Concours Centrale-Supélec, France

Session 2020, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I : étude d'un catalyseur bifonctionnel
- Partie II.A : synthèse du ligand Rim4
- Parties II.B et II.C : complexes du zinc et hydratation catalytique de l'acétonitrile

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/centrale/pc/2020/chimie

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

CONCOURS CENTRALE•SUPÉLEC

Chimie

PC

2020

4 heures Calculatrice autorisée

Biomimétisme

Sous le terme biomimétisme sont regroupées toutes les ingénieries inspirées du vivant. Il ne s'agit pas de copier le vivant mais bien de s'inspirer des solutions inventées par la nature et sélectionnées au cours de milliards d'années d'évolution, et d'en transposer les principes ou processus. Pour relever les défis liés à la transition écologique et énergétique et réduire les coûts environnementaux, les chimistes mettent au point des alternatives aux processus industriels actuellement utilisés en concevant, par exemple, des catalyseurs bio-inspirés. À partir d'une réaction catalysée par une enzyme, les chercheurs déterminent le site actif de l'enzyme où a lieu la transformation, leur l'objectif étant d'en reproduire les propriétés exceptionnelles, telles que la sélectivité et l'efficacité. Par exemple, le site actif des métalloenzymes, comme les hydrogénases capables de transformer de l'eau en dihydrogène, est constitué d'un ou plusieurs ions métalliques et d'un environnement chimique spécifique à sa réactivité. Le chimiste va utiliser ses outils de synthèse pour élaborer un environnement chimique (en général des ligands) autour des mêmes ions métalliques pour reproduire le plus fidèlement possible la réactivité du site actif de l'enzyme.

Ce sujet comporte deux parties indépendantes. La première porte sur l'étude d'un catalyseur bifonctionnel, analogue de certaines enzymes, la 2-hydroxypyridine. La seconde s'intéresse à l'hydratation de l'acétonitrile catalysée par un complexe du zinc, inspiré de métallo-enzymes produites par certaines bactéries.

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Il est alors demandé d'expliciter clairement la démarche, les hypothèses et de les illustrer, le cas échéant, par un(des) schéma(s). Toute démarche engagée, même non aboutie, et toute prise d'initiative seront valorisées. Le barème prend en compte le temps nécessaire à la résolution de ces questions.

Ce texte et accompagné d'un document réponse à rendre avec la copie. Les données utiles sont regroupées dans ce document.

I Étude d'un catalyseur bifonctionnel

L'objectif de cette partie est d'étudier les caractéristiques de la 2-hydroxypyridine (écrite de manière simplifiée HP), catalyseur bifonctionnel dont l'activité catalytique est très proche de celle des enzymes.

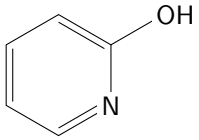


Figure 1 Formule de la 2-hydroxypyridine

Les catalyseurs bifonctionnels agissent sur le substrat par deux de leurs sites en relation tautomérique et de façon concertée. Leur activité catalytique, plus importante que celle des catalyseurs monofonctionnels, peut être attribuée à la capacité à échanger leur proton sans former d'ion dipolaire de haute énergie. La 2-hydroxypyridine, est un exemple de catalyseur bifonctionnel dont l'activité catalytique a été très largement étudiée dans de nombreuses réactions, en particulier la mutarotation du 2,3,4,6-tétraméthyl-D-glucopyrannose (TMG), substrat dérivé du glucose, et certaines substitutions nucléophiles.

Cette partie débute par une étude cinétique de la mutarotation du glucose, avec ou sans catalyse acido-basique, puis se prolonge par celle de la mutarotation du TMG en présence de catalyseurs acide et basique monofonctionnels et du catalyseur bifonctionnel HP. Elle s'achève par une substitution nucléophile aromatique du fluor par la pipéridine catalysée par l'HP.

I.A – Étude cinétique de la mutarotation du glucose, avec ou sans catalyse

La forme ouverte du D-glucose est représentée figure 2.

En réalité, le glucose existe très majoritairement sous forme hémiacétal cyclique, nommé D-glucopyrannose, cet hétérocycle comportant six chainons.

I.A.1) Hémiacétalisation du D-glucose

Q 1. Écrire, en catalyse acide, le mécanisme de l'hémiacétalisation du D-glucose.

Q 2. Représenter la structure plane de la forme cyclique du D-glucopyrannose produit lors de cette hémiacétalisation.

BY-NC-SA

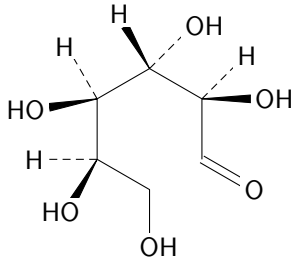


Figure 2 Forme ouverte du D-glucose

Q 3. Ce D-glucopyrannose existe sous forme de deux stéréoisomères de configuration : l'α-D-glucopyrannose et le β-D-glucopyrannose. Représenter ces deux stéréoisomères en adoptant pour le cycle une conformation chaise.

Q 4. Le β-D-glucopyrannose est la forme la plus stable. Identifier cette forme parmi ces deux stéréoisomères.

I.A.2) Équilibre entre les deux stéréoisomères cycliques du D-glucose

Les pouvoirs rotatoires spécifiques des deux stéréoisomères dans l'eau à 25 °C et à la longueur d'onde $\lambda = 589$ nm sont respectivement $[\alpha]_\alpha = 112°\cdot g^{-1}\cdot cm^3\cdot dm^{-1}$ pour le α-D-glucopyrannose et $[\alpha]_\beta = 18{,}7°\cdot g^{-1}\cdot cm^3\cdot dm^{-1}$ pour le β-D-glucopyrannose. Lorsqu'on introduit une solution aqueuse fraichement préparée contenant du α-D-glucopyrannose à la concentration de 0,1 g·cm^{-3} à 25 °C dans la cuve de largeur 2 dm d'un polarimètre, on constate que le pouvoir rotatoire de la solution diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur constante de 10,5°. Inversement, si on réitère la même expérience dans les mêmes conditions en remplaçant au départ l'α-D-glucopyrannose par le β-D-glucopyrannose, on constate que le pouvoir rotatoire de la solution augmente jusqu'à atteindre 10,5°.

Q 5. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre associée à la réaction d'équation

$$\alpha\text{-D-glucopyrannose} = \beta\text{-D-glucopyrannose}$$

On pourra négliger la quantité de D-glucose présente sous forme ouverte.

I.A.3) Étude cinétique de la mutarotation du glucose

Des mesures d'évolution temporelle du pouvoir rotatoire permettent l'étude cinétique de la réaction précédente qui peut être modélisée au niveau microscopique par deux actes élémentaires, l'un dans le sens direct de constante de vitesse k_1 et l'autre dans le sens inverse de constante de vitesse k_{-1}.

$$\alpha\text{-D-glucopyrannose} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-D-glucopyrannose}$$

On effectue des mesures, à différentes dates t, du pouvoir rotatoire α d'une solution aqueuse comportant initialement de l'α-D-glucopyrannose à la concentration de 0,182 g·cm^{-3}, placée dans une cuve de largeur 2 dm, maintenue à la température de 25 °C. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

t (s)	120	240	300	370	520	650	850	1020	3600
α (°)	34,5	30,6	28,9	27,4	24,6	23,3	21,4	20,5	19,0

Tableau 1 Pouvoir rotatoire de la solution aqueuse comportant initialement de l'α-D-glucopyrannose à la concentration de 0,182 g·cm^{-3}

Q 6. Déduire, de ces résultats expérimentaux, les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1}. Ces valeurs sont-elles compatibles avec la valeur obtenue à la question 5 ?

I.A.4) Catalyse acido-basique de la mutarotation du glucose

En solution aqueuse, la réaction est très sensible à l'action catalytique des ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^-. En partant du α-D-glucopyrannose, l'état d'équilibre est atteint avec une loi de vitesse du premier ordre, la constante de vitesse k s'exprimant sous la forme

$$k = k_0 + k_h[H_3O^+] + k_w[HO^-]$$

où k_0, k_h et k_w sont des constantes dépendant seulement de la température et $[H_3O^+]$ et $[HO^-]$ représentent la concentration molaire des ions correspondants.

Q 7. Interpréter chacun des termes de l'expression de la constante de vitesse k.

Q 8. Montrer que la constante de vitesse k passe par une valeur minimale pour une certaine valeur du pH dont on donnera l'expression littérale et interpréter l'existence de ce minimum.

I.B – Propriétés acido-basiques et forme tautomère de la 2-hydroxypyridine

La 2-hydroxypyridine est une base 10^4 fois plus faible que la pyridine et un acide 10^2 fois plus faible que le phénol.

