

COMPOSITION DE CHIMIE

(Durée : 4 heures)

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

* * *

Premier problème
Préparation des aimants samarium-cobalt

Aucune connaissance particulière de la chimie des éléments des lanthanides n'est nécessaire pour la résolution de ce problème.

Le lanthane ($Z=57$) et les lanthanides (désignés également sous le nom, d'ailleurs impropre, de terres rares) forment une série d'éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables dont les applications spécifiques sont multiples (électronique, magnétisme, catalyse, imagerie,...).

Question préliminaire :

Déterminer le nombre de lanthanides et indiquer pourquoi, dans la classification périodique, ils occupent tous, avec le lanthane, une seule et même case du tableau. Donner une raison simple à la grande similitude de leurs propriétés. On donne la structure électronique du xénon ($Z=54$), gaz rare le plus proche du lanthane, $[\text{Xe}]=[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$.

Après avoir étudié les problèmes de séparation des terres rares, nous verrons quelques propriétés générales du samarium, avant de nous intéresser plus particulièrement à l'alliage samarium-cobalt constituant des aimants permanents, par l'intermédiaire du diagramme binaire Sm-Co et de l'étude cristallographique de l'alliage utilisé.

I. Séparation des éléments des terres rares

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 :



de constante d'équilibre K_{ex} (dite biphasique)

$$K = \frac{[MR_3(org)][H^+_{(aq)}]^3}{[M]_{tot} [HR]_{org}^3}$$

- Justifier le terme de système par échange d'ions donné à ce système d'extraction de cations métalliques.
- Donner l'expression du coefficient de distribution D_M de M entre les deux phases organique et aqueuse, qui lie les concentrations totales de l'élément M dans chacune des deux phases :

$$D = \frac{[M]_{(org)}}{[M]_{(aq)}}$$

en fonction de $[HR_{(org)}]$ et $[H^+_{(aq)}]$. Discuter.

- 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

- permettre la formation du chélate extractible MR_3 .
- 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 .

- En désignant par C_{HR} la concentration initiale de HR en phase organique, établir la relation exprimant la variation de $\log(D_M)$ en fonction du pH de la phase aqueuse. En déduire l'expression de la variation du rendement d'extraction ρ_M de M en fonction du pH, dans le cas particulier où les volumes de phases sont égaux ($V_{org} = V_{aq}$) :

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

- 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 $\log 99 \approx 2$).
- 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} .
- Donner l'allure du graphe $\rho_M = f(\text{pH})$.
- Si l'on considère maintenant la séparation de 2 cations M_1^{3+} et M_2^{3+} de constantes d'extraction très voisines, par exemple deux lanthanides, quelle valeur du pH fournirait la sélectivité optimale ? Pourquoi ne pourrait-on obtenir la séparation en un seul étage d'extraction ?

1.3 La mise en œuvre de HR en excès implique, dans la perspective d'une exploitation industrielle, de limiter les pertes en extractant en phase aqueuse.

- Comment peut-on envisager une dés extraction de ce réactif selon le pH de la phase aqueuse, même si HR y est très peu soluble ?
- Donner l'expression du coefficient de distribution de HR , $D_{HR} =$, en absence de M , en fonction du pH de la phase aqueuse, du pK_a de HR en solution aqueuse et du coefficient de distribution de la molécule HR , $D^0_{HR} =$.. Quelle est l'influence du pH sur la distribution de l'extractant ?

- 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 ($\text{pH} < 1$). On étudie ici son utilisation, à $\text{pH}=0$, pour la séparation $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.

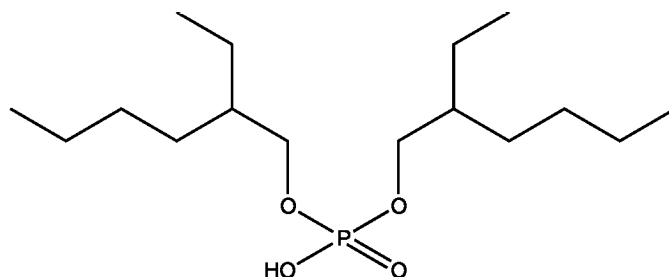


Figure 1 : Structure du HDEHP

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 une réaction dont les constantes valent respectivement : $K_{\text{Sm}} = 10$ et $K_{\text{Eu}} = 20$.

a) Donner la valeur littérale puis numérique du rapport 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 $\log 2 \approx 0,3$.

