

La chimie et la mer

Les richesses que recèlent les mers et océans sont encore loin d'être entièrement connues : parmi elles, on peut citer des ressources inorganiques comme le chlorure de sodium, les sulfures polymétalliques hydrothermaux et les nodules polymétalliques, des ressources énergétiques (pétrole, gaz, énergies marines renouvelables) et des ressources organiques parmi lesquelles de nombreuses biomolécules à usage thérapeutique produites par des organismes marins animaux ou végétaux.

Découvertes en 1962 et situées dans les fonds océaniques entre 2000 et 4000 m de profondeur, les sources hydrothermales émettent de l'eau chaude, jusqu'à 400 °C, riche en minéraux et en sulfure d'hydrogène H_2S . À proximité de ces sources hydrothermales, on trouve des dépôts solides appelés sulfures polymétalliques hydrothermaux constitués de sulfures de métaux de base (fer, cuivre, zinc, plomb...) qui peuvent contenir des métaux précieux ou rares tels que l'argent, l'or, l'indium ou le germanium.

Découverts en 1868 dans la mer de Kara (sud de l'Océan Arctique), les nodules polymétalliques sont des concrétions ferro-manganésifères qui se présentent sous forme de boules sombres de 5 à 10 cm de diamètre. On les trouve le plus souvent entre 4000 et 6000 m de profondeur. Les nodules polymétalliques sont constitués d'hydroxydes métalliques divers (hydroxyde de manganèse, de nickel, de cuivre, de cobalt...) en proportions variables.

Ce sujet traite de ressources maritimes inorganiques et organiques telles que l'indium, les nodules polymétalliques, le chlorure de sodium, l'iode ainsi que certaines molécules polyhalogénées pharmaco-actives.

Les différentes parties et sous-parties de cette épreuve sont indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis. Le manque de soin, les fautes d'orthographe ou de syntaxe seront sanctionnés.

Données et documents :

Sauf indication contraire, les grandeurs indiquées sont données à la température $T = 298\text{ K}$ et sous la pression standard P° . On rappelle que $P^\circ = 1,00\text{ bar}$ et $C^\circ = 1,00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$

On prendra $\frac{RT}{F} \times \ln 10 = 0,06\text{ V}$ à 298 K

Numéro atomique :

Élément i	N	O	V	Ga	In	I
$Z(i)$	7	8	23	31	49	53

Électronégativité (échelle de Pauling) :

Élément i	H	O	Br
$\chi(i)$	2,20	3,44	2,96

Masse molaire :

Élément i	H	Na	Cl	I
$M(i) / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,0	23,0	35,5	126,9

Potentiel standard d'oxydo-réduction par rapport à l'ESH (électrode standard à hydrogène) :

Couple redox	$\text{In}^{3+}(\text{aq}) / \text{In}^+(\text{aq})$	$\text{In}^+(\text{aq}) / \text{In}(\text{s})$	$\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$
E° / V	-0,44	-0,14	0,00

Couple redox	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
E° / V	0,09	0,62	1,23

Solubilité s dans l'eau pure :

	$s(25^\circ\text{C}) / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$s(50^\circ\text{C}) / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$s(80^\circ\text{C}) / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$s(100^\circ\text{C}) / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{MnSO}_4(\text{s})$	636,7	589,6	445,0	364,3
$\text{KNO}_3(\text{s})$	383,0			
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	0,013			
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{s})$	87,0			

Constante de solubilité :

AgCl : $\text{p}K_s = 9,75$

Constante d'acidité :

Couple acido-basique	$\text{p}K_a$
$\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HSO}_3^-(\text{aq})$	$\text{p}K_{a1} = 1,85$
$\text{HSO}_3^-(\text{aq}) / \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{p}K_{a2} = 7,20$
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$\text{p}K_{a3} = 6,35$
$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{p}K_{a4} = 10,33$

Produit ionique de l'eau : $\text{p}K_e = 14,00$

Conductivité molaire ionique limite λ° :

	Na^+	Cl^-	Ag^+	NO_3^-
$\lambda^\circ (\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	5,01	7,63	6,19	7,14

Données thermodynamiques :

	$\text{In}(\text{OH})_3(\text{s})$	$\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-895,4	-926,0	-285,8
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	102,7	104,2	70,0

Données pour le cristal de chlorure de sodium $\text{NaCl}(\text{s})$:

Rayons ioniques : $r(\text{Na}^+) = 101,5 \text{ pm}$; $r(\text{Cl}^-) = 180,5 \text{ pm}$

Masse volumique : $\rho(\text{NaCl}) = 2165 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Longueur caractéristique de liaison :

Liaison	N-O	N=O
Longueur typique	$l(\text{N-O}) = 143 \text{ pm}$	$l(\text{N=O}) = 118 \text{ pm}$

Bandes d'absorption infrarouge (vibration d'élongation de liaisons) :

Type de liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool (lié par liaison H)	3550 – 3300	forte (large)
C=O cétone non conjuguée	1725 – 1705	forte
C=O ester non conjugué	1750 – 1735	forte

Documents :

Les nodules polymétalliques sont broyés à $400 \mu\text{m}$ puis mis en suspension dans l'eau : ce mélange est appelé « pulpe ». Dans une partie de cette pulpe, on fait barboter du dioxyde de soufre $\text{SO}_2(\text{g})$ ce qui permet la formation d'ions Mn^{2+} en solution qui vont augmenter la cinétique de dissolution des hydroxydes métalliques dans le traitement à l'acide sulfurique. Le reste de la pulpe est épaissi. Les deux parties de la pulpe sont regroupées et introduites dans un réacteur avec de l'acide sulfurique et de la vapeur d'eau qui maintient le mélange réactionnel sous $P = 12 \text{ bar}$ et à $\theta = 180^\circ\text{C}$ pendant deux heures. Après filtration, le résidu solide est dirigé vers l'usine de traitement de manganèse, tandis que la solution contenant le cuivre, le nickel, le cobalt et une fraction du fer est traitée en plusieurs étapes au sulfure d'hydrogène (H_2S) pour faire la précipitation sélective de $\text{CuS}(\text{s})$ puis de $\text{NiS}(\text{s})$ et de $\text{CoS}(\text{s})$.