BY-NC-SA

Q 9. Déterminer, selon la valeur du pH, les formes acido-basiques prédominantes de la 2-hydroxypyridine en solution aqueuse. Présenter la réponse sur un axe gradué en pH.

La 2-hydroxypyridine (ou forme lactime), représentée figure 1 et notée **1a**, présente un équilibre de tautomérie avec une forme lactame (ou amide cyclique), la 2-pyridone, notée **1b**. De nombreuses études de l'équilibre de tautomérie ont été effectuées, par diverses techniques d'analyse dont les spectrophotométries infrarouge et ultraviolette. L'analyse montre que la 2-hydroxypyridine **1** existe majoritairement en phase gazeuse sous la forme lactime **1a**, le rapport entre les formes lactime **1a** et lactame **1b** étant de 2,5/1. En solution, la constante d'équilibre de tautomérie entre la forme lactime **1a** et la forme lactame **1b** est estimée à 1000 dans l'eau et 10 dans le cyclohexane.

Q 10. Représenter la structure tautomère de la 2-hydroxypyridine, sous forme lactame **1b**.

Q 11. Déterminer, en phase gazeuse, la valeur de l'enthalpie standard de la réaction **1a** = **1b**. Peut-on, à partir de cette valeur, justifier l'existence prédominante de la forme lactime **1a** en phase gazeuse ? Argumenter.

L'équilibre de tautomérie de la 2-hydroxypyridine est étudié par spectrophotométrie ultraviolette. Les spectres d'absorption de différentes solutions sont enregistrés :

— solution à $6{,}01 \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de 2-hydroxypyridine **1** dans le chloroforme à différentes températures comprises entre 5 et 45 °C ;

— solution de 2-méthoxypyridine **4** à $4{,}30 \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le chloroforme à une température de 25 °C ;

— solution de N-méthylpyridone **5** à $7{,}34 \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le chloroforme à une température de 25 °C.



Figure 3 Formules de la 2-méthoxypyridine **4** et de la N-méthylpyridone **5**

Les résultats sont rassemblés figure 4.

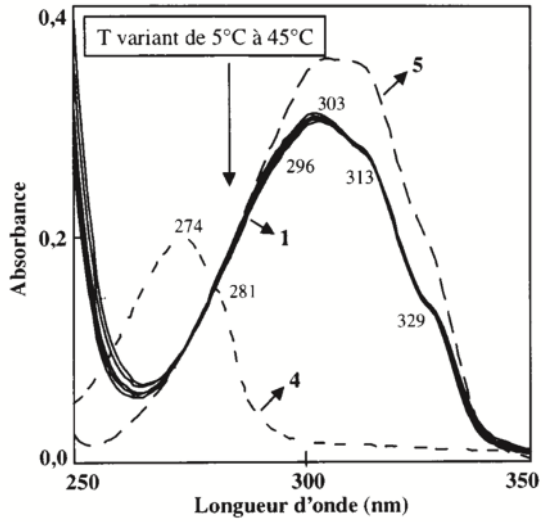


Figure 4 Spectre d'absorbance de la 2-hydroxypyridine **1**, de la 2-méthoxypyridine **4** et de la N-méthylpyridone **5**. Les nombres figurant à proximité des spectres correspondent à des maxima ; par exemple l'espèce **4** présente deux bandes d'absorption de maxima 274 nm et 281 nm

Les formes rigides de la 2-méthoxypyridine **4** et N-méthylpyridone **5** servent de modèles de référence respectivement pour la 2-hydroxypyridine et la 2-pyridone car leurs transitions électroniques sont très proches.

Q 12. Interpréter ces résultats en termes d'équilibre de tautomérie dans le chloroforme.

I.C – Activité catalytique bifonctionnelle de la 2-hydroxypyridine

En transformant en éthers méthyliques l'ensemble des fonctions alcools du D-glucopyrannose, on obtient le TMG (2,3,4,6-tétraméthyl-D-glucopyrannose) qui présente l'avantage d'être plus soluble que le D-glucose dans les solvants organiques.

La mutarotation du TMG, effectuée en solution benzénique à 25 °C, est catalysée par les acides et les bases. Une étude cinétique permet de comparer l'efficacité du phénol et de la pyridine, pris comme catalyseurs, sur la vitesse de mutarotation du TMG. Le pouvoir catalytique du mélange pyridine-phénol a également été testé et confronté à celui de la 2-hydroxypyridine, notée HP. Les résultats obtenus pour les constantes de vitesse k sont données dans le tableau 2.

BY-NC-SA

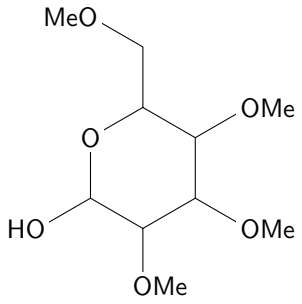


Figure 5 Formule de la structure cyclique du TMG

[TMG] ($mol{\cdot}L^{-1}$)	0,09	0,09	0,09	0,09	0,091	0,091
[Phénol] ($mol{\cdot}L^{-1}$)		0,1		0,1		
[Pyridine] ($mol{\cdot}L^{-1}$)			0,1	0,1		
[HP] ($mol{\cdot}L^{-1}$)					0,000 99	0,099
$10^6\,k$ (s^{-1})	1,3	1,7	6,1	131	143	3000

Tableau 2 Valeurs des constantes de vitesse de mutarotation du TMG pout différents catalyseurs et mélanges de catalyseurs

Q 13. Quelles propriétés du phénol d'une part et de la pyridine d'autre part interviennent pour rendre compte de leur effet catalytique dans la mutarotation du TMG.

Q 14. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte, dans la mutarotation du TMG, de l'aspect concerté dans l'action du catalyseur bifonctionnel HP. On fera intervenir la forme lactime sur la forme cyclique du TMG.

Q 15. Interpréter, de manière précise, les résultats expérimentaux obtenus pour les différents types de catalyseurs.

I.D – Méthylation de la 2-hydroxypyridine

Pour étudier l'activité catalytique de la 2-hydroxypyridine, il est d'abord nécessaire de réaliser sa méthylation. Selon les conditions opératoires utilisées pour la méthylation, deux produits sont susceptibles de se former : la 2-méthoxypyridine ou la N-méthylpyridone. Pour analyser la régiosélectivité de cette réaction, on étudie, dans un premier temps, la C- et la O-méthylation des ions énolate.

I.D.1) Alklyation des ions énolate

La méthylation de l'ion énolate dérivé de la propanone peut conduire à deux isomères de constitution : la butanone qui est le produit de C-alkylation (produit PC) et le produit de O-alkylation (produit PO) dont la formule topologique est donnée figure 6.

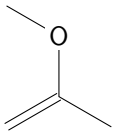


Figure 6 Produit PO

Q 16. Déterminer les deux sites nucléophiles de l'ion énolate issu de la propanone qui justifient sa réactivité nucléophile ambidente.

Q 17. Justifier la nature du produit majoritaire (PC ou PO) dans l'hypothèse où la réaction d'alkylation est sous contrôle orbitalaire. Comment pourrait-on interpréter la formation majoritaire de l'autre produit ?

I.D.2) Synthèse de la 2-méthoxypyridine

Le protocole de la synthèse mis en œuvre au laboratoire est décrit ci-après.

Dans un ballon de 50 mL, introduire 200 mg de HP (2,1 mmol), 580 mg de carbonate d'argent, Ag_2CO_3 (2,1 mmol), et 10 mL d'hexane (716,1 mmol). Ajouter deux millilitres d'iodométhane et adapter un réfrigérant. Agiter le contenu du ballon à l'obscurité pendant 24 heures puis chauffer pendant quelques minutes à 50 °C pour chasser l'excès d'iodométhane. Filtrer le carbonate d'argent sur Büchner garni de célite. Ajouter de l'eau et traiter trois fois le milieu au dichlorométhane puis au sulfate de magnésium anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, 43,5 mg de 2-méthoxypyridine (0,4 mmol) sont recueillis sous forme d'un liquide incolore.

Q 18. Préciser le rôle de chaque espèce chimique présente dans le ballon. Montrer que l'iodométhane est introduit en excès.

Q 19. Expliquer le rôle des traitements au dichlorométhane et au sulfate de magnésium anhydre.

Q 20. Déterminer la valeur du rendement de synthèse de la 2-méthoxypyridine. Commenter.

