

# Devoir surveillé de chimie n°5

Classe de PCSI 7 option PC

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

**N.B.** Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

**Le non-respect de ces consignes entraînera la perte de points.**

Quelques données :

Charge élémentaire :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

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

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante de Planck :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Vitesse de la lumière dans le vide :  $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0 ; F : 19,0 ; P : 31,0 ; Mn : 54,9

Valeur du debye :  $1 \text{ D} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$

## Partie 1 : Libération de monoxyde de carbone dans l'organisme

### I) Liaison entre monoxyde de carbone et métal de transition

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz incolore et inodore, particulièrement connu pour être très toxique par inhalation à haute concentration. Cependant, il est produit de manière endogène dans le corps humain, où il possède des propriétés vasodilatatrices, anti-inflammatoires, anti-apoptotiques (l'apoptose étant l'une des voies de mort des cellules) et anti-prolifératives. Par conséquent, cette molécule possède un grand potentiel pour des applications médicales, mais il faut pouvoir contrôler sa libération et biodistribution dans l'organisme. Pour cela, des complexes entre CO et des métaux, appelés CORMs, ont été développés il y a une dizaine d'années.

#### La molécule CO

- 1) Rappeler la position du carbone et de l'oxygène dans le tableau périodique et leurs numéros atomiques. En déduire leurs configurations électroniques dans l'état fondamental, et identifier les électrons de valence de chacun.
- 2) Comment l'électronégativité évolue-t-elle généralement lorsqu'on se déplace de gauche à droite dans une ligne du tableau périodique ? Interpréter cette évolution en utilisant la notion de numéro atomique effectif. En déduire lequel du carbone ou de l'oxygène est l'élément le plus électronégatif.
- 3) Proposer deux formules mésomères pour le monoxyde de carbone, l'une respectant la règle de l'octet mais possédant des charges formelles, l'autre ne possédant pas de charge formelle.
- 4) Que peut-on en déduire quant à la polarité de la molécule CO ? Est-elle conforme à ce qu'on aurait pu attendre concernant l'électronégativité du carbone et de l'oxygène ?

- 5) Le moment dipolaire de la molécule de monoxyde de carbone est un vecteur de norme 0,11 D, orienté de C vers O. Ceci confirme-t-il la réponse à la question précédente ? Calculer la « charge » partielle  $\delta$  (nombre entre 0 et 1) portée par les atomes, sachant que la liaison C-O a pour longueur  $\ell = 112,8$  pm.
- 6) Quelle autre composé X de carbone et d'oxygène rencontre-t-on beaucoup plus couramment que CO ? Montrer que X est rigoureusement apolaire. X est souvent dénoncé comme étant un polluant : par quel type de réactions est-il émis en si grande quantité dans l'atmosphère ? pour quelle raison est-il « polluant » ? Connaissez-vous une application industrielle où X peut tout de même être valorisé ?

### Étude par spectroscopie infrarouge de la complexation de CO avec un métal de transition

Bien que le monoxyde de carbone existe sous forme libre à l'état gazeux, on le retrouve également comme ligand dans des complexes de métaux de transition. Le monoxyde de carbone peut se lier, par l'atome de carbone, à un centre métallique M, formant ainsi un complexe de type métal-carbone.

- 7) Les métaux de transition sont les éléments des blocs *d* et *f* de la classification. Déterminer le numéro atomique du premier élément de transition du bloc *d*. Dans quel période se trouve-t-il ?  
Mêmes questions pour le premier élément de transition du bloc *f*.

Lorsque le monoxyde de carbone s'associe à un métal de transition, le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  de la vibration d'élongation détectée en spectroscopie infrarouge est modifiée, comme on le voit dans le tableau suivant :

Complexe	CO libre	$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$
Nombre d'onde $\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2143	2203	2090	2000	1850	1748

- 8) Indiquer quel système modèle de mécanique classique est couramment employé en spectroscopie infrarouge pour décrire l'énergie de la liaison entre deux atomes en fonction de l'élongation. Comment ce modèle est-il modifié en physique quantique ?
- 9) On rappelle que la fréquence propre d'un oscillateur de constante de force  $k$  reliant deux masses  $m_1$  et  $m_2$  a pour expression :  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , où  $\mu$  est la masse réduite du système, définie par :  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ . En déduire l'expression du nombre d'onde  $\bar{\nu}$  des photons absorbés en spectroscopie infrarouge par un tel oscillateur, en fonction des caractéristiques  $k$  et  $\mu$  de la liaison.

