

Samedi 24 mars 2007

DS n°7

Chimie Organique et Chimie des solutions

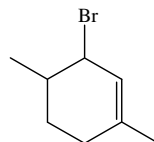
Durée : 4 heures

Instructions générales :

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 7 pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la qualité de l'expression, de l'orthographe et de la présentation.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- L'usage d'une calculatrice **n'est pas** autorisé pour cette épreuve.
- Les parties sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

Première Partie (5 points)

On appelle **A** le (1R, 6S)-1-bromo-3,6-diméthylcyclohex-2-ène :



1. Le composé **A** est mis à réagir en présence d'hydroxyde de sodium (Na^+ , OH^-). Il se déroule une réaction selon un mécanisme **monomoléculaire**. On observe alors la formation de quatre alcools **B**, **C**, **D** et **E**. **B** et **C** sont des alcools secondaires, tandis que **D** et **E** sont des alcools tertiaires. Dans **B**, le groupe OH et le groupe méthyle CH_3 porté par le carbone voisin sont en positions *cis*, tandis que dans **C** ils sont en position *trans*. Enfin dans **D**, le carbone portant le groupe OH est de configuration absolue R, tandis que dans **E** il est de configuration absolue S.
 - a. Représenter **A** en représentation de Cram.
 - b. Quel type de réaction se déroule-t-il entre **A** et l'hydroxyde de sodium ? Justifier.
 - c. Représenter les composés **B** et **C** en Cram, et écrire le mécanisme y conduisant.
 - d. Représenter **D** et **E** en Cram et expliquer leur formation (indication : **il n'y a pas** de réarrangement de carbocation, c'est-à-dire pas de transformation de l'architecture de la chaîne carbonée.).
 - e. Quelles sont les relations d'isomérisie entre ces différents alcools ?
2. On s'intéresse ici au composé **B**.
 - a. **B** est mis à réagir en présence de sodium (Na) pour former un ion alcanolate **F**. Ecrire l'équation bilan de cette réaction et donner la représentation de Cram de **F**.
 - b. **F** est ensuite mis à réagir avec le iodoéthane. Quel type de réaction se produit-il ? Justifier. Ecrire son mécanisme ainsi que la représentation de Cram du produit **G** obtenu.
 - c. Pourrait-on obtenir le même résultat en mettant **A** en présence d'ion éthanolate $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$?
3. On s'intéresse maintenant au produit **C**.
 - a. **C** est mis à réagir avec le chlorure de thionyle SOCl_2 , réactif qui permet de transformer un alcool en chloroalcane correspondant. De plus, les conditions de la réaction sont telles que le carbone qui portait le groupe OH ne change pas de configuration absolue. Donner la représentation de Cram du produit **H** obtenu.
 - b. **H** est mis à réagir avec une base forte (par exemple l'ion méthanolate), et on obtient alors un diène (i.e. un composé avec **deux** doubles liaisons) **I**. Identifier **I** et écrire l'équation bilan de cette réaction. Quel type de mécanisme doit-elle suivre ? Ecrire ce mécanisme.
 - c. **I** est mis à réagir avec le dichlore et on obtient le composé tétrachloré **J**. Représenter en Cram tous les stéréoisomères de **J** formés.
4. Le composé **A** est mis en présence d'un excès de méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$. La réaction est **bimoléculaire**. On obtient alors le composé **P**.
 - a. Ecrire le mécanisme de la réaction et représenter **P** en Cram.
 - b. Pourquoi utilise-t-on la méthylamine en excès ?

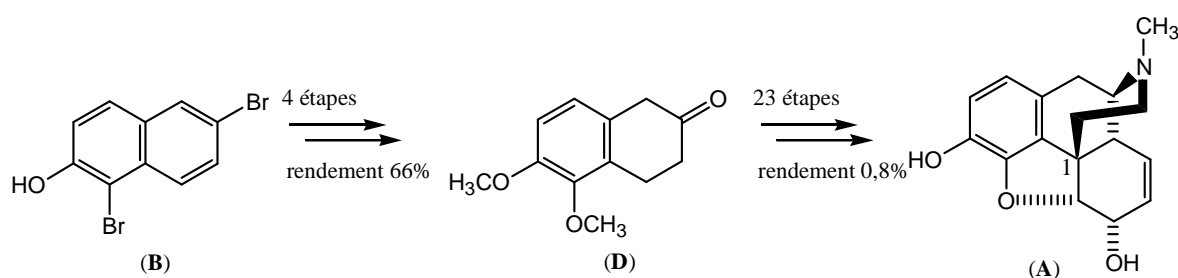
Deuxième Partie : Synthèse de la morphine (6.5 points)

D'après l'épreuve 2005, filière PC, du concours commun Mines-Ponts
(Les phrases qui ont été modifiées par rapport à l'énoncé original sont en italique.)

