

Première partie

Questions courtes

Avant de commencer

Ce problème comprend deux parties totalement indépendantes.

Dans la première partie, tout raisonnement cohérent et raisonnable est accepté. Vous pourrez être amené à faire des hypothèses en les justifiant sommairement. La note maximale pour chacune de ces questions est indiquée au début de la question.

Dans la seconde partie, des Questions à Choix Multiples sont proposées ; chaque question possède une réponse correcte et trois mauvaises réponses. Chaque bonne réponse vaut **+1**, chaque mauvaise réponse ou absence de réponse vaut **-1/3**. Aucune justification n'est demandée pour ces questions.

1 Questions ouvertes

Question n°1. (2 points) Classer les éléments alcalins par numéro atomique croissant.

Question n°2. (2 points) Classer les gaz nobles par numéro atomique croissant.

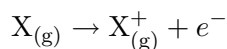
Question n°3. (2 points) Le prix NOBEL de Physique 2007 a été attribué à des travaux portant sur des couches nanométriques de matériaux magnétiques alternés avec des matériaux non magnétiques. L'équipe de recherche avait utilisé des couches de Fe et de Cu. Donner la configuration électronique de Fe et de Cu.

Question n°4. (2 points) Citer les éléments liquides à la température du corps humain (37°C).

Question n°5. (2 points) Donner l'ordre de grandeur de la concentration en NaCl dans l'eau de mer ($M_{NaCl} \sim 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Question n°6. (4 points) Supposons qu'une bouteille de vin oubliée se soit intégralement transformée en vinaigre, estimer à l'aide d'approximations que vous expliquerez et d'un calcul le pH du vinaigre obtenu. Commenter votre résultat.

Question n°7. (4 points) On appelle Énergie d'Ionisation (EI) la variation d'énergie associée au processus



Dessiner sommairement le graphe de l'énergie d'ionisation des éléments de la seconde ligne du tableau périodique (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne). Vous pourrez vous aider de raisonnements sur la configuration électronique des entités mises en jeu.

Question n°8. (2 points) Les sulfites du vin sont produits par réaction de SO₂ avec l'eau. Représenter les structures de LEWIS de SO₂ et de l'ion sulfite.

Question n°9. (2 points) L'hexafluorure de soufre est un gaz à effet de serre environ 20 000 fois plus « efficace » que le dioxyde de carbone CO₂. Représenter les formules de LEWIS de SF₆ et CO₂.

2 Questions à choix multiples

Question n°10. Quel est le symbole du manganèse ?

- ☐ Ma
- ☐ Mn
- ☐ Mg
- ☐ Me

Question n°11. Quelle est la formule de l'ion chlorate ?

- ☐ Cl^-
- ☐ ClO^-
- ☐ ClO_2^-
- ☐ ClO_3^-

Question n°12. Quelle espèce est caractérisée par le test à la 2,4-DNPH ?

- ☐ Les ions Fe(II)
- ☐ Les aldéhydes et les cétones
- ☐ Les alcènes
- ☐ Les ions Co(II)

Question n°13. Quelle espèce est utilisée pour caractériser les ions Ag(I) ?

- ☐ Les ions Cr(III)
- ☐ Les ions Au(III)
- ☐ Les ions CO_3^{2-}
- ☐ Les ions Cl^-

Question n°14. Quel est le $\text{p}K_{\text{A}}$ du couple ammonium/ammoniac ?

- ☐ 6.40
- ☐ 7.75
- ☐ 9.82
- ☐ 10.34

Question n°15. Parmi HF, HCl, HBr, HI quel est l'acide le plus faible en solution aqueuse ?

- ☐ HF
- ☐ HCl
- ☐ HBr
- ☐ HI

Question n°16. Les étiquettes des bouteilles de vin portent généralement la mention : « Contient des sulfites ». En quantité trop importante, ils sont responsables de maux de tête. Quel est le rôle de ces sulfites ?

- ☐ éviter l'oxydation de l'éthanol par l'oxygène de l'air
- ☐ éviter la réduction de l'eau par l'éthanol
- ☐ catalyser l'oxydation des sucres du raisin en ethanol
- ☐ catalyser la réduction des sucres du raisin en ethanol

Question n°17. Pour éviter qu'un fruit ou un légume coupé noircisse, on recommande souvent de verser du jus de citron dessus. Quel ingrédient du citron est responsable de cette propriété ?

- ☐ la vitamine C
- ☐ l'acide citrique
- ☐ le limonène
- ☐ la citrate oxydase

Question n°18. Pour faire geler de l'éthanol, il suffit de :

- ☐ le mettre au réfrigérateur
- ☐ le mettre au congélateur
- ☐ le mettre dans de la carboglace (CO_2 solide)
- ☐ le mettre dans du diazote liquide

Question n°19. Pourquoi est-il dangereux de mélanger l'eau de JAVEL et d'autres produits ménagers ?

- ☐ en ajoutant des détergents acides à l'eau de JAVEL, du dihydrogène est susceptible de se dégager
- ☐ en ajoutant des détergents acides à l'eau de JAVEL, du dichlore est susceptible de se dégager
- ☐ en ajoutant des détergents basiques à l'eau de JAVEL, de l'ammoniac est susceptible de se dégager
- ☐ en ajoutant des détergents savonneux à l'eau de JAVEL, des bulles toxiques sont susceptibles de se dégager

Question n°20. Les fleurs de l'hortensia possèdent un pigment qui agit comme un indicateur coloré de pH. En milieu acide, les fleurs sont bleues sur un sol acide, rose pâle sur un sol neutre et rouges sur un sol basique. Quelle sera la couleur d'hortensias plantés sur un sol calcaire/crayeux (1 point) ?

- ☐ bleu
- ☐ rose pâle
- ☐ rouge

Quelle sera la couleur d'hortensias plantés sur un sol sableux (1 point) ?

- ☐ bleu
- ☐ rose pâle
- ☐ rouge

Quelle sera la couleur d'hortensias plantés sur un sol contenant de la cendre (1 point) ?

- ☐ bleu
- ☐ rose pâle
- ☐ rouge

Question n°21. On peut dissoudre 360 g de chlorure de sodium par litre d'eau à la température ambiante. Que vaut la constante de solubilité K_s de NaCl ? ($M(\text{NaCl}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

- ☐ environ $4 \cdot 10^{-3}$
- ☐ environ $4 \cdot 10^{-1}$
- ☐ environ $4 \cdot 10^1$
- ☐ environ $4 \cdot 10^3$

Question n°22. Le (E)-but-2-ène s'isomérisé en (Z)-but-2-ène sous irradiation UV. La constante de vitesse de la réaction est $k = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Après un temps de réaction $t = 10 \text{ s}$, la concentration de (Z)-but-2-ène vaut $[E](t) = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Que valait la concentration initiale en (E)-but-2-ène ?

- ☐ $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ☐ $8,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ☐ $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ☐ $8,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Question n°23. Le carbone 14 ^{14}C est un atome radioactif dont la désintégration au cours du temps permet de dater les objets. Quelle est son temps de demi-vie ?

- ☐ 11,4 heures
- ☐ 251,5 jours
- ☐ 5730 ans
- ☐ $1,6 \cdot 10^8$ ans

Question n°24. Quel est le nom commun de la molécule suivante ?



- ☐ Ether ; solvant
- ☐ Chloroforme ; solvant et anciennement anesthésique
- ☐ Aniline ; base de LEWIS et solvant
- ☐ THF : TetraHydroFurane ; solvant

Question n°25. Les CFC sont une catégorie de composés responsables de la destruction de la couche d'ozone. Que signifie l'acronyme CFC ?

- ☐ ChloroFluoroCarbones
- ☐ Composés à Faible Concentration
- ☐ Composés Fluorés Cycliques
- ☐ Carbonates-Formiates Concentrés

Question n°26. De quoi est composé le verre ?

- ☐ d'oxyde de silicium (présent dans le sable)
- ☐ d'hydroxyde d'hydronium (présent dans les océans)
- ☐ de phosphate d'ammonium (présent dans le guano)
- ☐ de carbonate de calcium (présent dans le calcaire)

Question n°27. Quel composé utilise-t-on (en plus du dichlore) pour purifier industriellement l'eau de boisson ?

- ☐ l'éthanol
- ☐ le sucre
- ☐ l'ozone
- ☐ le chlorure de sodium

Question n°28. Quel est le composant protecteur des crèmes solaires ?

- ☐ le chlorure d'argent
- ☐ le carbonate de calcium
- ☐ le nitrate d'ammonium
- ☐ le dioxyde de titane

Question n°29. Le radium a été découvert

- ☐ en 1807 par DAVY
- ☐ en 1846 par SAINTE-CLAIRE DEVILLE
- ☐ en 1861 par KIRCHOFF
- ☐ en 1898 par les CURIE

Deuxième partie

Synthèse totale du coraxeniolide A

Depuis la découverte du β -caryophyllène, en 1951, de nombreux produits naturels possédant un squelette composé de deux cycles carbonés condensés à quatre et neuf chaînons ont été découverts. Ainsi, le coraxeniolide A, représenté sur la figure 1 a été isolé par R.E. SCHWARTZ *et al* en 1981 d'une gorgone sous-marine (*Corallium* sp.) des mers hawaïennes.

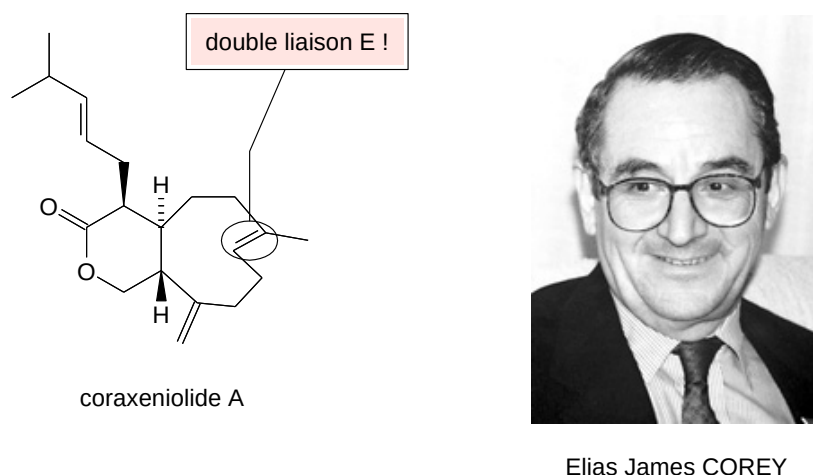


FIG. 1 – Structure du coraxeniolide A

Le problème s'articule autour de la synthèse toute récente de ce composé, réalisée par Oleg V. LARIONOV sous la direction de E. J. COREY et publiée dans le numéro du 12 mars 2008 du *Journal of American Chemical Society* (2008, 130, 2954). Rappelons que Elias James COREY, âgé aujourd'hui de 80 ans, reçut le prix NOBEL de Chimie en 1990 pour « le développement de la théorie et de la méthodologie de la synthèse organique ».