BY-NC-SA

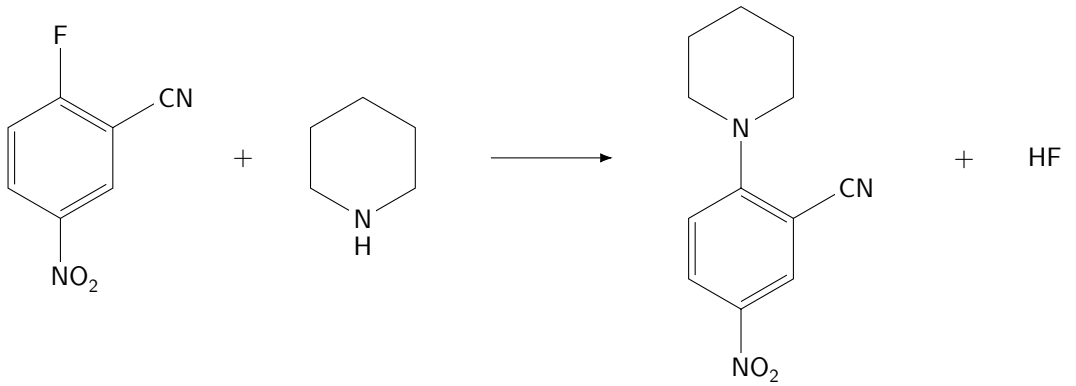
I.D.3) Obtention de la *N*-méthylpyridone

Le traitement de l'HP par du sulfate de diméthyle, $(CH_3)_2SO_4$, en présence de potasse, KOH, alcoolique conduit majoritairement à la *N*-méthylpyridone.

Q 21. Expliquer la formation de la *N*-méthylpyridone.

I.E – Étude cinétique d'une substitution nucléophile catalysée par la 2-hydroxypyridine

La réaction étudiée est la substitution nucléophile aromatique du fluor par la pipéridine, notée **Pip**, sur le 2-fluoro-5-nitrobenzonitrile **3** dans le chloroforme à 25 °C. L'équation modélisant la substitution est donnée figure 7.



3 **Pip** **6**

Figure 7 Substitution du fluor par la pipéridine

Cette réaction de substitution procède d'un mécanisme d'addition-élimination. Deux mécanismes compétitifs entrent simultanément en jeu : le premier (mécanisme A, figure 8) ne fait pas intervenir le catalyseur HP, contrairement au second (mécanisme B, figure 9). Les constantes de vitesses k_i correspondent aux différents actes élémentaires dont les molécularités sont indiquées. **IR** représente un intermédiaire réactionnel.

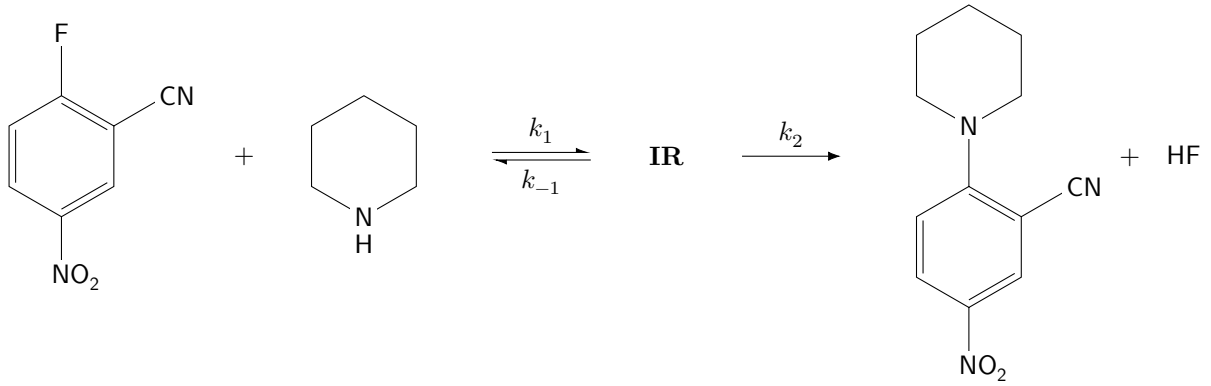


Figure 8 Mécanisme A

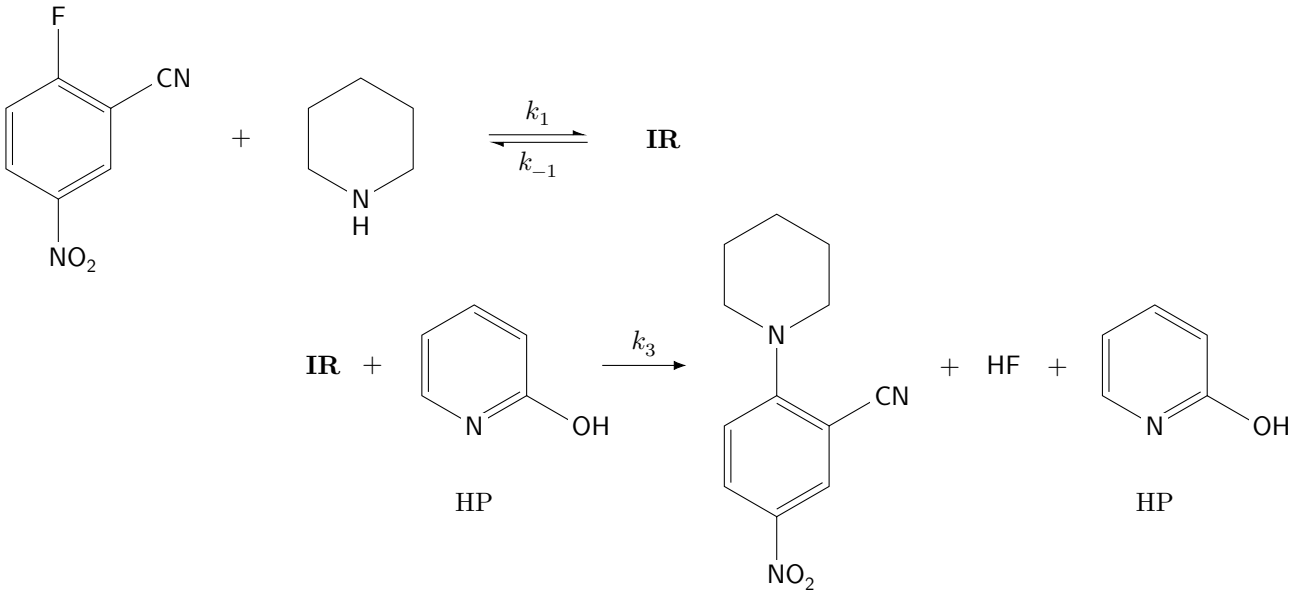


Figure 9 Mécanisme B

BY-NC-SA

Q 22. Proposer une structure pour l'intermédiaire réactionnel **IR**, commun aux deux mécanismes et obtenu par addition nucléophile de la pipéridine **Pip** sur le 2-fluoro-5-nitrobenzonitrile **3**. Expliquer pourquoi les substituants CN et $\mathsf{NO_2}$ favorisent cette addition : on pourra écrire quelques formules limites explicites de cet intermédiaire pour argumenter.

Q 23. Montrer que, moyennant certaines hypothèses, la vitesse de cette réaction s'exprime sous la forme $v = k_{\text{app}}\,[\mathbf{3}]\,[\mathbf{Pip}]$. On appliquera notamment l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire **IR** pour les deux mécanismes et on exprimera k_{app} en fonction des constantes de vitesse et de [HP], la concentration en catalyseur bifonctionnel HP.

Q 24. Montrer que, selon les valeurs du rapport $\dfrac{k_{-1}}{k_2 + k_3[\text{HP}]}$, le catalyseur HP est efficace ou pas.

Q 25. Expliquer comment le tracé du graphe $k_{\text{app}} = f([\text{HP}])$ permet d'accéder à l'efficacité du catalyseur, c'est-à-dire au rapport k_3/k_2.

Le suivi cinétique de cette substitution nucléophile aromatique s'effectue par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde de 370 nm où seul le produit **6** absorbe. On mélange, dans une cuve d'un spectrophotomètre thermostaté à 25 °C, 1 mL de la solution chloroformée de **Pip** à la concentration $[\mathbf{Pip}]_0 = 4{,}8 \times 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}$, une quantité de HP variable puis on ajoute 1 mL de la solution chloroformée de **3** à $2{,}67 \times 10^{-4}\ \text{mol·L}^{-1}$ en déclenchant le chronomètre. On relève les valeurs d'absorbance A du mélange toutes les 30 secondes pendant une heure. On obtient alors le graphe de la figure 10 représentant l'évolution temporelle de l'absorbance du mélange à 370 nm.