La morphine (**A**) est le principal alcaloïde contenu dans l'opium, extrait de *Papaver somnerifum*. Le premier à l'avoir isolé est Friedrich Sertuner en 1805. Les alcaloïdes à structure morphinique sont utilisés pour le traitement de la douleur.

La structure particulière de la morphine a été élucidée au siècle dernier, sans le moindre moyen spectroscopique. Ce composé a fait l'objet de nombreuses études et sa synthèse est un défi pour les chimistes, au vu de sa structure polycyclique complexe.

Le problème est fondé sur la synthèse diastéréosélective et énantiosélective la plus récente de ce composé, publiée dans le *Journal of American Chemical Society* (2002, 124, 12416-12417) par D. F. Taber et T. D. Neubert, de l'Université du Delaware (Etats-Unis). Le précurseur est le composé (**B**) représenté ci-dessous. Seules quelques étapes de cette synthèse sont étudiées.

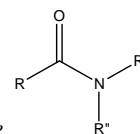


- 1- La morphine naturelle est-elle chirale ? Combien le composé (**A**) possède-t-il de carbones asymétriques ?
- 2- Indiquer en le justifiant le descripteur stéréochimique (configuration absolue) de l'atome C1 (atome numéroté 1 sur le schéma du composé (**A**) représenté ci-dessus).
- 3- Définir en deux lignes ce que signifie « synthèse énantiosélective ». Pourquoi ce type de synthèse est-il souvent préférable pour des produits à activité biologique ?
- 4- Représenter la conformation privilégiée du cycle contenant l'atome d'azote, en indiquant clairement la position des groupes substituants. Justifier la réponse.

Dans 80 mL de DMF (*N,N*-diméthylméthanamide, solvant polaire non protogène – ou encore, solvant dipolaire aprotique), sont introduits 0,33 mol de (**B**) et 0,84 mol de carbonate de potassium anhydre. A cette suspension, et sous agitation magnétique vigoureuse, sont additionnés goutte à goutte 0,66 mol d'iodométhane. Après agitation pendant 3 heures à température ambiante, le mélange solidifié est partitionné entre l'eau et le dichlorométhane. Après extraction par le dichlorométhane du contenu de la phase aqueuse, les phases organiques sont rassemblées, séchées et les solvants sont évaporés. Une masse de composé (**C**) égale à 0,10 kg est obtenue (rendement 97 %).

- 5- Sachant que $pK_a(\text{Phénol/Phénolate}) \approx 10$ et que $pK_a(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$, quelle réaction se produit-il entre (**B**) et l'ion carbonate CO_3^{2-} ? Est-elle avancée ?

- 6- L'anion formé au cours de la réaction précédente réagit avec l'iodométhane. Identifier le réactif nucléophile et le réactif électrophile. Indiquer, en justifiant la réponse, la nature du mécanisme de formation de (**C**). Donner la structure de (**C**).

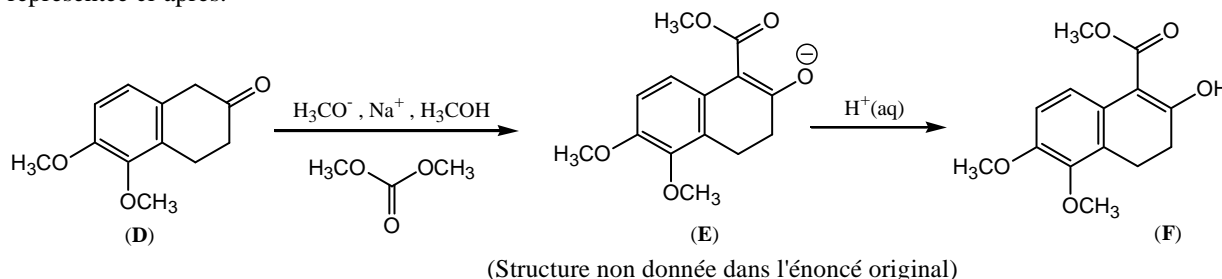


- 7- Donner la structure du DMF. (On rappelle qu'un amide est de formule générale $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')_2$.) Rendre compte de la forte polarité de ce composé ($\mu = 3,8$ D). Montrer que ce solvant peut facilement solvater les cations, mais très difficilement les anions.