Ce problème comporte plusieurs sections pratiquement indépendantes et des questions de tous niveaux. Les questions portent sur la structure, la stéréochimie et la réactivité de molécules organiques, le mécanisme des transformations envisagées, l'analyse d'un spectre de résonance magnétique nucléaire. Les questions les plus difficiles ne conditionnent pas l'avancement dans la résolution du problème et leurs résultats peuvent être admis. De même, il est conseillé d'aborder les différentes parties ou sous-parties, même si les précédentes n'ont été que partiellement (ou même pas du tout) résolues.

✂ RAPPEL – « Écrire un mécanisme » consiste à représenter **tous** les intermédiaires réactionnels intervenant dans les actes élémentaires et à indiquer **clairement** les transferts des électrons par les flèches conventionnelles. « Représenter une formule de LEWIS » consiste à indiquer sur une représentation de la structure **l'ensemble des doublets** liants et libres, ainsi que les éventuelles **charges formelles**.

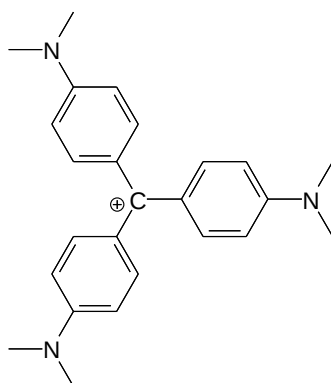
Les données numériques utiles (numéros atomiques, masses molaires) sont indiquées dans la classification périodique fournie en annexe. Une table simplifiée de données spectroscopiques est fournie (déplacements chimiques, constantes de couplage).

1 Quelques structures de Lewis et leurs conséquences

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux structures électroniques de quelques composés intervenant dans la synthèse du coraxeniolide A.

1. Donner les structures de LEWIS du borane BH_3 et de l'ion tétrahydroborate BH_4^- , ainsi que la structure géométrique de ces molécules, en justifiant les réponses.

- Le borane réagit avec le méthylsulfanylméthane (ou diméthylsulfure) $S(CH_3)_2$ pour donner un complexe **A** de stœchiométrie 1/1. Proposer une structure de LEWIS pour ce complexe en expliquant sa formation.
- Le perchlorate de triphénylméthyle (ClO_4^- , $C(C_6H_5)_3^+$) est un solide pratiquement ionique. Quelle est la structure géométrique locale autour de l'atome de carbone central du cation triphénylméthyle ?
- Expliquer pourquoi les 3 cycles benzéniques ne sont pas coplanaires (l'angle entre les plans de deux cycles benzéniques est d'environ 54 degrés ce qui donne une forme d'hélice d'avion au cation).
- Le cation représenté en formule semi-développée plane figure 2 est très nettement plus stable que le cation triphénylméthyle. Proposer une explication.



cation triarylméthyle, particulièrement stable

FIG. 2 – Structure plane d'un cation triarylméthyle

- L'expérience montre que la but-3-én-2-one possède deux sites électrophiles. Localiser les sites en question sur la squelette de la molécule.
- Détailler la formule de LEWIS de l'imidazole, représenté figure 9, page 10. L'un des atomes d'azote possède des électrons délocalisés avec ceux du cycle. Préciser lequel, en justifiant la réponse et écrire une formule mésomère traduisant ce phénomène.
- Préciser en le justifiant le site le plus basique de l'imidazole.

Les phosphazènes, découverts en 1987 par Reinhard SCHWESINGER (*Angewandte Chemie, International Edition* **1987**, 26, 1167) sont des bases azotées neutres, d'une force exceptionnelle et pratiquement pas nucléophiles. Ainsi, le composé communément appelé *t*-Bu-4P [figure 3] est engagé dans un couple noté BH^+/B dont le pK_A est estimé à 42, largement supérieur à celui du couple amine / amidure, voisin de 35 !

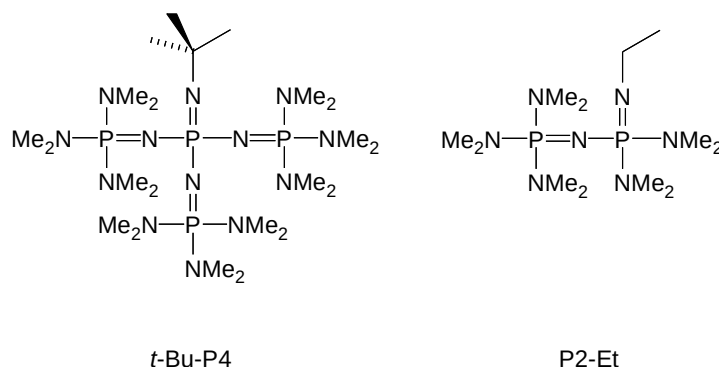


FIG. 3 – Structures planes de phosphazènes

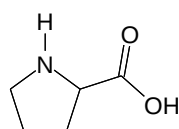
Dans la dernière étape de la synthèse du coraxeniolide A, il est fait usage de la base notée P2-Et et représentée sur la figure 3. Le composé P2-Et est moins basique que son homologue *t*-Bu-4P (la différence des pK_A des couples est de 9) mais environ trois fois moins coûteux.

9. Compléter la structure de LEWIS de la base P2-Et.
10. Indiquer, en justifiant la réponse, le ou les site(s) basique(s) de ce composé.
11. Pourquoi les phosphazènes sont-ils très peu nucléophiles ?
12. À part l'absence de nucléophilie, quel peut être l'intérêt d'utiliser un phosphazène comme base dans une transformation en chimie organique ?

2 Un peu de stéréochimie

2.1 Autour de la proline

Lors de l'élaboration du premier intermédiaire de synthèse énantiomériquement pur, noté 7, il est fait usage de (*S*)-proline, acide aminé dont la structure plane est représentée figure 4.



proline

FIG. 4 – Formule semi-développée plane de la (*S*)-proline

1. La (*S*)-proline est-elle chirale ? Justifier la réponse.
2. Combien d'isomères de configuration possède la (*S*)-proline ? Quel lien stéréochimique ont-ils avec la (*S*)-proline ?
3. Représenter clairement la (*S*)-proline, en justifiant la réponse.

2.2 Systèmes cycliques saturés

Le premier intermédiaire énantiomériquement pur de la synthèse, noté 7 et représenté sur la figure 10, page 14, comporte deux cycles carbonés condensés, l'un à six chaînons (cycle cyclohexanique), l'autre à cinq chaînons (cycle cyclopentanique). Intéressons-nous dans cette sous-section à la structure tridimensionnelle de tels systèmes cycliques. L'examen d'un modèle moléculaire montre que le cycle cyclopentanique adopte une conformation quasi plane, résultat qui sera admis.

1. Dessiner les conformations privilégiées du cyclohexane. Donner leurs noms et indiquer la plus stable.
2. Représenter en justifiant la réponse, les deux conformations privilégiées du *trans*-cyclohexane-1,2-diol. Laquelle est la plus stable ? Proposer une interprétation.
3. Le *cis*-cyclohexane-1,2-diol est-il chiral ? Justifier la réponse.
4. Représenter alors les deux conformations possibles de la molécule 7. Discuter de leur stabilité relative.

2.3 Autour du cyclooctène

La molécule de coraxeniolide A comporte un cycle insaturé à neuf chaînons, dont la double liaison est de descripteur stéréochimique (*E*). Son précurseur est une diénone chirale énantiomériquement pure, notée 13 et représentée sur la figure 10, page 14. Ce composé est configurationnellement stable plus d'un mois à la température de -20°C alors que le composé parent, le *trans*-cyclononène, préparé sous forme énantiomériquement pure à partir de complexes chiraux du platine, se racémise en quelques minutes à température ambiante.

Le *trans*-cyclooctène énantiomériquement pur a lui aussi été préparé sous forme énantiomériquement pure à partir de complexes chiraux du platine par l'équipe d'Arthur C. COPE dès 1963 (*J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85,

3276). Contrairement au cyclononène, il est configurationnellement stable : le pouvoir rotatoire d'un échantillon liquide, chauffé à la température de 60 °C pendant sept jours, reste parfaitement constant.

On se propose dans cette sous-section d'étudier quelques propriétés stéréochimiques du cyclooctène et le principe de son obtention sous forme énantiomériquement pure.

1. Le (-)-*trans*-cyclooctène est représenté sur la figure 5. Cette figure est reproduite sur le document-réponse. Dessiner l'image dans un miroir de cette molécule et conclure sur le caractère chiral de celle-ci.

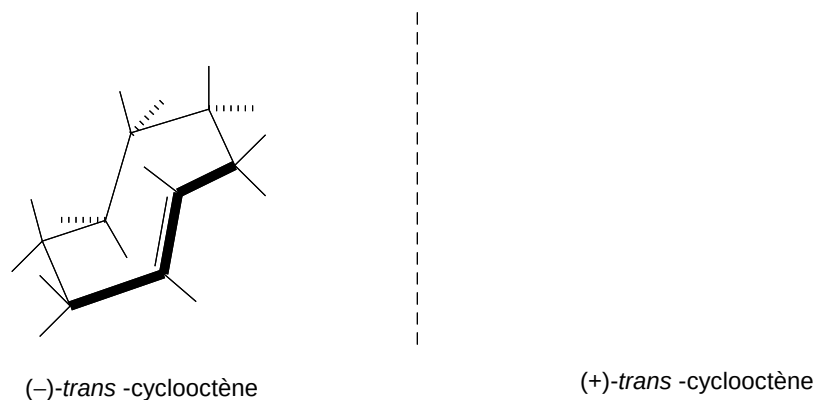


FIG. 5 – Représentation du (-)-*trans*-cyclooctène

2. À l'aide des schémas précédents, analyser les mouvements intramoléculaires qui permettent la racémisation de la molécule de (-)-*trans*-cyclooctène. Pourquoi la racémisation est-elle relativement difficile, du point de vue cinétique ?
3. À l'aide du schéma de la figure 6, interpréter la plus grande propension du cyclononène à se racémiser, par rapport au cyclooctène.