Il est possible de prédire par le calcul la valeur des constantes de force de la liaison CO que l'on note  $k_{\text{CO}}$ . Ces valeurs sont données couramment par la technique du champ de force de Cotton-Kraihanzel. Dans ce modèle, la constante de force de liaison est liée aux autres paramètres par la relation :

$$k_{\text{CO}} = k_d + \sum_{\text{L}} \epsilon_{\text{L}}^{\theta}$$

Dans cette relation,  $k_d$  est la constante de force de liaison pour le fragment isolé métal-monocarbonyle  $\text{M}(\text{CO})$  ; le tableau suivant réunit les valeurs de  $k_d$  en fonction du nombre  $d$  d'électrons de valence du métal.

$d$	5	6	7	8	9	10
$k_d$ ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ )	1373	1387	1444	1498	1554	1610

Les termes notés  $\epsilon_{\text{L}}^{\theta}$  sont appelés constantes d'effet des ligands : ils permettent de quantifier l'effet sur la constante  $k_{\text{CO}}$  de l'ajout d'un autre ligand  $\text{L}=\text{CO}$  à un angle  $\theta$  de la liaison  $\text{M}-\text{CO}$ .

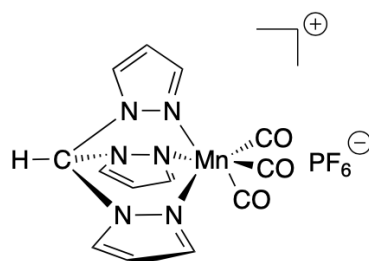
On donne les valeurs suivantes pour la constante d'effet d'un ligand CO, selon que le ligand est situé à  $90^\circ$  ou à  $180^\circ$  par rapport à celui du fragment  $\text{M}(\text{CO})$  :

$$\epsilon_{\text{CO}}^{90} = 27 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1} ; \epsilon_{\text{CO}}^{180} = 128 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$$

- 10) Le numéro atomique du chrome est  $Z = 24$ . Déterminer le nombre d'électrons de valence du chrome.
- 11) Sachant que dans le complexe  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  le métal est atome central, que les atomes de carbone sont disposés autour de lui selon la géométrie de type  $\text{AX}_6$  de la VSEPR, et que pour chaque ligand CO les atomes M, C et O sont alignés, dessiner le complexe  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  dans l'espace en utilisant la projection de Cram. Préciser la valeur des angles que font les liaisons Cr-O entre elles.
- 12) Calculer la valeur de  $k_{\text{CO}}$  pour le complexe  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .
- 13) Donner une estimation de la valeur de la masse réduite (en kg) de la liaison carbone-oxygène. En déduire une valeur approchée du nombre d'onde de la vibration d'élongation de la liaison CO pour le complexe  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  prédite par ce modèle. Comparer avec la valeur mesurée expérimentalement.

## II) Synthèse d'un complexe de CORM

Le complexe **1** schématisé ci-dessous est un exemple de CORM (CO-Releasing Molecule) d'intérêt médical. Il est basé sur un atome de manganèse, lié à des molécules CO, qu'il peut relarguer dans l'organisme, et par un co-ligand, permettant de cibler des sites spécifiques de l'organisme.



complexe 1

Le complexe **1** a été synthétisé en deux étapes, décrites sur le schéma 1. Tout d'abord, à une solution de pyrazole et de bromure de tétrabutylammonium, qui est un agent de transfert de phase, sous agitation dans l'eau est ajouté de l'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$  en large excès. Après refroidissement à température ambiante, 110 mL de chloroforme  $\text{CHCl}_3$  sont ajoutés et le mélange chauffé à reflux pendant 3 h. Après traitement et recristallisation du brut dans le cyclohexane, le ligand tris-(pyrazol-2-yl)méthane (tpm) est obtenu sous forme de cristaux blancs (rendement 69%). Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton est enregistré :

**RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta$  (ppm) : 8,43 (s, 1H) ; 7,67 (d, 3H,  $^3J = 1,6$  Hz) ; 7,58 (d, 3H,  $^3J = 2,5$  Hz) ; 6,37 (dd, 3H,  $^3J = 2,5$  Hz,  $^3J = 1,6$  Hz).

Le ligand tpm est ensuite mis à réagir avec du  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  dans de l'acétone anhydre et le mélange est porté à reflux sous une atmosphère de diazote et à l'abri de la lumière pendant 5 h. Le complexe  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{tpm})]\text{PF}_6$  (**1**) est obtenu par précipitation après ajout d'hexafluorophosphate d'ammonium dans le méthanol (rendement 38%).