8- L'éthanol est-il un solvant polaire ? Protique ? A l'aide d'un diagramme énergétique comparatif, justifier la plus grande facilité de la réaction étudiée dans le DMF par rapport à ce qui serait observé dans l'éthanol.

En trois étapes qui ne sont pas étudiées ici, le composé (C) est transformé en (D).

A une solution de méthanoate de sodium (0,30 mol) dans le méthanol (200 mL) sont ajoutés 0,40 mol de carbonate de diméthyle et 0,25 mol de composé (D). Après chauffage à reflux pendant 2 heures, la solution est refroidie. Elle contient alors le composé (E). On y ajoute un excès de solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) – 0,8 mol. Après agitation, puis traitement, on isole 0,15 mol de composé (F) dont la structure est représentée ci-après.



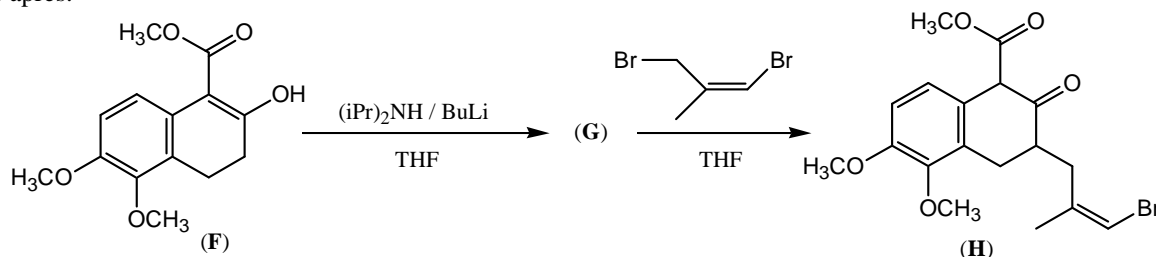
9- Expliquer pourquoi la propanone (engagée dans un couple acide-base de pK_A voisin de 20) est nettement moins acide que le 3-oxobutanoate de méthyle (engagé dans un couple de pK_A voisin de 12). (Pour ce faire, on comparera la stabilité de leurs bases conjuguées, carbanions en α des groupes $C=O$ appelés « énolates ».)

10- Il est rappelé que le pK_a du couple méthanol/méthanoate est de l'ordre de 16. Quel type de réaction se produit-il entre (D) et l'ion méthanoate ? Cette réaction conduit à la formation d'un ion « énolate ». Indiquer en justifiant la réponse laquelle des deux positions en α de $C=O$ est déprotonée préférentiellement.

11- L'ion énolate formé est-il un nucléophile ou un électrophile ? Quel site du carbonate de diméthyle va-t-il attaquer ? Le mécanisme de cette réaction comporte deux étapes : l'ion « énolate » s'additionne sur le carbonate de diméthyle, puis, l'adduit formé élimine un ion méthanoate. Ecrire ce mécanisme de formation de (E).

12- (F) est stabilisé par une liaison hydrogène intramoléculaire. La dessiner.

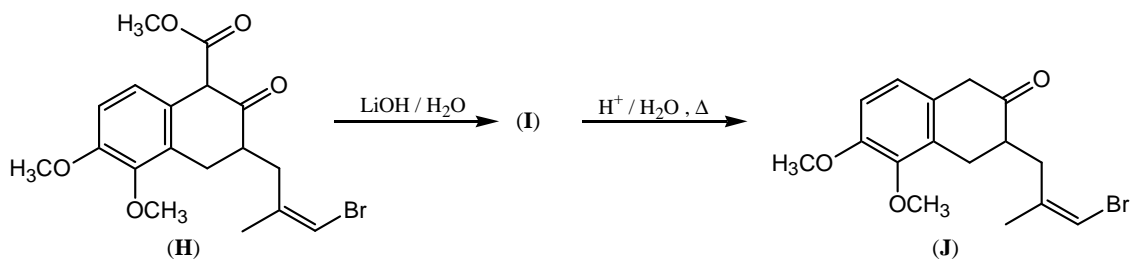
A une solution de diisopropylamine (0,18 mol) dans le tétrahydrofurane (THF) est ajoutée goutte à goutte une solution de butyllithium (0,17 mol) dans l'hexane. Après cessation du dégagement gazeux, la solution est agitée à 0°C pendant 30 minutes. Une solution de 0,076 mol de (F) dans le THF est alors introduite. La solution obtenue est agitée pendant une heure, puis une solution de (Z)-1,3-dibromo-2-méthylprop-1-ène (0,076 mol) dans le THF est ajoutée. Après agitation et traitement du milieu réactionnel, on isole le composé (H) représenté ci-après.



