vitesse k_2

Source : E.B. Fleischer, S. Jacobs, L. Mestichelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90 (10), pp 2527–2531.

Document 4 - Hydroformylation : cycle catalytique

Plusieurs cycles catalytiques ont été proposés pour la réaction d'hydroformylation. On en reproduit un ci-dessous, ne faisant intervenir que des complexes de cobalt au nombre d'oxydation +I (excepté $Co_2(CO)_8$, où le cobalt est au nombre d'oxydation 0) :

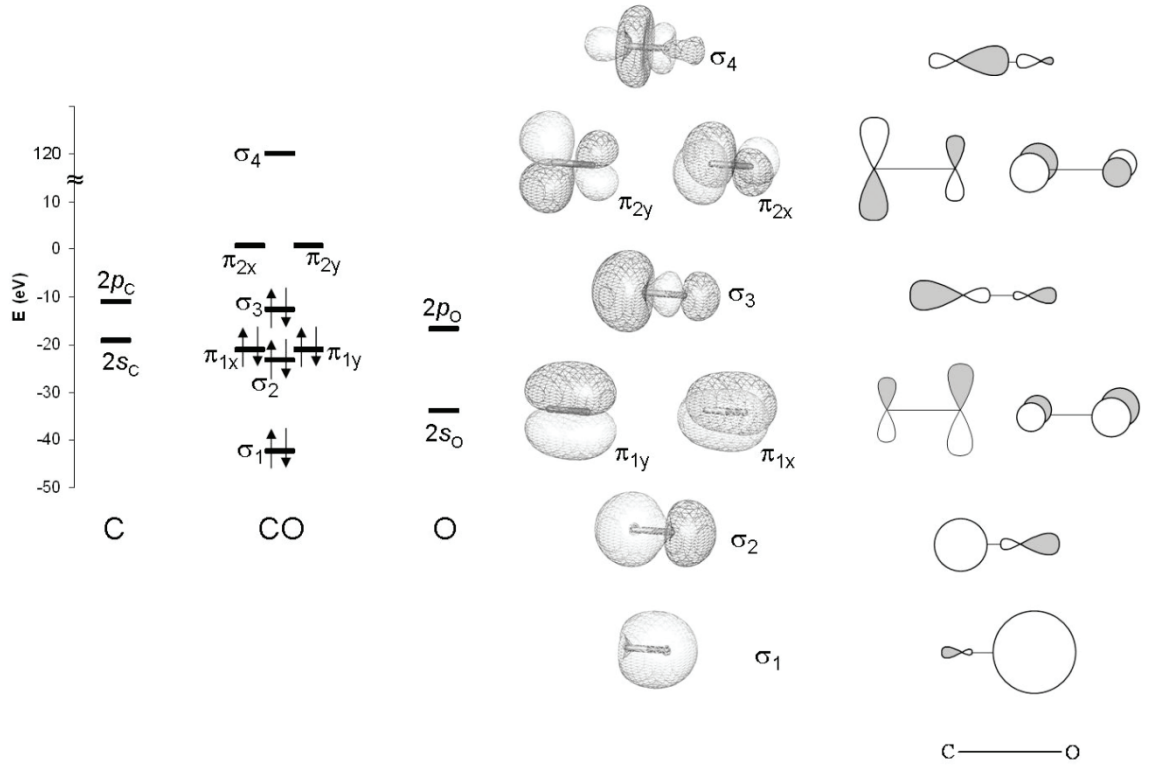


Source : J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Chimie inorganique, Ed. DeBoeck 1996 & D. Astruc, Chimie organométallique, Ed. EDP Sciences, 2000.

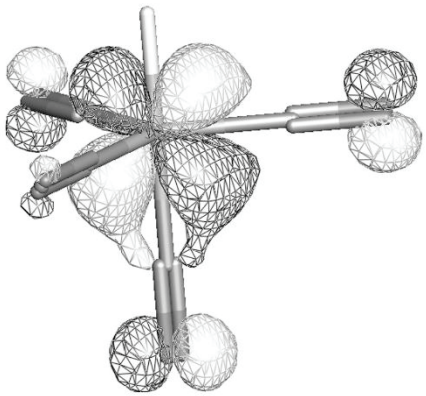
Document 5 - Orbitales moléculaires

E(3d) = – 7,54 eV
E(4s) = – 3,15 eV
E(4p) = 3,19 eV

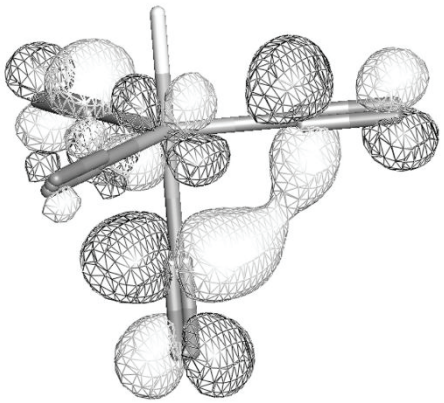
Ligand carbonyle :



Exemples d'orbitales faisant intervenir π_2 de CO et une orbitale 3d du cobalt dans $HCo(CO)_4$:



Orbitale liante métal-ligand occupée



Orbitale antiliante métal-ligand vacante

Calculs : Jimp2 - Hall, M. B.; Fenske, R. F. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 768-779. Bursten, B. E.; Jensen, J. R.; Fenske, R. F. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3320. Manson, J.; Webster, C. E.; Pérez, L. M.; Hall, M. B. http://www.chem.tamu.edu/jimp2/index.html

Document 6 - Extraction et isolement de l'haplophytine par Snyder *et al*.

