

Annales L2

Chimie S4

Sommaire

- Sujet session 1, 2018-2019 : page 3
- Correction session 1, 2018-2019 : page 9

- Sujet session 1, Eval1, 2019-2020 : page 15
- Correction session 1, Eval1, 2019-2020 : page 19

- Sujet session 1, Eval2, 2019-2020 : page 22
- Correction session 1, Eval2, 2019-2020 : page 25

- Sujet session 1, 2021-2022 : page 29
- Correction session 1, 2021-2022 : page 33



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2018-2019

Session 1 – S4
Sujet (Chimie inorganique)

Chimie

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

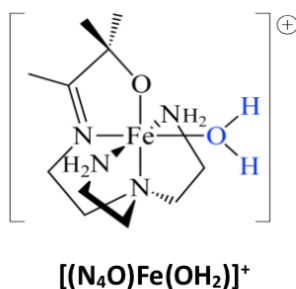
Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

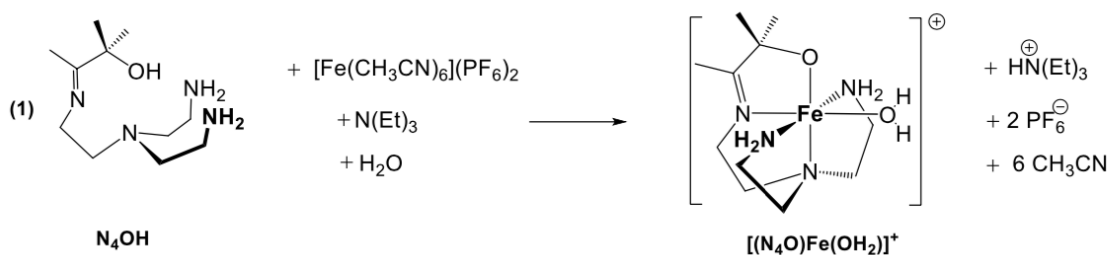
Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

PARTIE II (durée conseillée 45 minutes)

La transformation de l'eau en dihydrogène et dioxygène est essentielle à la conversion de l'énergie solaire en énergie propre et renouvelable. La première étape inclut la rupture de la liaison O-H, pour laquelle un catalyseur métallique est nécessaire. Récemment, J. Kovacs et collaborateurs ont décrit un nouveau complexe de fer présentant un ligand OH₂ et ils ont étudiés sa stabilité et réactivité dans l'eau (*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2253–2264). Ce nouveau complexe $[(N_4O)Fe(OH_2)]^+$ est montré ci-dessous :



La synthèse se fait dans un solvant inerte, comme montré ci-dessous (réaction 1) :



1. Donner l'état d'oxydation du centre métallique dans le complexe de départ $[Fe(CH_3CN)_6](PF_6)_2$, le nombre d'électrons dans les orbitales d et le nombre d'électrons de valence.

2. Faire un schéma simple des orbitales impliquées dans l'interaction entre CH_3CN et le centre métallique.

3. Comparer les structures de Lewis des ligands CH_3CN et CO . Quel ligand est apte à former des liaisons plus fortes avec un métal de transition ? Justifier.

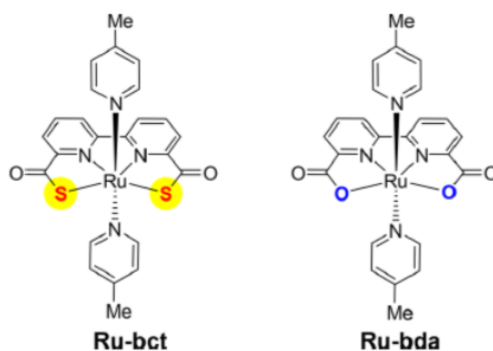
4. Donner l'état d'oxydation du centre métallique dans le complexe $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^+$, le nombre d'électrons dans les orbitales d et le nombre d'électrons de valence.

5. Sachant que ce complexe présente un spin $s = 2$, écrire la séparation des orbitales d (en ne prenant en compte que les interactions sigma). Identifier chaque niveau comme liant, antiliant ou non liant.

Le complexe $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^+$ a été oxydé par un électron pour former $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^{2+}$. Une étude a permis de déterminer deux valeurs de pK_a correspondant à la simple déprotonation du ligand H_2O des complexes $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^+$ et $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^{2+}$: 4,4 et 12,3.

6. Attribuer ces deux valeurs de pK_a et justifier votre choix. Sous quelle forme on trouve le complexe avec le $\text{pK}_a = 12$ dans l'eau neutre ?

Dans le même but, trouver un catalyseur pour l'oxydation de l'eau, des complexes différents de ruthénium ont été préparés (*Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 3137–3144) :



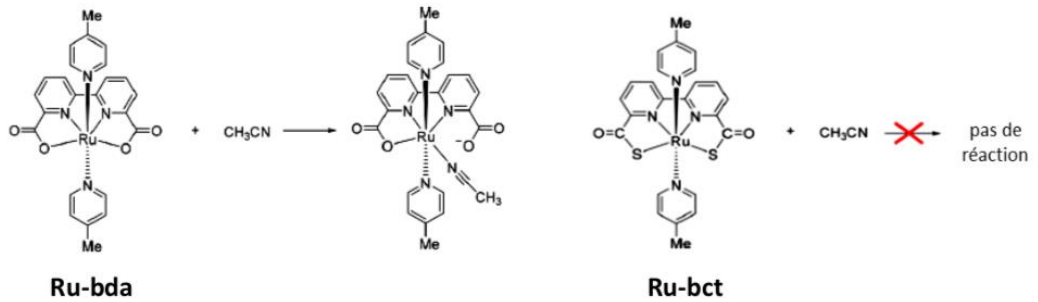
7. Donner l'état d'oxydation du centre métallique dans les deux complexes, **Ru-bct** et **Ru-bda**, le nombre d'électrons dans les orbitales d et le nombre d'électrons de valence.

8. Comparer le caractère σ/π donneur ou accepteur de l'atome de soufre avec celui de l'atome d'oxygène dans ces ligands. Justifier la réponse.

9. Sachant que les cycles aromatiques du ligand chélate sont des π -accepteurs, quelles liaisons Ru-N de ces ligands chélatants sont plus fortes, celles du complexe **Ru-bct** ou celles du complexe **Ru-bda**. Expliquer.

10. Expliquer brièvement l'effet chélate.

11. Si on dissout ces deux complexes dans l'acétonitrile (CH_3CN), **Ru-bda** réagit avec ce solvant comme montré ci-dessous, par contre aucune réaction n'est observé pour **Ru-bct**. Proposer une explication pour ce résultat.



CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

6 CHIFFRES SIGNIFICATIFS. MASSES ATOMIQUES DES ISOTOPES LES PLUS STABLES ENTRE ACCOLADES.

1	IA																	VIIIA	18	
1	1,00794																	2	4,0026	
1	H Hydrogène																	18	He Hélium	
2	3	4															10	20,1797		
2	Li Lithium	Be Béryllium															Ne Néon			
3	11	12															18	39,948		
3	Na Sodium	Mg Magnésium															Ar Argon			
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
4	K Potassium	Ca Calcium	Sc Scandium	Ti Titane	V Vanadium	Cr Chrome	Mn Manganèse	Fe Fer	Co Cobalt	Ni Nickel	Cu Cuivre	Zn Zinc	Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Sélénium	Br Brome	Kr Krypton		
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
5	Rb Rubidium	Sr Strontium	Y Yttrium	Zr Zirconium	Nb Niobium	Mo Molybdène	Tc Technétium	Ru Ruthénium	Rh Rhodium	Pd Palladium	Ag Argent	Cd Cadmium	In Indium	Sn Étain	Sb Antimoine	Te Tellure	I Iode	Xe Xénon		
6	55	56			72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
6	Cs Césium	Ba Baryum			Hf Hafnium	Ta Tantale	W Wolfram	Re Rhenium	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platine	Au Or	Hg Mercure	Tl Thallium	Pb Plomb	Bi Bismuth	Po Polonium	At Astatine	Rn Radon	
7	87	88			104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	
7	Fr Francium	Ra Radium			Rf Rutherfordium	Db Dubnium	Sg Seaborgium	Bh Bohrium	Hs Hassium	Mt Meitnerium	Ds Darmstadtium	Rg Roentgenium	Cn Copernicium	Uut Ununseptium	Fl Flerovium	Uup Ununpentium	Lv Livermorium	Uus Ununseptium	Uuo Ununoctium	
			6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
			La Lanthane	Ce Cérium	Pr Praseodyme	Nd Néodyme	Pm Prométhium	Sm Samarium	Eu Europium	Gd Gadolinium	Tb Terbium	Dy Dysprosium	Ho Holmium	Er Erbium	Tm Thulium	Yb Ytterbium	Lu Lutécium			
			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
			Ac Actinium	Th Thorium	Pa Protactinium	U Uranium	Np Neptunium	Pu Plutonium	Am Americium	Cm Curium	Bk Berkélium	Cf Californium	Es Einsteinium	Fm Fermium	Md Mendelevium	No Nobelium	Lr Lawrencium			