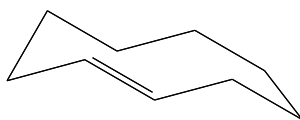


FIG. 6 – Représentation du (-)-*trans*-cyclononène

4. Discuter le cas du cycle à sept chaînons.

Le *trans*-cyclooctène énantiomériquement pur a été préparé selon le schéma de la figure 7 par l'équipe d'Arthur C. COPE.

Les alcènes de configuration géométrique *trans* sont réputés pour donner des complexes assez stables avec les ions platine(II). La nature de la liaison entre l'alcène et le platine ne sera pas étudiée, elle fait notamment intervenir des interactions entre les orbitales π de l'alcène et les orbitales d du platine. Signalons que le « sel de ZEISE », découvert par le susnommé en 1820 (!), fut parmi les premiers composés organométalliques préparés et que sa structure ne fut vraiment acceptée qu'après analyse par diffraction de faisceaux de rayons X, au vingtième siècle.

Pour des raisons qui ne seront pas non plus discutées, la structure géométrique des complexes tétracoordinés du platine est de type plan-carré : les atomes liés au platine occupent les sommets d'un carré dont le platine occupe le centre. Ainsi la structure de l'ion tétrachloroplatinate(II) PtCl_4^{2-} est représentée sur la figure 8. Sur la figure 7, Am* désigne la (1*R*)-1-phényléthanamine énantiomériquement pure, ($\pm$)- C_8H_{14} représente le *trans*-cyclooctène racémique.

Dans chacun des complexes **B**, **C** et **D**, les deux atomes de chlore sont en position *trans* par rapport à l'atome de platine. La structure géométrique du complexe neutre $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Am}$ est ainsi représentée sur la figure 8 (Am désigne l'amine énantiomériquement pure).

5. Le complexe **B** est-il chiral ? Justifier la réponse.

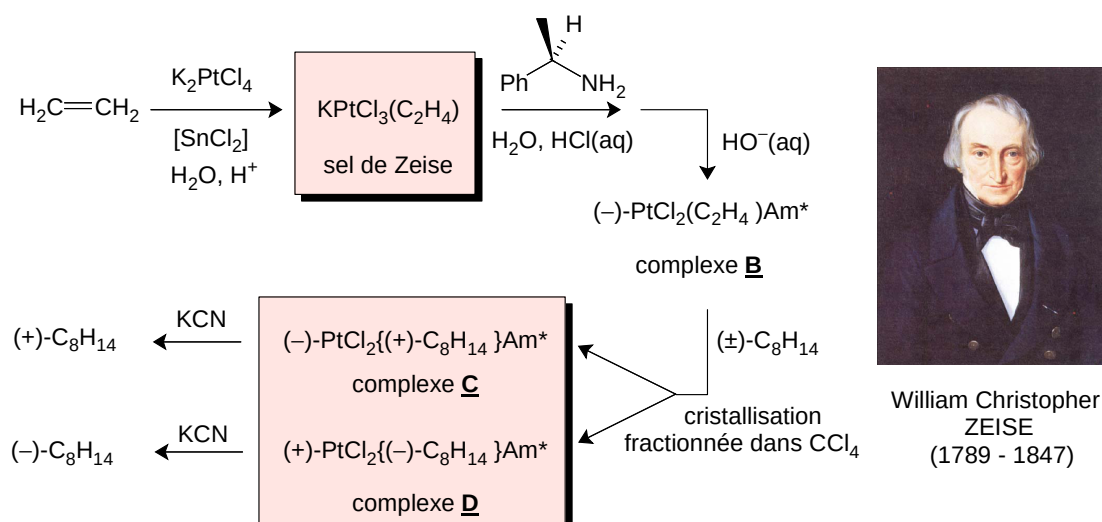
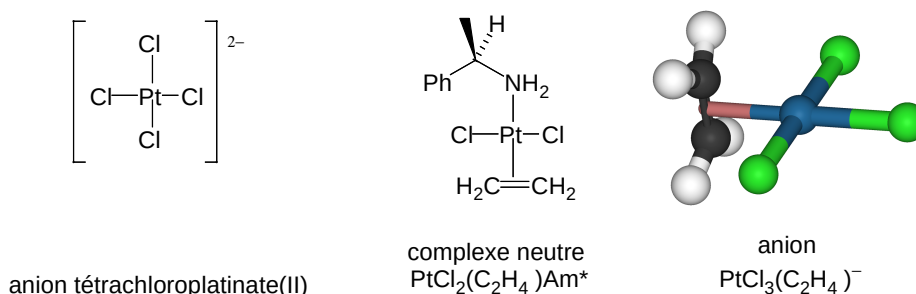
FIG. 7 – Principe du dédoublement du *trans*-cyclooctène

FIG. 8 – Structures de complexe tétracoordonnés du platine(II)

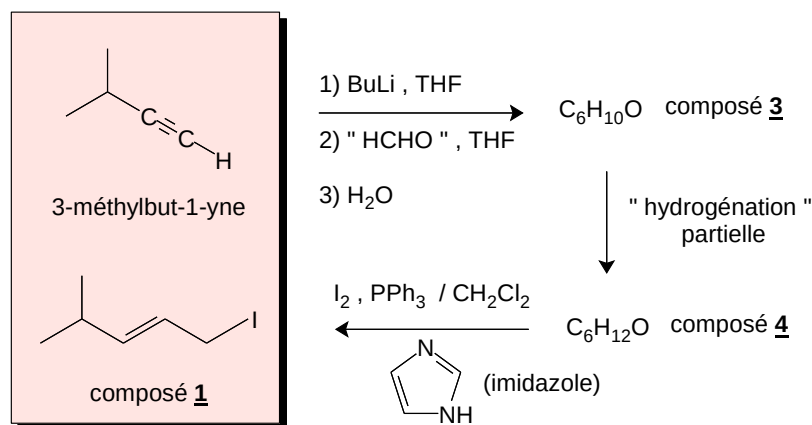
6. Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre les complexes C et D ? Pourquoi sont-ils séparables par cristallisation fractionnée (le complexe C cristallise, l'autre reste en solution et, par conséquent, est relativement difficile à isoler avec une grande pureté) ?
7. Citer (sans la détailler) une méthode de purification du complexe C.
8. Proposer une autre méthode, utilisant la même démarche, pour obtenir le (-)-*trans*-cyclooctène avec une très grande pureté.
9. Pourquoi le traitement de chaque complexe (C ou D) par une solution aqueuse d'ions cyanure NC^- permet-elle la libération du cyclooctène ?

Une fois le complexe (C ou D) mis en réaction avec la solution aqueuse de cyanure de potassium, la phase aqueuse est mise au contact de pentane dans une ampoule à décanter (trois fois). Les phases organiques sont rassemblées puis traitées par une solution aqueuse acide, puis par une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium, puis par de l'eau. Après séchage puis évaporation du solvant, le cyclooctène est isolé par distillation.

10. Quel est l'intérêt du traitement au pentane du milieu réactionnel ?
11. Quel est l'intérêt du traitement de la phase organique par la phase aqueuse acide ?
12. Quelles précautions faut-il prendre lors du traitement de la phase organique par la phase aqueuse acide ?

3 Analyse et synthèse d'un précurseur

La synthèse du squelette du coraxeniolide A s'achève par le couplage des deux réactifs 1 et 2. Nous nous intéressons dans cette section à la synthèse du composé 1, schématisée sur la figure 9 et à l'analyse du spectre de RMN du noyau d'hydrogène ^1H du composé 4.

FIG. 9 – Schéma de la synthèse de l'iodé 1

À une solution de 3-méthylbut-1-yne (8,58 g, 0,126 mol) dans le THF (160 mL), maintenue à la température $\theta = -78^\circ\text{C}$, est ajoutée goutte à goutte une solution de butyllithium dans l'hexane (0,126 mol). Le mélange est agité pendant 40 minutes à cette température, puis du polyoxyméthylène (CH₂O)_n solide (forme polymérisée du méthanal, en quantité équivalente à 0,18 mol de méthanal) est ajouté. Le mélange est porté à température ambiante, puis agité pendant 16 heures à cette température. Après hydrolyse et traitement du milieu réactionnel, un composé 3 de formule brute C₆H₁₀O est obtenu avec un rendement de 93%.

Le composé 3 est ensuite partiellement hydrogéné en composé 4, de formule brute C₆H₁₂O, par action d'une solution de tétrahydroaluminate de lithium LiAlH₄ dans le THF, suivie d'hydrolyse (*cette étape n'est pas étudiée*).

Enfin, le composé 4 est traité, en solution dans le dichlorométhane, par du diiode (1,2 équivalent molaire), du triphénylphosphane PPh₃ (1,1 équivalent molaire) et de l'imidazole (1,5 équivalent molaire). Après agitation pendant une heure à la température de 0°C, le milieu réactionnel est dilué par une solution aqueuse saturée de thiosulfate de sodium. Le mélange biphasique est agité 20 minutes à température ambiante, puis les phases sont séparées. Après extraction du contenu de la phase aqueuse, les phases organiques sont rassemblées et séchées, puis concentrées sous pression réduite. Le composé 1 est isolé sous forme d'un liquide jaune et utilisé immédiatement dans l'étape finale de synthèse du coraxeniolide A.

1. La solution de butyllithium dans l'hexane se comporte comme une solution de bromure d'éthylmagnésium dans l'éthoxyéthane. Par conséquent, on raisonnera dans cette question et les deux suivantes avec ce dernier composé. Écrire l'équation ajustée de la réaction qui a lieu entre le bromure d'éthylmagnésium et le 3-méthylbut-1-yne, en précisant la propriété chimique de l'organomagnésien qui est sollicitée dans la transformation effectuée et la structure du composé 11 obtenu à ce stade, en solution dans le milieu.
2. En admettant que, dans les conditions opératoires, le polyoxyméthylène libère du méthanal, écrire le mécanisme de la transformation qui s'opère entre le méthanal et le produit 11 et en déduire la structure du composé 12 ainsi obtenu.
3. En déduire la structure du composé 3.
4. Pourquoi n'est-il pas possible d'utiliser la solution aqueuse de méthanal dans cette transformation ?

Le spectre de RMN du noyau d'hydrogène ¹H du composé 4, enregistré à la fréquence de 500 MHz, en solution dans CDCl₃, est décrit dans le tableau 1.