Document 1. Premières étapes du traitement des nodules polymétalliques par le procédé de lixiviation sulfurique (d'après Techniques de l'Ingénieur, 1992, référence M2389)

C'est en 1811 que le chimiste français Bernard Courtois découvrit le diiode. À l'époque, on faisait réagir des végétaux en décomposition, riches en ions nitrate, par action de bactéries nitrifiantes avec de la chaux $\text{CaO}(\text{s})$ pour produire du nitrate de calcium, extrait par la suite avec de l'eau. L'addition ultérieure de cendres de bois, riches en carbonate de potassium, conduisait, après filtration et cristallisation, à du nitrate de potassium ou salpêtre, qui était utilisé pour la fabrication de la poudre à canon.

Courtois remplaça les cendres de bois par des cendres, moins coûteuses, de certaines algues comme le varech. Au fond des cuves où la production de salpêtre était effectuée, il a remarqué un dépôt qui n'apparaissait que lorsque les cendres provenaient d'algues. Courtois décida de nettoyer le fond de la cuve avec de l'acide sulfurique et il observa alors des vapeurs violettes qui se condensaient en cristaux bruns foncés au contact de la paroi froide des cuves. Gay-Lussac, consulté par Courtois, prouva qu'il s'agissait d'un nouvel élément qu'il baptisa « iode » du grec $\text{i\omega\delta\eta\varsigma}$ signifiant "couleur de la violette".

Document 2. Découverte du diiode par Bernard Courtois à partir du varech (d'après Les constituants chimiques de la matière : Description des éléments chimiques de Marc Lefort (2003), édition Ellipses)

Première partie : les ressources inorganiques de la mer

Les sulfures polymétalliques hydrothermaux, présentés en introduction, sont une source d'indium dont l'abondance dans la croûte terrestre est estimée à 0,05 ppm, soit moins de 100000 tonnes au total. Actuellement, 90 % de la production mondiale d'indium sert à l'élaboration des films fins d'ITO (**I**ndium **T**in **O**xide = oxyde d'indium dopé à l'étain) des écrans plats LCD (**L**iquid **C**ystal **D**isplay = écrans à cristaux liquides).

A.1. Propriétés de l'indium

L'indium est l'élément chimique de numéro atomique $Z = 49$. Il possède deux isotopes naturels : ^{113}In et ^{115}In . Les principaux nombres d'oxydation de l'indium sont 0, +I et +III, le nombre d'oxydation +II étant rarement rencontré et correspondant à des espèces instables. L'indium métal In(s) est un corps simple qui n'existe pas à l'état naturel : dans les minerais, l'indium est le plus souvent contenu dans des sulfures polymétalliques, associé avec du zinc, du plomb, du cuivre ou de l'étain.

1. Donner la définition des termes « numéro atomique », « élément chimique », « isotopes » et « corps simple ».
2. Donner la configuration électronique de l'atome d'indium dans son état fondamental. On précisera quels sont les électrons de valence de l'atome d'indium.
3. Proposer une explication au fait que l'indium au nombre d'oxydation +III est plus fréquent dans la nature que l'indium au nombre d'oxydation +II.

Face à la très forte augmentation de la demande en ITO, le recyclage de l'indium contenu dans des équipements en fin de vie est une solution de choix. Pour développer des procédés de récupération de l'indium, il est utile d'étudier son comportement en solution aqueuse. La **figure 1** ci-dessous représente le tracé du diagramme potentiel-pH (E -pH) de l'élément indium en solution aqueuse, pour une concentration totale atomique maximale en espèces dissoutes de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les espèces chimiques envisagées sont $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{In}^{3+}(\text{aq})$, In(s) et $\text{InO}_2^- (\text{aq})$. **E / V**

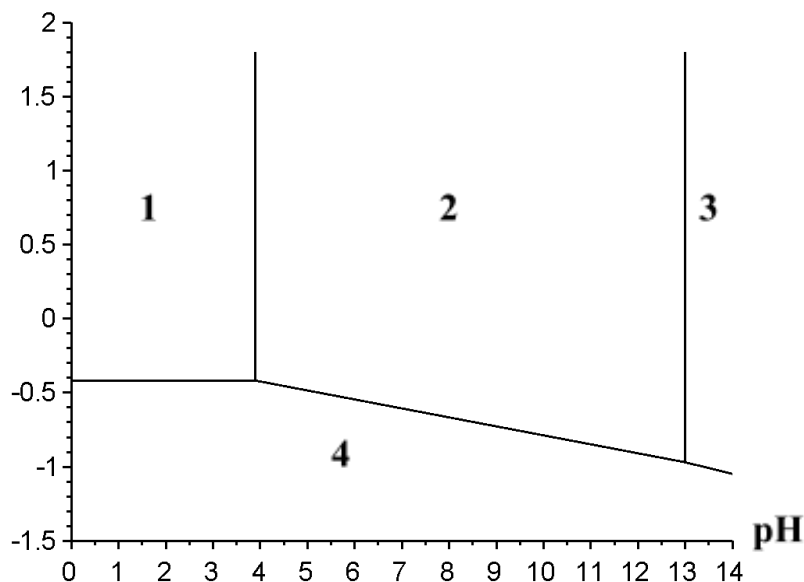
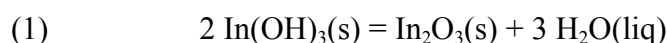


Figure 1 : Diagramme potentiel-pH de l'indium en solution aqueuse à 25 °C

Dans la **figure 1**, le potentiel E est donné par rapport à l'ESH (électrode standard à hydrogène).

4. L'ion In^+ n'apparaît pas dans le diagramme potentiel-pH de la **figure 1**, proposer une explication en justifiant la réponse.
5. Déterminer, par le calcul, la valeur du potentiel standard du couple $\text{In}^{3+}(\text{aq}) / \text{In}(\text{s})$.

