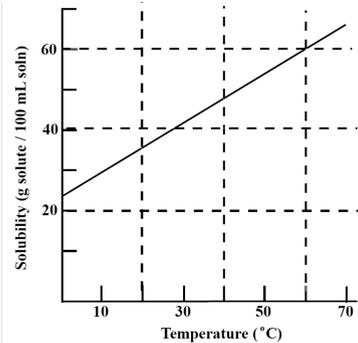


1 QCM

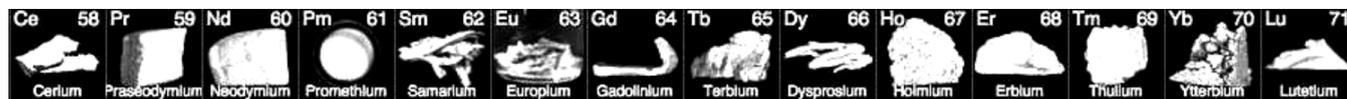
Questions	Réponses																									
<p>1. La vitesse d'apparition de l'ozone à 298 K est de $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En déduire la vitesse de disparition du dioxygène (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).</p> $3 \text{O}_2(g) = 2 \text{O}_3(g)$	<input type="checkbox"/> $1,3 \times 10^{-7}$ <input type="checkbox"/> $2,0 \times 10^{-7}$ <input type="checkbox"/> $3,0 \times 10^{-7}$ <input type="checkbox"/> $4,5 \times 10^{-7}$																									
<p>2. On étudie la réaction</p> $2 \text{NO}(g) + 2 \text{H}_2(g) = \text{N}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(g)$ <p>Quelle est la loi de vitesse relative à ce processus ?</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>P_{NO} (bar)</th> <th>P_{H_2} (bar)</th> <th>r ($\text{bar} \cdot \text{s}^{-1}$)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0,375</td> <td>0,500</td> <td>$6,43 \times 10^{-4}$</td> </tr> <tr> <td>0,375</td> <td>0,250</td> <td>$3,15 \times 10^{-4}$</td> </tr> <tr> <td>0,188</td> <td>0,500</td> <td>$1,56 \times 10^{-4}$</td> </tr> </tbody> </table>	P_{NO} (bar)	P_{H_2} (bar)	r ($\text{bar} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,375	0,500	$6,43 \times 10^{-4}$	0,375	0,250	$3,15 \times 10^{-4}$	0,188	0,500	$1,56 \times 10^{-4}$	<input type="checkbox"/> $r = kP_{\text{NO}}P_{\text{H}_2}$ <input type="checkbox"/> $r = kP_{\text{NO}}$ <input type="checkbox"/> $r = kP_{\text{NO}}P_{\text{H}_2}^2$ <input type="checkbox"/> $r = kP_{\text{NO}}^2P_{\text{H}_2}$													
P_{NO} (bar)	P_{H_2} (bar)	r ($\text{bar} \cdot \text{s}^{-1}$)																								
0,375	0,500	$6,43 \times 10^{-4}$																								
0,375	0,250	$3,15 \times 10^{-4}$																								
0,188	0,500	$1,56 \times 10^{-4}$																								
<p>3. Quelle combinaison de ces quatre nombres quantiques n'est pas permise ?</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>n</th> <th>l</th> <th>m_l</th> <th>m_s</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(A)</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>+1/2</td> </tr> <tr> <td>(B)</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>- 1/2</td> </tr> <tr> <td>(C)</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>+ 1/2</td> </tr> <tr> <td>(D)</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>-1</td> <td>+ 1/2</td> </tr> </tbody> </table>		n	l	m_l	m_s	(A)	1	0	0	+1/2	(B)	2	2	0	- 1/2	(C)	3	1	1	+ 1/2	(D)	3	2	-1	+ 1/2	<input type="checkbox"/> (A) <input type="checkbox"/> (B) <input type="checkbox"/> (C) <input type="checkbox"/> (D)
	n	l	m_l	m_s																						
(A)	1	0	0	+1/2																						
(B)	2	2	0	- 1/2																						
(C)	3	1	1	+ 1/2																						
(D)	3	2	-1	+ 1/2																						
<p>4. Si l'on classe les ions isoélectroniques Cl^-, K^+ et Ca^{2+} par rayon croissant, quel est l'ordre correct ?</p>	<input type="checkbox"/> K^+ , Ca^{2+} , Cl^- <input type="checkbox"/> K^+ , Cl^- , Ca^{2+} <input type="checkbox"/> Cl^- , Ca^{2+} , K^+ <input type="checkbox"/> Ca^{2+} , K^+ , Cl^-																									
<p>5. Combien y a-t-il d'électrons non appariés dans l'état fondamental de l'ion Co^{3+} en phase gaz ?</p>	<input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 3 <input type="checkbox"/> 4 <input type="checkbox"/> 5																									
	<i>suite sur la page suivante...</i>																									