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2018-2019

Session 1 – S4
Correction (Chimie inorganique)

Chimie

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

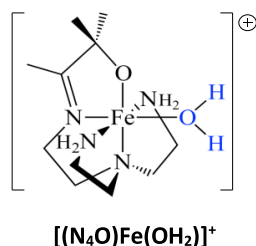
Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

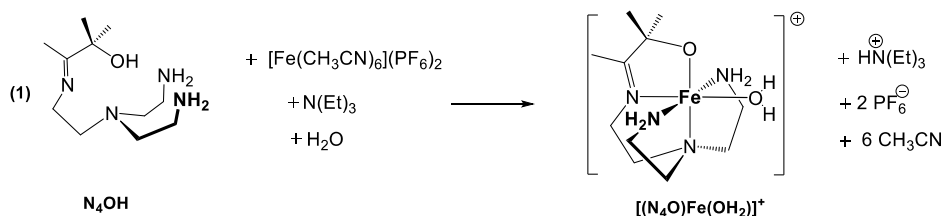
Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

PARTIE II (durée conseillée 45 minutes)

La transformation de l'eau en dihydrogène et dioxygène est essentielle à la conversion de l'énergie solaire en énergie propre et renouvelable. La première étape inclut la rupture de la liaison O-H, pour laquelle un catalyseur métallique est nécessaire. Récemment, J. Kovacs et collaborateurs ont décrit un nouveau complexe de fer présentant un ligand OH₂ et ils ont étudiés sa stabilité et réactivité dans l'eau (*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2253–2264). Ce nouveau complexe $[(N_4O)Fe(OH_2)]^+$ est montré ci-dessous :



La synthèse se fait dans un solvant inerte, comme montré ci-dessous (réaction 1) :



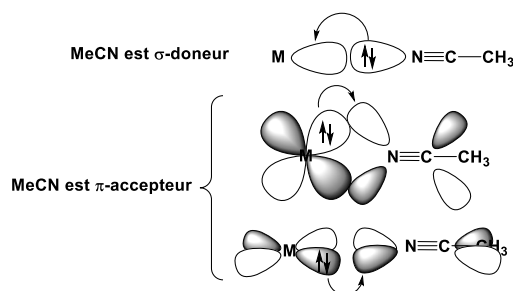
- Donner l'état d'oxydation du centre métallique dans le complexe de départ $[Fe(CH_3CN)_6](PF_6)_2$, le nombre d'électrons dans les orbitales d et le nombre d'électrons de valence.

CH_3CN est neutre et PF_6^- est chargé négativement, donc $[Fe(CH_3CN)_6]^{2+}$

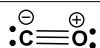
$\Rightarrow Fe^{II}$, d^6 , 18 é

- Faire un schéma simple des orbitales impliquées dans l'interaction entre CH_3CN et le centre métallique.

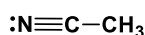
Le ligand $:N \equiv C - CH_3$ est sigma donneur et pi accepteur



3. Comparer les structures de Lewis des ligands CH_3CN et CO . Quel ligand est apte à former des liaisons plus fortes avec un métal de transition ? Justifier.



CO est meilleur π accepteur



Moins bon π accepteur (méthyl est inductif donneur) mais meilleur σ donneur que CO .

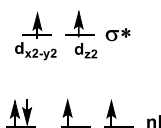
4. Donner l'état d'oxydation du centre métallique dans le complexe $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^+$, le nombre d'électrons dans les orbitales d et le nombre d'électrons de valence.

N_4O^- est chargé négativement et le complexe porte une charge positive.

Donc $\Rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$, d^6 , 18 é

5. Sachant que ce complexe présente un spin $s = 2$, écrire la séparation des orbitales d (en ne prenant en compte que les interactions sigma). Identifier chaque niveau comme liant, antiliant ou non liant.

Vu que $s = 2$, cela implique que 4 électrons sont célibataires : $4 \times \frac{1}{2} = 2$. Donc le complexe est haut spin.

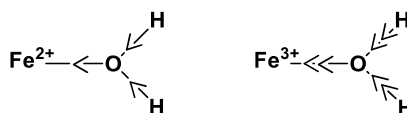


Le complexe $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^+$ a été oxydé par un électron pour former $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^{2+}$. Une étude a permis de déterminer deux valeurs de pK_a correspondant à la simple déprotonation du ligand H_2O des complexes $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^+$ et $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^{2+}$: 4,4 et 12,3.

6. Attribuer ces deux valeurs de pK_a et justifier votre choix. Sous quelle forme on trouve le complexe avec le $\text{pK}_a = 12$ dans l'eau neutre ?

$[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^+$ a été oxydé par un électron pour former $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}(\text{OH}_2)]^{2+}$

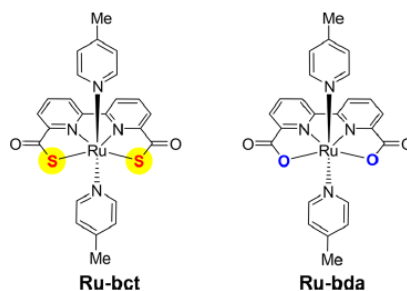
$\Rightarrow \text{Fe}(\text{II}) - 1 \text{ é} \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$



L'acidité de Lewis du centre métallique polarise la liaison O-H et abaisse le pK_a . Cet effet est plus important pour un métal plus hautement chargé, donc $\text{Fe}(\text{III}) > \text{Fe}(\text{II})$.

Donc : $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)]^+$: $\text{pK}_a = 12,3$ et $[(\text{N}_4\text{O})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)]^{2+}$: $\text{pK}_a = 4,4$

Dans le même but, trouver un catalyseur pour l'oxydation de l'eau, des complexes différents de ruthénium ont été préparés (*Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 3137–3144) :



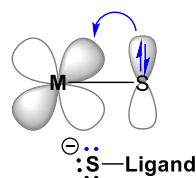
7. Donner l'état d'oxydation du centre métallique dans les deux complexes, **Ru-bct** et **Ru-bda**, le nombre d'électrons dans les orbitales d et le nombre d'électrons de valence.

Dans Ru-bct les atomes de soufres sont chargés négativement, dans le cas de Ru-bda ces sont les atomes d'oxygène qui portent chacun une charge négative.

Donc pour les deux complexes : Ru^{II}, d⁶, 18 é

8. Comparer le caractère σ/π donneur ou accepteur de l'atome de soufre avec celui de l'atome d'oxygène dans ces ligands. Justifier la réponse.

Les ligands thiolates sont de bons donneurs, σ et π . Ils sont gros et polarisables, donc une bonne interaction avec Ru(II) qui est mou. Les ligands alcoolates, par contre sont plus électronégatifs, beaucoup moins polarisables, et en conséquence nettement moins bons donneurs.



9. Sachant que les cycles aromatiques du ligand chélate sont des π -accepteurs, quelles liaisons Ru-N de ces ligands chélatants sont plus fortes, celles du complexe **Ru-bct** ou celles du complexe **Ru-bda**. Expliquer.

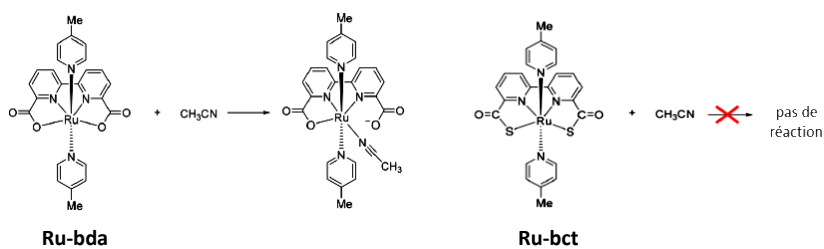
Comme vu avant, RS^- est un bien meilleur donneur (σ et π) que RO^- , et les ligands de type pyridine sont de π -accepteurs. Donc, pour qu'il y a une bonne interaction, il faut que le donneur et sur le même axe que l'accepteur. Dans ce cas, RS^- donne une densité électronique à travers du centre métallique vers le ligand pyridine, ce qui renforce la liaison Ru-N.

Donc les liaisons Ru-N sont plus fortes dans le complexe Ru-bct.

10. Expliquer brièvement l'effet chélate.

L'effet chélate : Certains ligands présentent plusieurs atomes donneurs susceptibles de former des liaisons avec un atome métallique. Ces sont des ligands polydentes ou chélatants. Les complexes ainsi formés présentent une stabilité particulière vis à vis des complexes de ligands monodentes. Cet effet stabilisateur est essentiellement un effet entropique.