5. À l'aide de toutes les informations disponibles, donner la structure du composé 4. Attribuer les signaux aux noyaux qui en sont responsables et commenter la multiplicité des massifs. Expliquer notamment pourquoi le signal 3 n'est qu'un sextuplet apparent alors qu'il devrait être un octuplet, dans une analyse au premier ordre (légitime). Les résultats seront rassemblés soit dans un tableau, soit sur un schéma de la structure moléculaire où seront indiqués *lisiblement* les déplacements chimiques des différents noyaux et les valeurs des constantes de couplage entre ceux-ci.
6. Préciser en particulier le descripteur stéréochimique (*Z*) ou (*E*) de la double liaison.

TAB. 1 – Spectre de RMN du composé 4

Index	déplacement chimique δ /ppm	multiplicité	intégration	constantes de couplage J /Hz
1	1,00	doublet	6	6
2	1,27	triplet	1	6
3	2,32	sextuplet <i>app.</i>	1	6
4	4,09	triplet <i>app.</i>	2	6
5	5,59	triplet de doublets	1	6 ; 16
6	5,66	doublet de doublets	1	6 ; 16

7. Proposer une méthode plus classique permettant de transformer le composé 4 en le composé iodé 1. Pourquoi ne peut-elle pas être mise en œuvre dans le cas qui nous occupe ici ?

On se propose d'étudier le mécanisme de la transformation du composé 4 en composé 1. Dans un premier temps, le triphénylphosphane PPh_3 (Ph représente le groupe phényle C_6H_5) réagit avec le diiode pour donner un ion iodure et un intermédiaire noté I3. Ce dernier réagit avec le composé 4 pour conduire à l'intermédiaire I4 qui évolue ensuite, sous l'action des ions iodure et de l'imidazole, composé basique qui sera ici noté B, pour donner entre autres de l'oxyde de triphénylphosphane OPPh_3 et le composé iodé.

8. Écrire les transferts électroniques conduisant aux deux intermédiaires I3 et I4, en précisant à chaque fois le nucléophile et l'électrophile.
9. Détailler avec soin les dernières étapes du mécanisme de formation du composé 1.
10. Quel est l'intérêt du traitement de la phase organique par la solution aqueuse de thiosulfate de sodium ?

4 Élaboration du cycle à neuf chaînons

Le schéma synoptique de la synthèse du coraxeniolide A est proposé sur la figure 10. Toutes les étapes n'en seront pas étudiées, par manque de temps, sniff... dommage, car nous disposons des compétences pour comprendre pratiquement toutes les transformations.

4.1 Préparation de la dicétone 7

La première grande étape consiste en la préparation de la dicétone 7. Celle-ci est obtenue par mise en contact de la tricétone 6 avec de la (*S*)-proline, selon le protocole de Z. G. HAJOS et D. R. PARISH (*Organic Syntheses, Coll. Vol. 7*, p.363 (1990)). Il s'agit d'une aldolisation croisée intramoléculaire, à la fois très fortement énantiosélective et très fortement diastéréosélective.

- Sur l'exemple de l'aldolisation du 2-méthylpropanal, rappeler les conditions opératoires, la nature du produit obtenu et le mécanisme de l'aldolisation.
- Quel est le rôle de la proline dans la transformation effectuée sur la tricétone 6 ? On ne discutera pas des aspects stéréochimiques.
- A priori*, l'aldolisation intramoléculaire de la tricétone 6 aurait pu conduire à plusieurs aldols. Interpréter la régiosélectivité de la transformation.
- Quel produit obtient-on en remplaçant la (*S*)-proline par la (*R*)-proline ?

La préparation de la tricétone est effectuée en mélangeant de la 2-méthylcyclopentane-1,3-dione 5 avec de la but-3-én-2-one (1,7 équivalent molaire), en solution aqueuse, en présence d'acide acétique comme catalyseur (3,0 mL par mole de dione 5). La transformation est totale en une à deux heures, à la température de 70 °C.

5. Le spectre de RMN du noyau d'hydrogène du composé 5, enregistré en solution dans le DMSO-d₆ à la fréquence de 300 MHz, fait apparaître trois signaux : deux singulets fins d'intégration 3H et 4H, respectivement à $\delta = 1,51$ ppm et $\delta = 2,39$ ppm, et un singulet très élargi à $\delta = 11,5$ ppm, d'intégration 1H. Ce résultat est-il compatible avec la formule développée plane de la dicétone 5? Quels sont les signaux attendus (en termes de multiplicité et d'intégration)?
6. Montrer que ce spectre est compatible avec la formation totale d'un émol conjugué dont la structure sera représentée.
7. Expliquer comment l'acide acétique permet d'augmenter le caractère électrophile de la but-3-én-2-one.
8. À l'aide de toutes les informations disponibles, proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation du composé 6.
9. Proposer une interprétation très simple de la régiosélectivité de la transformation, du point de vue de la but-3-én-2-one.

4.2 Obtention du diol 11

Le diol 8 est obtenu par traitement du composé 7, en solution dans l'acide acétique noté AcOH, par le tétrahydroborate de sodium NaBH₄. Après agitation pendant 20 minutes à la température de -10 °C, une solution aqueuse molaire de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) est ajoutée. Le diol 8 est ensuite isolé puis régiosélectivement déshydraté selon le protocole modifié de MITSUNOBU pour conduire au composé 9. Le groupe hydroxyle restant de ce dernier est immédiatement protégé sous forme d'éther silylé pour donner le composé 10. Puis le groupe carbonyle du composé 10 est réduit par le borane, en présence d'un catalyseur chiral pour conduire après hydrolyse et déprotection au diol 11 (*ces 3 étapes ne sont pas étudiées*).

1. Rappeler le mécanisme de la réaction entre le tétrahydroborate de sodium et le benzaldéhyde, en solution dans l'éthanol. Sachant qu'en général, il est fait usage d'un équivalent molaire de tétrahydroborate de sodium par équivalent molaire de composé carbonylé, quel est le rôle de l'hydrolyse finale?
2. Connaissant les structures plane et tridimensionnelle du diol 8, sur quelle conformation de la molécule de dicétone 7 (déterminée à la question 4, page 7), a dû se dérouler la transformation? Commenter alors la régiosélectivité puis la diastéréosélectivité de la transformation.
3. Rappeler sur l'exemple de la déshydratation du 2-méthylpropan-2-ol les conditions usuelles de la déshydratation d'un alcool et proposer un mécanisme pour cette transformation.
4. Dans *ces* conditions usuelles, quelle aurait dû être la régiosélectivité de la déshydratation du composé 8? Justifier la réponse.

Le protocole de MITSUNOBU permet de réaliser la déshydratation avec la régiosélectivité désirée. La première étape est comparable à l'action du triphénylphosphane sur le diode (se reporter à la fin de la section 3), il se forme un complexe Ph₃P-DEAD (dont la structure ne sera pas détaillée) qui réagit avec un groupe hydroxyle de la molécule 8 pour donner un intermédiaire réactionnel où le groupe OH voit son aptitude nucléofuge considérablement augmentée, ce qui permet la déshydratation.

5. Interpréter la fixation préférentielle du complexe Ph₃P-DEAD sur le groupe OH secondaire de la molécule 8.

4.3 Obtention de la diénone 13 : le *crux* de la synthèse

Le diol 11 est sélectivement transformé en monotosylate 12 par action du chlorure de 4-méthylbenzène-sulfonyle (chlorure de paratoluènesulfonyle, noté TsCl). Puis le composé 12 subit l'étape cruciale de la synthèse (le *crux*, pour les amateurs d'escalade...), une fragmentation de GROB pour donner la diénone 13.

1. Dans la sulfonylation d'un groupe hydroxyle, tout se passe comme si le chlorure de sulfonyle se comportait comme un chlorure d'acyle. En déduire une explication simple pour la régiosélectivité de la formation du composé **12**.
2. La fragmentation de GROB est une réaction concertée, stéréospécifique, amorcée par l'hydrure de sodium. Lors de l'addition de celui-ci à la solution du composé **12** dans le solvant, un dégagement gazeux est observé. Quelle en est la nature ? En déduire la nature de l'intermédiaire **15** formé.
3. L'intermédiaire **15** évolue avec perte d'un ion 4-méthylbenzènesulfonate (ou encore, tosylate) noté TsO^- pour donner de manière concertée la diénone **13**. Écrire les transferts électroniques correspondants et commenter la stéréochimie de la double liaison formée.

NOTE – La représentation tridimensionnelle de la diénone **13** provient d'une analyse de résultats spectroscopiques de RMN bidimensionnelle et, notamment, d'une analyse de relations de proximité spatiale entre les noyaux des atomes d'hydrogène portés par les deux doubles liaisons.

5 Obtention du squelette bicyclique du coraxeniolide A

Il s'agit, pour achever la synthèse, de construire le cycle oxygéné à six chaînons condensé sur le cycle à neuf chaînons précédemment obtenu. La formation du composé **14** n'est pas étudiée, il s'agit de l'addition 1,4 d'un équivalent synthétique de l'énolate de l'acétate d'éthyle sur une α -énone, analogue à la première étape de la synthèse.

L'obtention du composé **15** commence par l'action du 2,2-diméthylpropan-1-olate de sodium (1,8 équivalent molaire) sur le composé **14**, en solution dans le THF, à la température de -60°C . Il se forme un mono-anion à la solution duquel est ajoutée un excès d'une solution de méthanal dans le THF. Après agitation pendant 10 heures à la température de -60°C , une hydrolyse est réalisée. Après traitement du milieu réactionnel, le composé bicyclique **15** est isolé.

1. Quels sont les sites possibles de réaction du 2,2-diméthylpropan-1-olate de sodium sur le composé **14** ? Compte tenu de la structure de la molécule **15**, indiquer le site réactionnel majoritaire.
2. Schématiser le mécanisme d'action du méthanal sur le composé obtenu dans l'étape qui précède. On pourra utiliser des notations simplifiées, ne faisant apparaître que les sites réactionnels des molécules.
3. Achever le mécanisme de formation du composé **15**, sans discuter de la stéréochimie de celle-ci.

Le passage du composé **15** au composé **2** est une réaction de WITTIG. Elle n'est pas abordée dans le cadre de ce problème. Enfin, la chaîne latérale du coraxeniolide A est installée par une réaction d'alkylation mettant en jeu les deux composés **1** et **2**. Malheureusement, elle conduit à un mélange de coraxeniolide A et de son diastéréoisomère sur l'atome de carbone asymétrique nouvellement créé, dans le rapport 1/6 défavorable à la cible recherchée. Heureusement, le traitement par la base P2-Et permet l'inversion des proportions des deux stéréoisomères.

