

ÉCOLE POLYTECHNIQUE  
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

CONCOURS D'ADMISSION 2010

FILIÈRE PC

COMPOSITION DE CHIMIE

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices **n'est pas** autorisée.  
*L'épreuve comporte deux problèmes indépendants.*

\*\*\*

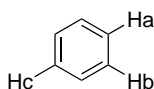
Premier problème

**Les molécules fluorescentes pour l'étude des phénomènes biologiques**

Les molécules fluorescentes sont des composés conjugués qui possèdent la propriété d'absorber de l'énergie lumineuse et de réémettre rapidement de la lumière à une longueur d'onde plus grande. Elles sont désormais rencontrées dans de nombreux produits de la vie courante : surligneurs, azurants optiques dans le papier et les textiles, colorants fluorescents, traceurs en hydrologie. De plus, elles constituent des outils d'étude précieux pour les biologistes et les médecins. Ainsi, le Prix Nobel de Chimie 2008 a récompensé la découverte et le développement de la protéine fluorescente verte (GFP). Il est maintenant possible de synthétiser par ingénierie génétique des protéines chimères dérivées de la GFP qui peuvent être facilement étudiées à l'intérieur de cellules vivantes à l'aide d'un microscope à fluorescence. Ce sujet ne requiert aucune connaissance préalable sur les phénomènes de fluorescence.

*Données de spectroscopie RMN du proton (RMN <sup>1</sup>H), déplacement chimique  $\delta$  en ppm :*  
R-CO<sub>2</sub>H et PhOH : 12,0-8,0 ; R-CHO : 11,0-9,0 ; CH aromatique : 8,0-6,0 ; R<sub>2</sub>C=CHR : 7,0-5,0 ;  
CH<sub>3</sub>-C=O : 2,5-2,0 ; CH<sub>3</sub>-C=C- : 2,0-1,5 ; CH<sub>3</sub>-C : 1,0-0,5.

*Constantes de couplage entre protons aromatiques*



$J_{ab}$	6 à 9 Hz
$J_{bc}$	1 à 3 Hz
$J_{ac}$	0 à 1 Hz

*Énergies des orbitales moléculaires  $\pi$  d'oléfines insaturées déterminées par la méthode de Hückel simple* (on rappelle que  $\alpha$  et  $\beta$  sont négatifs) :

éthène :  $E_1 = \alpha + \beta$  ;  $E_2 = \alpha - \beta$

buta-1,3-diène :  $E_1 = \alpha + 1,618\beta$  ;  $E_2 = \alpha + 0,618\beta$  ;  $E_3 = \alpha - 0,618\beta$  ;  $E_4 = \alpha - 1,618\beta$

(E)-hexa-1,3,5-triène :  $E_1 = \alpha + 1,802\beta$  ;  $E_2 = \alpha + 1,247\beta$  ;  $E_3 = \alpha + 0,445\beta$  ;  $E_4 = \alpha - 0,445\beta$  ;  
 $E_5 = \alpha - 1,247\beta$  ;  $E_6 = \alpha - 1,802\beta$

***pKa en solution aqueuse à 298 K (la valeur supérieure à 14 a été extrapolée) :***

$pK_a (C_6H_5OH/C_6H_5O^-) = 9,9$

$pK_a (C_6H_{11}OH/C_6H_{11}O^-) = 18$

$pK_a (HN(C_2H_5)_3^+/N(C_2H_5)_3) = 10,8$

$pK_a (CH_2(COOC_2H_5)_2/[CH(COOC_2H_5)_2]^-) = 12,9$

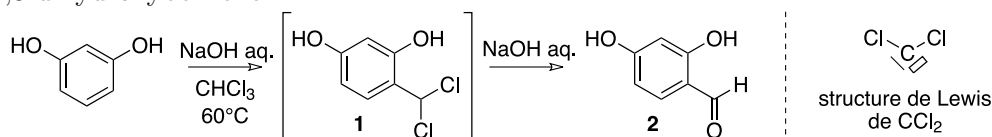
Lorsque la question le permet, le candidat pourra utiliser une représentation simplifiée des molécules lors de l'écriture des mécanismes.

## 1. Synthèses de molécules fluorescentes

### 1.1. Un dérivé de la fluorescéine

1.1.1. Expliquer pourquoi le phénol ( $C_6H_5OH$ ) est plus acide que le cyclohexanol ( $C_6H_{11}OH$ ).

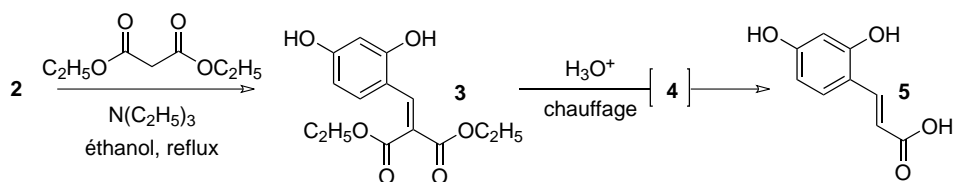
1.1.2. La formylation du 1,3-dihydroxybenzène (ou résorcinol) est réalisée avec un très bon rendement en utilisant la méthode de Reimer-Tiemann. La réaction entre la soude aqueuse et le chloroforme génère *in situ* un électrophile puissant, le dichlorocarbène  $CCl_2$ , qui réagit ensuite avec le 1,3-dihydroxybenzène.