Pour expliquer le fait que l'espèce $\text{In}(\text{OH})_3(\text{s})$ n'apparaît pas dans le diagramme potentiel-pH de la **figure 1**, on étudie la réaction dont l'équation (1) est donnée ci-dessous :



6. Calculer, à $T = 298 \text{ K}$, la valeur de $\Delta_r G^\circ(1)$, enthalpie libre standard de réaction correspondant à l'équation de réaction (1).
7. En déduire pourquoi l'espèce $\text{In}(\text{OH})_3(\text{s})$ n'apparaît pas dans le diagramme potentiel-pH de la **figure 1**.
8. Attribuer l'espèce chimique correspondant à chaque domaine numéroté de 1 à 4 sur la **figure 1**. Préciser dans chaque cas si ce sont des domaines de prédominance ou d'existence.
9. L'indium métal n'est pas thermodynamiquement stable dans l'eau mais on constate cependant que ce métal semble inerte dans l'eau dans un certain domaine de pH. Expliquer rapidement ce phénomène et donner son nom.
10. Donner la définition d'une espèce amphotère acido-basique. Montrer que l'oxyde d'indium $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ satisfait à cette définition en écrivant les équations des réactions correspondantes.

Pour procéder au recyclage de l'indium contenu dans les écrans LCD usagés, principalement sous forme $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$, les parties de ces écrans contenant de l'indium sont

isolées puis broyées. Les résidus solides ainsi obtenus subissent une lixiviation acide en présence d'eau. Puis, l'indium, complexé sélectivement avec des ligands organiques bien choisis, est extrait de la phase aqueuse avec des solvants organiques tels que l'hexane ou le toluène.

11. Définir le terme « lixiviation acide ». Indiquer sous quelle forme se trouve alors l'indium en solution aqueuse.
12. Donner le principe de l'extraction de l'indium de la phase aqueuse obtenue après lixiviation acide.
13. À partir de l'indium extrait de la phase aqueuse (cf. question 11), proposer une méthode pour produire de l'oxyde d'indium recyclé.

L'indium métal est aussi utilisé dans des alliages qui peuvent être liquides à température ambiante. C'est le cas des alliages indium-gallium. Le diagramme isobare solide-liquide du système binaire indium-gallium est représenté sur la **figure 2** ci-dessous, w_{In} désignant la fraction massique en indium.

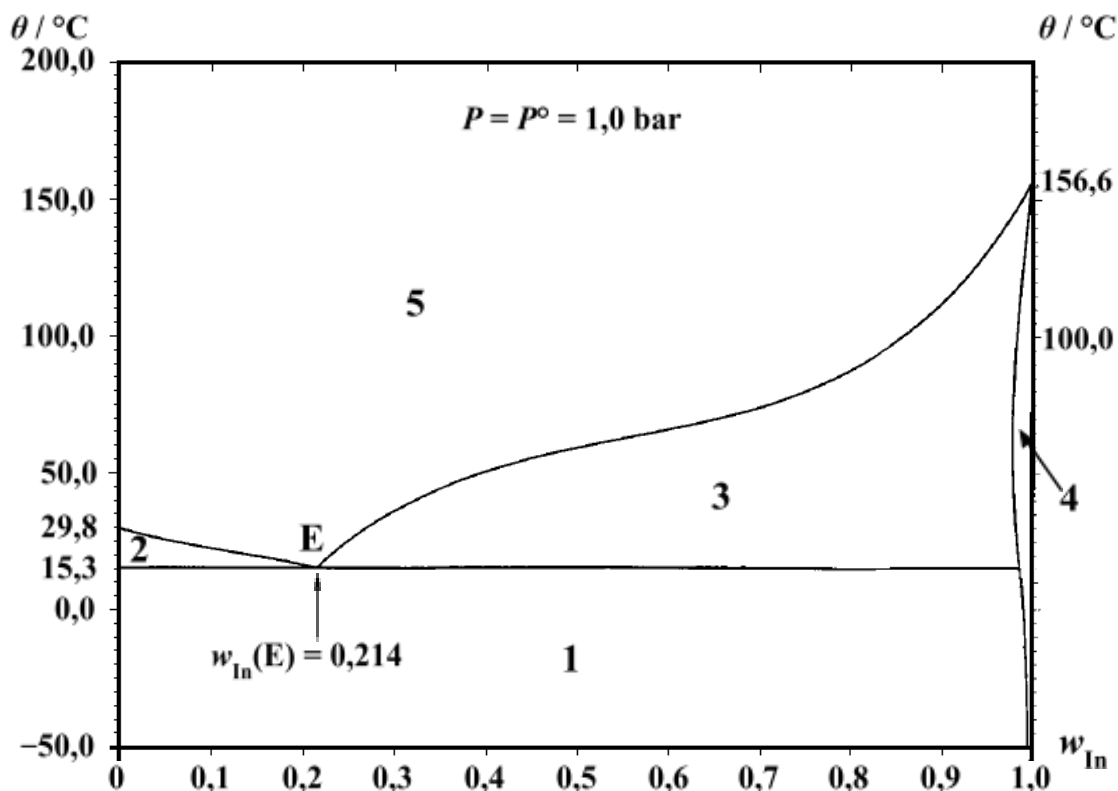


Figure 2 : Diagramme isobare solide-liquide du système binaire indium-gallium

14. Pour chaque domaine numéroté de 1 à 5 sur la **figure 2**, indiquer le nombre et la nature des phases en présence.
15. Donner le nom du mélange binaire indium-gallium tel que $w_{\text{In}} = 0,214$ et indiquer la propriété remarquable d'un tel mélange.

L'allure de la courbe de refroidissement isobare d'un mélange indium-gallium de composition globale $w_{\text{In}} = 0,700$ est représentée sur la **figure 3** ci-dessous.

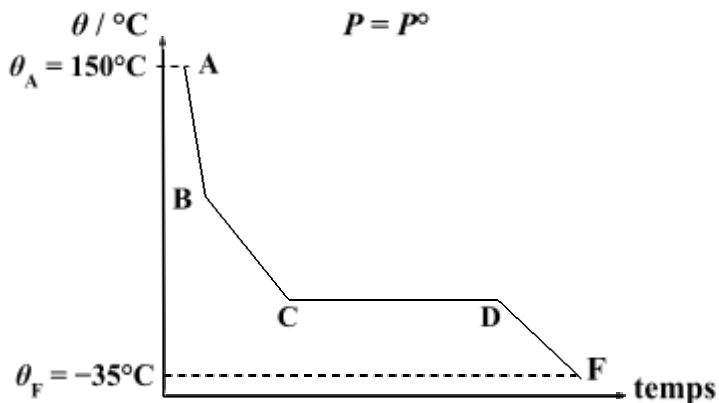


Figure 3 : Allure de la courbe de refroidissement isobare pour $w_{\text{In}} = 0,700$

16. Préciser pour les domaines BC et CD, la valeur de la variance du système binaire à l'équilibre. En déduire une justification du fait que la température varie ou non dans ces domaines. Préciser la valeur des températures θ_B et θ_{CD} correspondant respectivement au point B et au domaine CD.
17. Expliquer pourquoi le refroidissement du système est plus lent dans le domaine BC que dans le domaine AB.