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 : $\approx 0,083$ $\approx 0,045$

II. Propriétés structurales du samarium

En dessous de 924°C , le samarium cristallise dans le système cubique centré.

a) Représenter une maille du système cubique centré.

b) Quelle est la relation entre le rayon de l'atome de samarium et l'arête de la maille ?

Il existe dans cette structure deux types de sites interstitiels octaédriques : aux centres des octaèdres définis par les centres de deux cubes voisins et les quatre sommets d'une face, et aux centres des octaèdres définis par les deux extrémités d'une arête et les centres des quatre cubes ayant cette arête en commun.

c) Représenter les deux types de sites octaédriques.

d) Quel est le nombre de sites octaédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée ?

Les sites tétraédriques sont aux centres des tétraèdres déformés définis par une arête et le segment joignant les centres des deux cubes ayant cette arête en commun.

e) Représenter un site tétraédrique.

f) Quel est le nombre de sites tétraédriques appartenant en propre à une maille cubique centrée ?

III. Les aimants samarium-cobalt.

1. Étude du diagramme binaire samarium-cobalt (figure 2)



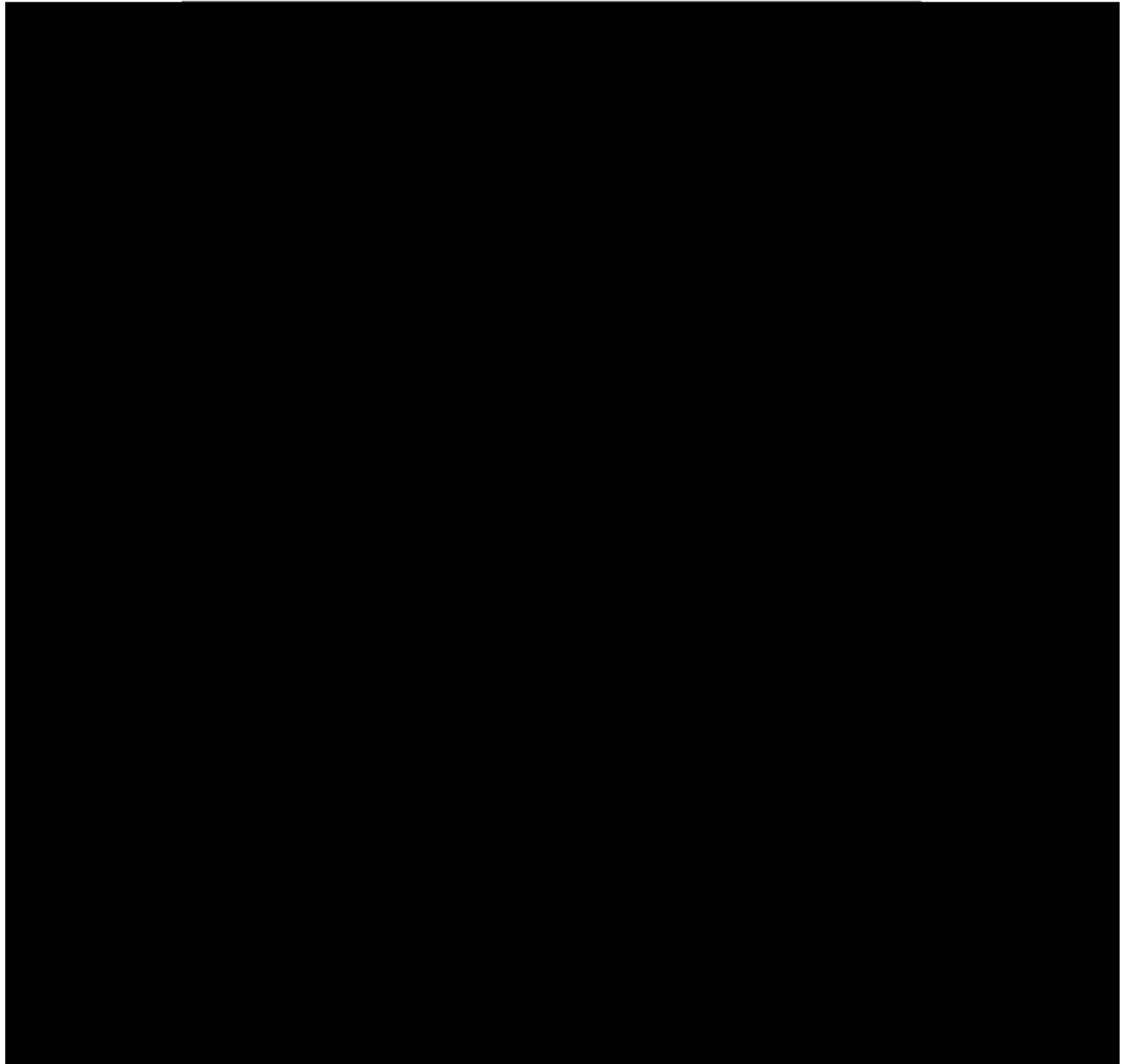
a) Dédurre du diagramme les formules des composés définis samarium-cobalt.