- Préciser l'origine du caractère électrophile du dichlorocarbène.
- De quel type de réaction avec le résorcinol s'agit-il ?
- Proposer un mécanisme expliquant le passage de **1** à **2**.

1.1.3. Le spectre RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 250 MHz) du composé **2** présente les signaux dont les déplacements chimiques (en ppm) sont les suivants : 6,41 (1H, doublet,  $J = 2,1$  Hz) ; 6,49 (1H, doublet de doublet,  $J = 8,5$  et  $2,1$  Hz) ; 7,35 (1H, doublet,  $J = 8,5$  Hz) ; 9,57 (1H, singulet large) ; 9,66 (1H, singulet) ; 11,42 (1H, singulet large). Attribuer les différents signaux RMN observés. Peut-on expliquer le déblindage important du pic à 11,42 ppm ?

1.1.4. La séquence réactionnelle suivante est alors réalisée avec un bon rendement global :



- Proposer un mécanisme pour la première étape (**2**  $\rightarrow$  **3**), en prenant soin de montrer le rôle catalytique de la triéthylamine.
- Quelle est la force motrice de la formation de la double liaison lors du passage (**2**  $\rightarrow$  **3**) ?

Le composé **3** est traité en milieu acide à chaud pour donner un premier composé **4** qui se transforme, dans ces conditions, en produit **5** attendu.

- Proposer une structure pour le composé monocyclique **4**, ainsi qu'un mécanisme pour expliquer sa formation.

d. Sous certaines conditions, le composé **4** n'est pas obtenu majoritairement et un produit **4'** est susceptible de se former. Proposer une structure pour le composé **4'**.

e. Préciser le type de réaction se produisant lors de la transformation du composé **4** en produit **5**. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

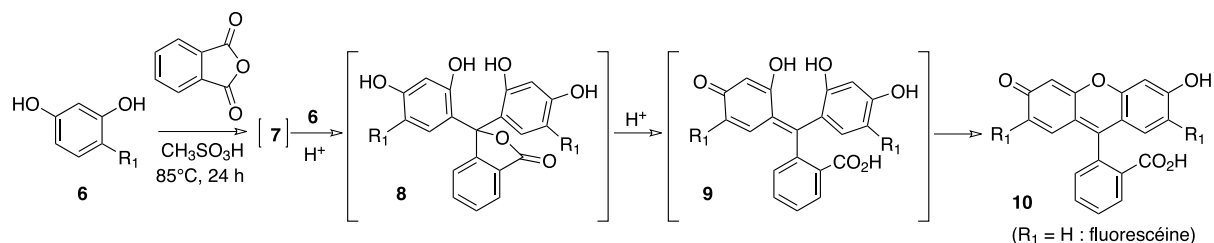
**1.1.5.** La réduction du composé **5** est réalisée sous 1 bar de dihydrogène en présence d'une quantité catalytique de palladium sur charbon pour conduire au dérivé **6**. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 300 MHz) présente les signaux dont les déplacements chimiques (en ppm) sont les suivants : 2,37 (2H, triplet,  $J = 7,8$  Hz) ; 2,60 (2H, triplet,  $J = 7,8$  Hz) ; 6,09 (1H, doublet de doublet,  $J = 8,4$  et  $2,4$  Hz) ; 6,24 (1H, doublet,  $J = 2,4$  Hz) ; 6,78 (1H, doublet,  $J = 8,4$  Hz) ; 8,96 (1H, singulet large) ; 9,14 (1H, singulet large) ; 11,98 (1H, singulet large).

a. Expliciter la structure du composé **6**.

b. Attribuer les différents signaux RMN observés en justifiant leur multiplicité.

Par la suite, la chaîne greffée sur l'aromatique sera notée  $R_1$ .

**1.1.6.** Les dérivés de fluorescéine sont préparés en condensant l'anhydride phtalique avec deux équivalents du dérivé **6** en présence d'un acide fort ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) :



a. Montrer que l'anhydride phtalique traité par un acide fort ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) conduit à une espèce carbocationique que l'on précisera.

b. Cette espèce réagit avec une molécule de **6** pour former le dérivé **7**. Proposer une structure pour le composé bicyclique **7** sachant qu'il présente une fonction cétone.

c. Justifier la régiosélectivité de la réaction de formation du produit **7**.

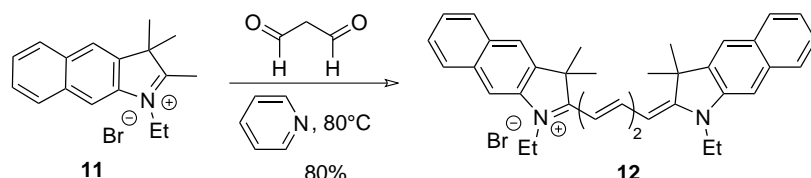
d. Proposer un mécanisme pour expliquer l'obtention du composé **8**.

e. Proposer un mécanisme expliquant la formation du composé **9**.

f. Sachant que la formation du cycle médian s'accompagne de la perte d'une molécule d'eau, proposer un mécanisme pour expliquer l'obtention du produit **10**.