A.2. Les nodules polymétalliques

Le **document 1**, proposé en début d'énoncé, détaille les premières étapes du traitement des nodules polymétalliques, présentés en introduction, par le procédé dit « de lixiviation sulfurique ».

18. Expliquer l'intérêt de broyer les nodules polymétalliques avant de commencer le traitement hydrométallurgique.
19. Écrire l'équation de la réaction produisant des ions $Mn^{2+}(aq)$ par action de $SO_2(g)$ sur la pulpe en supposant que les nodules polymétalliques contiennent de l'hydroxyde de manganèse(II), $Mn(OH)_2(s)$, que le pH du milieu réactionnel vaut 5 et qu'on n'atteint pas la saturation en hydrogénosulfite de manganèse(II) lors de cette étape.
20. Dans l'étape de traitement à l'acide sulfurique, indiquer les intérêts de travailler à haute température. Préciser la nature chimique du résidu solide obtenu lors de cette étape.
21. Proposer une explication au fait que la formation d'ions $Mn^{2+}(aq)$ facilite la dissolution des hydroxydes métalliques dans le traitement à l'acide sulfurique.

A.3. Le chlorure de sodium

Dans des bassins contenant de l'eau de mer, peu profonds et chauffés par le soleil, on obtient, après évaporation, du sel de mer composé principalement de chlorure de sodium $NaCl(s)$.

22. Indiquer le type de solide auquel appartient le chlorure de sodium $NaCl(s)$.

Le chlorure de sodium $NaCl(s)$ cristallise selon une structure cubique à faces centrées, cfc, de paramètre de maille a . La **figure 4** ci-dessous représente le schéma conventionnel de la maille élémentaire de $NaCl(s)$:

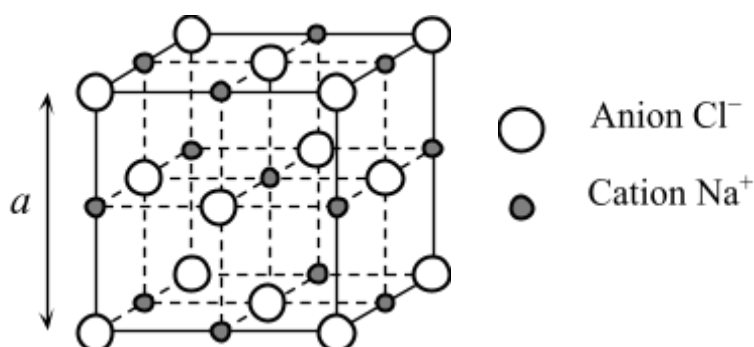


Figure 4. Schéma conventionnel de la maille élémentaire cfc de $NaCl(s)$

Dans le modèle des sphères dures, on assimile les ions Na^+ et Cl^- à des sphères, de rayons respectifs $r(Na^+)$ et $r(Cl^-)$, et on suppose que dans le cristal $NaCl(s)$, il n'y a tangence qu'entre ions de signes opposés.

23. Après avoir défini le terme « coordinence », donner sa valeur pour les ions Na^+ ainsi que pour les ions Cl^- .

24. Montrer qu'il n'y a pas contact entre ions de même signe dans le cristal de NaCl(s). On justifiera la réponse par un calcul.
25. Déterminer la valeur de la masse volumique de NaCl(s) à partir de ses paramètres cristallins et la comparer à la valeur expérimentale.

Titration des ions chlorure d'une eau de mer

On étudie ici le titrage des ions chlorure d'une eau de mer suivi par conductimétrie.

Mode opératoire :

On introduit $V_0 = 10,00$ mL d'une eau de mer préalablement filtrée (concentration molaire volumique C_0 en ions chlorure) dans une fiole jaugée de 100 mL. Après ajout d'eau désionisée et homogénéisation, on ajuste au trait de jauge et on agite. Soit S la solution ainsi préparée.

On introduit $V_1 = 25,00$ mL de solution S dans un bécher de 200 mL muni d'un barreau aimanté, puis on introduit $V_2 = 75,00$ mL d'eau désionisée. Avec une burette graduée, on verse dans le bécher une solution aqueuse de nitrate d'argent, $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ (concentration molaire volumique $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Soit V le volume de solution titrante versé.

Pour chaque valeur de V , on mesure la conductance G d'une portion de solution située entre les électrodes de la cellule conductimétrique.

Dans les conditions de l'expérience, la conductivité de la solution dans le bécher σ et la conductance G vérifient la relation $\sigma = k \cdot G$ (la constante k est appelée « constante de cellule »).

On suppose que la formation du précipité AgCl(s) ne gêne pas la mesure de G .

Le volume à l'équivalence V_e est égal à 15,10 mL.

On notera $V_i = V_1 + V_2 = 100,00$ mL le volume initial et $V_t = V_i + V$ le volume total.

26. Expliquer la différence entre les termes « conductance » et « conductivité ».
27. Indiquer comment déterminer expérimentalement la valeur de la constante cellule k . Est-il nécessaire de le faire pour ce titrage ?
28. Écrire l'équation de la réaction support du titrage. Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre et conclure.
29. Définir l'équivalence d'un titrage et calculer, en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, la valeur de la concentration massique en ions chlorure de l'eau de mer analysée.
30. Sans faire de calcul, indiquer qualitativement comment varie σ en fonction de V .
31. Déterminer l'expression littérale de σ en fonction de V pour $V < V_e$. Valider cette expression en lien avec la réponse donnée à la question 30.
32. Indiquer si la conductivité σ est une fonction de V affine par morceaux. Si non, préciser quelle grandeur il faudrait tracer en fonction de V pour obtenir des portions de droite, en justifiant la réponse.

A.4. Les ions iodure et le diiode

Dans l'eau de mer, on trouve l'élément iode principalement sous forme d'ions iodure. Les algues ainsi que divers animaux marins assimilent ces ions iodure et les concentrent. Ainsi, certaines algues, comme le varech, sont particulièrement riches en iode. Le **document 2**, proposé en début d'énoncé, relate la découverte du diiode par Bernard Courtois en 1811.