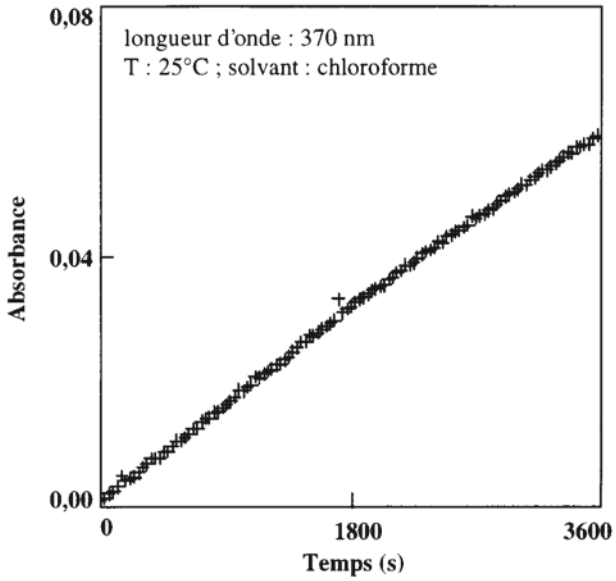


Figure 10 Évolution temporelle de l'absorbance du mélange à 370 nm et 25 °C

Q 26. Montrer qu'en début de réaction, les modèles mécanistiques prévoient l'expression de l'évolution temporelle de l'absorbance suivante : $A = k_{\text{app}}\,[\mathbf{Pip}]_0\,A_{\text{fin}}\,t$.

Q 27. Cette étude expérimentale permet-elle de valider la loi de vitesse établie précédemment ?

Q 28. Conclure sur l'efficacité du catalyseur bifonctionnel HP dans cette substitution.

II Hydratation de l'acétonitrile catalysée par un complexe du zinc

L'atome de carbone fonctionnel d'un nitrile $\mathsf{R{-}CN}$ a un caractère électrophile peu marqué et l'eau est un mauvais nucléophile. L'hydratation d'un nitrile pour donner un amide, modélisée par la réaction d'équation

$$\mathsf{R{-}CN + H_2O = RCONH_2}$$

ne peut être réalisée qu'en imposant des conditions opératoires vigoureuses. De plus, dans ces conditions, l'amide obtenu est lui-même hydrolysé pour donner, selon le pH, l'acide carboxylique ou l'ion carboxylate correspondant. L'hydratation contrôlée d'un nitrile pour former un amide représente donc un véritable défi.

Les nitrile hydratases, enzymes produites par certaines bactéries, sont des métallo-enzymes à base de fer ou de cobalt. La coordination du nitrile au centre métallique de cette enzyme permet d'en réaliser l'activation et de catalyser son hydratation en amide. On se propose, dans cette partie, d'étudier un complexe du zinc dont la structure est représentée figure 11, qui s'est révélé être un catalyseur de la réaction d'hydratation de l'acétonitrile $\mathsf{CH_3{-}CN}$ en éthanamide $\mathsf{CH_3CONH_2}$.

BY-NC-SA

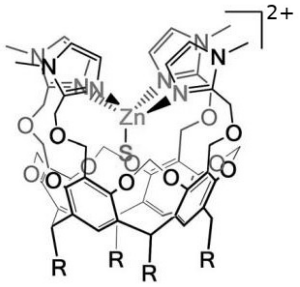


Figure 11 Structure du complexe $[\mathsf{Rim_4ZnS}]^{2+}$; le groupe R est le groupe pentyle ; S représente une molécule de solvant ou un autre ligand

Pour l'écriture des réactions et des mécanismes on pourra utiliser des écritures simplifiées des espèces chimiques mises en jeu en ne faisant intervenir que les parties concernées.

II.A – Synthèse du ligand $\mathsf{Rim_4}$

Dans cette sous-partie, on se propose d'étudier la synthèse du ligand $\mathsf{Rim_4}$, dont la structure est donnée figure A du document réponse, à partir du C-pentylcalix[4]resorcinarène **1** (figure B du document réponse). Le groupe R est le groupe pentyle.

II.A.1) Passage de 2 à 3

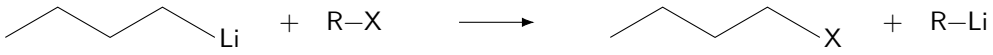
Cette étape fait intervenir du carbonate de potassium et du bromochlorométhane.

Q 29. Représenter un schéma de Lewis pour l'ion carbonate $\mathsf{CO_3^{2-}}$. Proposer, en justifiant, un encadrement pour la valeur de la longueur de la liaison CO et une valeur pour l'angle OCO.

Q 30. Écrire les équations des quatre réactions successives permettant de rendre compte de la formation de **3** à partir de **2**. Préciser leur nature et justifier leur ordre de succession.

II.A.2) Passage de 3 à 4

Le buthyllithium, *n*BuLi, réagit avec les dérivés bromés et iodés pour former le composé organolithien. L'équation de la réaction correspondante est la suivante :



Cette réaction permet la préparation de divers organolithiens.

Q 31. Expliquer la stratégie de synthèse mise en place pour obtenir **4** à partir de **3**. Commenter soigneusement la réponse en termes de réactivités comparées. Préciser quelle réaction parasite est envisageable.

II.A.3) Passage de 4 à 5

Q 32. Proposer les conditions opératoires pour obtenir **5** à partir de **4**, en précisant, en particulier, le(s) réactif(s) à utiliser, les étapes à mettre en œuvre, la nature des solvants à employer.

II.A.4) Passage de 5 au ligand $\mathsf{Rim_4}$

La synthèse du ligand $\mathsf{Rim_4}$ s'effectue à partir du tétra(alcool)cavitand **5** selon le protocole opératoire suivant.

Sous atmosphère inerte et à 0 °C, dissoudre 420 mg (soit 0,45 mmol) de tétra(alcool)cavitand **5** dans 8 mL de DMF anhydre (figure 12). Ajouter goutte-à-goutte la solution obtenue à une suspension de 544 mg d'hydrure de sodium à 60 % dans le DMF anhydre. Agiter pendant 30 min à 0 °C puis pendant 2 h à température ambiante. Ajouter, à 0 °C et à 15 min d'intervalle, 606 mg (soit 3,6 mmol) de 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1*H*-imidazole (figure 12) en quatre fractions. Agiter la suspension orange obtenue à température ambiante pendant toute une nuit. Après hydrolyse puis diverses opérations de lavage et de purification, on obtient 389 mg d'un solide blanc cassé, soit un rendement de 64 %.



Figure 12 Structure du DMF (à gauche) et du 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1*H*-imidazole (à droite)

Q 33. Rappeler les caractéristiques du solvant DMF et justifier son utilisation lors de cette étape de la synthèse du ligand $\mathsf{Rim_4}$.

Q 34. La dernière étape dans le traitement du produit de la synthèse consiste en la recristallisation du solide obtenu dans un mélange éthanol/eau dans les proportions 50/50 en volume. Préciser l'objectif ainsi que le principe de la recristallisation.

Q 35. Déterminer la valeur du rendement de la synthèse totale du ligand $\mathsf{Rim_4}$ à partir de **1**.

Le tableau 3 donne les signaux du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton du ligand $\mathsf{Rim_4}$ enregistré à 600 MHz dans le chloroforme deutéré $\mathsf{CDCl_3}$.

BY-NC-SA

δ (ppm)	multiplicité	constante de couplage	intégration relative
7,03	singulet		4H
6,93	singulet		4H
6,89	singulet		4H
5,57	doublet	^2J = 7,2 Hz	4H
4,70	triplet	^3J = 8,4 Hz	4H
4,56	singulet		8H
4,20	singulet		8H
4,16	doublet	^2J = 7,2 Hz	4H
3,62	singulet		12H
2,13	multiplet		8H
1,34	multiplet		24H
0,88	triplet	^3J = 7,2 Hz	12H

Tableau 3 Signaux du spectre de RMN du ligand $\mathsf{Rim_4}$

Q 36. Sur la figure A du document réponse, identifier, sans chercher à les distinguer, les protons associés aux signaux se trouvant à 7,03 ppm, 6,93 ppm et 6,89 ppm.

Q 37. Justifier la multiplicité des signaux se trouvant à 3,62 ppm et 5,57 ppm.

II.B – Synthèses de complexes $[\mathsf{Rim_4ZnS}](\mathsf{ClO_4})_2$

Le ligand $\mathsf{Rim_4}$ obtenu, on s'intéresse à présent à la synthèse de complexes $[\mathsf{Rim_4ZnS}]^{2+}$ en solution et de solides $[\mathsf{Rim_4ZnS}](\mathsf{ClO_4})_2$ formés avec l'ion perchlorate.

II.B.1) Synthèse du complexe $[\mathsf{Rim_4Zn(EtOH)}](\mathsf{ClO_4})_2$

Pour synthétiser le complexe $[\mathsf{Rim_4Zn(EtOH)}](\mathsf{ClO_4})_2$, 46 mg du ligand $\mathsf{Rim_4}$ sont dissous dans 1 mL d'éthanol. La solution ainsi préparée est ajoutée goutte-à-goutte à une solution obtenue en réalisant la dissolution de 13 mg de perchlorate de zinc hexahydraté $\mathsf{Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O}$ dans 1 mL d'éthanol. On observe la formation d'un précipité blanc. Après lavage à l'éthanol et séchage, on obtient 48 mg d'un solide blanc cassé.