## 1.2. Cyanines

Le propanedial est additionné à deux équivalents du sel **11** dans la pyridine, qui joue à la fois le rôle de base et de solvant. Le dérivé cyanine **12** est isolé avec 80% de rendement.



a. Le composé **11** est acide et peut réagir avec la pyridine. Localiser, en le justifiant, les hydrogènes acides dans cette molécule.

- b. Proposer un mécanisme expliquant l'obtention du produit **12**.  
 c. Montrer que les deux atomes d'azote du composé **12** jouent des rôles symétriques.

## 2. Étude des propriétés optiques des cyanines (notées Cy(2n+1))

Les propriétés optiques d'une molécule fluorescente sont caractérisées par la longueur d'onde du pic principal d'absorption ( $\lambda_{\text{abs}}$ ), la longueur d'onde de l'émission de fluorescence ( $\lambda_{\text{ém}}$ ) et la brillance (b, unité SI) (plus sa valeur est grande, plus l'intensité de fluorescence est importante).

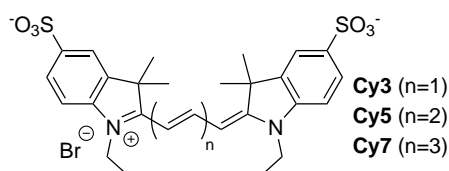
Pour la **fluorescéine** :

$$\lambda_{\text{abs}} = 490 \text{ nm} ; \lambda_{\text{ém}} = 514 \text{ nm} ; b = 9 \cdot 10^4$$

Pour **Cy3** :  $\lambda_{\text{abs}} = 554 \text{ nm} ; \lambda_{\text{ém}} = 568 \text{ nm} ; b = 2 \cdot 10^4$

Pour **Cy5** :  $\lambda_{\text{abs}} = 652 \text{ nm} ; \lambda_{\text{ém}} = 672 \text{ nm} ; b = 4 \cdot 10^4$

Pour **Cy7** :  $\lambda_{\text{abs}} = 755 \text{ nm} ; \lambda_{\text{ém}} = 788 \text{ nm} ; b = 4 \cdot 10^3$



### 2.1. Propriétés d'absorption

**2.1.1.** Dans le cas des polyènes conjugués, l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  entraîne le passage d'un électron de la plus haute orbitale occupée (HO) vers la plus basse orbitale vacante (BV). Représenter les diagrammes d'orbitales moléculaires du système  $\pi$  puis calculer  $\Delta E$ , différence d'énergie entre les orbitales HO et BV, pour l'éthène, le buta-1,3-diène et le (*E*)-hexa-1,3,5-triène. En déduire l'effet de la conjugaison sur l'évolution de  $\lambda_{\text{abs}}$ .

**2.1.2.** Ces résultats sont-ils cohérents avec les données fournies pour les molécules **Cy(2n + 1)** ?

### 2.2. Caractéristiques requises pour une application en biologie

L'imagerie par fluorescence du vivant suppose de prendre en compte un certain nombre de contraintes. Les tissus, le sang absorbent une large gamme de longueurs d'ondes ( $\lambda < 600 \text{ nm}$  et  $\lambda > 1200 \text{ nm}$ ). De même, une irradiation des tissus avec un rayonnement rouge crée moins de photo-dommages qu'avec un rayonnement UV ou bleu. Enfin, certains acides aminés aromatiques naturels sont fluorescents ( $\lambda_{\text{abs}} = 280 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{ém}} = 348 \text{ nm}$  pour le tryptophane).

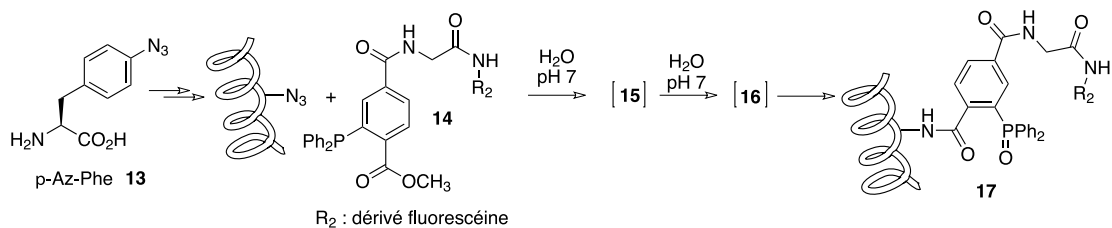
**2.2.1.** Quelle est la fenêtre spectrale (le domaine de longueurs d'ondes auquel doivent appartenir  $\lambda_{\text{abs}}$  et  $\lambda_{\text{ém}}$ ) la plus adaptée à l'imagerie par fluorescence en milieu biologique ? Justifier. En quoi la brillance de la molécule fluorescente est-elle une donnée importante pour la qualité de l'imagerie ?