4. Expliquer, cerise sur le gâteau, comment le traitement du mélange par une base comme P2-Et (agitation pendant 22 heures à température ambiante) permet l'isomérisation entre le coraxeniolide A et son diastéréoisomère.

*
* *

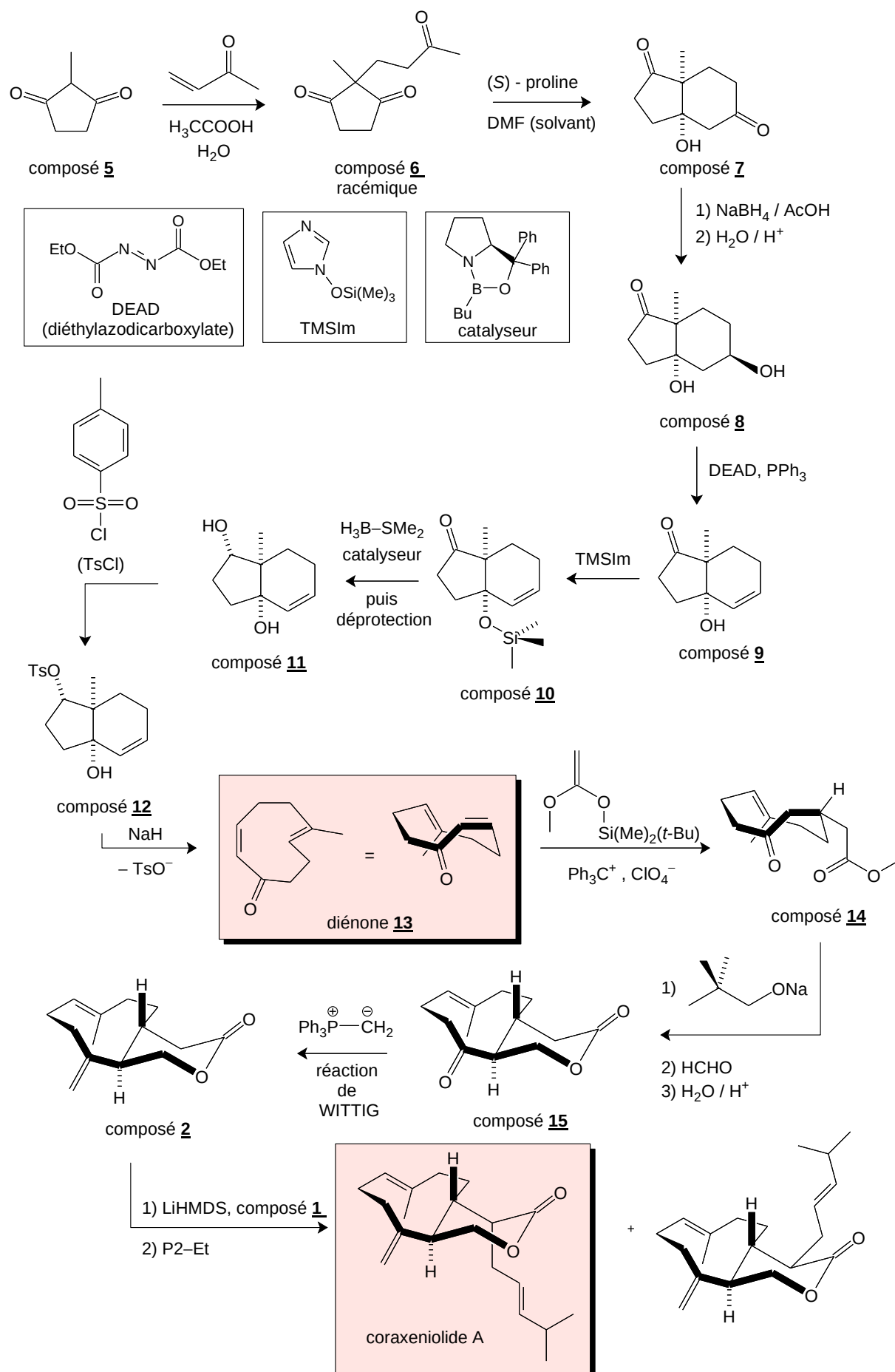


FIG. 10 – Schéma synthétique de la synthèse du coraxeniolide A

Troisième partie

Adhésifs et Scotch®

Les adhésifs sont des composés qui permettent de lier entre eux deux solides différents. Selon l'utilisation souhaitée, la liaison établie peut être plus ou moins intense et plus ou moins durable.

Ce problème s'intéresse, dans une première partie, à l'étude des propriétés acides de l'acide acrylique, un des composants de base des adhésifs acryliques et, dans un second temps, à la modélisation de l'étude de la répartition de morceaux de Scotch® dans un établissement scolaire.

NOTE – Le Scotch est un ruban adhésif, mis au point en 1925 par la société 3M®. On peut lire dans le *livre mondial des inventions*, Valérie-Anne GISCARD D'ESTAING, 1999 : la société 3M peignait les carrosseries de voiture, et la mode de l'époque était de peindre de 2 couleurs différentes. Les clients exigeaient des délimitations nettes et précises. La solution adoptée par la société était de poser des journaux, mais cette solution posait problème au décollage car ce procédé abîmait la peinture. Dick DREW chercha avec l'accord de ses supérieurs un système plus adapté. Il inventa alors un ruban adhésif large, collant sur les 2 bords. Les employés de la société 3M, pensant qu'il s'agissait d'une économie d'adhésif, le surnommèrent *ruban écossais* (scotch tape), à cause de la réputation des écossais d'être économes. Par diminutif, le mot Scotch entra dans le langage courant. – source Wikipedia.

Les deux parties sont indépendantes, la première assez classique, la seconde plus abstraite, mais basée sur les mêmes concepts et utilisant le même type de calculs.

Dans tout le problème, les solutions sont supposées suffisamment diluées pour que l'activité de l'eau soit prise égale à 1 et que les activités des espèces solubles soient identifiées au rapport de leur concentration molaire à la concentration standard c° ($c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

On pourra noter h le rapport adimensionné de la concentration en ions hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$ (ou H_3O^+) et de la concentration standard.

La température est constante et égale à $T = 298 \text{ K}$.

Les données numériques sont rassemblées en fin de l'énoncé.

1 Autour de l'acide acrylique

1.1 Préliminaires

L'acide acrylique est un monomère utilisé, entre autres, dans l'élaboration de polymères aux propriétés adhésives. Il est possible de le polymériser directement ou de préparer au préalable des esters dérivés de cet acide. Ainsi, le *méthacrylate de méthyle*, dérivé non de l'acide acrylique mais de l'acide *méthacrylique*, donne par polymérisation le Plexiglas® ou poly(méthacrylate de méthyle) dont l'acronyme est PMMA.

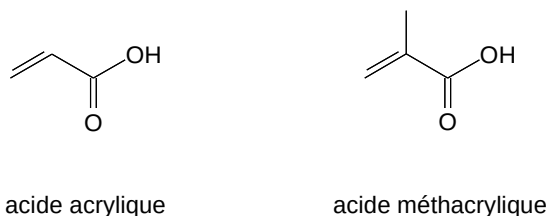


FIG. 11 – Formule semi-développée plane des acides acrylique et méthacrylique

On s'intéresse dans cette partie au dosage acidobasique de l'acide acrylique en solution aqueuse qui, par la suite, sera noté plus simplement AH. Sa base conjuguée, l'ion acrylate, sera notée A^- .

1. Donner le nom systématique de l'acide acrylique.
2. Représenter la formule semi-développée de la base conjuguée de l'acide acrylique.

Une solution d'acide acrylique est préparée en dissolvant une masse $m = 9,00 \text{ g}$ de ce composé dans de l'eau distillée. Le volume final de la solution est égal à $200,0 \text{ mL}$. La solution de titrage est préparée en

dissolvant une masse $m_1 = 2,00\text{ g}$ d'hydroxyde de sodium en pastilles (le solide a pour formule NaOH) dans de l'eau distillée. Le volume final V_0 est égal à $1,00\text{ L}$.

Avant emploi, la solution de titrage doit être étalonnée à l'aide d'un étalon primaire acide. L'un des meilleurs choix est l'hydrogénodiiodate de potassium, **acide fort** existant sous forme de cristaux d'excellente pureté, de formule brute $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, de masse molaire $\mathcal{M}_{\text{et}} = 3,90 \times 10^2\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. Quel est l'intérêt d'utiliser un étalon de grande masse molaire ?
4. Calculer la valeur supposée c_1 de la concentration molaire en ions hydroxyde de la solution de titrage, à la préparation.

Une masse $E = 387\text{ mg}$ d'hydrogénodiiodate de potassium est dissoute dans un volume $V \simeq 50\text{ mL}$ d'eau distillée et quelques gouttes d'indicateur acidobasique sont ajoutées. La solution ainsi obtenue est titrée par la solution d'hydroxyde de sodium **juste après** la préparation de celle-ci. Le changement de couleur de la solution titrée est observé pour un volume V_{fl} de titrant égal à $20,2\text{ mL}$.

5. En déduire la valeur de la concentration molaire c_B réelle de la solution d'hydroxyde de sodium et la valeur du taux de pureté τ de l'hydroxyde de sodium solide.

Si la solution d'hydroxyde de sodium est abandonnée à l'air libre quelques heures, des phénomènes intéressants se produisent. Tout d'abord, pour une masse donnée d'étalon acide, le volume de fin de titrage (défini par le changement de couleur de la solution) reste le même si l'indicateur coloré est l'hélianthine. En revanche, si l'indicateur coloré est la phénolphthaléine, le volume de fin de titrage (apparition de la coloration rose) dépend du temps d'abandon de la solution d'hydroxyde de sodium à l'air libre.

6. À l'aide des données numériques, interpréter qualitativement les résultats expérimentaux précédents. Écrire les équations des réactions qui traduisent les transformations chimiques.

On se propose de vérifier que l'hydrogénodiiodate de potassium est un acide fort.

7. Expliquer pourquoi la mesure du pH de solutions de ce composé ne permet pas de vérifier avec précision le caractère fort ou faible de celui-ci.

Le titrage précédent est suivi par pH-métrie. Pour éviter tout ennui, on ajoute à la solution titrée un excès de nitrate de potassium (composé chimiquement inerte). On dispose du relevé des valeurs du pH de la solution en fonction de celles du volume de titrant noté V_T . On note c_A la concentration molaire initiale en ions hydrogène dans la solution à titrer, V_A son volume initial, c_B la concentration molaire en ions hydroxyde dans la solution titrante. On néglige tout phénomène parasite (on raisonne avec les solutions fraîchement préparées, sous atmosphère inerte).