b) Préciser les phases en présence dans les domaines (1,2,3,4).

2. Structure de l'alliage Sm-Co utilisé dans les aimants permanents

Il s'agit d'une structure dite rhomboédrique dont une maille est décrite sur la *figure 3*.

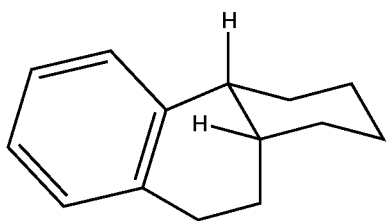
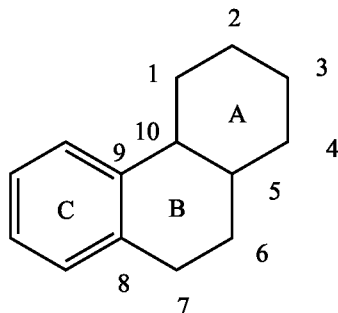
- a) Dénombrer les atomes de samarium et les atomes de cobalt appartenant en propre à la maille. En déduire la stœchiométrie de l'alliage utilisé.
- b) Quelle est la coordinence des atomes de samarium ? Quelle est celle des atomes de cobalt situés entre les plans ?
- c) Sachant que dans les couches **B** et **C**, tous les atomes sont tangents, quelle relation y a-t-il entre le rayon de l'atome de samarium et le rayon de l'atome de cobalt ?
- d) Proposer une valeur du rayon atomique du samarium, sachant que l'arête de la maille hexagonale a pour valeur $a = 840 \text{ pm}$ et que le rayon atomique du cobalt est égal à 125 pm .



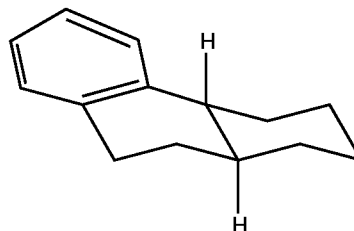
Deuxième problème

Synthèse stéréocontrôlée du ($\pm$) *O*-méthylpodocarpate de méthyle

L'acide podocarpique est un terpénoïde naturel possédant un squelette octahydrophénanthrène. La jonction de cycle entre les cycles A et B peut être *cis* ou *trans* suivant que les substituants en C(5) et C(10) sont au-dessus (stéréoisomère *cis*) ou de part et d'autre (stéréoisomère *trans*) du plan moyen du cycle A.



Structure stérique du *cis*-octahydrophénanthrène



Structure stérique du *trans*-octahydrophénanthrène

Les propriétés hormonales, anti-inflammatoires ou antileucémiques présentées par certains dérivés de l'acide podocarpique ont suscité de nombreuses synthèses totales dans cette série, notamment celle de l'*O*-méthylpodocarpate de méthyle (qui a pu être transformé en quinones à activité antitumorale) décrit ci-après.