13- La diisopropylamine est un acide de pK_a environ égal à 35 et le butyllithium (BuLi) une base de pK_a environ égal à 45. Quelle est la nature de la première transformation réalisée dans ce protocole ? Quelle en est l'équation de réaction ? Préciser la nature du gaz qui se dégage.

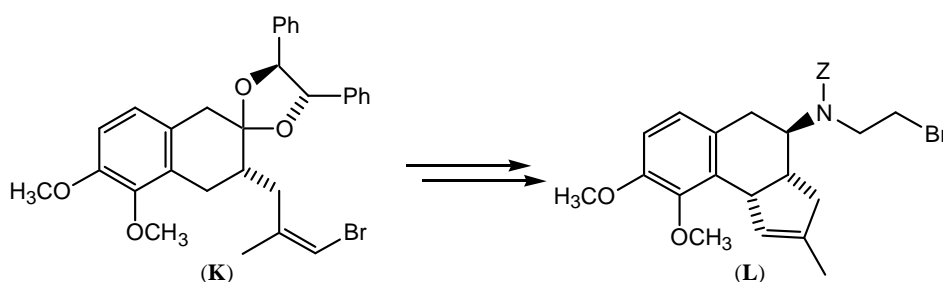
14- Dans la deuxième étape du protocole, il se forme un dianion (G) fortement nucléophile. Quel type de réaction conduit alors à (H) ? Entourer le groupe dit « nucléofuge » dans le réactif.

Le composé (H) est mis en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de lithium, à chaud. Après acidification et chauffage du milieu, on isole le composé (J). Ces étapes ne seront pas étudiées dans le détail.



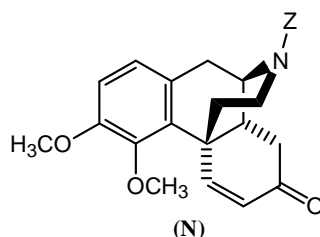
15- Quelle est la première étape de cette transformation conduisant à (I) ? (*LiOH agit comme NaOH sur les fonctions ester.*)

La synthèse conduit au composé (J) sous forme d'un mélange racémique dont les composants doivent être séparés. Pour cela, (J) est traité par le (1*S*, 2*S*)-1,2-diphényléthane-1,2-diol en présence d'acide 4-méthylbenzènesulfonique (acide *para*-toluènesulfonique). Il se forme deux isomères séparés par chromatographie sur colonne de silice, dont le produit recherché (K).



16- Représenter l'autre composé (K') obtenu. Quelle est la relation d'isomérisme qui le lie à (K) ?

Le composé (K) est transformé, en plusieurs étapes, en (L) représenté ci-dessus. Z est un groupe protecteur résistant aux conditions opératoires utilisées dans la suite de la synthèse (il s'agit du groupe SO₂Ph). L'ozonation de (L) (traitement par l'ozone à $\theta = -78^\circ\text{C}$) suivie d'un traitement **réducteur** par la triphénylphosphine PPh₃ conduit après purification par chromatographie à (M) dont le spectre de RMN ¹H présente un signal d'intégration 1 H vers 9,7 ppm, *signe de la présence d'une fonction aldéhyde*. Le composé (M) est immédiatement mis en présence de bromure de tétrabutylammonium (dont le rôle ne sera pas interprété) et de carbonate de potassium en solution dans le toluène. Après agitation à reflux du solvant pendant 2 heures, suivie de purification, on isole le composé (N) représenté ci-après, possédant 3 des 4 cycles de la morphine.



17- Donner la structure du composé (M).