8. Définir et exprimer le volume V_E à l'équivalence.
9. En se plaçant avant l'équivalence ($V_T < V_E$), exprimer la différence $V_E - V_T$ en fonction du pH, de V_A , V_T et c_B .
10. La courbe $10^{-\text{pH}} \times (V_A + V_T)/\text{mL} = f(V_T/\text{mL})$ est une droite pour $V_T < V_E$. Qu'est-il possible d'en déduire (méthode de GRAN) ?

1.2 Dosage d'une solution d'acide acrylique

La solution d'hydroxyde de sodium préalablement étalonnée permet de doser la solution d'acide acrylique. On rappelle que l'acide acrylique est noté AH et sa base conjuguée A^- .

1. Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'acide acrylique. Rappeler l'écriture de la condition d'équilibre acidobasique en solution aqueuse entre les concentrations molaires de l'acide acrylique, de sa base conjuguée et des ions hydrogène.
2. Avant dosage, la solution préparée au début de l'énoncé est diluée exactement vingt fois pour obtenir la solution (S). Proposer un protocole précis pour cette opération, en indiquant le matériel de verrerie à mettre en œuvre.

Une prise d'essai $E' = 20,0 \text{ mL}$ de solution (S) est diluée dans environ 50 mL d'eau distillée, puis titrée par la solution étalonnée d'hydroxyde de sodium. Le titrage est suivi par pH-métrie.

3. Écrire l'équation de la réaction de titrage. Calculer la valeur de sa constante d'équilibre.
4. En supposant la transformation totale avant l'équivalence, et en utilisant des notations analogues à celles de la sous-section précédente, montrer que la courbe $10^{-\text{pH}} \times (V_T)/\text{mL} = f(V_T/\text{mL})$ est une droite pour $V_T < V_E$. En déduire une méthode de détermination de la valeur du $\text{p}K_A$ du couple HA/A^- (méthode de GRAN).
5. Donner deux raisons qui permettent de justifier le caractère total de la transformation avant l'équivalence.
6. **Montrer par le calcul** qu'à l'équivalence, la transformation peut encore être considérée comme pratiquement totale. On ne se contentera pas d'une affirmation approximative...
7. Si l'opérateur ne dispose pas de pH-mètre, peut-il utiliser un indicateur coloré pour visualiser la fin du titrage? Sur quelles bases le choisit-il? Discuter.

2 De l'usage du Scotch® dans les établissements d'enseignement

On essaie dans cette section de modéliser la répartition des morceaux de Scotch entre les élèves et le mobilier de l'établissement.

On note S un morceau de Scotch collé au mobilier de l'établissement, $N(S)$ le nombre de ces morceaux de Scotch, E un élève ne portant pas de Scotch, $N(E)$ le nombre de ces élèves, ES un élève portant un morceau de Scotch et $N(ES)$ le nombre de ces élèves.

L'échange entre les élèves et le Scotch peut se traduire par l'équation de réaction suivante :



Au bout d'une journée, on admet que le système est en équilibre et qu'il est possible d'écrire la condition d'équilibre avec les nombres d'élèves et de morceaux de Scotch sous la forme :

$$K_S = \frac{N(ES)}{N(E) \cdot N(S)} \quad (2)$$

K_S est une constante.

1. À quel type de couple en solution aqueuse est-il possible de rattacher le couple Scotch-Élève?
2. Dans un lycée comportant initialement $N_0(E)$ élèves, on introduit $N_0(S)$ morceaux de Scotch. Écrire les relations traduisant la conservation du nombre de morceaux de Scotch et du nombre d'élèves.
3. Quelle est alors la relation entre K_S , $N_0(E)$, $N_0(S)$ et le nombre d'élèves portant un morceau de Scotch, $N(ES)$?
4. Exprimer $N(ES)$ en supposant que peu d'élèves portent un morceau de Scotch par rapport au nombre total d'élèves.

◆ APPLICATION NUMÉRIQUE – $N_0(S) = 110$; $N_0(E) = 1,0 \times 10^3$ et $K_S = 1,0 \times 10^{-4}$

On remarque en pratique que les élèves de première année sont plus susceptibles que les autres d'avoir un morceau de Scotch collé sur eux. On peut scinder la population de l'établissement en deux catégories d'élèves E_1 et E_2 , auxquelles on associe respectivement les constantes K_{S1} et K_{S2} . On obtient donc deux catégories d'élèves munis de Scotch, notés E_1S et E_2S .

5. On introduit le matin $N_0(S)$ morceaux de Scotch dans l'établissement, peuplé de $N_0(E_1)$ élèves de première année. Exprimer à la fin de la journée $N(E_1)$ en fonction de $N_0(E_1)$, K_{S1} et $N(S)$.

On note désormais $N_0(E_2)$ le nombre d'élèves n'étant pas en première année, présents initialement. On suppose que le nombre d'élèves de première année n'ayant pas de morceau de Scotch collé est négligeable

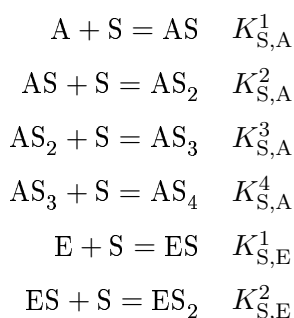
devant le nombre de ceux ayant un morceau de Scotch collé. D'autre part, le schéma inverse se produit pour les autres élèves, le nombre d'élèves portant un morceau de Scotch est négligeable devant celui des élèves n'en portant pas.

6. En déduire le nombre de morceaux de Scotch collés au mobilier à la fin de la journée.

En début d'année, il n'y a pas encore de morceaux de Scotch collés au mobilier. Mais les promotions les plus anciennes ont pour habitude de souhaiter la bienvenue aux nouveaux arrivants en leur collant malicieusement et discrètement des morceaux de Scotch. On suppose dans cette question que $K_{S1} > K_{S2}$. Le matin, tous les élèves de type E_2 portent un morceau de Scotch et aucun élève de type E_1 n'en porte ($N(E_2) = 0$ et $N(E_1S) = 0$).

7. Écrire l'équation de l'échange d'un morceau de Scotch par un élève de type E_2S avec un élève de type E_1 . Exprimer la constante d'équilibre de cette équation d'échange.
8. Quelles sont les équations des deux réactions secondaires ? À quelle(s) condition(s) sur $N(S)$ est-il possible de les négliger ?

La fin de la scolarité dans cet établissement est marquée par un rituel entre les élèves sortants, noté A (anciens élèves) et le reste des élèves, notés E. Les anciens élèves A arrivent avec plusieurs morceaux de Scotch (en pratique 3 ou 4) et, lors d'une bataille épique avec le reste des élèves, essaient de transmettre leur Scotch aux élèves E. Ces derniers peuvent recevoir jusqu'à deux morceaux de Scotch. On donne, dans les conditions de la bataille :



9. On connaît $N_0(AS_4)$ et $N_0(AS_3)$, les autres quantités étant nulles. En supposant $N(S)$ connu, combien d'anciens élèves ont réussi à se débarrasser de tous leurs morceaux de Scotch ?

♦ DONNÉES NUMÉRIQUES

Masses molaires atomiques

Élément	H	C	O	Na
$M/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,00	12,0	16,0	23,0

pK_A de couples acide-base

couple	HA/A^-	$CO_2, H_2O/HCO_3^-$	HCO_3^-/CO_3^{2-}	H_2O/HO^-
pK_A	4,2	6,4	10,6	14

pK_i d'indicateurs colorés

indicateur	hélianthine	bleu de bromothymol	phénolphthaléine
pK_i	3,4	7,1	9,4

*
* *

Quatrième partie

György de Hevesy

Stockholm, le 11 décembre 1922. Niels BOHR reçoit le prix NOBEL de physique *pour ses services rendus dans la recherche de la structure des atomes et de la radiation qui en émane* et, dans la conférence[1] qu'il prononce à cette occasion, il surprend l'assemblée en annonçant la découverte d'un nouvel élément, le numéro 72, baptisé Hafnium, de l'ancien nom latin *Hafniae* de Copenhague. Cette découverte est due à deux de ses collaborateurs, un spectroscopiste spécialiste des rayons X, Dirk COSTER et un chimiste hongrois, György DE HEVESY. Ce dernier s'est déjà illustré à plusieurs reprises par des travaux auxquels nous allons nous intéresser dans la suite de ce problème, et qui lui valurent de recevoir le prix NOBEL en 1943.

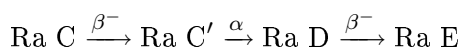
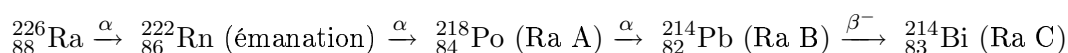
1 Le radium-D avec Ernest Rutherford

Après une formation initiale à Budapest, Berlin puis Fribourg, György DE HEVESY travailla à Manchester dans le laboratoire d'Ernest RUTHERFORD. Ce dernier l'accueillit par ces mots [2] :

« My boy if you are worth your salt, you try to separate radium-D from all that lead »¹.

Le radium-D était alors l'appellation d'un élément issu de la désintégration radioactive du Radium 226².

La chaîne de désintégration du radium 226 est rappelée en partie ci-dessous.



1. Rappeler à quoi correspondent les désintégrations α et β^- .
2. Quelle radiation est *a priori* la plus énergétique ? Celle qui possède la grande longueur de pénétration ? Justifier la réponse.
3. Compléter alors la filiation ci-dessus en identifiant les éléments fils C', D et E de la chaîne.
4. Que penser alors de la demande de RUTHERFORD ?

2 Mesure de solubilité d'un précipité

DE HEVESY sut tirer avantage de cette découverte en utilisant les propriétés radioactives du radium-D. En 1913, avec F. PANETH, qui avait lui-aussi cherché à isoler le radium-D, ils proposèrent de déterminer la solubilité de sels peu solubles de plomb – comme le chromate de plomb – en utilisant les propriétés radioactives du Ra D [3]. Ce fut la naissance du concept de *radiotraceur*.