Données de spectroscopie infrarouge : nombres d'onde des bandes d'absorption en cm^{-1}
(R : groupe aliphatique saturé, Ar : groupe aromatique).

R-OH	R-COOH(associé)	R-CN	R-COOR'	R-CO-R'	C=C
ν_{OH} libre : 3650-3590	ν_{OH} lié : 3200-2500	ν_{CN} 2250-2240	ν_{CO} : 1735	ν_{CO} : 1720-1710 abaissé à 1690 si R=Ar	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1665-1645
ν_{OH} lié : 3550-3450	ν_{CO} (monomère) : 1760-1750 ν_{CO} (dimère) 1720-1710	abaissé à 2230-2210 si conjugaison		à 1685-1675 si R insaturé conjugué et à 1665 si R=Ar et R' insaturé conjugué : relevé de 15 cm^{-1} par Br en α	abaissé à 1640-1600 si conjugaison

Remarque : tous les composés décrits possédant un cycle benzénique, les bandes d'absorption correspondant aux vibrations de valence du cycle (vers 1600 et 1500 cm^{-1}) ne sont pas mentionnées.

Données en RMN du proton :
Déplacements chimiques δ en ppm

$\text{CH}_3\text{—C}$ 0,9 - 1,1	$\text{CH}_3\text{—C—Ar}$ 1,2 - 1,3	$\text{CH}_3\text{—O—Ar}$ 3,8 - 3,9	$\text{CH}_3\text{—O—CO—}$ 3,65 - 3,8	$\text{C—CH}_2\text{—C}$ 1,2 - 2,7
$\text{—CH}_2\text{—CO—Ar}$ 2,6 - 2,8	$\text{—CH}_2\text{—Ar}$ 2,7 - 2,9	$\text{—CH(CO}_2\text{R)}_2$ 3,1 - 3,2	H—C=C 4,5 - 6,8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—X}$ 6,8 - 8,5

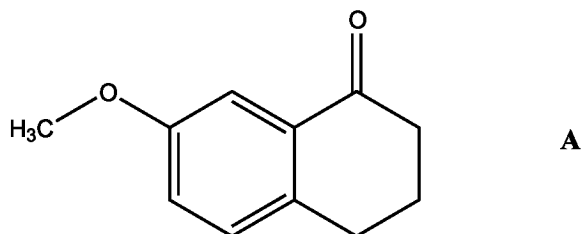
L'introduction d'un atome de brome entraîne un déblindage d'environ 2 ppm sur l'hydrogène lié au même carbone. En série cyclohexanique un groupe donné est plus déblindé en position équatoriale qu'en position axiale.

Couplages J en Hertz :



1. Préparation du réactif A

La synthèse stéréocontrôlée du ($\pm$) *O*-méthylpodocarpate de méthyle a été réalisée à partir de la tétralone A.



Disposant de tout réactif minéral, solvant ou catalyseur nécessaires, proposer une séquence de réactions, en précisant les conditions opératoires, permettant de préparer A à partir des seuls composés organiques phénol, iodométhane et anhydride succinique (anhydride cyclique de l'acide butanedioïque).

2. Synthèse du précurseur bicyclique N

a) Le malonitrile, $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, est traité, à reflux du benzène, par l'éthanolate de sodium puis on ajoute la tétralone A. La réaction conduit à un dérivé B dont le spectre infra rouge présente une absorption à 2220 et 1610 cm^{-1} , mais aucune bande au-delà de 3100 cm^{-1} .

Écrire la structure de l'intermédiaire réagissant sur A.

Donner la formule de B et détailler les différentes étapes des mécanismes mis en jeu.

b) Le composé B est ensuite traité par le diméthylcuprate de lithium en solution dans le tétrahydrofurane, à 0°C. Après hydrolyse à température ambiante, on isole le produit C dont le spectre IR diffère de celui de B par la disparition de la bande d'absorption à 1610 cm^{-1} et par le relèvement à 2245 cm^{-1} de l'absorption précédemment située à 2220 cm^{-1} .

Écrire cette réaction et préciser à quel type elle s'apparente.