33. Indiquer quel sous-produit minéral on obtenait par ajout des cendres de bois à une solution aqueuse de nitrate de calcium. Préciser comment ce sous-produit minéral était éliminé. Justifier.

34. Proposer une méthode pour réaliser l'étape de cristallisation du salpêtre.

Le procédé de Bernard Courtois utilise de l'oxyde de calcium CaO(s) . On peut réaliser à partir de CaO(s) un réactif classique de laboratoire de collège ou de lycée, qui permet de mettre en évidence la présence d'un gaz.

35. Donner le nom de ce réactif, une manière de le préparer ainsi que le nom du gaz qu'il permet de mettre en évidence. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation lors d'un test positif avec ce réactif. Préciser ce que l'on peut observer si on fait barboter un excès de ce gaz dans le réactif et écrire l'équation de la réaction qui se produit alors.

Le salpêtre $\text{KNO}_3(\text{s})$ contient l'ion nitrate NO_3^- . Expérimentalement, on observe que cet ion est plan, que tous les angles $\hat{\text{ONO}}$ ont pour valeur 120° et que les trois liaisons de cet ion ont la même longueur : 122 pm.

36. Proposer une formule de Lewis pour l'ion nitrate NO_3^- .

37. Indiquer pourquoi la formule de Lewis proposée à la question 36 ne permet pas d'expliquer l'ensemble des observations expérimentales sur la structure de l'ion nitrate.

38. Proposer alors une explication aux observations expérimentales sur la structure de l'ion nitrate, grâce à la théorie de la mésomérie et à la théorie VSEPR.

En présence d'ions iodure, le diiode forme l'ion triiodure I_3^- . Expérimentalement, on observe que cet ion est linéaire ($\hat{\text{III}} = 180^\circ$).

39. Proposer une formule de Lewis de l'ion triiodure. En déduire une explication de sa linéarité.

On donne ci-dessous la solubilité s du diiode à 25°C dans différents solvants :

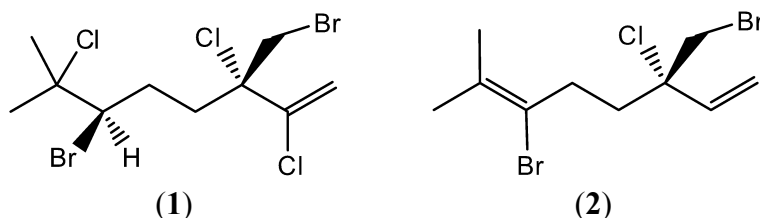
	eau pure	solution aqueuse à $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en KI	cyclohexane
$s(\text{I}_2) / \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0,34	> 10	21,73

40. Proposer une explication à ces différences de solubilité.

Deuxième partie : les ressources organiques de la mer

B.1. Structure et synthèse de molécules marines polyhalogénées

Dans l'eau de mer, les concentrations molaires volumiques en ions halogénure sont approximativement de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Cl^- , $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Br^- et $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions I^- . Il n'est donc pas surprenant que de nombreux organismes marins produisent des composés organiques polyhalogénés. Parmi ces espèces, on peut citer les composés (1) et (2), représentés ci-dessous :



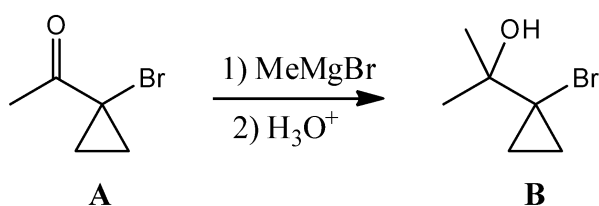
Le (-)-halomon (1) et le (3*S*)-6-bromo-3-(bromométhyl)-3-chloro-7-méthylocta-1,6-diène (2) ont été isolés de l'algue rouge *Portieria hornemannii* au début des années 90 : des études ont montré que ces composés présentent des propriétés antitumorales.

41. Dans « (-)-halomon », le symbole (-) signifie « lévogyre ». Définir ce terme à l'aide du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{\lambda}^{\theta}$. Donner la signification du terme « pouvoir rotatoire » pour une solution contenant une ou plusieurs substances optiquement actives.

42. Donner la définition du mot « chiral ». La molécule de (-)-halomon est-elle chirale ?

43. Dessiner le composé (1) ainsi que tous ses stéréo-isomères de configuration en précisant les relations stéréochimiques qui les relient.

On se propose dans la suite d'étudier une synthèse du composé (2) racémique d'après M. E. Jung, M. H. Parker, *J. Org. Chem.*, Vol. 62, No. 21, 1997.



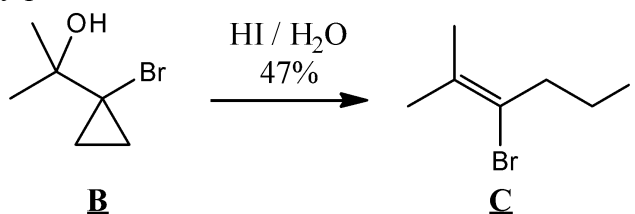
La cétone **A** est dissoute dans de l'éther (éther diéthylique ou éthoxyéthane) anhydre, puis, à 0°C , une solution de bromure de méthylmagnésium dans de l'éther anhydre est ajoutée lentement à la solution précédente. Après retour à température ambiante puis hydrolyse acide, on isole l'alcool tertiaire **B** sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 94 %.

44. Justifier l'utilisation de l'éther anhydre comme solvant dans cette étape.

45. Proposer un schéma réactionnel pour l'étape **A** → **B** et préciser quel est le rôle de l'étape d'hydrolyse acide.

L'alcool tertiaire **B** réagit ensuite avec un excès d'acide iodhydrique à 47 % : le mélange réactionnel, hétérogène, est agité vigoureusement à température ambiante pendant 30

min. On verse ensuite dans le mélange réactionnel 100 mL d'éther et 100 mL d'eau désionisée et on agite. La phase organique est isolée puis lavée d'abord avec une solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de potassium, $K^+(aq) + HCO_3^-(aq)$, puis avec une solution aqueuse à 10 % en thiosulfate de sodium, $2 Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$, et enfin avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. Après séchage de la phase organique et élimination de l'éther à l'évaporateur rotatif, on obtient le 3-bromo-5-iodo-2-méthylpent-2-ène noté **C** avec un rendement de 97 %.