11. Si on dissout ces deux complexes dans l'acétonitrile (CH_3CN), **Ru-bda** réagit avec ce solvant comme montré ci-dessous, par contre aucune réaction n'est observé pour **Ru-bct**. Proposer une explication pour ce résultat.



Ru(II) et le soufre sont gros et polarisables, donc mous, et en conséquence la liaison est forte.

L'oxygène est beaucoup plus dur que le soufre, donc l'interaction avec le Ru(II) est plus faible, et en conséquence cette liaison est plus facilement rompue pour Ru-bda.

CH_3CN est une molécule polarisable (riche en électrons) et c'est le solvant, donc sa concentration est très élevée.

Donc, Ru-bda échange facilement son ligand oxygéné par une molécule d'acétonitrile.

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

6 CHIFFRES SIGNIFICATIFS. MASSES ATOMIQUES DES ISOTOPES LES PLUS STABLES ENTRE ACCOLADES.

1	IA																	VIIIA									
1	H																	He									
	Hydrogène																	Hélium									
2	Li	Be													B	C	N	O	F	Ne							
	Lithium	Béryllium													Bore	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor	Neon							
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar									
	Sodium	Magnésium											Aluminium	Silicium	Phosphore	Soufre	Chlore	Argon									
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
	Potassium	Calcium	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome	Krypton									
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
	Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molibdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Étain	Antimoine	Tellure	Iode	Xénon									
6	Cs	Ba											Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Césium	Baryum											Hafnium	Tantal	Tungstène	Réhenium	Osmium	Iridium	Platine	Or	Mercure	Thallium	Plomb	Bismuth	Polonium	Astatoïde	Radon
7	Fr	Ra											Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
	Francium	Radium											Rutherfordium	Dubnium	Seaborgium	Berkélium	Hassium	Moscovium	Darmstadtium	Röntgenium	Copernicium	Nielsenium	Flerovium	Livermorium	Ugnessium	Ununseptium	Ununoctium
			6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
				Lanthane	Cérium	Praseodyme	Néodyme	Praseodyme	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutécium									
			7	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr									
				Actinide	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Americium	Curieum	Berkélium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lavrencium									



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2019-2020

**Session 1 – Eval1 – S4
Sujet**

Chimie

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

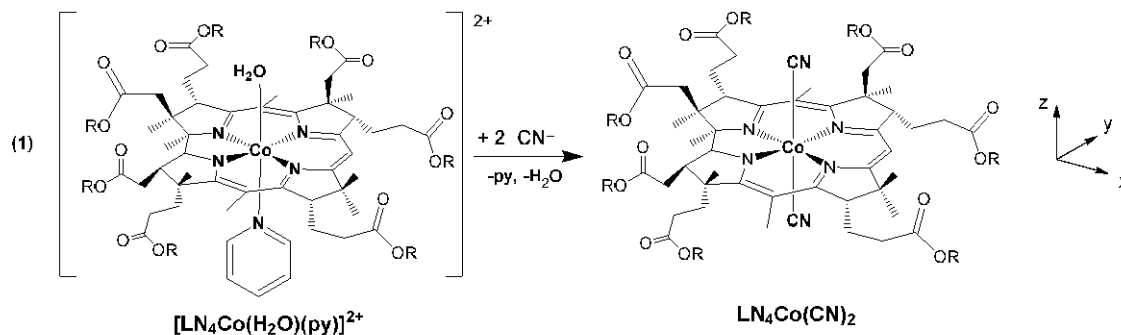
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

Chimie de coordination (30 minutes)

PARTIE 1

Le complexe de cobalt, $[\text{LN}_4\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})]^{2+}$ est un modèle de la vitamine B12. En présence de deux équivalents de cyanure, un nouveau complexe, $\text{LN}_4\text{Co}(\text{CN})_2$ est obtenu. Le bilan de la réaction (1) est montré ci-dessous :



LN_4 correspond au ligand portant 4 atomes d'azote coordinants dans le plan x/y , et $\text{py} =$ 

Concernant le complexe $[\text{LN}_4\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})]^{2+}$:

- 1) **Donnez l'état d'oxydation du centre métallique dans ce complexe $[\text{LN}_4\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})]^{2+}$, le nombre d'électrons dans les orbitales d du métal, et le décompte total d'électrons dans ce complexe.**

La molécule d'eau du complexe $[\text{LN}_4\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})]^{2+}$ possède une valeur de pK_a de 7,8.

- 2) **En comparant cette valeur de pK_a de la molécule d'eau coordonnée avec celle de l'eau dans l'eau ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) expliquez la différence entre ces deux valeurs de pK_a .**

Le complexe $[\text{LN}_4\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})]^{2+}$ peut être réduit à deux électrons, pour conduire à la formation d'un nouveau complexe neutre et diamagnétique A.

- 3) **Quelle est la géométrie de ce complexe A (octaèdre, tétraèdre, plan carré)? Justifiez précisément votre réponse.**

Concernant le complexe $\text{LN}_4\text{Co}(\text{CN})_2$,

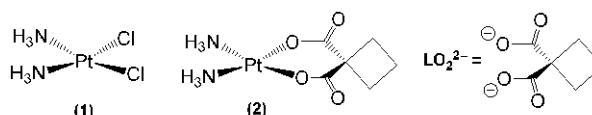
- 4) **Donnez l'état d'oxydation du centre métallique dans ce complexe $\text{LN}_4\text{Co}(\text{CN})_2$, le nombre d'électrons dans les orbitales d du métal, et le décompte total d'électrons dans ce complexe.**
- 5) **Donnez la séparation des orbitales d dans un complexe octaédrique régulier en prenant en compte uniquement les interactions σ . Pour la configuration choisie, indiquez les niveaux comme liants / antiliants / non liants.**
- 6) **Placez les électrons dans le diagramme de la question précédente. Le complexe est-il diamagnétique ou paramagnétique ? Justifiez votre réponse**
- 7) **Quelles sont les interactions (σ , π donneur/accepteur) possibles entre un ligand CN^- et un métal de transition. Expliquez à l'aide de schémas simples.**

En réalité le complexe $LN_4Co(CN)_2$ n'est pas un octaèdre régulier. Pour la question suivante les quatre atomes d'azote du plan (x,y) sont considérés identiques et uniquement σ -donneurs.

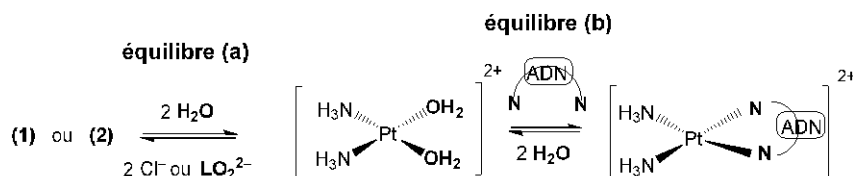
8) Proposez une séparation des orbitales d prenant en compte la distorsion induite par les ligands CN^- axiaux (sur l'axe z). Indiquez les niveaux comme σ ou π , liants / antiliants / non liants.

PARTIE 2

De nombreux complexes de platine, comme le *cis-platine* (1) ou le *carboxyplatine* (2), ont été développés comme anti-cancéreux.



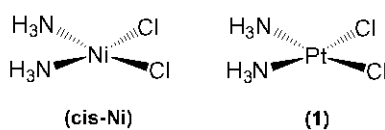
L'activité de ces composés passe par une suite de réaction : hydratation (équilibre (a)), puis formation d'un complexe dans lequel le centre métallique est coordonné à des atomes d'azote de l'ADN (équilibre (b)).



9) Des deux complexes (1) et (2), lequel est le plus stable en milieu aqueux (équilibre (a) le moins déplacé vers la droite)? Justifiez, et explicitez la contribution thermodynamique à la base de cette différence de réactivité.

Les molécules soufrées présentes dans la cellule peuvent se lier au centre métallique. Dans ce cas, l'ADN ne peut plus coordonner ces complexes de platine et leur activité anticancéreuse est fortement réduite.

10) Les molécules soufrées interagissent elles plus fortement avec le complexe (cis-Ni) ou avec le cis-platine (1)? Justifiez votre réponse en explicitant les concepts que vous utilisez.



CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

6 CHIFFRES SIGNIFICATIFS. MASSES ATOMIQUES DES ISOTOPES LES PLUS STABLES ENTRE ACCOLADES.

1	IA																	18	VIIIA	
1	1,00794																	2	4,0026	
1	H <i>Hydrogène</i>																	18	He <i>Hélium</i>	
2	3 6,941	4 9,01218																	10	20,1797
2	Li <i>Lithium</i>	Be <i>Béryllium</i>																	10	Ne <i>Neon</i>
11	22,9898	12 24,305																	18	39,948
3	Na <i>Sodium</i>	Mg <i>Magnésium</i>																	18	Ar <i>Argon</i>
19	39,0983	20 40,078	21 44,9559	22 47,867	23 50,9415	24 51,9961	25 54,9380	26 55,845	27 58,9332	28 58,6934	29 63,546	30 65,38	31 69,723	32 72,63	33 74,9216	34 78,96	35 79,904	36 83,798		
4	K <i>Potassium</i>	Ca <i>Calcium</i>	Sc <i>Scandium</i>	Ti <i>Titane</i>	V <i>Vanadium</i>	Cr <i>Chrome</i>	Mn <i>Manganèse</i>	Fe <i>Fer</i>	Co <i>Cobalt</i>	Ni <i>Nickel</i>	Cu <i>Cuivre</i>	Zn <i>Zinc</i>	Ga <i>Gallium</i>	Ge <i>Germanium</i>	As <i>Arsenic</i>	Se <i>Sélénium</i>	Br <i>Brome</i>	Kr <i>Krypton</i>		
37	85,4678	38 87,62	39 88,9058	40 91,224	41 92,9064	42 95,96	43 98,9062	44 101,07	45 102,905	46 106,42	47 107,868	48 112,411	49 114,818	50 118,71	51 121,76	52 127,6	53 126,905	54 131,293		
5	Rb <i>Rubidium</i>	Sr <i>Strontium</i>	Y <i>Yttrium</i>	Zr <i>Zirconium</i>	Nb <i>Niobium</i>	Mo <i>Molybdène</i>	Tc <i>Téchnetium</i>	Ru <i>Ruthénium</i>	Rh <i>Rhodium</i>	Pd <i>Palladium</i>	Ag <i>Argent</i>	Cd <i>Cadmium</i>	In <i>Indium</i>	Sn <i>Étain</i>	Sb <i>Antimoine</i>	Te <i>Tellure</i>	I <i>Iode</i>	Xe <i>Xénon</i>		
55	132,905	56 137,327	72 178,49	73 180,948	74 181,84	75 186,207	76 190,23	77 192,227	78 195,084	79 196,967	80 200,59	81 204,383	82 207,2	83 208,98	84 209	85 210,1	86 222			
6	Cs <i>Césium</i>	Ba <i>Baryum</i>	Hf <i>Hafnium</i>	Ta <i>Tantal</i>	W <i>Tungstène</i>	Re <i>Rhénium</i>	Os <i>Osmium</i>	Ir <i>Iridium</i>	Pt <i>Platine</i>	Au <i>Or</i>	Hg <i>Mercure</i>	Tl <i>Thallium</i>	Pb <i>Plomb</i>	Bi <i>Bismuth</i>	Po <i>Polonium</i>	At <i>Astato</i>	Rn <i>Radon</i>			
87	132,905	88 137,327	104 126,6	105 126,6	106 126,6	107 127	108 126,6	109 127	110 127	111 128	112 128	113 128	114 129	115 128	116 129	117 129	118 129			
7	Fr <i>Francium</i>	Ra <i>Radium</i>	Rf <i>Réfermium</i>	Db <i>Dubnium</i>	Sg <i>Seaborgium</i>	Bh <i>Berkélium</i>	Hs <i>Hassium</i>	Mt <i>Moscovium</i>	Ds <i>Darmstadtium</i>	Rg <i>Roentgenium</i>	Cn <i>Copernicium</i>	Uut <i>Ununseptium</i>	Fl <i>Fleréovium</i>	Uup <i>Ununpentium</i>	Lv <i>Livermorium</i>	Uus <i>Ununseptium</i>	Uuo <i>Ununoctium</i>			
57	138,906	58 140,116	59 140,908	60 144,242	61 145	62 150,36	63 151,964	64 157,25	65 158,925	66 162,5	67 164,930	68 167,259	69 168,934	70 173,054	71 174,967					
6	La <i>Lanthane</i>	Ce <i>Cérum</i>	Pr <i>Praseodyme</i>	Nd <i>Néodyme</i>	Pm <i>Prométhium</i>	Sm <i>Samarium</i>	Eu <i>Europium</i>	Gd <i>Gadolinium</i>	Tb <i>Terbium</i>	Dy <i>Dysprosium</i>	Ho <i>Holmium</i>	Er <i>Erbium</i>	Tm <i>Thulium</i>	Yb <i>Ytterbium</i>	Lu <i>Lutécium</i>					
89	122,7	90 232,038	91 231,036	92 238,029	93 237	94 244	95 243	96 247	97 247	98 251	99 252	100 257	101 258	102 259	103 262					
7	Ac <i>Actinium</i>	Th <i>Thorium</i>	Pa <i>Protactinium</i>	U <i>Uranium</i>	Np <i>Néptunium</i>	Pu <i>Plutonium</i>	Am <i>Americium</i>	Cm <i>Cérium</i>	Bk <i>Berkélium</i>	Cf <i>Californium</i>	Es <i>Einsteinium</i>	Fm <i>Fermium</i>	Md <i>Mendelevium</i>	No <i>Nobelium</i>	Lr <i>Lérvicium</i>					



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2019-2020

Session 1 – Eval1 – S4
Correction

Chimie

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

Nom
SETI
21800216

Evaluation de chimie n°4

Partie 1

1) Le complexe $[\text{NiCO}(\text{CN})_2]$ est neutre. Le ligand CN^- porte une charge négative. Le ligand cyanure est chargé négativement.
On a déterminé $D_{\infty h}$ (O_h)
Le cobalt appartient à la 8^{ème} colonne, donc $d^8 = d^6$
il y a 6 électrons dans les orbitales d du métal.
 $N_T = \text{nbr d'électrons des orbitales d} + 2 \times \text{nbr d'atomes liés au métal}$
 $N_T = 6 + 2 \times 6 = 18$ électrons au total, dans ce complexe.

2) — — — (σ^*) anti-liant
— — — (π) non liant

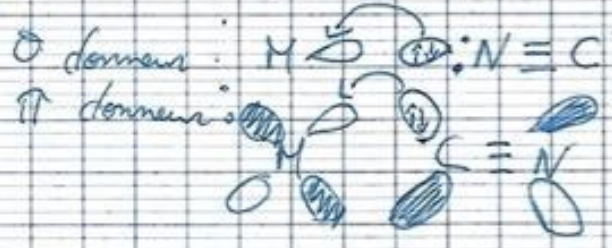
Séparation des orbitales d dans un complexe octaédrique régulier.

3) — — — σ^* Le cobalt est dans la 1^{ère} ligne, $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ π le complexe peut donc être bas ou haut spin.

Le cyanure est un ligand à champ fort dans le complexe et à bas spin.

$\Delta S = 0$, Le complexe est donc diamagnétique.

4) Le ligand cyanure (CN^-) est σ et π donneur



— $d_{x^2-y^2}$ (σ^*) anti liant

5) $\left. \begin{array}{l} - d_{xz} \\ - d_{yz} \end{array} \right\} \text{ (ml) non liant}$
 $\begin{array}{l} \text{---} \\ d_{xz} \quad d_{yz} \end{array}$

6) Dans le complexe $[LN_4CO(H_2O)(py)]^{2+}$, le ligand LN_4 porte un azote chargé négativement.

On en déduit que $Ox = +III$.

Il y a donc, comme pour le complexe $LN_4CO(CN)_2$, 6 électrons dans les orbitales d du métal.

$NT = 6 + 2 \times 6 = 18$ électrons au total, dans ce complexe

7) La coordination d' H_2O avec le complexe fait que la molécule gagne en densité électronique, donc son pKa augmente

8) Le complexe A possède 3 ligands, il devrait donc être octaédrique. Puisqu'il est bas spin (un paramagnétique), selon l'effet Jahn Teller, il va connaître une distorsion tétragonale.

Partie 2

9) Le complexe 2 est plus stable en milieu aqueux car il porte un ligand polychélate avec un encombrement stérique. Ainsi, son déplacement vers la droite demande plus d'entropie que le complexe 1. Le dernier porte 4 ligands monochélate dont 2 Cl^- qui vont très rapidement réagir avec l'eau

10) Le métal Pt est plus mou que le métal Ni. Les molécules soufrées sont des bases molles qui vont donc agir plus facilement avec un acide mou, donc le complexe bis platine.



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2019-2020

**Session 1 – Eval2 – S4
Sujet**

Chimie

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

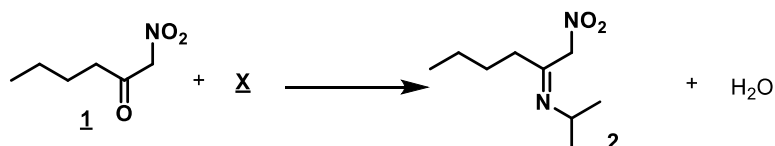
Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

Durée de l'épreuve : 30 minutes

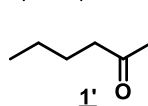
Vous devez rédiger les réponses aux questions de cet exercice sur papier libre. N'oubliez pas de mettre vos nom, prénom et numéro d'étudiant sur la copie. Votre copie doit être déposée sur moodle avant fermeture de l'activité dépôt de devoir en format pdf sous forme d'un seul document (mercredi 20 mai, 14h20).