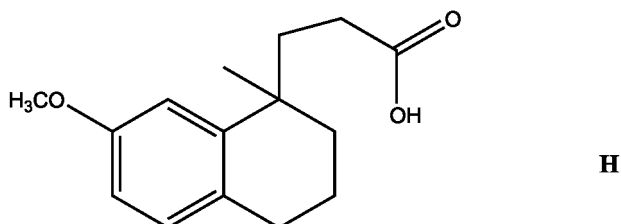
c) Le composé C est chauffé longtemps à reflux d'un mélange eau-éthanol en présence de potasse en excès. Après acidification, le chauffage de la solution s'accompagne d'un dégagement de CO_2 et conduit à un dérivé D n'absorbant plus en IR à 2245 cm^{-1} , mais présentant une large bande d'absorption de 2500 à 3200 cm^{-1} ainsi que deux pics à 1715 cm^{-1} et 1755 cm^{-1} . Détailler le mécanisme de cette réaction.

d) Par action de l'éthanol en présence d'une trace d'acide fort, D est converti en ester. Ce dernier est traité par le

tétrahydruroaluminate de lithium (LiAlH_4) en solution dans l'éther ; après hydrolyse on isole le composé **E**. Le dérivé **E** peut également s'obtenir en traitant directement **D** par le tétrahydruroaluminate de lithium, mais la réaction consomme alors davantage de ce dernier réactif ; pour quelle raison ?

E est ensuite converti en **F** par action du chlorure de thionyle en solution dans l'éther, puis **F** est opposé au cyanure de potassium ce qui conduit au dérivé **G**.

G est chauffé à reflux d'un mélange eau-éthanol en présence de potasse. Après acidification, on isole le composé **H**.



Expliciter la suite de ces réactions. Que représente le passage de **D** à **H** ?

e) **H** est traité par le tétrahydruroaluminate de lithium, ce qui conduit après hydrolyse à **I** qui est transformé en **J** par action du tribromure de phosphore.

Préciser les transformations réalisées.

f) A une solution de malonate de diméthyle $\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)_2$ dans le diméthylformamide (solvant polaire aprotique peu volatil) on ajoute du méthanolate de sodium. Après chauffage, on ajoute le composé **J**. On obtient ainsi le dérivé **K** présentant en IR une forte absorption à 1735 cm^{-1} .

Donner la structure de **K**. Pourquoi utilise-t-on le méthanolate de sodium et pas l'éthanolate ? Justifier l'intérêt d'un solvant tel que le DMF dans cette réaction.

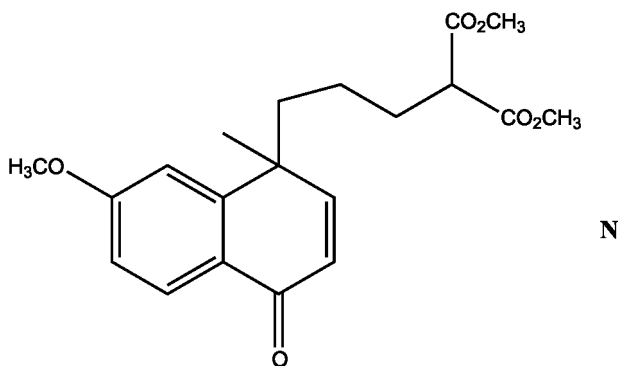
g) En solution dans un mélange eau-acide éthanoïque, le dérivé **K** est oxydé en position benzylique par le trioxyde de chrome ; il en résulte un composé **L** présentant en IR une absorption à 1735 cm^{-1} et à 1690 cm^{-1} , et en RMN un triplet à 2, 6 ppm s'intégrant pour 2 protons et se détachant d'un massif complexe situé entre 1,3 et 2, 1 ppm correspondant à 11 protons.

Déduire la formule de **L** des données spectrales.

L est traité à froid par une quantité équimolaire de dibrome en solution dans l'éther ; on observe une lente décoloration progressive et le dégagement d'un gaz. L'évaporation de l'éther conduit à un mélange de deux isomères **M** et **M'** de formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{Br}$ que l'on peut séparer, à des fins analytiques, par chromatographie sur gel de silice. L'isomère **M** présente en IR une forte absorption à 1735 cm^{-1} et à 1705 cm^{-1} ; en RMN on note que le signal observé à 2, 6 ppm dans le composé **L** est remplacé par un triplet à 4, 6 ppm ne s'intégrant plus que pour un proton.