Voici un extrait, traduit de l'anglais, de l'article de Snyder *et al*. relatant le premier isolement publié de l'haplophytine.

« ***Traitement préliminaire et extraction de la plante***
La plante séchée d'authentique *Haplophyton cimicidum* a été broyée dans un broyeur à marteaux de 35,6 cm afin de pouvoir traverser un tamis d'un demi-pouce. La majeure partie du matériau ainsi obtenu étant très finement divisée, elle a été extraite sans traitement supplémentaire. Des plantes de deux degrés de maturité différents ont été utilisées. Les extractions comparatives ont été menées sur des plants jeunes, relativement immatures, mais plusieurs extractions [… ont été réalisées] à partir de plants plutôt mâtures (peu de feuilles, beaucoup de graines, grande taille).

Un récipient d'extraction a été préparé en enlevant le fond d'un bidon de chloroforme de 18,9 L. Celui-ci a ensuite été retourné et son bec verseur a été connecté à un ballon de douze litres, lui-même connecté à une rampe à vide. 7 à 8 kilogrammes de plante broyée ont été tassés dans le bidon et couverts de 12-13 litres d'un mélange à 80-90 % de chloroforme et 20-10 % de méthanol. Le bidon a été couvert et laissé au repos pendant deux ou trois jours, après quoi il a été drainé, la ligne de vide ayant été utilisée pour contribuer à l'élimination complète du solvant. Ce processus a été répété six fois (seuls 5 à 6 litres étant récupérés à chaque fois), les extraits successifs étant concentrés lorsque le volume atteignait 10 à 11 litres. Le dernier extrait a été obtenu à partir de chloroforme pur et le volume du concentré final était d'environ un litre de solution de chloroforme.

[…] Le chloroforme et le méthanol sont des solvants à peu près aussi efficaces l'un que l'autre, un mélange des deux étant un peu plus efficace que l'un ou l'autre seul. Une percolation à froid du mélange a donné à peu près les mêmes rendements qu'une extraction continue à chaud. L'eau est trois fois moins efficace que le chloroforme et le benzène dix fois moins.

Isolement de l'haplophytine
Le concentré a été lavé à l'aide de quatre portions de 200 mL d'acide chlorhydrique à 2 $mol.L^{-1}$ et le pH des extraits a été rapidement ajusté à 8 à l'aide de carbonate de sodium. La suspension obtenue a alors été extraite à l'aide de quatre portions de 200 mL de chloroforme. […] Les extraits successifs de chloroforme ont ensuite été rassemblés et la phase résultante a été immédiatement lavée à l'aide de quatre portions de 125 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Le pH des extraits a été ajusté à 8 à l'aide de carboglace et d'acide chlorhydrique, puis la suspension a été extraite avec trois portions de 100 mL de chloroforme. Les extraits au chloroforme ont été rassemblés et concentrés jusqu'à environ 5 mL et transférés dans un erlenmeyer de 50 mL.

[On y a ajouté] 30-35 mL d'éthanol, puis 4-6 mL d'acétone. Ensuite la solution a été laissée sur la paillasse pendant un mois pour permettre une cristallisation relativement complète. Il était dans ce cas-là toujours intéressant – et parfois nécessaire – d'initier la cristallisation à l'aide d'un petit cristal d'haplophytine.

Les rendements bruts varient de 1,9 à 2,4 g (0,03 %) lorsque des plants jeunes sont utilisés […] [Avec des plantes plus matures], les séparations sont plus difficiles et le rendement brut final est seulement de 0,4 à 0,6 g.

Deux recristallisations dans l'éthanol-chloroforme donnent des cristaux presque incolores, de point de fusion 280-285 °C (décomposition). $[\alpha]^{25}_{D} = + 109°$ (1-3 % chloroforme).
Deux recristallisations supplémentaires ne changent pas le pouvoir rotatoire spécifique mais les cristaux deviennent blancs et le point de décomposition augmente […].

Document 6 (suite) - Extraction et isolement de l'haplophytine par Snyder *et al.*

Analyse

Formule moléculaire : $C_{27}H_{31}O_5N_3$. (Nous sommes dans l'article de Snyder *et al*.)

L'haplophytine sublime à 240-246 °C sous une pression d'à peu près 10^{-3} mm de Hg. Pour des températures légèrement supérieures, a lieu une lente décomposition.