On pourra utiliser des notations simplifiées judicieuses pour les mécanismes.

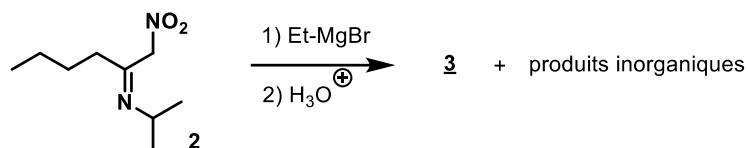
1) Soit la réaction suivante :



- Ecrire la structure du composé **X** permettant d'effectuer la synthèse de **2** à partir de **1**.
- Proposer un mécanisme complet en catalyse acide générale (l'acide utilisé sera noté BH).
- La réaction de **X** avec **1'** est-elle plus rapide qu'avec **1**? Justifier la réponse.

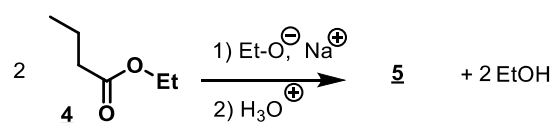


2) Soit la réaction suivante :



- a) Ecrire la structure de tous les stéréoisomères de configuration du produit 3 obtenu (on précise que le groupement NO₂ ne réagit pas lors de cette réaction).
- b) Ecrire l'équation-bilan de la synthèse de l'organomagnésien utilisé à partir d'un dérivé halogéné judicieux.
- c) Ecrire le mécanisme de la réaction d'obtention de 3 à partir de 2 et de l'organomagnésien.

3) Soit la réaction :



- a) Ecrire la structure du composé 5
- b) Proposer un mécanisme complet pour cette réaction que l'on nommera.



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2019-2020

Session 1 – Eval2 – S4
Correction

Chimie

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

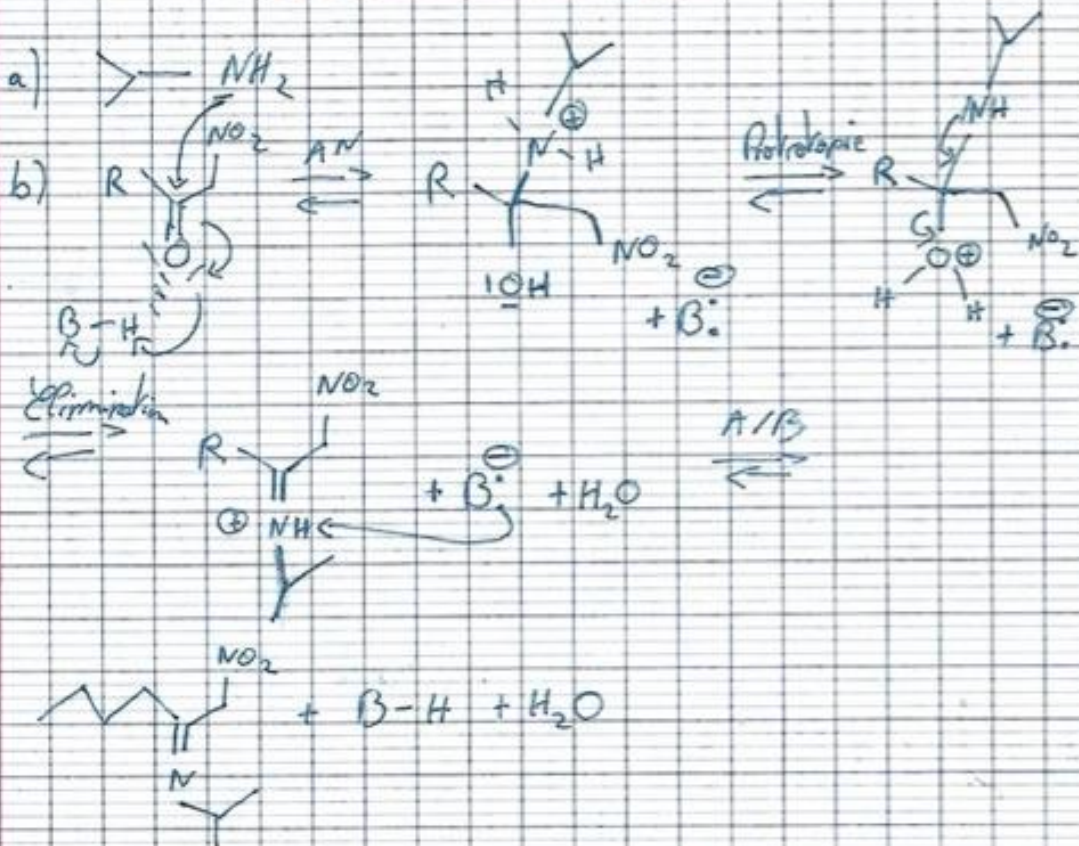
Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

SETTI

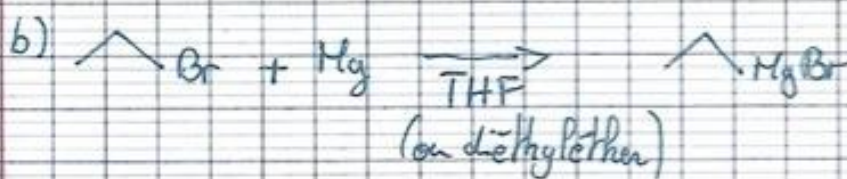
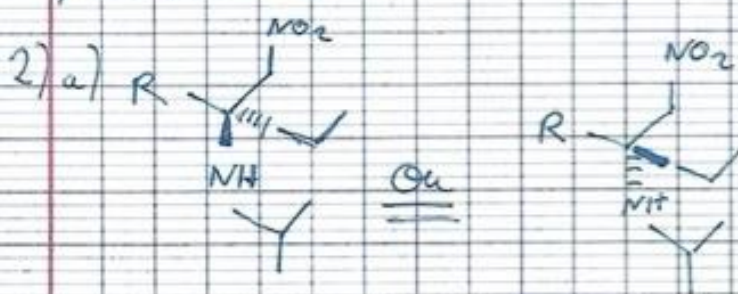
Nan