À partir de leur structure, préciser la nature de l'isomérisation reliant **M** et **M'** ? Ces deux isomères sont-ils obtenus en quantités égales ?

h) En fait les isomères **M** et **M'** ne sont pas séparés, mais leur mélange est chauffé en présence d'une base. On obtient un composé **N** dont la structure est la suivante :



N

Préciser le mécanisme de la réaction effectuée. Quelle réaction secondaire peut-on envisager ? Comment doit-on choisir la base pour éviter celle-ci ?

3. Passage au squelette tricyclique

a) En solution diluée dans l'alcool *tert*-butanol (ou 2-méthylpropan-2-ol) **N** est traité à 25°C par le *tert*-butanolate de potassium. Il en résulte la formation du composé **O** absorbant en IR à 1735 cm⁻¹ et 1690 cm⁻¹ et ne présentant plus en RMN de signaux entre 4,0 et 6,75 ppm.

Déduire de ces données la formule de constitution de **O**. Interpréter sa formation en précisant le mécanisme de la réaction ; à quel type de réaction s'apparente-t-elle ?

Une étude de diffraction aux rayons X montre que **O** présente une jonction « *cis* » des deux cycles A et B, c'est-à-dire que les liaisons C(5) - C(6) et C(10) - C(9) sont situées d'un même côté par rapport au plan moyen du cycle A (voir la numérotation et la structure stérique du squelette carboné sur la figure au début du problème). Donner une représentation spatiale de **O** dans laquelle ce plan moyen est horizontal et où le groupe méthyle en 10 est axial. On précisera la nature axiale (a) ou équatoriale (e) des liaisons portées par ce cycle.

Mais l'acide podocarpique présente une jonction « *trans* » des deux cycles A et B. Cette stéréochimie peut s'obtenir en changeant la configuration de l'atome de carbone C(5). Le composé **O** est alors transformé par une suite de réactions, que l'on ne précisera pas, en une énone conjuguée **P** présentant les caractéristiques suivantes:

IR : 1735, 1670 et 1630 cm⁻¹

RMN : 1,30 (singulet, 3H), 1,68 - 2,72 (multiplet, 6H)

3,76 (singulet, 3H), 3,81 (singulet, 3H), 3,89 (singulet, 3H)

6,25 (singulet, 1H)

6,90 (doublet, 1H, J=2,3 Hz), 6,94 (doublet de doublet, 1H, J=9,0 et 2,3 Hz) 8,14 (doublet, 1H, J=9,0Hz)

À partir des données spectroscopiques, déduire la structure de **P** et porter sur celle-ci, à leur place, les déplacements chimiques ci-dessus (à l'exception du multiplet).

b) Le composé **P** en solution dans l'éthanoate d'éthyle est hydrogéné en présence de palladium sur charbon à température ambiante. La réaction qui consomme 3 moles de dihydrogène par mole de **P** conduit au composé **Q** ne présentant pas d'absorption en IR entre 1700 et 1600 cm⁻¹ et au-delà de 3100 cm⁻¹, ni de signaux en RMN entre 4,0 et 6,5 ppm.

Une étude de diffraction aux rayons X montre que **Q** présente une jonction « *trans* » des deux cycles A et B. En déduire la structure de **Q**.

c) Passage au (±) *O*-méthylpodocarpate de méthyle.

Q chauffé à 180°C dans un mélange eau-diméthylsulfoxyde subit une réaction de décarboxyméthylation (perte d'un groupe -COOCH₃) conduisant à un monoester **R**. Ce dernier, en solution dans le tétrahydrofurane à 0°C, est traité par le diisopropylamide de lithium avant l'addition d'iodométhane. Après réaction on obtient le (±) *O*-méthylpodocarbate de méthyle **S** dont la structure est donnée ci-dessous :



Comment interpréter la stéréosélectivité de cette dernière étape de la synthèse ? Que signifie la notation (±) précédant le nom du composé **S** ?

* *

*