Q 38. Écrire l'équation de la synthèse du complexe $[\mathsf{Rim_4Zn(EtOH)}](\mathsf{ClO_4})_2$.

Afin d'en réaliser le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton, le solide est dissous dans l'acétonitrile-d_3, acétonitrile deutéré de formule $\mathsf{CD_3CN}$. L'éthanol est alors remplacé dans le complexe par l'acétonitrile deutéré. La figure 13 montre les deux positions envisageables de l'acétonitrile deutéré dans le complexe : $\mathsf{G_{endo}}$ et $\mathsf{G_{exo}}$.

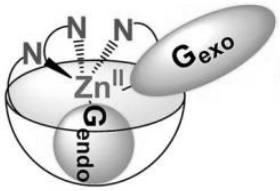


Figure 13 Positions $\mathsf{G_{endo}}$ et $\mathsf{G_{exo}}$ dans le complexe

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton, enregistré à 500 MHz, du complexe est représenté figure 14.

Q 39. Expliquer la présence sur le spectre des signaux notés « EtOH free ».

Q 40. Déterminer si l'acétonitrile se trouve en position $\mathsf{G_{endo}}$ ou $\mathsf{G_{exo}}$ au sein du complexe.

BY-NC-SA

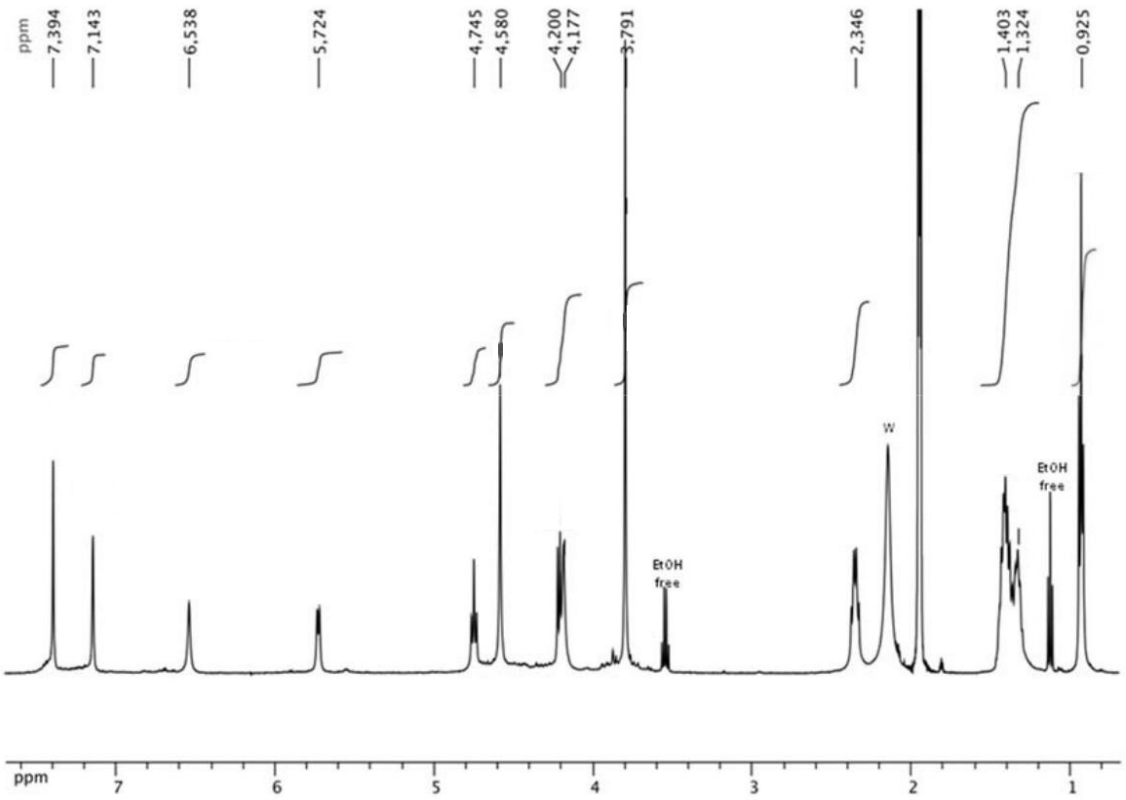


Figure 14 Spectre de résonance magnétique nucléaire du proton du complexe

II.B.2) Étude de la formation du complexe $[Rim_4Zn(CH_3CN)]^{2+}$ par titrage calorimétrique isotherme

La formation du complexe $[Rim_4Zn(CH_3CN)]^{2+}$ a également été étudiée par titrage calorimétrique isotherme, technique dont le principe va être étudié dans un premier temps.

a) Principe du titrage calorimétrique isotherme

Le titrage calorimétrique isotherme est une technique de choix pour déterminer les grandeurs thermodynamiques associées à une réaction de complexation. En plus de sa stœchiométrie, il est ainsi possible de déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre et de l'enthalpie standard de la réaction de complexation.

Le schéma de principe du dispositif permettant de réaliser un titrage calorimétrique isotherme est donné figure 15. Le dispositif est constitué de deux cellules en matériau conducteur placées dans une enceinte calorifugée. Un capteur de température permet de mesurer la différence de température entre :

— la cellule de référence qui est remplie de solvant ;

— la cellule de mesure qui est remplie d'une solution du réactif à titrer.

Avant d'ajouter le réactif titrant à travers le tube d'injection, les éléments chauffant permettent d'amener les deux cellules à la même température.

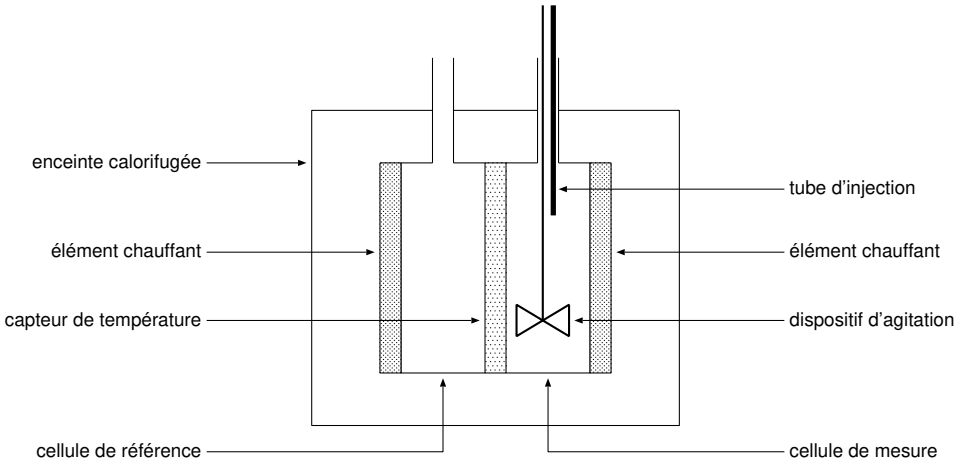


Figure 15 Schéma de principe du dispositif de titrage calorimétrique isotherme

L'élément chauffant de la cellule de référence dissipant une puissance constante, un volume précisément connu de la solution de réactif titrant est ajoutée, à intervalles de temps réguliers, à la solution de réactif à titrer

BY-NC-SA

contenue dans le cellule de mesure. Le capteur de température permet de détecter la différence de température entre les deux cellules due à la réaction entre réactifs titrant et titré, ce qui permet de réguler la puissance dissipée par l'élément chauffant de la cellule de mesure pour maintenir cette cellule à la même température que la cellule de référence. On trace alors la puissance nécessaire pour maintenir la cellule de référence et la cellule de mesure à la même température en fonction du temps.

On a réalisé le titrage calorimétrique isotherme d'une solution aqueuse d'éther 18-couronne-6, dont la structure est donnée figure 16, par une solution aqueuse de chlorure de baryum, $\mathsf{BaCl_2}$.

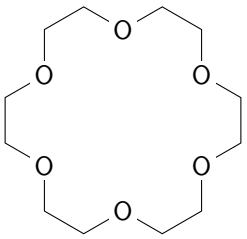


Figure 16 Structure de l'éther 18-couronne-6

Pour cela, la cellule de référence est remplie d'eau et on introduit 10,0 mL d'une solution aqueuse d'éther 18-couronne-6 à 0,020 mol·L^{-1}. La solution titrante est une solution de chlorure de baryum à 1,0 mol·L^{-1}, elle est ajoutée en six portions de 65,6 µL toutes les 15 min. Afin de tenir compte des effets de la dilution de la solution, relativement concentrée de chlorure de baryum, on réalise la même expérience en introduisant 10,0 mL d'eau dans la cellule de mesure. Les différentes expériences sont réalisées à 25 °C.