**2.2.2.** Parmi les molécules proposées, lesquelles sont les plus adaptées pour une application en imagerie biomédicale ? Argumenter votre réponse.

## 3. Application : les protéines fluorescentes

### 3.1. Greffage d'une molécule fluorescente sur une protéine

Il est possible d'incorporer dans une protéine un acide aminé non-naturel, comme la *p*-azidophénylalanine **13** (*p*-Az-Phe), grâce à des manipulations génétiques. La ligation de Staudinger permet ensuite de fonctionnaliser ou marquer sélectivement la protéine au niveau du substituant azoture dans des conditions très douces.



**3.1.1.** Quelle est la configuration absolue du carbone asymétrique du composé **13**? Justifier.

**3.1.2.** Dans le formalisme de Lewis, écrire la molécule d'azoture de méthyle (CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>), sachant qu'elle est linéaire.

**3.1.3.** Quel(s) est (sont) le(s) site(s) électrophile(s) de l'azoture de méthyle?

**3.1.4.** Les azotures d'alkyles R-N<sub>3</sub> (R substituant alkyle) réagissent efficacement avec la tri-phénylphosphine P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> pour former un iminophosphorane R-N=P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> avec dégagement de diazote.

a. Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

b. Quel facteur explique le caractère quantitatif de cette réaction?

c. Expliciter la structure de l'intermédiaire iminophosphorane **15** formé lors de la ligation de Staudinger entre la protéine et le ligand **14**.

**3.1.5.** Les iminophosphoranes réagissent facilement avec les doubles liaisons carbone-oxygène.

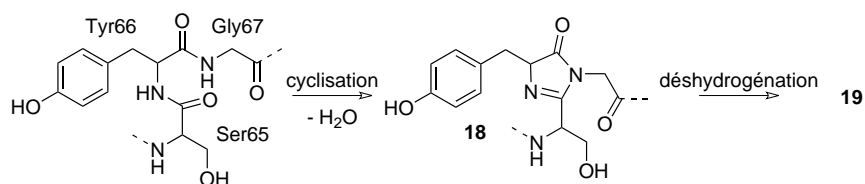
a. Par analogie avec la réaction de Wittig, donner l'équation-bilan de la réaction entre l'imino-phosphorane R-N=P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> et la propanone.

b. Sachant que le même type de réaction peut avoir lieu entre un iminophosphorane et la liaison C=O d'une fonction ester, donner la structure du composé **16** formé intermédiairement.

c. Le composé **16** est instable en milieu aqueux et, en présence d'un catalyseur acide, conduit à la protéine fluorescente **17**. Quelle est la nature de cette réaction?

### 3.2. La GFP : une protéine intrinsèquement fluorescente

La protéine GFP, découverte en 1962, est constituée de 238 acides aminés. La formation du motif responsable de la fluorescence (le chromophore) est due à une cyclisation suivie d'une déshydrogénation mettant en jeu trois acides aminés (sérine-tyrosine-glycine) de l'hélice centrale.



**3.2.1.** Proposer un mécanisme acido-catalysé pour l'étape de cyclisation.

**3.2.2.** Expliciter la structure simplifiée du dérivé fluorescent **19**.

**3.2.3.** Pour quelle raison structurale classe-t-on la protéine GFP dans la famille des molécules fluorescentes?

## Deuxième problème

### Synthèse, caractérisation et étude de la réactivité d'un complexe de cobalt

Ce problème traite de la synthèse et de la caractérisation d'un complexe de cobalt ainsi que de l'étude de la réactivité de ce complexe dans une solution d'ions chlorure. Ce sujet comporte quatre parties indépendantes.

#### Données :

– Masse molaire

	[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	H <sub>2</sub> O	HCl
M (g·mol <sup>-1</sup> )	285	18	36,5

– Enthalpies standard de réaction (à 298 K) (grandeurs supposées indépendantes de la température) :

Réaction	$\Delta_r H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
HCl <sub>(s)</sub> = HCl <sub>(g)</sub>	18,2
H <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	51,0

– Numéro atomique du cobalt Z=27

– Potentiels standard à T=298 K :

	Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
E°(V)	1,82	1,78	1,23

– À 298 K,  $\left(\frac{RT}{F}\right) \ln A = 0,059 \log A$

– P° = 1 bar  $\approx$  750 mmHg.

### 1. Synthèse du complexe

Le complexe est synthétisé en solubilisant 10 g de CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dans 10 mL d'eau distillée. À cette solution, sont ajoutés 2,2 équivalents d'éthylènediamine (noté *en*) de formule développée plane H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>. La solution est refroidie à 0°C, puis du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en excès est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est chauffé à 70°C pendant 20 minutes. Après acidification du milieu réactionnel et ajout d'éthanol, un complexe vert, noté **T**, de formule brute [Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> cristallise sous la forme d'un solide de formule [Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe **T** obtenu dans le diméthylsulfoxyde deutéré ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, DMSO-d<sub>6</sub>) comporte les signaux rassemblés dans le tableau 1.