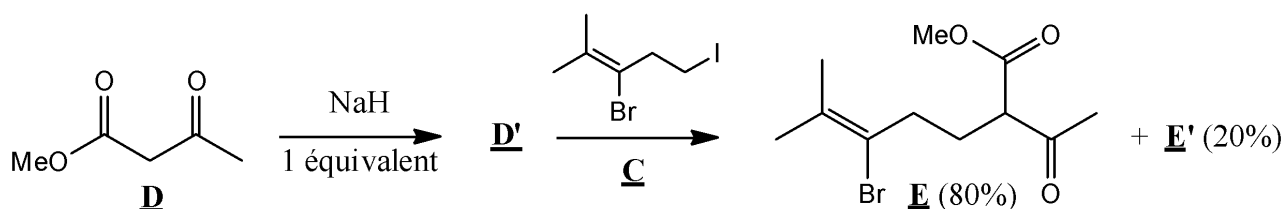


46. Sachant que la densité de l'acide iodhydrique à 47 % vaut 1,50, calculer la valeur de la concentration molaire volumique en soluté apporté (iodure d'hydrogène).
47. Expliquer pourquoi il faut agiter vigoureusement le mélange réactionnel lors de cette étape.
48. Indiquer le rôle du lavage de la phase organique avec la solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de potassium. Expliquer pourquoi on n'utilise pas ici une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans cette étape. Proposer une précaution expérimentale à prendre pour réaliser cette étape.
49. Indiquer le rôle du lavage de la phase organique avec la solution aqueuse solution aqueuse à 10 % en thiosulfate de sodium. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.
50. Proposer un mécanisme pour expliquer le passage du composé **B** au composé **C**.

L'analyse par spectroscopie de RMN du proton du composé **C** dans $CDCl_3$ réalisée à 360 MHz permet de repérer les signaux suivants : δ (ppm) = 3,32 (t, 2H, $J = 7,2$ Hz) ; 3,03 (t, 2H, $J = 7,2$ Hz) ; 1,87 (s, 3H) ; 1,80 (s, 3H). δ correspond au déplacement chimique et J à la constante de couplage. Les abréviations pour la multiplicité sont s : singulet et t : triplet.

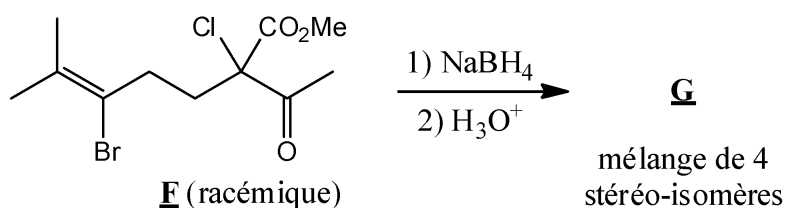
51. Rappeler la définition du déplacement chimique δ en RMN du proton. Donner la signification de « ppm ». Préciser l'intérêt d'utiliser δ en RMN du proton.
52. Analyser le spectre et attribuer les différents signaux aux protons de la molécule du composé **C**.

Dans un ballon préalablement séché et contenant du THF (TétraHydroFurane) anhydre, on fait réagir l'acétylacétate de méthyle **D** avec un équivalent d'hydruure de sodium NaH, ce qui signifie que les quantités de matière initiales $n_0(\text{D})$ et $n_0(\text{NaH})$ sont égales. Un gaz s'échappe du milieu réactionnel lors de cette réaction et il se forme **D'**. Ensuite, on introduit le composé **C** et le mélange réactionnel est agité au reflux pendant neuf jours. Après traitement du mélange réactionnel, on isole un produit qui est un mélange contenant 80 % de β -céto-ester **E** racémique (représenté ci-dessous) et 20 % de **E'**, tautomère énolique de **E** (non représenté ci-dessous).



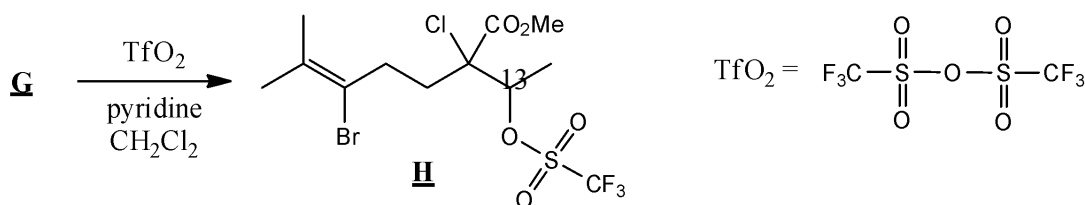
53. Dessiner la formule topologique du THF. Préciser à quelle catégorie de solvant appartient le THF.
54. Donner la formule et le nom du gaz qui se dégage lors de la réaction entre l'hydruure de sodium NaH et l'acétylacétate de méthyle **D**.
55. La déprotonation de **D** peut a priori donner deux bases **D'** et **D''** et on observe la formation majoritaire du composé **D'**. Justifier la formation majoritaire de **D'**. Préciser l'intérêt de former l'espèce **D'**.
56. Indiquer le nom du mécanisme le plus probable pour la réaction de **D'** sur **C**. Justifier la réponse.
57. Définir le terme « tautomère » et donner la structure de **E'**, tautomère énolique de **E**. Expliquer le fait qu'à l'équilibre chimique, la quantité de **E'** n'est pas négligeable devant la quantité de **E**, alors qu'en général, à l'équilibre chimique, la quantité d'énol est négligeable devant la quantité de la cétone correspondante.