Le graphique de gauche de la figure 17 donne les résultats des deux expériences réalisées ; les résultats obtenus lors de l'expérience permettant de tenir compte des effets de la dilution ont été artificiellement décalés vers le bas. Les points du graphique de droite donnent la valeur du transfert thermique associé à chaque ajout et ont été déterminés à partir des résultats du graphique de gauche.

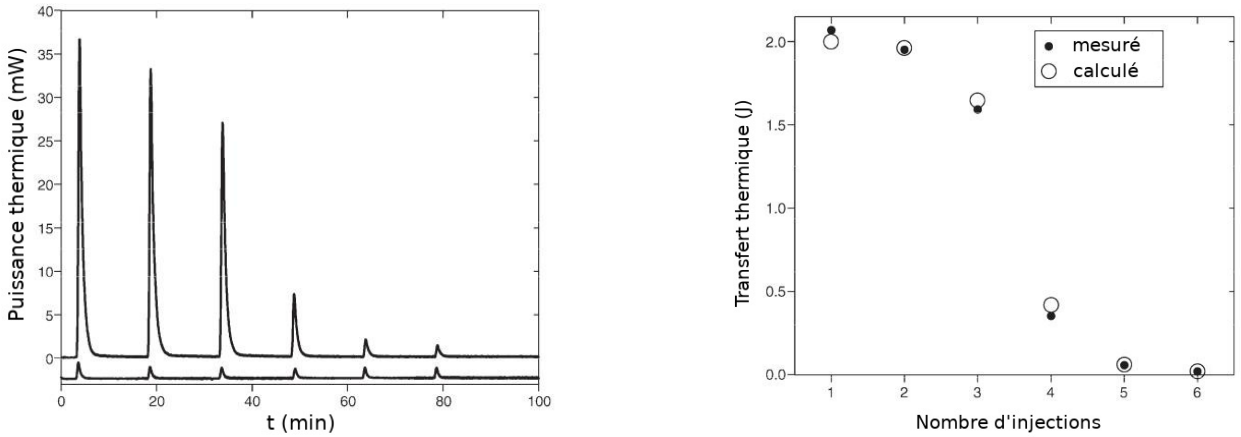


Figure 17 Puissance thermique en fonction du temps (à gauche) et transfert thermique en fonction du nombre d'injections (à droite). Pour plus de lisibilité, on a représenté la valeur absolue de ces deux grandeurs.

Q 41. Expliquer comment on peut obtenir les points portés sur le graphe de droite de la figure 17 à partir des données du graphe de gauche de cette même figure.

Q 42. Écrire l'équation de la réaction modélisant la formation du complexe, noté $\mathsf{BaL^{2+}}$, à partir du ligand éther 18-couronne-6, noté L, et de l'ion baryum(II), $\mathsf{Ba^{2+}}$.

Les mesures réalisées permettent de déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K° associée à l'équation de la réaction précédente ainsi que celle de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. Ces valeurs permettent, pour chaque ajout i, de calculer des valeurs du transfert thermique Q_i^{calc} aussi proches que possible des valeurs mesurées Q_i^{mes} correspondantes.

Q 43. En notant $n_{\mathsf{BaL^{2+}},i-1}$ la quantité de matière de complexe présente dans la cellule de mesure après l'injection $i-1$ et $n_{\mathsf{BaL^{2+}},i}$ la quantité de matière de complexe présente dans la cellule de mesure après l'injection i, établir la relation entre le transfert thermique Q_i^{calc} et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

Q 44. Montrer que la quantité de matière $n_{\mathsf{BaL^{2+}},i}$ de complexe présente dans la cellule de mesure après l'injection i est solution de l'équation

$$n_{\mathsf{BaL^{2+}},i}^2 + A\, n_{\mathsf{BaL^{2+}},i} + B = 0$$

et donner l'expression des constantes A et B en fonction de $n_{\mathsf{L},0}$, quantité de matière de ligand L initialement introduite, $n_{\mathsf{Ba^{2+}},\text{inj}}$, quantité de matière de ligand introduite à chaque injection, K° et V_i, le volume de solution contenu dans la cellule de mesure après l'injection i.

BY-NC-SA

Q 45. Le point d'inflexion de la courbe donnant l'évolution du transfert thermique en fonction du nombre d'injections permet de déterminer la stœchiométrie du complexe. Vérifier que la stœchiométrie de la réaction entre l'éther 18-couronne-6 et les ions baryum(II) est bien 1:1.

b) Application au complexe $[\mathsf{Rim_4Zn(CH_3CN)}]^{2+}$

On effectue un titrage calorimétrique isotherme du ligand $\mathsf{Rim_4}$ par une solution de perchlorate de zinc $\mathsf{Zn(ClO_4)_2}$. Pour cela 1,0 mL d'une solution du ligand $\mathsf{Rim_4}$ de concentration molaire 0,05 mol·L^{-1} dans l'acétonitrile, $\mathsf{CH_3CN}$, est placée dans la cellule de mesure. Trente injections de 8 µL d'une solution de perchlorate de zinc de concentration molaire 0,5 mol·L^{-1} dans l'acétonitrile sont réalisées toutes les 300 s. L'expérience est menée à une température de 25 °C. Les résultats obtenus sont représentés figure 18.

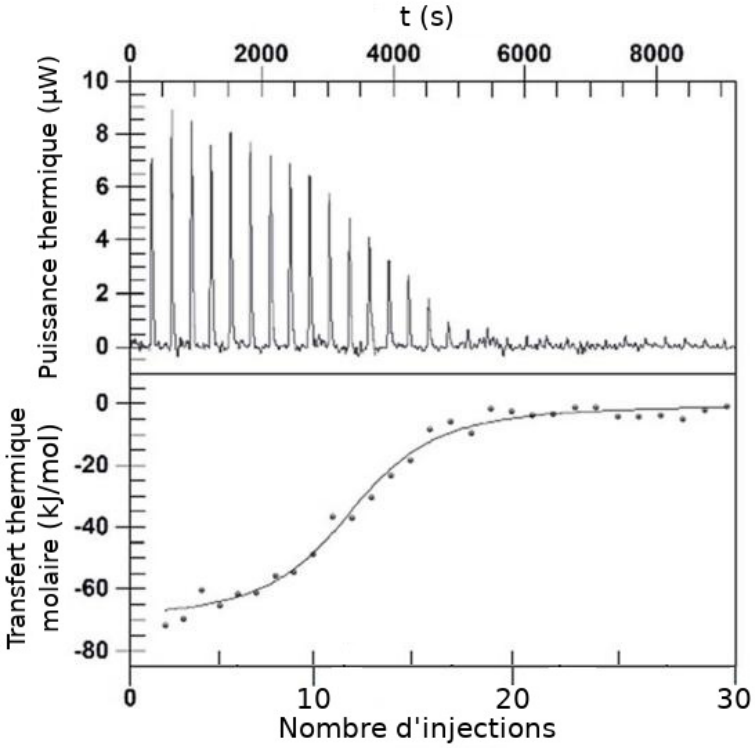


Figure 18 Titrage calorimétrique isotherme du ligand $\mathsf{Rim_4}$ par une solution de perchlorate de zinc

Le traitement des résultats obtenus a permis de déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ = -69$ kJ·mol^{-1} ainsi que la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = 7 \times 10^5$.

Q 46. Ce titrage valide-t-il la stœchiométrie du complexe ? Justifier la réponse.

Q 47. Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction de complexation à 25 °C. Commenter.

II.C – Activité catalytique du complexe $[\mathsf{Rim_4ZnS}]^{2+}$

II.C.1) Propriétés acidobasiques du complexe $[\mathsf{Rim_4ZnS}]^{2+}$

L'imidazole, dont la structure est représentée dans les données en fin de sujet, est engagé dans un couple acidobasique.

Q 48. En justifiant, représenter la structure de l'ion imidazolium, acide conjugué de l'imidazole.

Dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), le pK_a du couple ion imidazolium/imidazole vaut 6,4 alors que le pK_a du couple éthanamide/ion éthanamidure ($\mathsf{CH_3CONH_2/CH_3CONH^-}$) vaut 25,5.

Q 49. Calculer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre associée à la réaction acidobasique ayant lieu entre l'éthanamide et l'imidazole. Commenter.

Dans l'acétonitrile, le complexe $[\mathsf{Rim_4Zn(CH_3CN)}]^{2+}$ réagit de manière quasi quantitative avec l'éthanamide $\mathsf{CH_3CONH_2}$.