Déplacement chimique ( $\delta$ en ppm)	Multiplicité	Intégration
5,29	singulet large	8
2,84	multiplet	8

Tableau 1. Spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe [Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> dans le DMSO-d<sub>6</sub>

1.1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  par le peroxyde d'hydrogène.

1.2. Exprimer la constante d'équilibre associée à cette réaction. Donner sa valeur à 298 K. Commenter cette valeur.

1.3. L'ion cobalt résultant est-il stable dans l'eau ? S'il ne l'est pas, donner l'équation de la réaction qui peut se produire.

1.4. Préciser le rôle de l'éthylènediamine dans cette expérience.

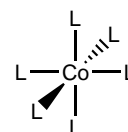
1.5. En analysant le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Tableau 1), proposer une formule semi-développée plane du complexe **T** obtenu.

1.6. Combien d'isomères de **T** peuvent se former ? Représenter ces isomères dans l'espace, et préciser leurs relations de stéréoisomérisie.

## 2. Caractérisation du complexe par UV

En spectroscopie UV-visible, l'absorption est principalement due à des transitions électroniques entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) et les orbitales moléculaires vacantes les plus proches en énergie. Le spectre d'absorption UV-visible du complexe **T** présente, dans le méthanol, une unique bande d'absorption à 610 nm.

Ce complexe peut être modélisé par un complexe octaédrique régulier de formule  $\text{CoL}_6^{3+}$  dans lequel chaque ligand participe à l'établissement d'une liaison covalente avec l'ion métallique central grâce à 2 électrons occupant initialement une orbitale de symétrie sphérique du ligand L.



Les six orbitales des ligands ont été préalablement combinées entre elles pour former six nouvelles orbitales appelées « orbitales de fragments » réparties sur l'ensemble des ligands et présentant une symétrie adaptée aux interactions envisagées dans le complexe (aucune interprétation de ce traitement préalable n'est demandée au candidat). Les six orbitales de fragment de l'édifice  $\text{L}_6$  sont considérées comme dégénérées ; elles sont représentées ci-après (Figure 1) :

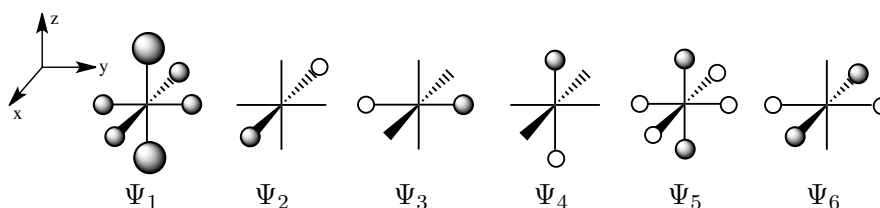


Figure 1. Orbitales du fragment  $\text{L}_6$

L'allure des surfaces d'isodensité électronique associées aux orbitales atomiques 3d est la suivante (Figure 2) :

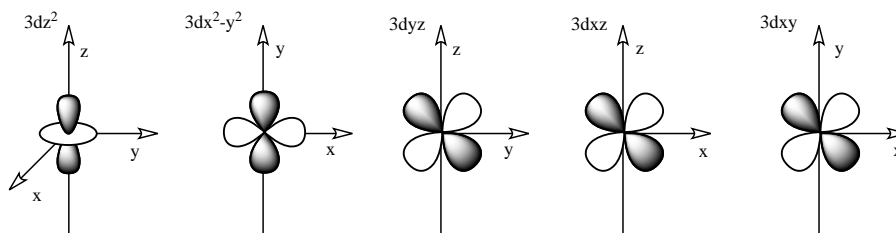


Figure 2. Orbitales atomiques 3d

**2.1.** Décrire la configuration électronique fondamentale de l'ion  $\text{Co}^{3+}$ .

**2.2.** Énoncer les trois conditions (recouvrement, écart énergétique et nombre d'électrons impliqués) qui assurent qu'un édifice covalent résultant de l'interaction de deux orbitales (atomiques ou moléculaires)  $\psi_A$  et  $\psi_B$  appartenant à deux entités différentes (atomes, molécules ou ions) A et B est stable.

**2.3.** On se propose d'analyser deux cas simples d'interaction (Figure 3) entre une orbitale atomique de type d ( $3d_{xy}$  ou  $3d_{x^2-y^2}$ ) et une orbitale atomique de type s, notée ns, que l'on supposera d'énergie inférieure à l'énergie de l'orbitale atomique de type d considérée.

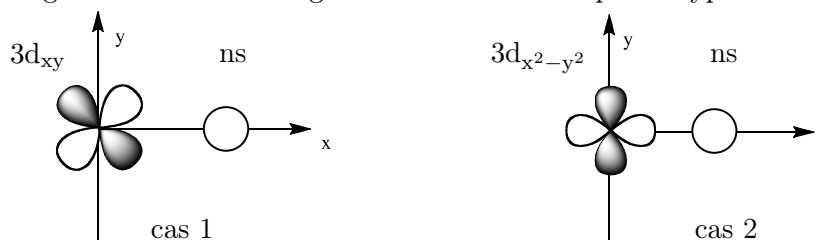


Figure 3 : Interaction entre une orbitale 3d et une orbitale ns

*a.* Une orbitale atomique  $3d_{xy}$  et une orbitale atomique de symétrie s peuvent-elles interagir ? Si oui, proposer un diagramme décrivant les énergies des orbitales moléculaires résultant de cette interaction.