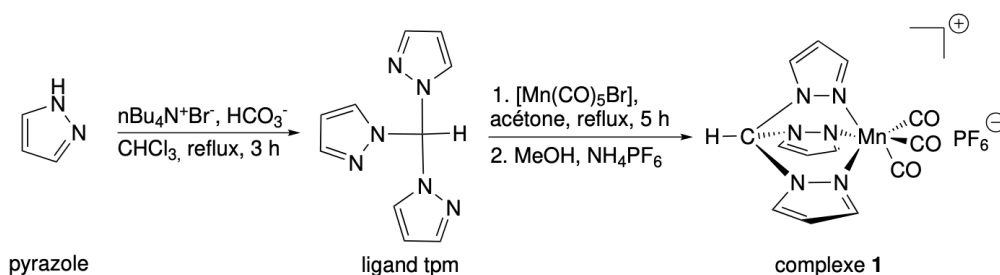


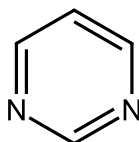
SCHÉMA 1 – Synthèse du complexe 1

## À propos du pyrazole

On s'intéresse pour commencer à la matière première de cette synthèse : le pyrazole.

- 1) Reproduire la formule de Lewis du pyrazole, en ajoutant inscrivant explicitement tous les atomes et tous les doublets. Quelle est la formule brute du pyrazole ?
- 2) Combien la structure précédente possède-t-elle d'insaturations ? Pouvait-on s'attendre à ce résultat par simple analyse de la formule brute ?
- 3) Les amines sont des espèces amphotères. Rappeler la signification de ce terme. Sur l'exemple de l'éthanamine  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ , donner les deux couples acido/basiques concernés, ainsi qu'une valeur approximative de leur  $\text{p}K_a$ .
- 4) Tout comme les amines, le pyrazole est une espèce amphotère ; les  $\text{p}K_a$  des deux couples concernés valent 2,5 et 19,8. Proposer des éléments d'interprétation de ces valeurs de  $\text{p}K_a$  par comparaison à celles des amines rappelées à la question précédente.
- 5) La température d'ébullition du pyrazole est de  $187^\circ\text{C}$ , alors que celle de la pyrimidine ci-dessous n'est que  $124^\circ\text{C}$ . Comment peut-on interpréter cette différence ?

Formule topologique de la pyrimidine :



## Spectre RMN du ligand tmp

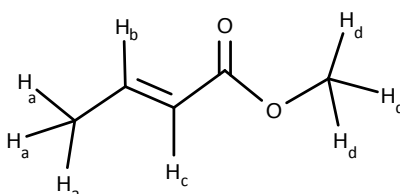
- 6) À partir de la structure de couplage que l'on expliquera, attribuer le signal à 6,37 ppm du ligand tmp se présentant comme un doublet de doublets.

## Questions sur le protocole de la synthèse

- 7) Lors de la première étape de la synthèse, on indique que le mélange est « chauffé à reflux pendant 3 heures ». Dessiner un montage à reflux et rappeler l'intérêt de ce montage.
- 8) À l'issue de la première étape, il est mentionné que le produit brut est soumis à une recristallisation dans le cyclohexane. Quel en est l'objectif ? Rappeler le protocole à suivre pour réussir au mieux une recristallisation.
- 9) Dans l'hypothèse où l'on aurait utilisé 10 g de pyrazole au début de la synthèse, déterminer la masse de produit  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{tmp})]\text{PF}_6$  obtenue.

# Partie 2 : Spectre RMN du crotonate de méthyle de méthyle

Le spectre RMN du proton du crotonate de méthyle (molécule dessinée ci-dessous), a été réalisé dans un appareil de fréquence de fonctionnement  $\nu_0 = 300$  MHz. On le donne ci-après sous forme d'un tableau.



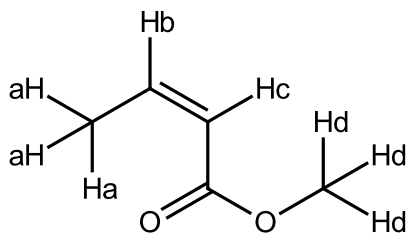
*Formule du crotonate de méthyle*

Hz	ppm	Intégration	Hz	ppm	Intégration	Hz	ppm	Intégration
2088,2	6,961	20	1738,1	5,794	26	1101,01	3,67	1000
2081,4	6,938	60	1736,4	5,788	70	568,27	1,894	265
2074,6	6,915	61	1734,8	5,783	70	566,61	1,889	265
2072,8	6,909	24	1733,1	5,777	26	561,4	1,871	264
2067,7	6,892	23	1722,6	5,742	24	559,75	1,866	262
2065,9	6,886	66	1720,9	5,736	64			
2059,1	6,864	66	1719,3	5,731	64			
2052,2	6,841	22	1717,6	5,725	24			