II.C.2) Étude cinétique de l'hydratation de l'acétonitrile

Dans le but d'étudier la cinétique de l'hydratation à 70 °C de l'acétonitrile en éthanamide catalysée par le complexe $[\mathsf{Rim_4ZnS}]^{2+}$, on réalise la dissolution de 2,1 mg du solide $[\mathsf{Rim_4Zn(EtOH)}](\mathsf{ClO_4})_2$ dans 0,5 mL d'un mélange d'acétonitrile et d'eau dont la proportion en volume d'eau varie de 5 à 35 % ; la concentration en complexe dans ce mélange est égale à 3×10^{-3} mol·L^{-1}.

Le suivi cinétique s'effectue par tracés de spectre RMN du proton à différentes dates pendant 8 jours. Les spectres permettent de déterminer la concentration en éthanamide, les résultats obtenus sont donnés dans la figure 19 : l'encadré donne l'évolution de la concentration en éthanamide coordiné (courbe quasi identique pour

BY-NC-SA

les différentes proportions en eau) alors que les autres courbes donnent l'évolution de la concentration totale en éthanamide (coordiné et libre) pour les différentes proportions en volume en eau.

Les résultats obtenus montrent que l'évolution de la concentration en éthanamide coordiné au cours du temps peut être décomposée en deux phases : une première phase au cours de laquelle la concentration en éthanamide augmente rapidement, puis une deuxième phase au cours de laquelle la vitesse de formation de l'éthanamide diminue fortement.

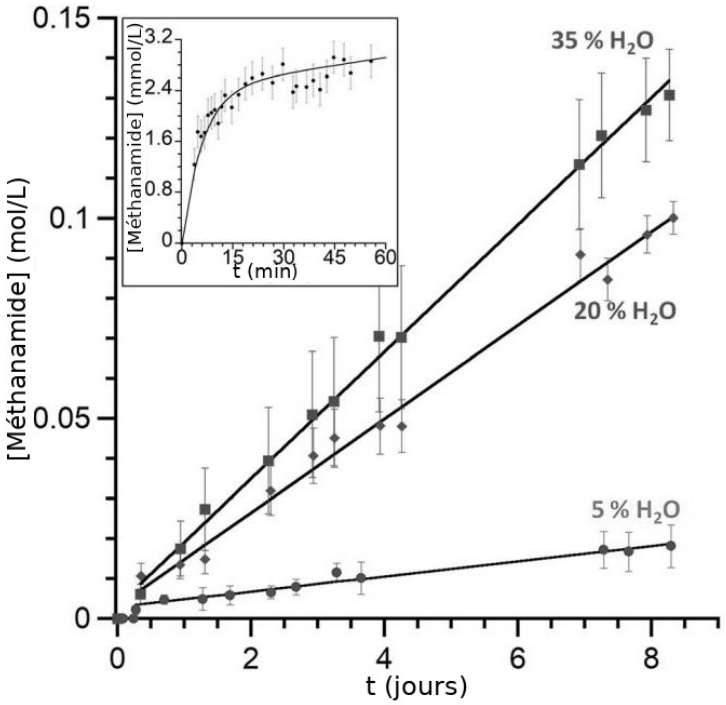


Figure 19 Évolution temporelle de la concentration en éthanamide

Pour rendre compte de ces résultats expérimentaux, un mécanisme est proposé pour l'hydratation de l'acétonitrile catalysée par le complexe $[Rim_4ZnS]^{2+}$. Il met en jeu plusieurs complexes au sein desquels le zinc est toujours pentacoordiné. En présence d'eau, l'espèce majoritaire est l'aquacomplexe **A** dont la figure C du document réponse donne une représentation simplifiée.

Le complexe **A** est en équilibre rapide avec l'acétonitrilocomplexe **B** où le ligand aqua a été remplacé par le ligand acétonitrilo CH_3CN.

Le complexe **B** est lui-même en équilibre avec le complexe **C** où une molécule d'eau a remplacé l'un des quatre bras imidazole.

Le complexe **C**, par une réaction acido-basique intramoléculaire suivie d'une addition nucléophile, se transforme en complexe **D** .

Le complexe **D** évolue ensuite par réaction acido-basique pour former le complexe **E** où le zinc est à nouveau coordiné aux quatre imidazole.

Le complexe **E** reforme ensuite soit le complexe **A** soit le complexe **B** par échange de l'éthanamide soit avec l'eau soit avec l'acétonitrile.

Q 50. Compléter le cycle catalytique de la figure C du document réponse en représentant les complexes **B** et **C**.

Q 51. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du complexe **D** à partir du complexe **C**.

Q 52. Représenter la structure du complexe **E** sur la figure C du document réponse.

Q 53. Rendre compte, à partir du mécanisme proposé pour l'hydratation de l'acétonitrile catalysée par le complexe $[Rim_4ZnS]^{2+}$, des deux phases d'évolution de la concentration en éthanamide mises en évidence lors de l'étude cinétique de cette hydratation.

• • • FIN • • •

BY-NC-SA

Question 36

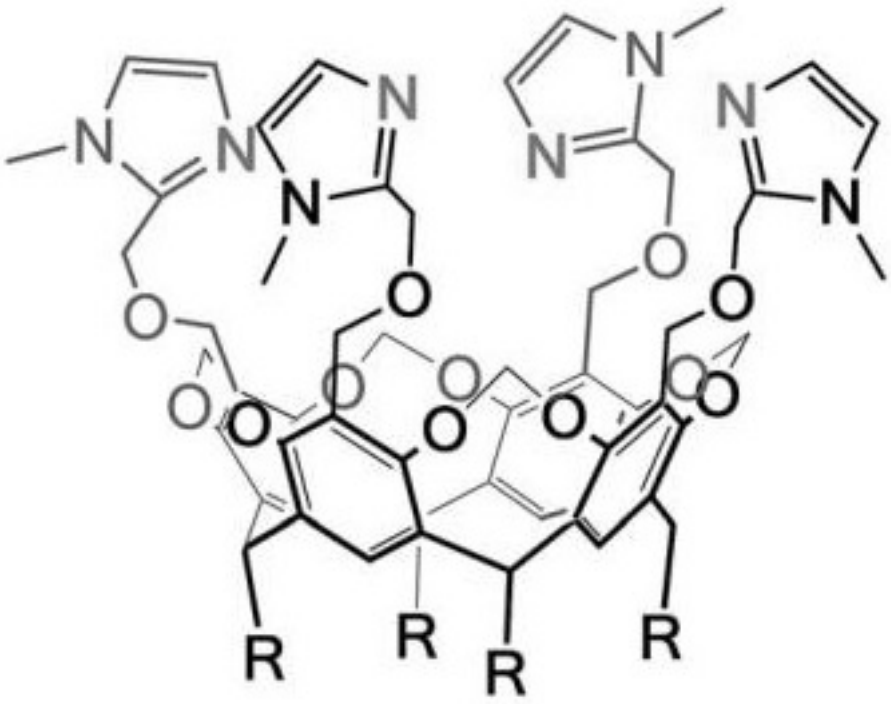


Figure A Structure du ligand Rim_4

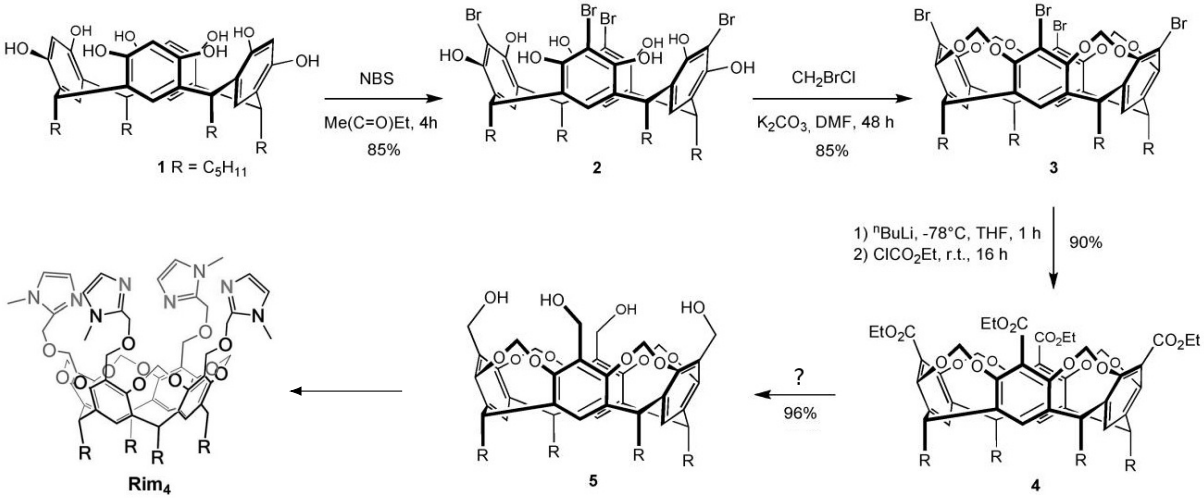


Figure B Séquence réactionnelle de la synthèse du complexe Rim_4 (r.t. = room temperature = température ambiante)