*b.* Une orbitale atomique  $3d_{x^2-y^2}$  et une orbitale atomique de symétrie s peuvent-elles interagir ? Si oui, proposer un diagramme décrivant les énergies des orbitales moléculaires résultant de cette interaction.

**2.4.** On se limitera ici à envisager les interactions possibles entre les orbitales atomiques 3d de l'ion métallique et les orbitales des ligands.

*a.* Montrer que la symétrie de l'orbitale de fragment  $\Psi_1$  n'autorise aucune interaction notable avec les orbitales 3d du cation métallique central.

*b.* Déterminer alors quelles orbitales du fragment  $L_6$  peuvent interagir avec les différentes orbitales atomiques 3d du cation. Expliciter par des schémas clairs les propositions faites.

Les orbitales du fragment  $L_6$  ont une énergie inférieure à l'énergie des orbitales atomiques 3d de l'ion métallique. Dans un premier temps, nous considérerons uniquement l'ensemble des orbitales atomiques 3d de l'ion métallique et les orbitales du fragment  $L_6$  interagissant avec ces dernières.

*c.* Proposer un diagramme décrivant les énergies des différentes orbitales moléculaires résultant de ces interactions. Dans le cas du complexe envisagé ici, les niveaux d'énergie supérieur et inférieur sont dégénérés.



**2.5.** Le diagramme orbitalaire précédent n'est pas complet puisqu'il ne tient pas compte des interactions existant entre les orbitales atomiques 4s et 4p de l'ion métallique d'une part et les orbitales du fragment  $L_6$  qui n'ont pas été considérées à la question **2.4.b**, d'autre part. Ces interactions sont responsables de la formation de :

- quatre orbitales moléculaires liantes d'énergies inférieures à l'énergie de la plus basse des orbitales moléculaires envisagées à la question **2.4.b**.
- quatre orbitales moléculaires antiliantes d'énergies supérieures à l'énergie de la plus haute des orbitales moléculaires envisagées à la question **2.4.b**.

a. Compléter le diagramme orbitalaire obtenu à la question **2.4.c**.

b. Indiquer la répartition des électrons dans le complexe  $CoL_6^{3+}$ , complexe de spin électronique nul.

c. Dans l'hypothèse d'un complexe octaédrique régulier, combien de bandes comporterait le spectre d'absorption UV-visible du complexe ?

**2.6.** On considère maintenant la déformation de l'octaèdre régulier du complexe  $CoL_6^{3+}$ . Cette modification de structure s'effectue soit en éloignant (complexe 1, Figure 4) soit en rapprochant (complexe 2, Figure 4) deux ligands L selon l'axe z. On ne se préoccupera ici que des orbitales moléculaires hautes occupées et basses vacantes du complexe  $CoL_6^{3+}$ , et on admettra que la forme des orbitales moléculaires est conservée.

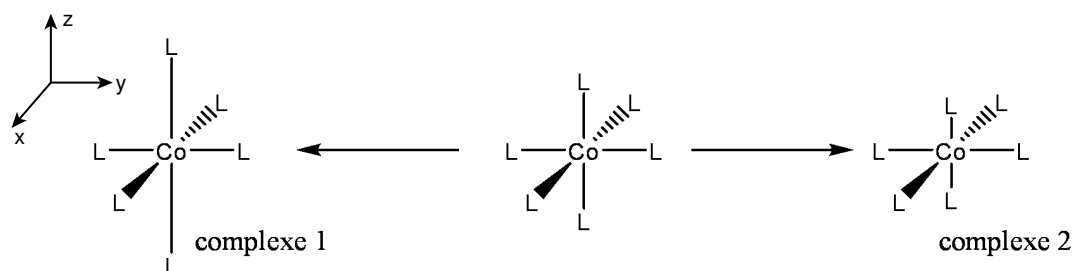


Figure 4. Déformation de l'octaèdre régulier

a. Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) est (sont) susceptible(s) d'être modifiée(s) au cours d'une élongation des liaisons cobalt-ligand (complexe 1) ? Comment sera modifié le diagramme orbitalaire dans ce cas ?

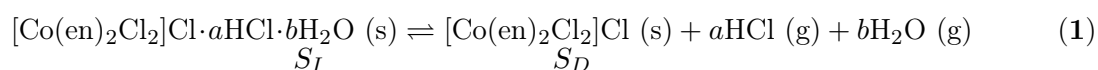
b. Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) est (sont) susceptible(s) d'être modifiée(s) au cours d'un raccourcissement des liaisons cobalt-ligand (complexe 2) ? Comment sera modifié le diagramme orbitalaire dans ce cas ?

c. Dans le cas d'une déformation de l'octaèdre régulier du complexe  $CoL_6^{3+}$ , combien de bandes comporterait le spectre d'absorption UV-visible du complexe ?

d. Conclure, dans le cadre de ces approximations, sur la géométrie du complexe **T** formé.