Troisième Partie : Séparation des éléments des terres rares (7 points)

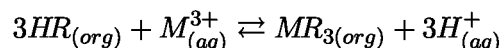
D'après l'épreuve 2005, filière PC, du concours X-ESPCI

Une suite de traitements appropriés transforme le minerai contenant les oxydes ou les phosphates de terres rares selon l'origine du minerai en une solution aqueuse de chlorures de lanthanides, dans laquelle les cations des lanthanides sont présents sous forme d'ions, que l'on symbolisera par M^{3+} . Pour leur séparation industrielle, on opère par **extraction liquide-liquide** : on met en œuvre un agent d'extraction chélatant susceptible de former avec ces ions des complexes très stables et extractibles dans une phase organique. Compte tenu des propriétés voisines que manifestent les ions M^{3+} , il est nécessaire de répéter de nombreuses fois l'opération d'extraction.

1. Étude de l'extraction du cation métallique M^{3+} par un agent d'extraction chélatant HR

1.1 On se place dans le cas simple où le cation M^{3+} **présent sous cette seule forme en phase aqueuse** (*aq*) est extrait en phase organique (*org*) sous forme du chélate MR_3 et où l'agent d'extraction non combiné à M n'est présent en phase organique, que sous forme de molécules symbolisées par *HR*.

L'équilibre d'extraction s'écrit donc :



Cet équilibre a pour constante d'équilibre K_{ex} (dite biphasique) :

$$K_{ex} = \frac{[MR_{3(org)}][H_{(aq)}^+]^3}{[HR_{(org)}]^3[M_{(aq)}^{3+}]}$$

a) Justifier le terme de *système par échange d'ions* donné à ce système d'extraction de cations métalliques.

b) Donner l'expression du **coefficient de distribution** D_M de *M* entre les deux phases, organique et aqueuse en fonction, entre autres, de $[HR_{(org)}]$ et $[H_{(aq)}^+]$. Ce coefficient lie les concentrations totales (concentration sous toutes ses formes) de l'élément M dans chacune des deux phases :

$$D_M = \frac{[M_{(org)}]_{tot}}{[M_{(aq)}]_{tot}}$$

(On rappelle que dans le cas présent, on considère que M est uniquement présent en phase aqueuse sous forme M^{3+} et uniquement présent en phase organique sous forme MR_3 .)

Discuter l'influence du pH sur D_M .

c) Sachant que l'on appelle chélate le cas particulier d'un complexe où un ligand multidentate forme un ou plusieurs cycle(s) avec l'ion métallique complexé, discuter les caractéristiques de structure que doit présenter la molécule de *HR* pour

i) permettre la formation du chélate extractible MR_3 .

ii) conférer aux composés *HR* et MR_3 une solubilité dans l'eau pratiquement nulle et une solubilité élevée dans le solvant organique (appelé aussi diluant) non miscible à l'eau.

1.2 On se place dans des conditions où la quantité d'agent d'extraction est nettement supérieure à la quantité stœchiométrique nécessaire à l'extraction totale de M (large excès de HR).

a) En désignant par C_{HR} la concentration initiale de *HR* en phase organique, établir l'expression $\log(D_M)$ en fonction du pH de la phase aqueuse.

Puis montrer que le **rendement d'extraction** ρ_M de M définit par :

$$\rho_M = \frac{\text{quantité de matière de } M \text{ extraites}}{\text{quantité de matière de } M} \times 100$$

et D_M sont liés par :

$$\rho_M = \frac{1}{1 + \frac{1}{D_M}} \times 100$$

On se placera dans le cas particulier où les volumes des phases sont égaux ($V_{org} = V_{aq}$).

Et en déduire enfin l'expression de la variation du rendement d'extraction ρ_M de M en fonction du pH.

b) Déterminer l'intervalle de pH correspondant à un rendement d'extraction compris entre 1% et 99% où l'on passe d'une extraction pratiquement nulle à une extraction pratiquement totale (on prendra $\log 99 \approx 2$).

c) Donner la valeur de pH caractéristique de la demi-extraction de M et indiquer l'incidence sur celle-ci de C_{HR} et de la constante K_{ex} .

1.3 La mise en œuvre de HR en excès implique, dans la perspective d'une exploitation industrielle, de prévoir une méthode de recyclage de l'extractant.

a) En jouant sur le pH de la phase aqueuse, comment peut-on favoriser le passage de l'extractant en phase aqueuse (bien que HR y soit **insoluble**) ? Justifier votre réponse et écrire l'équation de la réaction correspondante.

b) Donner l'expression du coefficient de distribution de HR, $D_{HR} = \frac{[HR(org)]}{[HR(aq)]_{tot}}$, en absence de M , en fonction du pH de la phase aqueuse, du pKa de HR en solution aqueuse et du coefficient de distribution de la molécule HR seule, $D_{HR}^0 = \frac{[HR(org)]}{[HR(aq)]}$.

