

## X Chimie PC 2010 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Thomas Tétart (ENS Cachan) ; il a été relu par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

---

Ce sujet est composé, comme d'habitude à Polytechnique, d'un problème de chimie organique et d'un problème de chimie générale, totalement indépendants. Le premier s'intéresse aux molécules fluorescentes pour l'étude des phénomènes biologiques ; le second traite de la synthèse, de la caractérisation et de la réactivité d'un complexe de cobalt.

Le problème de chimie organique est divisé en trois parties indépendantes.

- La première partie, très longue, commence par la synthèse de la fluorescéine. De nombreux mécanismes sont demandés, certains un peu « exotiques », mais il est toujours possible de procéder par analogie avec les mécanismes du cours. Il ne faut pas non plus hésiter à utiliser des représentations simplifiées des molécules afin de ne pas perdre de temps. Dans la fin de cette partie, l'étude des cyanines se fait sur le même schéma que la fluorescéine.
- La suite du problème permet d'approcher, dans une courte partie, les propriétés optiques des cyanines à travers une comparaison avec les polyènes conjugués.
- Enfin, la troisième partie étudie l'application aux protéines fluorescentes, notamment le greffage du fluorophore sur une protéine à l'aide de réactions de chimie organique.

Le second problème est, lui, divisé en quatre parties indépendantes.

- Pour commencer, la synthèse du complexe de cobalt est étudiée grâce à des considérations d'oxydoréduction. Sa structure est ensuite élucidée par RMN.
- Une deuxième partie fortement axée sur les orbitales moléculaires permet de caractériser le complexe lors d'une étude de spectroscopie UV-visible.
- La troisième partie consiste en une étude thermodynamique du complexe, dédiée à la détermination de sa structure réelle.
- Enfin, la réactivité du complexe est observée à travers deux études mécanistiques de la cinétique d'isomérisation en présence d'ions chlorure.

Cette épreuve, très longue et ponctuée de questions de niveaux très variés, nécessitait un recul certain vis-à-vis du cours de chimie et une rigueur implacable pour espérer tirer son épingle du jeu.

## INDICATIONS

### Premier problème

- 1.1.2.c Commencer par réaliser une  $S_N1$ .
- 1.1.4.a Penser à la synthèse malonique. L'élimination d'un hydroxyde est peu favorable, sauf dans le cas d'une  $E1_{CB}$ .
- 1.1.4.c Pour décarboxyler, il faut partir d'un acide.
- 1.1.6.a Penser à l'électrophile lors d'une acylation de Friedel et Crafts.
- 1.1.6.d Former un électrophile par protonation de la cétone.
- 1.1.6.f Penser à une addition 1,4.
- 1.2.b Procéder par analogie avec l'aldolisation-crotonisation en milieu basique.

### Deuxième problème

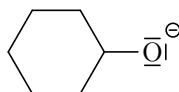
- 1.4 La complexation diminue le potentiel standard.
- 1.6 La géométrie est octaédrique. S'inspirer de la représentation proposée par l'énoncé dans la partie 2. Il existe deux isomères non symétriques, image l'un de l'autre dans un miroir.
- 2.4.b Il s'agit des orbitales  $\Psi_5$  et  $\Psi_6$ .
- 2.4.c Ne pas oublier les orbitales non-liantes.
- 2.5.b Les ligands apportent chacun deux électrons.
- 2.6.a Si la distance est plus longue, le recouvrement est moins bon.
- 3.1 Il existe une relation entre  $n_a$  et  $n_b$ .
- 3.3 Entre l'état initial et la rupture de l'équilibre, la perte de masse correspond à la masse des gaz. Exprimer la perte de masse divisée par  $m_D$  puis relier aux valeurs particulières de X.
- 3.7 L'énergie de liaison est l'énergie nécessaire pour générer  $S_D$ , de l'eau et du HCl solide à partir de  $S_I$ .
- 4.1 Exprimer la vitesse de formation du complexe trans.
- 4.4 Regarder la valeur de  $k_{isom}$  quand la concentration en chlorure devient soit très faible, soit très grande.

## LES MOLÉCULES FLUORESCENTES POUR L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES BIOLOGIQUES

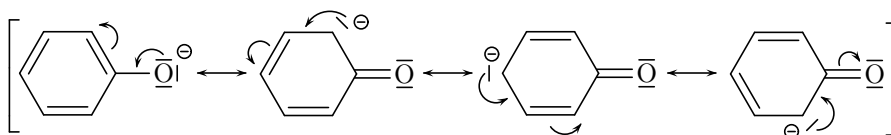
### 1. SYNTHÈSES DE MOLÉCULES FLUORESCENTES

#### 1.1 Un dérivé de la fluorescéine

**1.1.1** A contrario du cyclohexanolate, base conjuguée du cyclohexanol dessinée ci-dessous,



le phénolate, base conjuguée du phénol, est stabilisé par mésomérie.