### 3. Analyse du composé obtenu

Lors de sa synthèse, il s'avère que le complexe **T** cristallise avec des molécules d'eau et de chlorure d'hydrogène. En 1901, la formule suivante  $[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$  a été proposée, mais cette hypothèse s'est révélée inexacte par la suite. Afin de déterminer la structure réelle du solide obtenu, nous allons nous intéresser à l'équilibre (1) :



Pour simplifier l'écriture, le solide  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot a\text{HCl}\cdot b\text{H}_2\text{O}$  sera noté  $S_I$  pour solide initial et le solide  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  sera noté  $S_D$  pour solide déshydraté. Lorsque l'équilibre (1) est établi, sont respectivement obtenues  $na$  et  $nb$  moles de  $\text{HCl}$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ . Afin de déterminer la stoechiométrie du composé  $S_I$  ainsi que la constante de l'équilibre (1), on procède à une série d'expériences, à différentes températures. Pour cela, une masse  $m_0$  de solide  $S_I$  est placée dans une enceinte thermostatée initialement vide. Après une phase de mise en équilibre, l'enceinte est placée sous vide quelques instants. À l'issue de ce temps, on laisse le système évoluer vers un nouvel état d'équilibre et on réalise une série de mesures. Cette séquence est répétée plusieurs fois et de nouvelles mesures sont effectuées jusqu'à obtention du seul solide  $S_D$ .

Expérimentalement, sont réalisées les mesures suivantes :

- détermination de la masse  $m_S$  de solide ( $S_I + S_D$ ) présente ;
- mesure de la pression totale  $P_{\text{tot}}$  régnant dans l'enceinte ;
- dosage acido-basique de la vapeur en équilibre avec les solides. L'équivalence est réalisée pour un volume noté  $V_{\text{éq}}$  d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Enfin, lorsque l'équilibre (1) est totalement déplacé dans le sens direct, la masse  $m_D$  de solide  $S_D$  obtenu est déterminée.

Des résultats partiels sont présentés dans le tableau 2 et la figure 5 ci-dessous.

$(na + nb)$ (mmol)	$V_{\text{éq}}$ ( $\text{HO}^-$ ) (mL)
4,20	6
3,50	4,9

Tableau 2. Dosage de la vapeur condensée

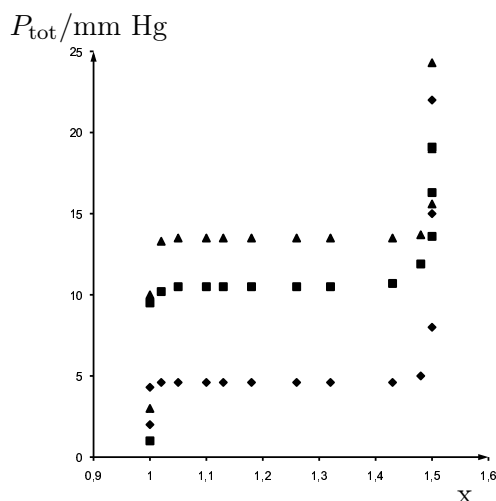


Figure 5. Courbe isotherme représentant la variation de la pression  $P_{\text{tot}}$  en fonction du paramètre de composition  $x$  représentant le rapport  $m_S/m_D$ .

- ◆ : expérience réalisée à  $9,7^\circ\text{C}$ .
- : expérience réalisée à  $21,6^\circ\text{C}$ .
- ▲ : expérience réalisée à  $25,4^\circ\text{C}$ .

**3.1.** Expliciter le calcul de la variance relative à l'équilibre (1). En déduire l'existence d'un palier en pression à une température donnée (Figure 5). On précise que les solides  $S_I$  et  $S_D$  sont non miscibles.

**3.2.** Donner l'équation de la réaction de titrage acido-basique et déduire des différents dosages la valeur de  $\frac{a}{a+b}$ .

**3.3.** En considérant des valeurs particulières de  $x$  (Figure 5), déterminer les valeurs des paramètres  $a$  et  $b$ .

**3.4.** Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction de la pression totale régnant dans l'enceinte. Commenter l'ordre de grandeur de  $K^\circ$  obtenue à  $21,6^\circ\text{C}$ .

**3.5.** Dans le cadre de l'expérience présentée ici, proposer des conditions pour que l'équilibre (1) soit totalement déplacé dans le sens direct.

**3.6.** Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, proposer une méthode de détermination des enthalpie et entropie standard de réaction.