Propriétés

[L'haplophytine] est très soluble dans le chloroforme, le benzène, le dioxane et l'acétate d'éthyle, peu soluble dans l'acétone […] et le méthanol et un peu moins soluble encore dans l'éthanol à 95 % […]. Elle est presque insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole ou l'eau, mais parfaitement soluble dans une solution aqueuse acide ou basique diluée. Les maxima d'absorption dans l'ultraviolet se situent à 220 nm ($E_{1\,\%}^{1\,cm}$, 580) et à 265 nm ($E_{1\,\%}^{1\,cm}$, 165). […]

Conclusions

Le spectre infrarouge présente les particularités intéressantes suivantes :

(a) absence complète d'absorption dans la région 3 700-3 000 cm^{-1} […] ;

(b) absorption complexe dans la zone 1 850-1 620 cm^{-1} […].

Il est probable que deux groupes carbonyles soient présents et que les groupes OH et NH soient absents. »

Document 7 - Synthèse d'un fragment de l'haplophytine

Dans la figure ci-après, ~~~ signifie ici que les deux isomères sont présents dans le produit formé.

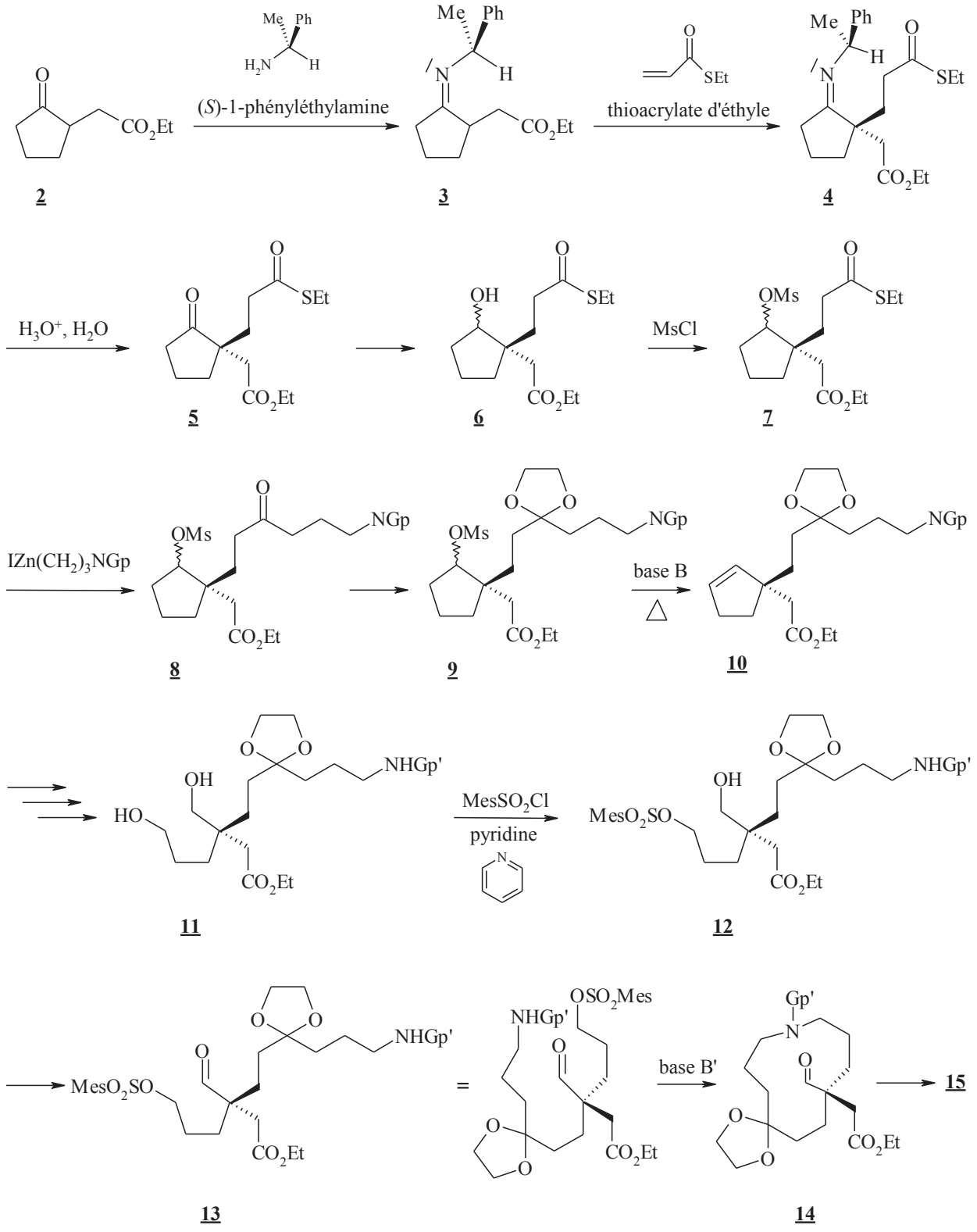


Figure 3 - Synthèse du précuseur **15**

FIN

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TPC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Réactions acide-base

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/tpc