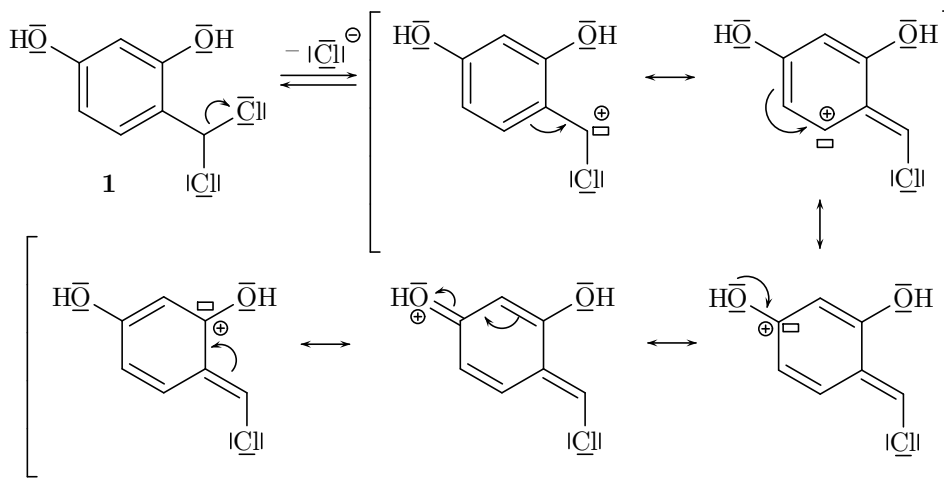


Par conséquent, le phénol est plus acide que le cyclohexanol.

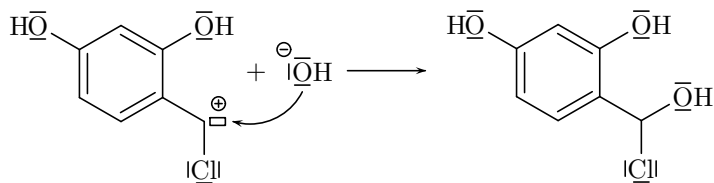
**1.1.2.a** La structure du dichlorocarbène donnée par l'énoncé suggère qu'il possède un caractère électrophile car l'atome de carbone présente une lacune électronique, orbitale vide susceptible d'accueillir des électrons.

**1.1.2.b** La réaction entre le réSORCINOL (aromatique) et le dichlorocarbène (électrophile) conduit au composé **1**, où l'on a formellement substitué un proton du cycle aromatique par le dichlorocarbène. Il s'agit donc d'une réaction de **substitution électrophile aromatique**.

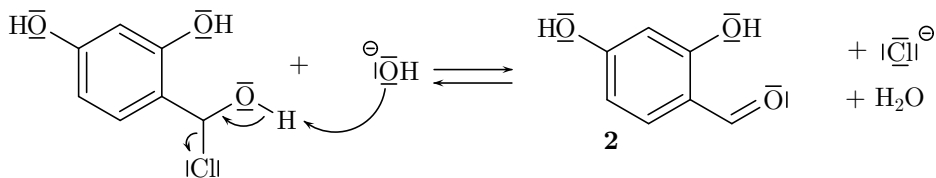
**1.1.2.c** Le passage de **1** à **2** peut commencer par une réaction de type  $S_N1$  entre le composé **1** et l'ion hydroxyde. En effet, le carbocation issu de **1** est stabilisé par mésomérie. On ne dessine ici qu'une partie des formes mésomères.



Un premier équivalent d'ion hydroxyde, agissant en tant que nucléophile, s'additionne sur le carbocation formé

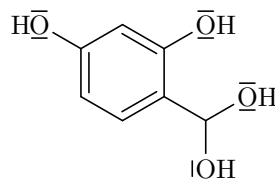


Ensuite, un second équivalent d'ion hydroxyde, agissant cette fois en tant que base, vient arracher un proton à l'intermédiaire obtenu, permettant par élimination de l'ion chlorure de conduire au composé **2**.



Par commodité d'écriture, les hydroxyles du noyau résorcinol n'ont pas été représentés sous forme déprotonée. En effet, vu le pKa d'une fonction phénol (pKa = 9,9) en solution aqueuse basique, ils sont présents sous forme déprotonée.

Il est possible de proposer un mécanisme alternatif, constitué de deux étapes successives de substitution nucléophile, menant à l'intermédiaire ci-contre. Cet intermédiaire gem-diol est un hydrate d'aldéhyde qui, par perte d'une molécule d'eau, conduit au composé **2**.



**1.1.3** Attribuons une lettre à chaque proton du composé **2** afin de mieux pouvoir les identifier.

Les singulets larges à 9,57 et 11,42 ppm correspondent aux protons phénoliques H<sub>e</sub> et H<sub>f</sub> ( $\delta = 12,0 - 8,0$  ppm d'après les tables données par l'énoncé pour PhOH). La largeur des singulets est due à la labilité de ces protons.

Le singulet à 9,66 ppm correspond au proton aldéhydique H<sub>a</sub> ( $\delta = 11,0 - 9,0$  ppm pour RCHO).

Les signaux restant à 6,41, 6,49 et 7,35 ppm sont ceux des protons du cycle aromatique. On les identifie grâce aux constantes de couplage. En effet, d'après les tables de l'énoncé,

$$J_{\text{ortho}} = 6 - 9 \text{ Hz}; \quad J_{\text{méta}} = 1 - 3 \text{ Hz}; \quad J_{\text{para}} = 0 - 1 \text{ Hz}$$

Vu les données des constantes de couplage du spectre RMN, on n'observe pas les couplages en para. Le signal à 6,41 ppm possède une constante de couplage  $J = 2,1$  Hz, il correspond donc au proton H<sub>d</sub> couplé en méta au proton H<sub>c</sub>. Le doublet de doublet à 6,49 ppm est le signal du proton H<sub>c</sub> couplé en méta au proton H<sub>d</sub> ( $J = 2,1$  Hz) et en ortho à H<sub>b</sub> ( $J = 8,5$  Hz). Enfin, le signal à 7,35 ppm est celui du proton H<sub>b</sub> couplé en ortho à H<sub>c</sub> ( $J = 8,5$  Hz).

Le déblindage important du pic à 11,42 ppm du proton H<sub>f</sub> est dû à sa position à proximité du cône d'anisotropie de la fonction aldéhyde.