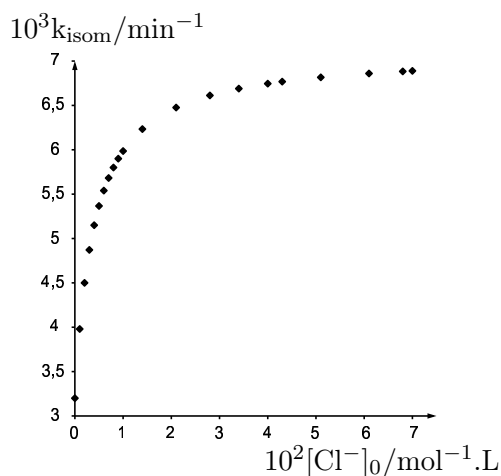
**3.7.** Expérimentalement, on trouve  $\Delta_r H^\circ = 344,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ = 861 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Par comparaison avec les enthalpies de sublimation de l'eau et du chlorure d'hydrogène, quel(s) type(s) de liaison(s) peut-on envisager entre les molécules d'eau et de chlorure d'hydrogène et le complexe de cobalt.

#### 4. Étude de la réactivité du complexe

Lorsque le complexe  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  (noté cis) est mis en solution dans le méthanol, à  $35^\circ\text{C}$ , en présence d'ions chlorure ajoutés au milieu sous forme de  $\text{LiCl}$ , il s'isomérisé partiellement pour donner le complexe  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  (noté trans). En parallèle, une réaction de racémisation du complexe cis peut être observée (en partant d'un complexe cis énantiomériquement enrichi) mais cette réaction ne nous intéresse pas ici.

Afin de comprendre le mécanisme de la réaction d'isomérisation, l'influence de la concentration des ions chlorure sur la vitesse de réaction a été étudiée grâce à la spectroscopie d'absorption UV-visible. En effet, les bandes d'absorption des complexes cis et trans sont bien différenciées, ce qui permet un suivi de l'évolution de leurs concentrations. Expérimentalement, la réaction admet un ordre global 1 par rapport au complexe cis.

La loi de vitesse est de la forme :  $v_{\text{isom}} = k_{\text{isom}}c_{\text{tot}}$  où  $c_{\text{tot}}$  représente la concentration totale en espèces de géométrie cis, et  $k_{\text{isom}}$  une constante de vitesse apparente qui dépend de la concentration en ions chlorure. Les résultats sont présentés figure 6.



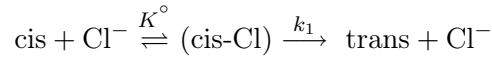
$$k_{\text{isom}}([\text{Cl}^-]_0 = 0) = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{pente à l'origine : } 250 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{à } t = 0, c_{\text{tot}} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Figure 6. Variation de la constante de vitesse d'isomérisation  $k_{\text{isom}}$  en fonction de la concentration en ions chlorure ajoutés  $[\text{Cl}^-]_0$ , dans le méthanol à  $35^\circ\text{C}$ .

Le premier mécanisme postulé met en jeu la formation de paires d'ions complexe cis-chlorure (notée cis-Cl) qui réagissent suivant un mécanisme unimoléculaire pour donner le complexe trans, comme présenté ci-après.



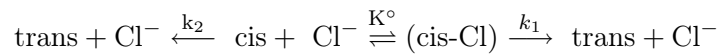
**4.1.** Exprimer la vitesse de la réaction d'isomérisation.

**4.2.** En considérant la concentration en ions chlorure constante dans le milieu et égale à  $[\text{Cl}^-]_0$ , et  $c_{\text{tot}} = [\text{cis}] + [\text{cis-Cl}]$ , donner l'expression de la constante  $k_{\text{isom}}$  en fonction de  $K^\circ$ ,  $k_1$  et de la concentration en ions chlorure ajoutés  $[\text{Cl}^-]_0$ .

**4.3.** En déduire l'allure du tracé de la fonction  $k_{\text{isom}} = f([\text{Cl}^-]_0)$ .

**4.4.** Ce résultat est-il en accord avec la courbe de la figure 6 ?

Un mécanisme plus complexe peut être proposé en incluant la possibilité d'une seconde voie. Cette deuxième possibilité repose sur un échange d'un ion chlorure via une réaction unimoléculaire dont la vitesse est de la forme :  $v_2 = k_2[\text{cis}]$



**4.5.** Dans l'hypothèse de la coexistence des deux mécanismes, donner l'expression de la vitesse de la réaction d'isomérisation.

**4.6.** Déterminer l'expression de la constante  $k_{\text{isom}}$  en fonction de  $K^\circ$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  et de  $[\text{Cl}^-]_0$ , en se plaçant dans le cadre de l'hypothèse de la question **4.2**.

**4.7.** Ce mécanisme est-il plus adapté à l'interprétation des résultats expérimentaux ?

**4.8.** Déterminer la valeur de la constante  $k_2$ .

**4.9.** A partir des données du tableau 3, proposer une méthode de détermination des valeurs de  $k_1$  et de  $K^\circ$ .

$\frac{1}{[\text{Cl}^-]_0}$ (mol <sup>-1</sup> · L)	$\frac{1}{k_{\text{isom}} - k_2}$ (min)
14,3	270
20	278
50	303
100	357

Tableau 3. Variation de  $(k_{\text{isom}} - k_2)^{-1}$  en fonction de  $[\text{Cl}^-]_0^{-1}$

\* \*  
\*