Le protocole expérimental est le suivant :

- Environ $\frac{1}{5}$ de Curie de l'émanation du Radium (le radon Rn) est mise en présence d'eau distillée dans un récipient fermé. Après désintégration **complète** du radon, la solution obtenue contient du Ra-D ;
- 9,69 mg de PbCl_2 sont ajoutés à la solution. La solution (1) est obtenue ;
- On précipite quantitativement le plomb et le Ra D avec du chromate de potassium (K_2CrO_4) et le solide formé est séparé de la solution par filtration ;
- Le solide est dispersé dans 100 mL d'eau et agité pendant 24 h ;
- Le solide restant est éliminé par filtration, une fraction de 70 mL de filtrat est prélevée et évaporée à sec. L'activité β^- du Ra-D est mesurée (0,15 unité) ;
- La comparaison de l'activité avec la solution de départ (1) (2030 unités) donne accès à la solubilité du chromate de plomb.

¹Mon garçon, si tu es si capable, essaye donc de séparer le radium-D de tout ce plomb

²On rappelle que le neutron et, par conséquent, la structure du noyau, ne fut découvert que 20 ans plus tard en 1932 par CHADWICK

1. Donner la loi de décroissance de la quantité de radon n_{Rn} en fonction du temps et de sa période T_{Rn} . La désintégration est un acte cinétique élémentaire.
2. Quelle masse de radon avait-on au départ sachant qu'un Curie est l'activité d'un gramme de Radium ($3,7 \cdot 10^{10}$ Bq c'est-à-dire désintégrations par seconde) et que la période du radon 222 est 3,823 jours ?
3. Quel est l'intérêt pratique d'utiliser l'émanation (gazeuse) du radium – le radon – plutôt que le radium lui même ?
4. Au bout de combien de temps peut-on considérer que le Ra-D est obtenu à 99,9 % sachant que les périodes des désintégrations suivantes sont négligeables devant celle du radium ?
5. Calculer la masse de chromate de plomb formé à partir de la solution (1).
6. Expliquer le principe de la méthode employée.
7. Sachant que la solubilité est définie comme la masse de solide qu'il est possible de dissoudre dans un litre de solvant, calculer la solubilité du chromate de plomb à partir des valeurs indiquées plus haut.

3 Mesure de coefficient d'autodiffusion du plomb

La méthode des radiotraceurs a également été employée pour mesurer les coefficients d'autodiffusion – c'est-à-dire le suivi individuel du mouvement désordonné des atomes – dans les métaux solides et liquides et en particulier leur dépendance en fonction de la température. Dans ce but, DE HEVESY a utilisé un autre isotope du plomb issu de la désintégration du thorium 232, le thorium-B [2, 4, 5].

1. Quelle est la nature exacte du thorium-B en sachant qu'il est issu de la désintégration α du $^{216}_{84}\text{Po}$ (Th A) et qu'il donne du $^{212}_{83}\text{Bi}$ (Th C) par désintégration β^- ?

En fait, pour déterminer le coefficient de diffusion des atomes de plomb dans le plomb solide, c'est le rayonnement α ($T = 80,5$ min) du thorium-C qui a été employé. On dépose une fine couche de Th B à la surface d'une pièce de plomb et on observe la décroissance progressive de l'émission.

2. Expliquer comment le suivi des désintégrations en fonction du temps permet de d'accéder au coefficient de diffusion sachant que la longueur de pénétration des rayons α est de 30 μm .
Quel est l'intérêt de suivre plutôt un rayonnement α que β ?

On obtient alors la relation suivante en fonction de la température :

$$D_{\text{Pb}} = D_{\text{Pb}}^{\circ} e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{avec} \quad D_{\text{Pb}}^{\circ} = 5,76 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{jour}^{-1} \text{ et } E = 117 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. En considérant que le processus de diffusion dans le solide est analogue à une réaction chimique pendant laquelle un atome de plomb est échangé avec un autre, à quelle loi correspond la relation ci-dessus ?
Comment qualifier le terme E ? À quel processus correspond-il dans le cas présent ?
4. Sachant que l'énergie qu'il faut fournir pour la fusion et la sublimation du plomb sont respectivement $4,61 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $156 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, commenter la valeur de E .
5. Calculer le coefficient de diffusion du plomb à température ambiante et à la température de fusion (600 K).
6. Le coefficient de diffusion dans le plomb liquide près de la température de fusion a été mesuré par une technique analogue à $2,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{jour}^{-1}$. Que penser de la différence observée ?
7. Le rayon atomique du plomb dans le solide est de 175 pm. En considérant que chaque atome de plomb est au contact d'un autre en combien de temps deux atomes de plomb s'échangent-ils à température ambiante et à la température de fusion ? Qu'en est-il dans le liquide ?
On utilisera la relation qui donne la distance parcourue ℓ en fonction du temps t pour un processus purement diffusif : $\ell = \sqrt{Dt}$.

4 L'élément 72 avec Niels Bohr

À l'occasion de son séjour à Manchester chez RUTHERFORD, DE HEVESY rencontra Niels BOHR avec qui il travaillera à Copenhague sur la structure de l'atome, au début des années 1920. En particulier, ils découvrirent le Hafnium ($Z = 72$) qui étayera la théorie atomique mise au point par BOHR[6].

La classification périodique telle qu'elle est connue de nos jours est basée sur la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER établie en 1925, qui fait apparaître les trois premiers nombres quantiques n , ℓ et m_ℓ .

1. À quoi correspondent ces trois nombres ? Quelles valeurs peuvent-ils prendre ?
2. Quel critère pratique concernant les nombres n et ℓ est utilisé pour classer les orbitales dans l'ordre de leur remplissage ?

Comment se classent respectivement les niveaux 3d 4s 4p et 4d 4f 5s 5p 5d 6s ?

3. Les plus fortes anomalies constatées par rapport à la prédiction de MENDELEÏEV sont constatées pour les éléments à partir du numéro atomique $Z = 57$, aussi appelés – de façon erronée – *terres rares*, et qui possèdent des propriétés chimiques spécifiques.

Quel est la caractéristique structurale commune qui définit ces éléments ? Comment les nomme-t-on ?

4. Jusqu'en 1922, on classait l'élément 72 comme une *terre rare*, ce à quoi s'opposait BOHR qui avait demandé à DE HEVESY et COSTER d'examiner des minéraux susceptibles d'en contenir. À l'aide d'un spectromètre à rayons X, il mirent en évidence les raies de l'élément 72 et montrèrent qu'elles possédaient de grandes similarités avec celles de l'élément 40, le zirconium[7, 8].

Que peut-on en déduire pour la structure électronique du hafnium ?

5. HÖNIGSCHMID mesura le rapport de masse $\frac{\text{HfBr}_4}{4\text{Ag}}$ pour déterminer la masse molaire du hafnium. Il trouva des valeurs comprises dans l'intervalle suivant 1,1528–1,1541. Sachant que les échantillons contenaient entre 0,16 et 0,57 % de zirconium, calculer la masse molaire du hafnium.
6. Quelles différences peut-on attendre dans les propriétés physiques du hafnium et de celles des éléments qui le précèdent dans la classification périodique ? Justifier la réponse.
7. Le hafnium se trouve à l'état naturel comme impureté de la zircone ZrSiO_4 .
 - (a) Pourquoi est-ce difficile de séparer les deux éléments hafnium et zirconium ($Z = 40$) ?
 - (b) La première étape du traitement du minerai est une étape de chloration. Donner les formes du hafnium et du zirconium obtenues à la fin de cette étape.

L'étape suivante est une dissolution en solution aqueuse acide des deux constituants puis une extraction du zirconium dans la méthylisobutylcétone à l'aide du ligand thiocyanate.

- (c) On ajoute ensuite de la base à la solution acide (de hafnium ou de zirconium) pour former l'hydroxyde qui est récupéré puis calciné (chauffé jusqu'à déshydratation complète) pour obtenir l'oxyde. Donner les formules de l'hydroxyde et de l'oxyde formé à partir d'une solution acide de hafnium.
- (d) Le hafnium est ensuite préparé par le procédé KROLL, inventé en 1940 pour préparer le titane métallique et perfectionné pour la préparation du zirconium. La première étape consiste en la préparation du chlorure d'hafnium par réaction du dichlore et de coke (carbone) sur l'oxyde. Dans ces conditions, il se forme du monoxyde de carbone comme sous-produit de réaction. Dans une seconde étape, le chlorure formé réagit sur le magnésium métal pour former le hafnium métal.

Donner les équations des deux réactions précédentes et expliquer le rôle de chacun des réactifs.

NOTE – Le hafnium est principalement utilisé sous forme d'oxyde comme modérateur neutronique, du fait de sa grande section efficace d'absorption. Ce dernier connaît actuellement un nouvel essor en tant qu'isolant performant dans les transistors, du fait de sa forte résistivité. Il est la base technologique de la nouvelle génération de processeurs *Intel Penryn™* avec une gravure à 45 nm, commercialisés courant 2008.

Données : $\mathcal{N}_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$R = 8,31451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Masse molaires $\mathcal{M}/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: Pb 207,19 ; Cl 35,45 ; Cr 52,00 ; O 16,00 ; Ag 107,87 ; Br 79,91 ; Zr 91,22

Références

- [1] N.H. BOHR The structure of atom, *Nobel lecture* (1922)
- [2] G. DE HEVESY Some applications of isotopic indicators, *Nobel lecture* (1943)
- [3] G. DE HEVESY & F. PANETH Die Löslichkeit des Bleisulfids und Bleichromats, *Z. Anorg. Chem.* **82** 322-328 (1913)
- [4] J. GRÓH & G. DE HEVESY *Ann. Physik* **63** 85 (1920)
- [5] G. DE HEVESY & A. OBRUSHEVA *Nature* **115** 674 (1925)
- [6] G. PERUZZI Niels Bohr, à l'aube de la physique atomique *Les génies de la science* **34** 20-103 (2008)
- [7] D. COSTER & G. DE HEVESY On the missing element n° 72 *Nature* **111** 79 (1923)
- [8] G. DE HEVESY The discovery and properties of Hafnium *Chem. Rev* **11(1)** 1-41 (1925)
- [9] A. VÉRTES George HEVESY *J. Rad. Nuc. Chem.* **271(1)** 19-26 (2007)

Cinquième partie

Photophysique et photochimie du pyrène

Le pyrène de formule brute $C_{16}H_{10}$ est un dérivé du benzène [figure 12].