Quelle est l'influence du pH sur la distribution de l'extractant ?

c) Conclure sur la nécessité de la recherche d'un compromis dans la perspective d'une mise en œuvre industrielle pour la séparation de lanthanides.

2. Séparation de deux ions lanthanides Sm^{3+} et Eu^{3+}

La séparation industrielle des ions des lanthanides utilise comme réactif d'extraction chélatant l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (HDEHP), lequel se situe parmi les plus sélectifs et permet d'opérer en milieu acide ($pH < 1$). On étudie ici son utilisation, à $pH=0$, pour la séparation Sm^{3+}/Eu^{3+} .

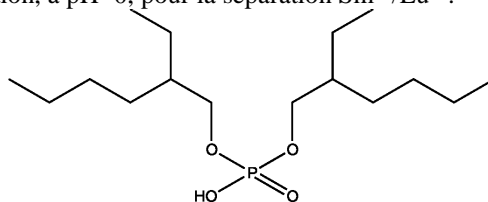


Figure 1 : Structure du HDEHP

2.1 Quels sont les sites de l'ion moléculaire, dérivé du HDEHP, susceptibles de fixer l'ion M^{3+} ? Montrer qu'il s'agit d'un ligand bidentate, qui remplit les conditions établies en **1.1.c**).

2.2 Les solutions chlorhydriques des deux ions sont mises en présence d'une solution de HDEHP dans le kérosène (solvant organique). Cet agent extractant donne avec les deux ions des réactions dont les constantes (constantes d'extraction) valent respectivement : $K_{Sm} = 10$ et $K_{Eu} = 20$.

a) Donner la valeur littérale puis numérique du rapport $\frac{D_{Eu}}{D_{Sm}}$ des coefficients de distribution.

b) Déterminer $\Delta(\text{pH}_{1/2})$, différence des pH de demi-extraction de ces deux lanthanides et commenter la valeur obtenue. On prendra $\log 20 \approx 1,3$.

2.3 On dispose de 10,0 mL d'une solution aqueuse à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Sm^{3+} et Eu^{3+} à $\text{pH}=0$. Cette solution est mise en contact avec 10,0 mL d'une solution à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en HDEHP dans le kérosène. Le mélange est agité puis laissé décanter. On prélève la phase organique en vue d'un traitement ultérieur.

a) Quelles sont les quantités respectives en ions Sm^{3+} et Eu^{3+} dans la phase aqueuse ?

b) Quelles sont les quantités respectives en $[\text{Sm}(\text{DEHP})_3]$ et $[\text{Eu}(\text{DEHP})_3]$ dans la phase organique ?

2.4. On ajoute aux 10,0 mL de la phase organique précédente 10,0 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à $\text{pH} = 0$. Après agitation et décantation, on analyse les deux phases.

a) Quelles sont les quantités respectives en ions Sm^{3+} et Eu^{3+} dans la phase aqueuse ?

b) Quelles sont les quantités respectives en $[\text{Sm}(\text{DEHP})_3]$ et $[\text{Eu}(\text{DEHP})_3]$ dans la phase organique ?

c) Ce procédé vous semble-t-il envisageable pour la séparation des deux ions envisagés ? En déduire une technique susceptible d'être utilisée pour séparer les ions des lanthanides. Aucun détail technologique n'est demandé.

Données : $\frac{10}{11^2} \approx 0.083$ $\frac{20}{21^2} \approx 0.045$

Quatrième Partie : Complexation des ions cuivre(I) par l'ammoniac (1.5 points)

Le document ci-contre représente l'évolution de $\text{pNH}_3 = -\log[\text{NH}_3]$ et du pourcentage des espèces Cu^+ , $[\text{CuNH}_3]^+$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ lors de l'addition d'un volume $V(\text{NH}_3)$ d'une solution d'ammoniac à $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à un volume $V = 10 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions Cu^+ à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1 - Identifier chacun des graphes.

2 - En déduire par simple lecture du graphe les constantes de formation successives des deux complexes.

3 - Déterminer la composition de la solution lorsque : $V(\text{NH}_3) = 1,5 \text{ mL}$ puis $V(\text{NH}_3) = 3 \text{ mL}$.