Ne rien écrire dans la partie barrée

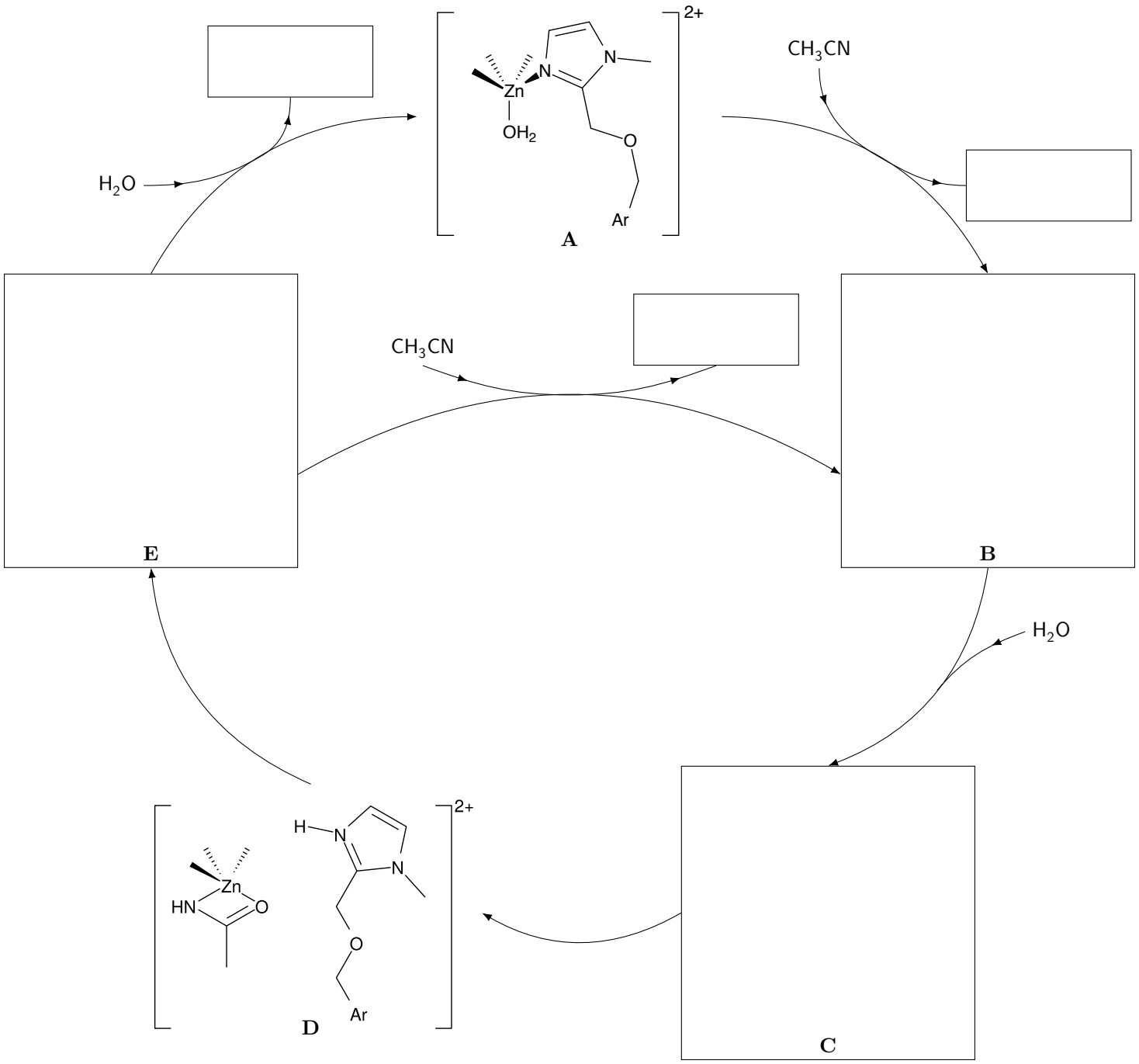


Figure C

Données

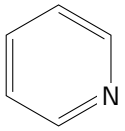
Sauf indication contraire, les valeurs dépendantes de la température sont données à 298 K.

Constante des gaz parfaits	$R = 8{,}31\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$
Produit ionique de l'eau	$K_e = 10^{-14}$
pK_a des couples acido-basiques	
ion pyridinium - pyridine	5,3
phénol - ion phénolate	9,9
ion hydrogénocarbonate - ion carbonate	10,3
pK_s de l'iodure d'argent	16,1
Densité sous 1 bar de l'iodométhane	2,28

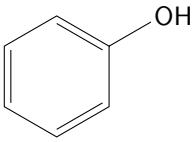
Enthalpie de dissociation et longueur moyenne de liaison

Liaison	C–C	C=C	C–H	C–O	C=O	C–N	C=N	O–H	N–H
$\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ (kJ·mol^{-1})	347	615	414	351	730	293	615	464	390
Longueur moyenne (pm)				143	123				

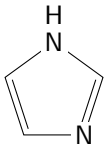
Formules topologiques



Pyridine

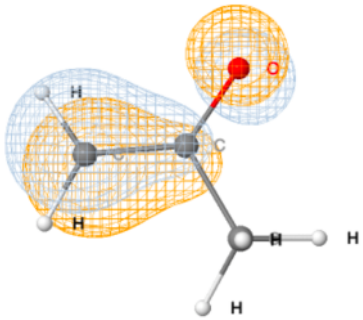


Phénol

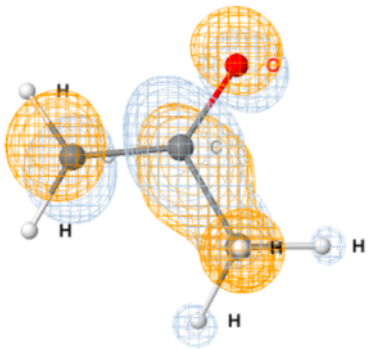


Imidazole

Orbitales frontalières de l'ion énolate issu de la propanone



−2 eV



8 eV

Table de déplacements chimiques en RMN ^{1}H

Proton	Groupe fonctionnel	δ (ppm)
$-CH_2-C\mathbf{H}_3$		0,8 – 1,5
$-CH_2-C\mathbf{H}_2-$		1,3 – 2,0
$-C\mathbf{H}-$Ar		2,4 – 2,6
$-C\mathbf{H}-$OR	Éther	3,2 – 3,4
$-C\mathbf{H}-$NRR′	Amine	2,5 – 2,8
$=C-\mathbf{H}$	aromatique	6,5 – 8,0
$=C-\mathbf{H}$	vinylique non conjugé	4,9 – 6,0
$=C-\mathbf{H}$	vinylique conjugé	4,5 – 7,0

Ar désigne un groupe aromatique et R un groupe aliphatique saturé

Extrait du tableau périodique des éléments

Hydrogène																	Hélium
1	← Numéro atomique																**2**
H	← Symbole chimique																**He**
1,0080	← Masse molaire atomique																4,0026
Lithium	Béryllium											Bore	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor	Néon
3	**4**											**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Li	**Be**											**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
6,9395	9,0122											10,814	12,011	14,007	15,999	18,998	20,180
Sodium	Magnésium											Aluminium	Silicium	Phosphore	Soufre	Chlore	Argon
11	**12**											**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**
Na	**Mg**											**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
22,990	24,306											26,982	28,085	30,974	32,068	35,452	39,948
Potassium	Calcium	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome	Krypton
19	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**	**31**	**32**	**33**	**34**	**35**	**36**
K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
39,098	40,078	44,956	47,867	50,941	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693	63,546	65,38	69,723	72,630	74,921	78,971	79,904	83,798
Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Étain	Antimoine	Tellure	Iode	Xénon
37	**38**	**39**	**40**	**41**	**42**	**43**	**44**	**45**	**46**	**47**	**48**	**49**	**50**	**51**	**52**	**53**	**54**
Rb	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
85,467	87,62	88,906	91,224	92,906	95,95	[98]	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41	114,82	118,71	121,76	127,60	126,90	131,29
Césium	Baryum		Hafnium	Tantale	Tungstène	Rhénium	Osmium	Iridium	Platine	Or	Mercure	Thallium	Plomb	Bismuth	Polonium	Astate	Radon
55	**56**		**72**	**73**	**74**	**75**	**76**	**77**	**78**	**79**	**80**	**81**	**82**	**83**	**84**	**85**	**86**
Cs	**Ba**		**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
132,91	137,33		178,49	180,948	183,84	186,21	190,23	192,22	195,08	196,97	200,59	204,38	207,2	208,98	[209]	[210]	[222]

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC 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

- Réactions acide-base
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Équations différentielles linéaires du premier ordre
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

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/centrale/pc