Le mélange **E** + **E'** est ensuite converti en composé **F** racémique dans une étape qui ne sera pas étudiée. Le composé **F** racémique est ensuite dissous dans de l'éthanol anhydre et réagit avec un équivalent de tétrahydruroborate de sodium NaBH₄ à 0 °C pendant 15 min. Après hydrolyse acide rapide et extraction du mélange réactionnel avec de l'éther, on isole un produit **G**, qui est un mélange optiquement inactif de quatre stéréo-isomères de formule brute C₁₁H₁₈BrClO₃. Deux stéréo-isomères sont obtenus de manière majoritaire et deux stéréo-isomères sont obtenus de manière minoritaire. Les deux stéréo-isomères majoritaires présentent en spectroscopie infrarouge une large bande centrée à 3503 cm⁻¹ et un signal intense centré à 1743 cm⁻¹. Les deux stéréo-isomères minoritaires présentent en spectroscopie infrarouge une large bande centrée à 3492 cm⁻¹ et un signal intense centré à 1732 cm⁻¹.

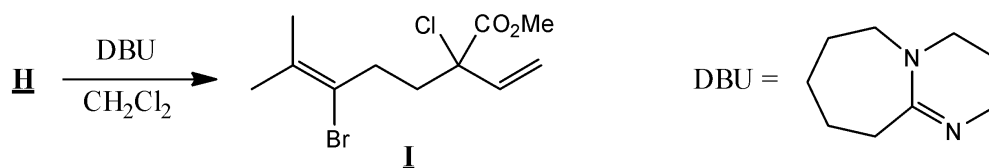


58. Indiquer les renseignements obtenus à partir du spectre infrarouge des quatre stéréo-isomères qui composent le produit **G**.
59. Dessiner la formule topologique des quatre stéréo-isomères qui composent le produit **G** et justifier qu'on obtient deux stéréo-isomères majoritaires, deux stéréo-isomères minoritaires et que le mélange des quatre stéréo-isomères est optiquement inactif.

Par réaction avec l'anhydride triflique TfO₂ en présence de pyridine dans le dichlorométhane, le produit **G** est ensuite transformé en triflate **H**, qui est aussi un mélange de quatre stéréo-isomères.

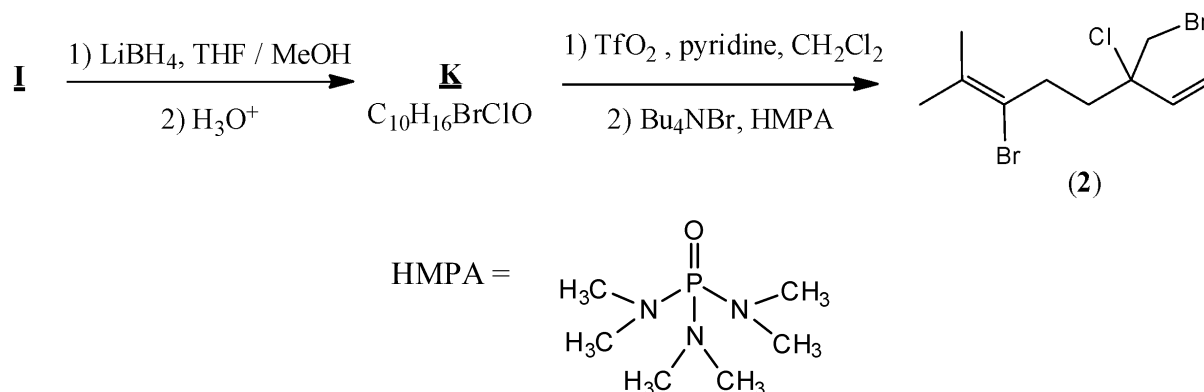


Après réaction entre **H** et le DBU (1,8-DiazaBicyclo[5.4.0]Undéc-7-ène) dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 12 h, on isole le diène **I** racémique avec un rendement de 96 %. On précise que le DBU est la base d'un couple de $pK_a = 13,5$.



60. Préciser par quel type de réaction on passe de **H** au diène **I**. Indiquer l'intérêt d'utiliser le DBU dans ce cas.

On obtient finalement le composé (**2**) racémique à partir du composé **I** racémique par la suite d'étapes suivantes (rendement global 55 % pour les trois étapes) :



61. Sachant que LiBH_4 a la même réactivité que LiAlH_4 , donner la formule topologique du composé **K**.

62. Indiquer l'intérêt d'utiliser le bromure de tétrabutylammonium dans la dernière étape.

B.2. Étude cinétique de la catalyse par une bromoperoxydase

Pour introduire des atomes d'halogène dans une molécule organique, les organismes marins utilisent des enzymes, appelées **haloperoxydases**, qui catalysent l'oxydation d'un ion halogénure X^- (chlorure, bromure ou iodure) par le peroxyde d'hydrogène. Nous nous proposons dans cette partie d'étudier une bromoperoxydase que l'on trouve dans plusieurs variétés d'algues, telle que l'algue brune *Ascophyllum nodosum*. Le site actif de cette enzyme contient du vanadium comme le montre la **figure 5** ci-dessous :

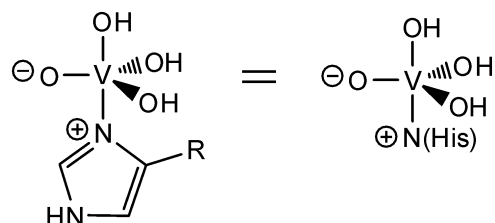


Figure 5 : Structure du site actif de la bromoperoxydase.

L'abréviation « His » ci-dessus signifie « histidine », acide aminé dont l'hétérocycle diazoté est directement lié à l'atome de vanadium par un atome d'azote. R est la chaîne latérale de la molécule d'histidine qui est reliée au reste de la bromoperoxydase.

Des études cinétiques ont été réalisées dans l'eau, le milieu réactionnel étant maintenu à température et à pH constants ($\theta = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 5,25$), en présence de peroxyde d'hydrogène, d'ions bromure, de bromoperoxydase et de chlorodimédone **L**. Dans ces conditions, on observe une oxydation des ions bromure par le peroxyde d'hydrogène, catalysée par la bromoperoxydase, suivie de la bromation de la chlorodimédone **L** en bromochlorodimédone **M**. Le cycle catalytique de l'oxydation des ions bromure suivi de la bromation de la chlorodimédone **L** est décrit dans la **figure 6** ci-dessous :