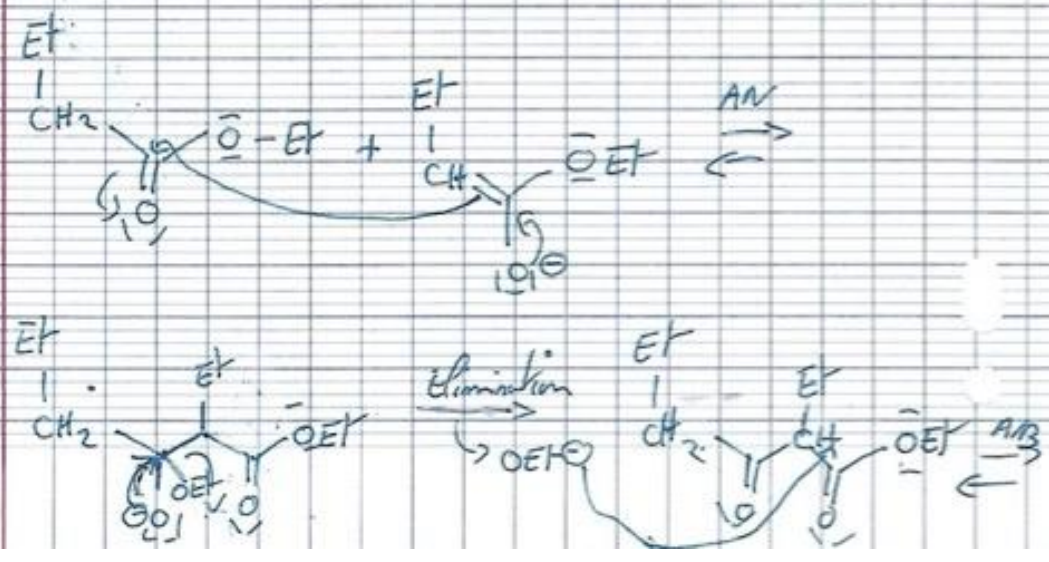
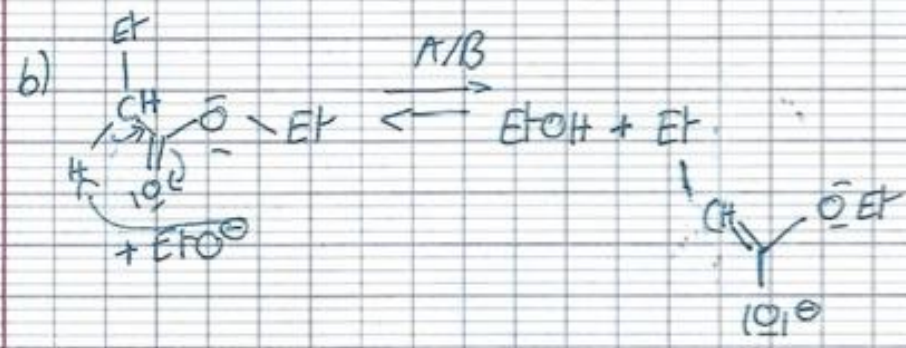
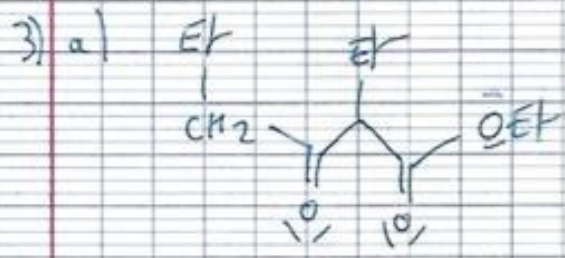
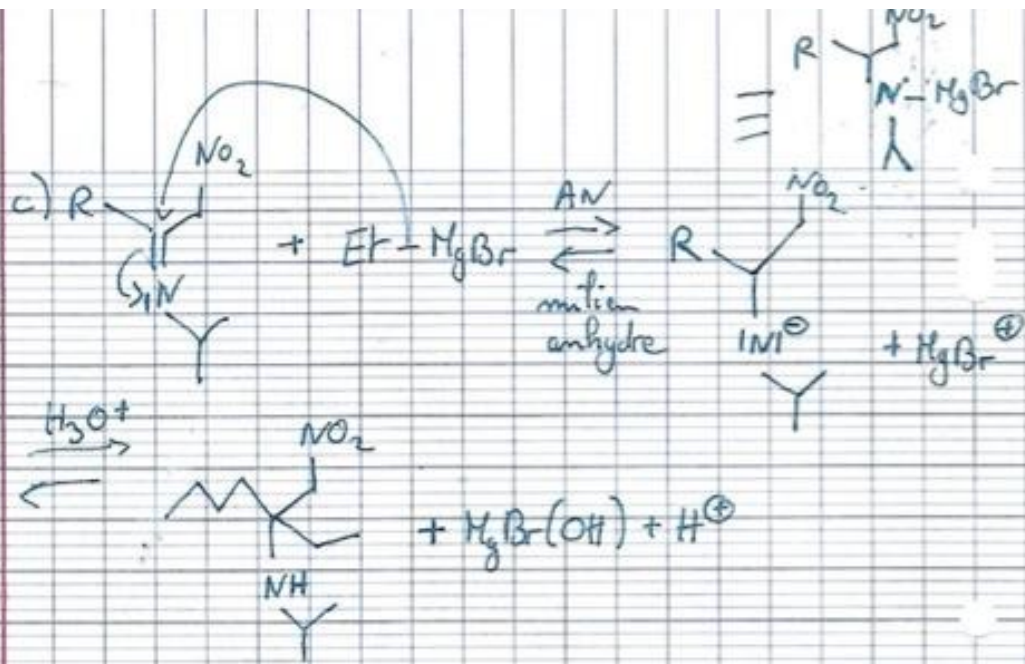
21800261

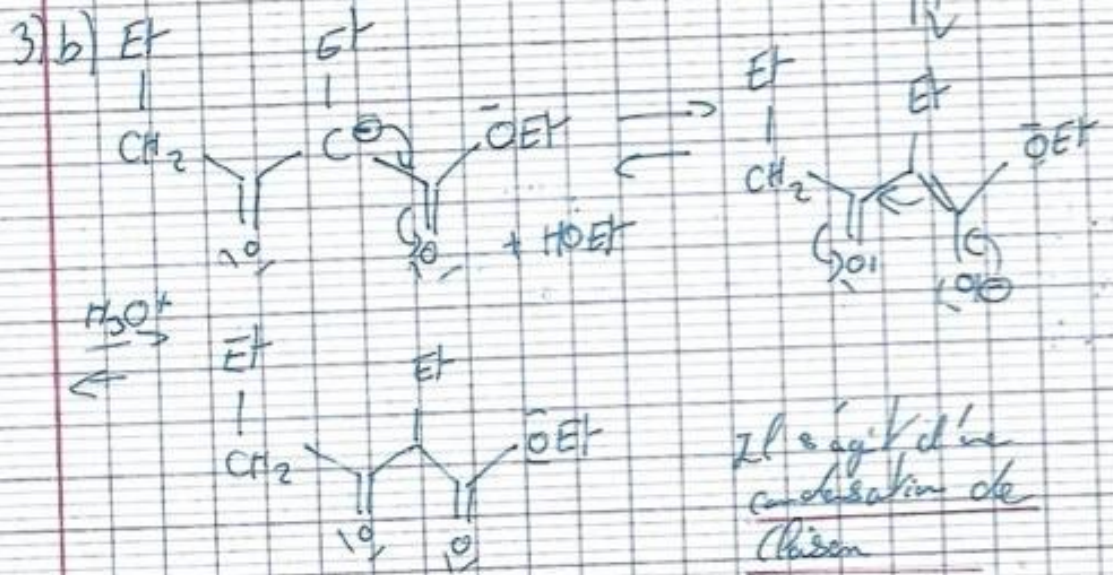
Devin B. Chimie



c) Le groupement NO_2 de cet mésomère attire donc affaiblit l'électrophilie de la molécule. Donc, la réaction X est plus rapide avec t'.









Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2021-2022

Session 1 – S4
Sujet

Chimie

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

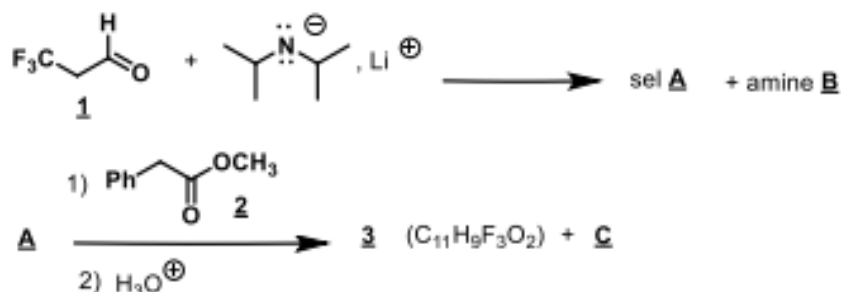
Annales (sujet session initiale 21-22)

Exercice 1

On s'intéresse à la synthèse d'un β -cétoacide noté **4** et à quelques réactions effectuées à partir de ce composé.

1) Synthèse du β -cétoacide **4**

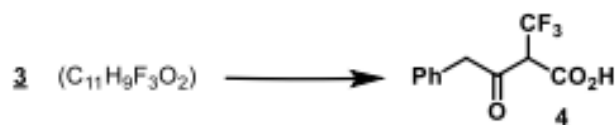
Le composé **1** est traité en milieu anhydre par 1 équivalent de diisopropylamidure de lithium pour conduire à un sel **A** et à une amine **B**. On ajoute ensuite l'ester **2**. On obtient après une étape d'acidification (par H_3O^+) un composé **3** de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_2$ ainsi qu'un sous-produit **C**.



a) Proposer une structure pour le sel **A** et pour l'amine **B**. Justifier précisément la stabilité de l'anion de **A**.

b) Par analogie avec la réaction de Claisen, proposer un mécanisme complet pour l'obtention de **3** dont on précisera la structure topologique et de **C** qu'on explicitera. Combien de stéréoisomères de configuration de **3** obtient-on ? Sont-ils facilement séparables ? Justifier.

c) **3** est transformé en **4**. Identifier le type de cette réaction.



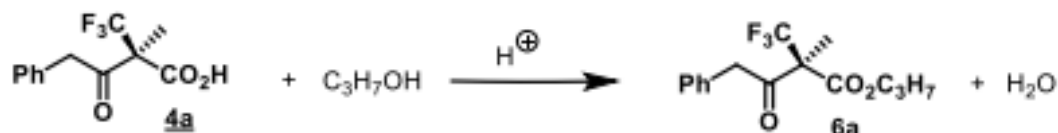
2) Décarboxylation de **4**

Par chauffage en présence de traces de H^+ , **4** peut être décarboxylé pour conduire à la cétone **5**. Proposer un mécanisme montrant le rôle de la cétone dans la réaction de décarboxylation.