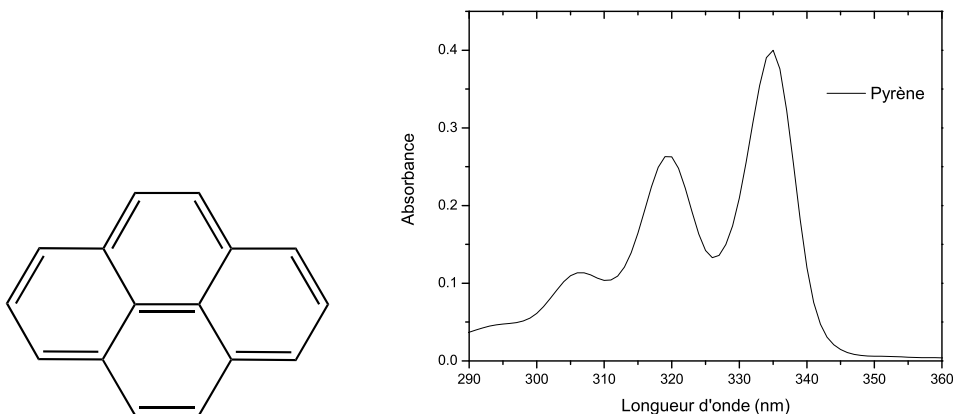


FIG. 12 – Formule semi-développée du pyrène et son spectre d'absorption dans le cyclohexane

NOTE – Le pyrène est naturellement présent dans le charbon. Dans l'industrie, le pyrène est la matière première nécessaire à la production des péricinones, qui sont des colorants. Il est aussi employé dans la synthèse de composés optiques utilisés pour leur brillance, ou encore comme additif dans les huiles d'isolation électrique. Il fait partie de la famille des **hydrocarbures aromatiques polycycliques** (HAP), substances organiques hautement toxiques. Les HAP se forment notamment lors de la combustion incomplète de pratiquement toutes les substances organiques, par exemple dans les gaz d'échappement ou dans la fumée de cigarette.

Le problème propose d'étudier la photophysique et la photochimie du pyrène, du point de vue spectrophotométrique et cinétique. **Aucune connaissance théorique sur la photochimie n'est nécessaire pour la résolution de ce problème.**

Les données numériques sont rassemblées en fin d'énoncé.

1 Le pyrène

1. Donner la loi de BEER-LAMBERT, en précisant les grandeurs et leurs unités.
2. Le spectre est enregistré dans une cuve de longueur $\ell = 1,0$ cm. Donner la concentration molaire de la solution de pyrène correspondant à ce spectre.
3. Quels sont les phénomènes étudiés à l'aide de la spectroscopie d'absorption ?
4. Quelles sont les longueurs d'onde absorbées par la solution de pyrène dans le cyclohexane ? Que peut-on en déduire sur la couleur de la solution ?

Le pyrène est un chromophore qui peut absorber des photons de fréquence ν et d'énergie $h\nu$. Après l'absorption d'un photon par une molécule P de pyrène, celle-ci est excitée et est noté P^* . P^* peut se désexciter et réagir avec d'autres réactifs selon les réactions photochimiques suivantes :

- Absorption d'un photon (1) $P + h\nu \rightarrow P^*$
- Fluorescence : désexcitation radiative par émission d'un photon depuis un état singulet de spin électronique (2) $P^* \xrightarrow{k_{\text{rad}}} P + h\nu'$
- Désexcitation non radiative (3) $P^* \xrightarrow{k_{\text{nr}}} P$
- Inhibition par formation d'un excimère : une molécule de pyrène P et une molécule de pyrène excitée P^* forment un dimère $P-P^*$, noté D^* et appelé excimère. Cette réaction n'est significative que pour les fortes concentrations en pyrène, $[P] > 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (4) $P^* + P \xrightarrow{k_{\text{exc}}} D^*$

- Inhibition par le dioxygène de l'air (5) $P^* + {}^3O_2 \xrightarrow{k_{O_2}} P + {}^1O_2^*$

Toutes ces réactions sont des actes élémentaires.

La réaction (1) est instantanée, elle ne sera pas prise en compte dans les équations cinétiques. Nous ne considérerons uniquement les réactions ayant lieu à partir de P^* .

Dans l'équation (5), 3O_2 désigne l'état fondamental du dioxygène (état *triplet*) et ${}^1O_2^*$ l'état excité de celui-ci (état *singlet*).

- Donner la définition d'un acte élémentaire.
- Justifier qualitativement la nécessité d'une forte concentration en pyrène pour obtenir un excimère D^* .

2 Étude d'une première solution dégazée de pyrène dans le cyclohexane

On étudie dans cette section une solution de pyrène dans le cyclohexane, dont la concentration molaire en pyrène est $[P] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et dont tous les gaz dissous ont été extraits par dégazage.

La figure 13 présente deux spectres d'émission de fluorescence du pyrène à deux concentrations différentes.

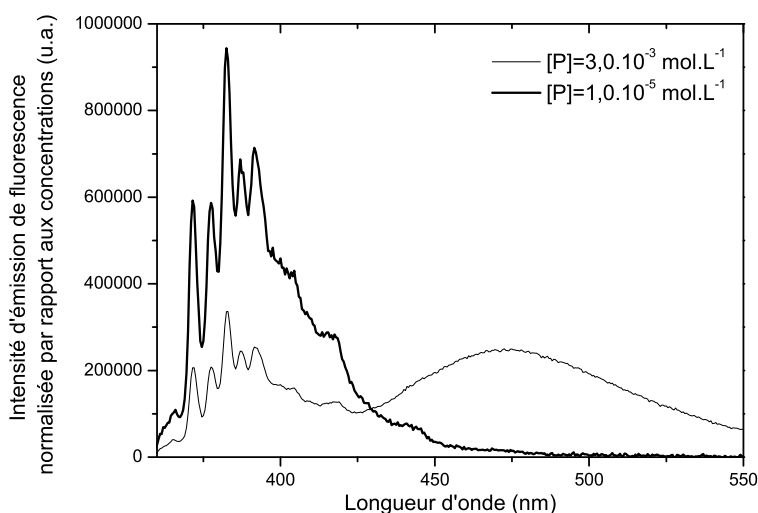


FIG. 13 – Spectres d'émission de fluorescence du pyrène à différentes concentrations

- Expliquer l'intérêt de l'étape de dégazage.
- Commenter la figure 13, notamment les intensités des bandes d'émission de fluorescence et la bande large autour de 470 nm.
- Donner l'expression littérale de la vitesse de disparition du pyrène excité, P^* .
- Donner l'évolution de la concentration molaire de P^* en fonction du temps. On posera $k_{\text{rad}} + k_{\text{nrad}} = \frac{1}{\tau_{\text{fl}}^0}$, τ_{fl}^0 étant la durée de vie de fluorescence du pyrène.

3 Étude d'une seconde solution dégazée de pyrène dans le cyclohexane

On étudie dans cette section une solution de pyrène dans le cyclohexane, dont la concentration molaire en pyrène est $[P] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pyrène en excès y joue le rôle d'inhibiteur.

- Donner l'expression littérale de la vitesse de disparition de P^* .
- Donner l'évolution de la concentration en P^* en fonction du temps.

3. Exprimer la durée de vie de fluorescence du pyrène avec inhibiteur (le pyrène en excès), notée $\tau_{\text{fl}}^{\text{Q}}$ et définie par la relation :

$$[P^*](t) = [P](0) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fl}}^{\text{Q}}}\right) \quad (3)$$

4. Montrer que le rapport $\frac{\tau_{\text{fl}}^0}{\tau_{\text{fl}}^{\text{Q}}}$ est une fonction affine de la concentration en pyrène. Le coefficient de $[P]$ est appelé constante de STERN-VOLMER et est noté K_{SV}^1 .
5. Calculer la valeur de K_{SV}^1 à l'aide des données, en déduire celle de k_{exc} .

4 Étude d'une solution non dégazée de pyrène dans le cyclohexane

On revient dans cette section à l'étude de la solution de pyrène dans le cyclohexane de concentration molaire $[P] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, mais cette fois **non dégazée**. La figure 14 présente les spectres d'émission de fluorescence du pyrène dans le cyclohexane avant et après un dégazage avec de l'argon, dans ces conditions de concentration.

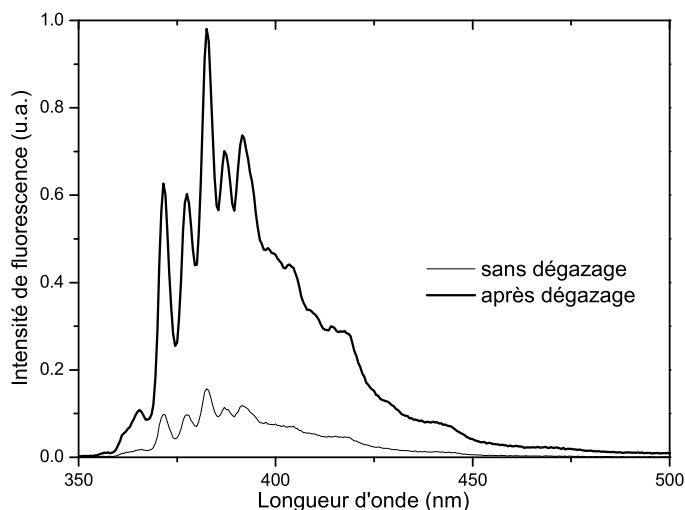


FIG. 14 – Spectres d'émission de fluorescence du pyrène dans le cyclohexane avant et après un dégazage avec de l'argon

1. Quels sont les avantages et les inconvénients de l'utilisation de l'argon ?
2. Donner l'expression littérale de la vitesse de disparition de P^* .
3. Donner l'évolution de la concentration molaire en P^* en fonction du temps.

Les spectres d'émission de fluorescence avec ou sans inhibiteur (le dioxygène) ne changeant pas d'allure, il est possible de calculer directement K_{SV}^2 en formant le rapport suivant :

$$\frac{I_{\text{fl}}^0}{I_{\text{fl}}^{\text{Q}}} = 1 + K_{\text{SV}}^2 [\text{O}_2] \quad (4)$$

4. Sachant que $[\text{O}_2] = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, déterminer graphiquement K_{SV}^2 .
5. Calculer la valeur de k_{O_2} .
6. En conclusion, indiquer lequel de ces deux phénomènes a le plus d'impact sur l'émission de fluorescence du pyrène.

♦ DONNÉES NUMÉRIQUES

$$\varepsilon(P) = 4,0 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ à } \lambda = 335 \text{ nm}$$

$$\tau_{\text{fl}}^0(P) = 4,0 \times 10^{-7} \text{ s} \quad \tau_{\text{fl}}^{\text{Q}}(P) = 1,4 \times 10^{-7} \text{ s}$$