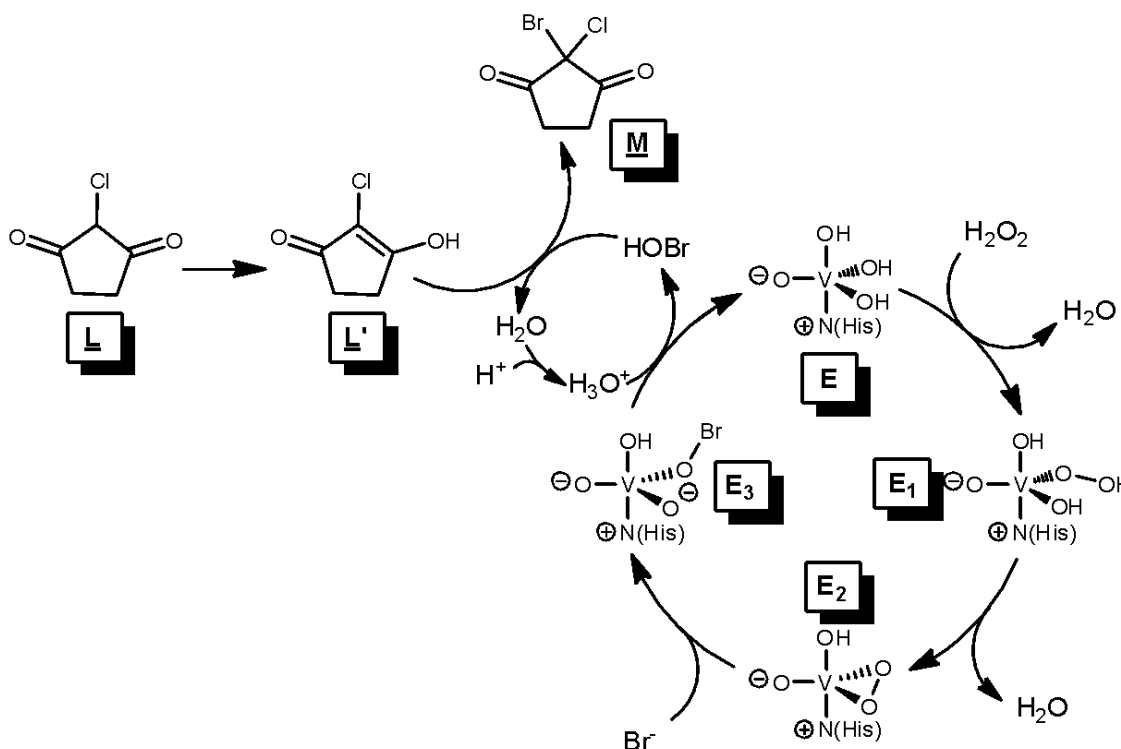
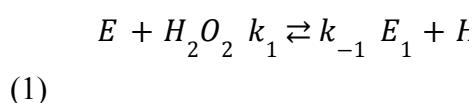
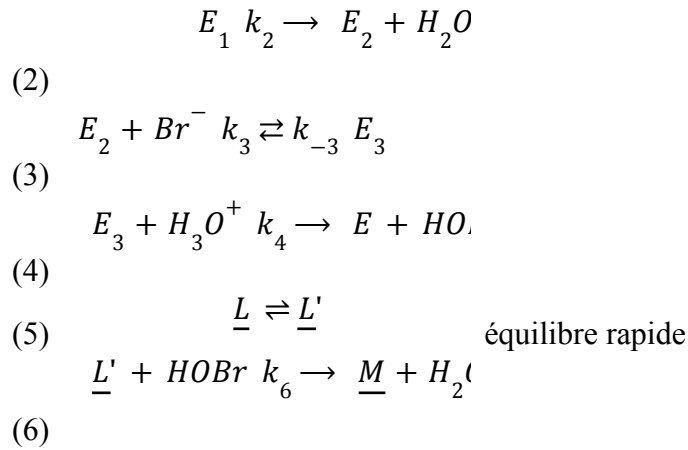


Figure 6 : cycle catalytique de l'oxydation des ions Br^- suivi de la bromation de la chlorodimédone **L**

63. Donner la définition du terme « catalyseur ».
64. Écrire l'équation de la réaction globale correspondant à la **figure 6**.
65. Identifier, en justifiant, le pôle électrophile du composé HOBr.
66. Proposer un mécanisme pour expliquer le passage de **L'** à **M**.

Expérimentalement, on détermine la vitesse initiale v_0 d'apparition de **M** à partir de mesures de spectrophotométrie UV-visible. Pour expliquer les résultats expérimentaux, on propose le mécanisme suivant (les lettres **E**, **E**₁, **E**₂, **E**₃, **L**, **L'** et **M** se réfèrent à la **figure 6**) :





On suppose qu'on peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (A.E.Q.S.) ou principe de Bodenstein aux espèces E_1 , E_2 , E_3 et $HOBr$.

On notera $k_{-1} \times [H_2O] = k_{-1}(app)$ et $k_4 \times [H_3O^+] = k_4(app)$.

On pose $\frac{k_{-1}(app)+k_2}{k_1} = K$ et $\frac{k_{-3}+k_4(app)}{k_3} = K'$.

67. Montrer que les rapports $\frac{[E] \times [H_2O_2]}{[E_1]}$ et $\frac{[E_2] \times [Br^-]}{[E_3]}$ sont constants pendant la réaction.

68. Montrer que $[E_3] = \frac{k_2}{k_4(app)} \times \frac{1}{K} \times [E] \times [H_2O_2]$.

On rappelle que la vitesse de réaction v est définie ici comme la vitesse d'apparition de $\underline{M}$.

69. Dédurre de ce qui précède que $v = \frac{k_2}{K} \times [E] \times [H_2O_2]$.

On note $[E]_0$ la concentration initiale en bromoperoxydase.

70. En utilisant la conservation de la matière en bromoperoxydase, montrer que :

$$v = \frac{k_2 \times [E]_0}{\frac{K}{[H_2O_2]} + 1 + \frac{k_2}{k_4(app)} \times \left(\frac{K'}{[Br^-]} + 1 \right)}$$

71. En déduire l'expression de $[E]_0/v_0$.

Expérimentalement, on constate qu'à pH et $[Br^-]_0$ constants, $[E]_0/v_0$ est une fonction affine de $1/[H_2O_2]_0$ et qu'à pH et $[H_2O_2]_0$ constants, $[E]_0/v_0$ est une fonction affine de $1/[Br^-]_0$.

72. Montrer que la loi de vitesse de la question 71 est en accord avec ces résultats expérimentaux.

FIN