3) Synthèse d'alcools à partir d'un dérivé de 4

Un dérivé de **4** noté **4a** est estérifié en **6a** par action du propanol C₃H₇OH en présence de traces d'acide fort H⁺ dans le cyclohexane.



a) Déterminer la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique de **4a**. Indiquer le classement des substituants selon les règles de Cahn Ingold Prelog.

b) Cette réaction est effectuée en utilisant un appareillage de Dean-Stark. Faire un schéma du montage de la synthèse de **6a** utilisant le Dean-Stark. Sur ce schéma, préciser où se trouvent le composé **6a**, H₂O, le cyclohexane et le catalyseur en fin de réaction. Expliquer le principe et l'intérêt de cette méthode. On pourra utiliser le tableau de données ci-dessous.

	cyclohexane	eau	hétéroazéotrope eau/cyclohexane
Température d'ébullition	81°C	100°C	69°C
Densité	0,78	1	/

c) Ecrire une équation-bilan équilibrée de la synthèse de **7** à partir d'un dérivé halogéné approprié.

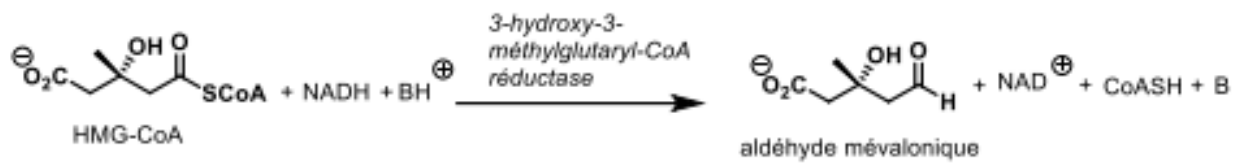
d) Rappeler le mécanisme de la réaction d'un excès d'organomagnésien **7** sur un ester suivie d'une étape d'acidification en utilisant les notations ci-dessous.

Le composé **6a** est traité par **3 équivalents** d'organomagnésien **7**. Indiquer la structure topologique de tous les produits organiques obtenus après hydrolyse.

e) Le composé **4a** est traité par **3 équivalents** d'organomagnésien **7**. Indiquer la structure topologique de tous les produits organiques obtenus après hydrolyse.

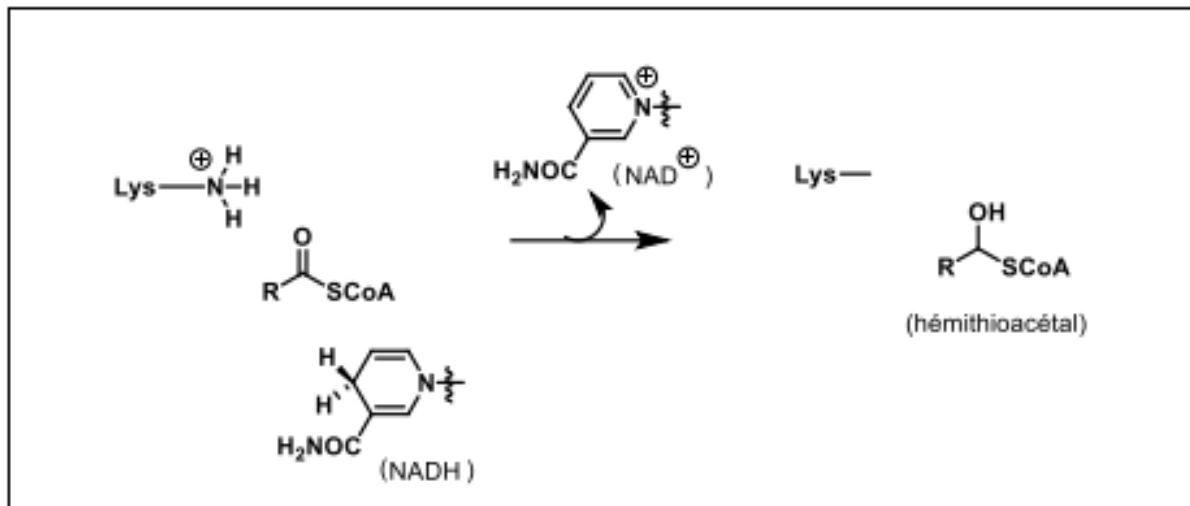
Exercice 2

On s'intéresse à la réduction du (3S)-3-hydroxy-3-méthylglutaryl-CoA (HMG-CoA) en (R)-aldéhyde mévalonique au sein de la 3-hydroxy-3 méthylglutaryl-CoA réductase. L'équation de cette réaction est :

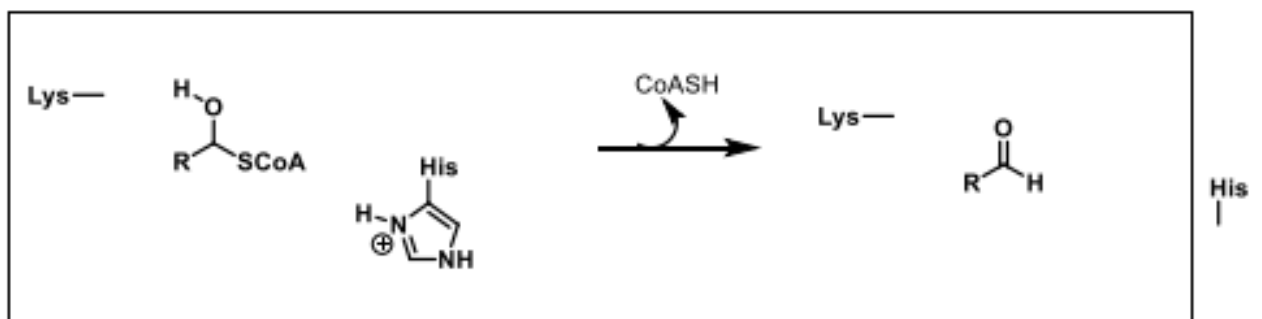


BH⁺ est une chaîne latérale d'un des acides aminés clef de cette transformation qui se fait en deux étapes. NADH se comporte comme un donneur d'ion hydrure H⁻.

1) HMG-CoA est d'abord réduit en hémithioacétal. Cette étape fait intervenir NADH et une lysine du site actif. Compléter le schéma ci-dessous de manière à montrer le mécanisme (atomes judicieux, doublets non liant, flèches, liaisons hydrogène éventuelles, structure de la chaîne latérale de la lysine ...).



2) L'hémithioacétal est ensuite transformé en aldéhyde. Cette étape fait intervenir la lysine (même état de protonation qu'en fin d'étape précédente) et une histidine du site actif. Compléter le schéma ci-dessous de manière à montrer le mécanisme (atomes judicieux, flèches, liaisons hydrogène éventuelles, structures des chaînes latérales des acides aminés).



3) Identifier l'acide aminé BH⁺ de l'équation-bilan ? Quel est le rôle de l'autre acide aminé ?



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2021-2022

Session 1 – S4
Correction

Chimie

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

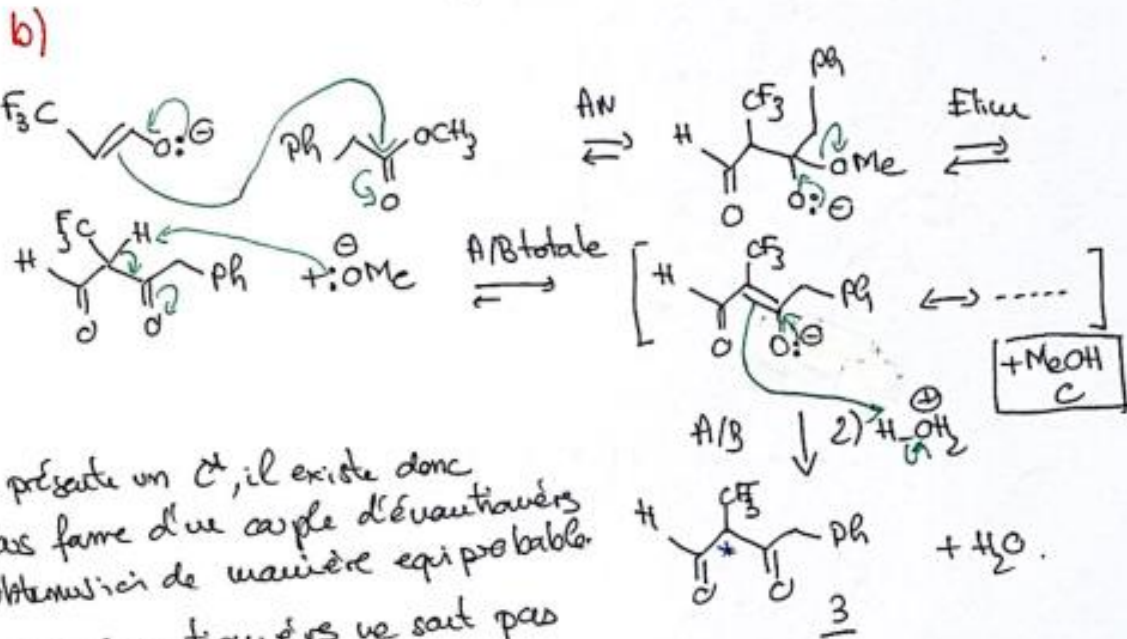
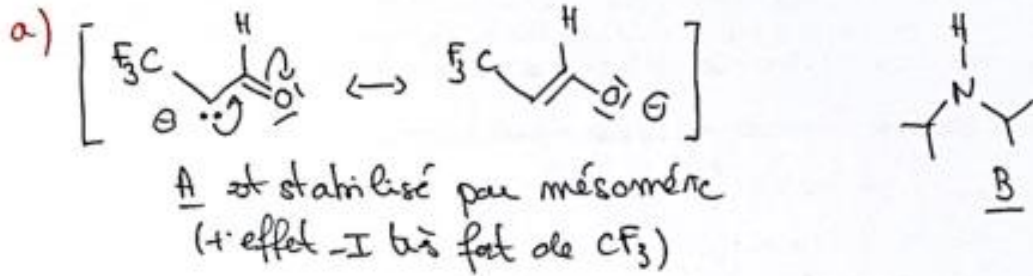
Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