Déplacements chimiques (en Hz et ppm) et intégrations des pics du crotonate de méthyle selon le spectre RMN <sup>1</sup>H dans le chloroforme (300 MHz)

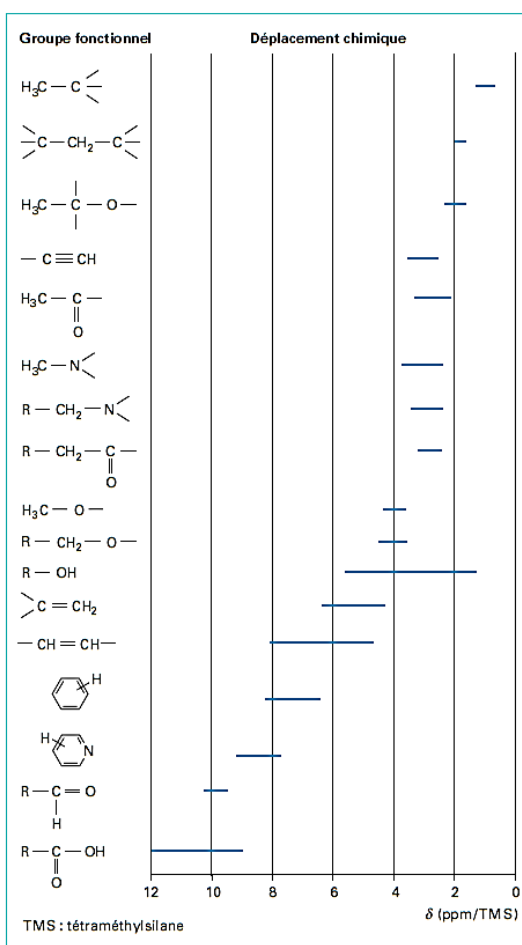
- Rappeler la formule permettant de calculer le déplacement chimique d'un signal en ppm à partir de la fréquence du signal exprimé en Hz.
- Analyser en détail le spectre du crotonate de méthyle, en commençant par les déplacements chimiques les plus faibles.  
Lors de cette analyse :
  - on attribuera les signaux aux différents protons de la molécule ;
  - on justifiera les intégrations ;
  - on commentera les valeurs des déplacements chimiques des signaux en relation avec la table fournie (on justifiera particulièrement le déplacement chimique particulier du proton H<sub>b</sub>, en s'aidant d'une formule mésomère appropriée) ;
  - on expliquera soigneusement les structures des signaux (singulet, doublet, etc.) ;
  - on déterminera et commentera les valeurs des constantes de couplage en Hz, en relation avec la table de données.
- Comment le spectre du crotonate de méthyle serait-il modifié si on avait utilisé un appareil de RMN plus ancien, de fréquence de fonctionnement  $\nu_0 = 60$  MHz ? Donner un exemple numérique en calculant, en Hz et en ppm, les nouvelles positions des pics engendrés par les protons H<sub>a</sub>.

4) La RMN permet de distinguer le crotonate de méthyle de son diastéréo-isomère ci-dessous :



En effet, le spectre serait très similaire à celui du crotonate de méthyle, mais l'une des constantes de couplage serait notablement différente. En supposant que cette nouvelle constante de couplage soit égale à 6,8 Hz, toutes les autres restant inchangées, quelle serait l'allure du signal que l'on observerait pour le proton  $H_b$  ?

### Tables de données RMN $^1H$



déplacements chimiques en fonction de la nature chimique du groupement fonctionnel (en ppm par rapport au TMS)

Structure	$^3J_{HH}$ range	Typical value
$CH_3-CH_2-$	6-8	7
$CH_3-CH<$	5-7	6
$-CH_2-CH_2-$	5-8	7
$>CH-CH<$	0-8	7
$>C=CH-CH<$	4-11	6
$>C=CH-CH=C<$	6-13	11§
$>CH-CHO$	0-3	2
$>C=CH-CHO$	5-8	7
<i>cis</i> - $CH=CH-$	0-12	8
<i>trans</i> - $CH=CH-$	12-18	15

Constantes de couplage entre protons portés par des carbones vicinaux (en Hertz) (source: Constantes des spectres RMN par Nicole Platzer - banque documentaire « Techniques de l'Ingénieur »)