Exercice 1

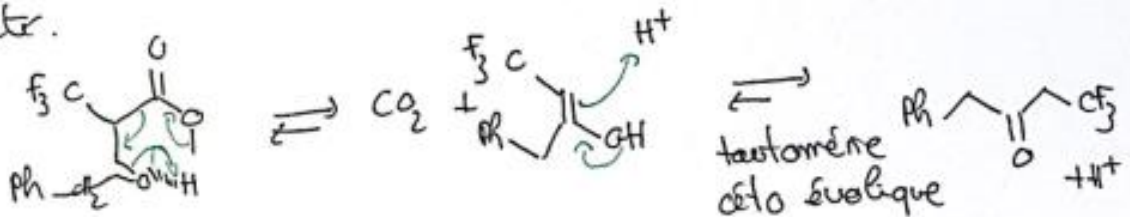
1) Synthèse du β -cétacide



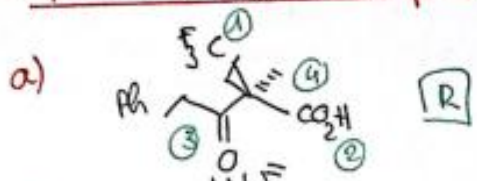
c) 3 \rightarrow 4 est une oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique.

2) Décarboxylation de 4

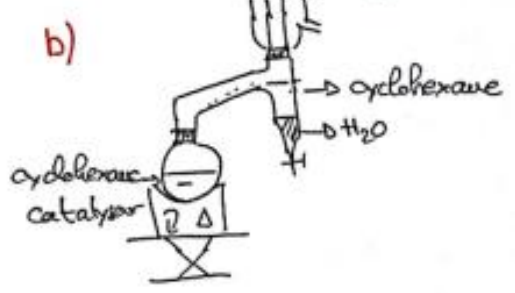
Les β -cétacides se décarboxyilent facilement selon un mécanisme.



3) Synthèse d'alcools à partir d'un dérivé de 4

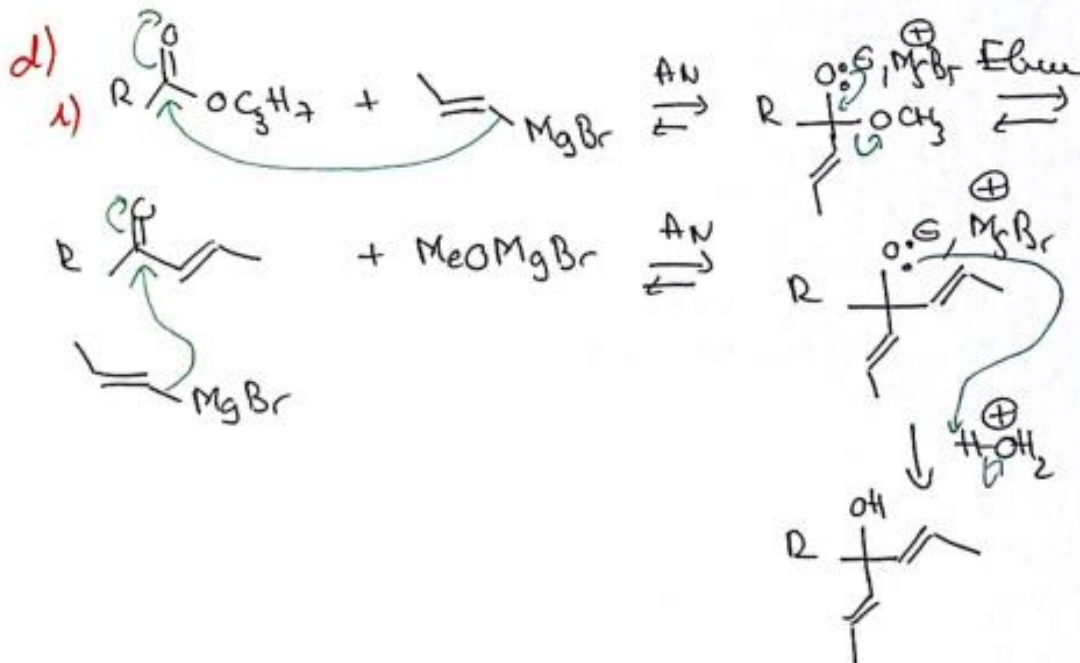
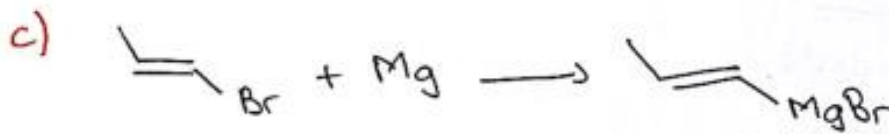


Rappel CNOF de la classification périodique

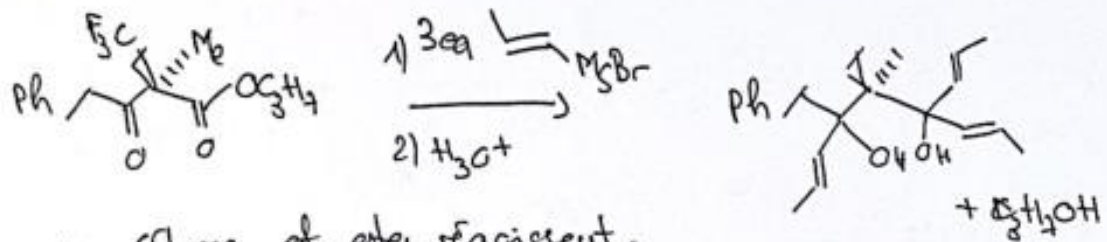


L'eau formée par la réaction d'estérification forme un hétéro azéotrope avec le cyclohexane, ce mélange de la proportions de l'hétéroazéotrope est le \oplus volatile il est donc distillé et retombe sous forme liquide non miscibles dans le tube du Jean-Stauch.

\Rightarrow l'élimination de l'eau abaisse la réaction de sens direct et permet d'augmenter le rendement.

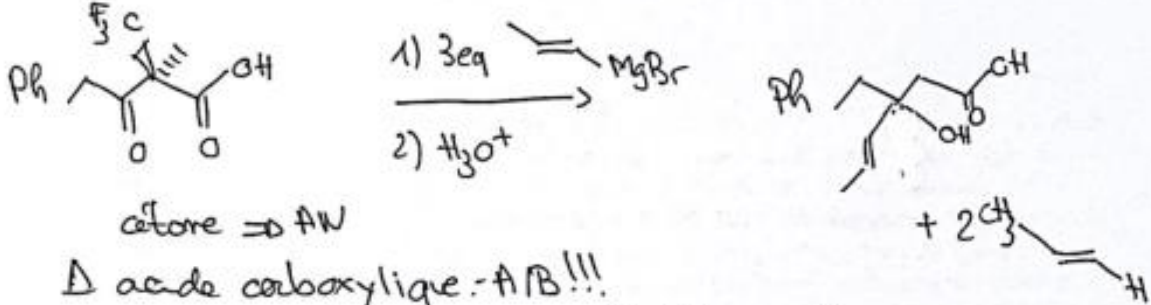


ii)



Cétone et ester réagissent.
 AN.
 cf question précédente (AN, Elim, AN)

e)



cétone \Rightarrow AN
 Δ acide carboxylique - AB!!!
RCO2H + R'MgBr \rightarrow RCO2^- + Mg^+ Br + R'H

Exercice 2