Questions	Réponses												
<p>6. Quel atome possède les énergies d'ionisation successives suivantes :</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">738</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">2</td> <td style="text-align: center;">1421</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">3</td> <td style="text-align: center;">7733</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">4</td> <td style="text-align: center;">10540</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">13628</td> </tr> </tbody> </table>		$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1	738	2	1421	3	7733	4	10540	5	13628	<input type="checkbox"/> Na <input type="checkbox"/> Mg <input type="checkbox"/> Al <input type="checkbox"/> Si
	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$												
1	738												
2	1421												
3	7733												
4	10540												
5	13628												
<p>7. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène dans la région du visible consiste en</p>	<input type="checkbox"/> une bande continue <input type="checkbox"/> une série de raies régulièrement espacées <input type="checkbox"/> une série de raies très rapprochées à faible énergie <input type="checkbox"/> une série de raies très rapprochées à haute énergie												
<p>8. Parmi les espèces suivantes, laquelle ne possède pas le même nombre d'électrons de valence que l'ion nitrate NO_3^- ?</p>	<input type="checkbox"/> CO_3^{2-} <input type="checkbox"/> HCO_3^- <input type="checkbox"/> NF_3 <input type="checkbox"/> SO_3												
<p>9. Dans quelle espèce les longueurs des deux liaisons sont égales ?</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. ClO_2^- 2. NO_2^- 	<input type="checkbox"/> 1. uniquement <input type="checkbox"/> 2. uniquement <input type="checkbox"/> 1. et 2. <input type="checkbox"/> ni 1. ni 2.												
<p>10. Quelle substance est soluble dans un solvant apolaire ?</p>	<input type="checkbox"/> Glucose <input type="checkbox"/> Propanone <input type="checkbox"/> Fluorure de lithium <input type="checkbox"/> Benzène												
<p>11. Quelle(s) molécule(s) est (sont) apolaire(s) ?</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. NCl_3 2. SO_3 3. PCl_5 	<input type="checkbox"/> 1. 2. et 3. <input type="checkbox"/> 1. et 2. seulement <input type="checkbox"/> 1. et 3. seulement <i>suite sur la page suivante...</i>												

Questions	Réponses
	<input type="checkbox"/> 2. et 3. seulement
12. 0,250 g d'un élément X (présent en solution sous forme ionique) réagit avec un excès d'ions fluorure pour conduire à la formation de 0,547 g de l'hexafluorure XF₆ . Identifier X .	<input type="checkbox"/> Cr <input type="checkbox"/> Mo <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> Te
13. La constante relative à la réaction d'autoprotolyse de l'eau vaut $4,0 \times 10^{-14}$ à 45 °C. Quel est le pH de l'eau pure à cette température ?	<input type="checkbox"/> 6,7 <input type="checkbox"/> 7,0 <input type="checkbox"/> 7,3 <input type="checkbox"/> 13,4
<p>La figure ci-dessous représente la variation de la solubilité (g de soluté / 100 mL de solution) d'une espèce en fonction de la température.</p> <div style="text-align: center;">  </div>	
14. Quelle masse de solide (en gramme) va cristalliser lorsque 20 mL d'une solution saturée à 60 °C est refroidie à 0 °C ?	<input type="checkbox"/> 7,0 <input type="checkbox"/> 12 <input type="checkbox"/> 25 <input type="checkbox"/> 35
15. Le lait de magnésie (Mg(OH) ₂) est employé en médecine pour traiter les aigreurs d'estomac. Quelle quantité d'acide peut être neutralisée par 1,00 g de Mg(OH) ₂ (masse molaire 58,3 g · mol ⁻¹) ?	<input type="checkbox"/> 0,0171 mol <input type="checkbox"/> 0,0343 mol <input type="checkbox"/> 0,0686 mol <input type="checkbox"/> 1,25 mol
16. L'équation de la réaction de formation du diborane est $3 \text{NaBH}_4 + 4 \text{BF}_3 = 3 \text{NaBF}_4 + 2 \text{B}_2\text{H}_6$ Si l'on suppose que le rendement de cette synthèse est de 70 %, quelle quantité de NaBH ₄ doit-on utiliser pour obtenir 0,200 mol de B ₂ H ₆ , lorsque BF ₃ est en excès ?	<input type="checkbox"/> 0,200 mol <input type="checkbox"/> 0,210 mol <input type="checkbox"/> 0,300 mol <input type="checkbox"/> 0,429 mol
	<i>suite sur la page suivante...</i>

Questions	Réponses
17. Quelle(s) molécule(s) présente(nt) plusieurs structures bi ou tridimensionnelles ?	<input type="checkbox"/> CHF=CHF <input type="checkbox"/> F ₂ C=CH ₂ <input type="checkbox"/> FH ₂ C-CHF ₂ <input type="checkbox"/> CF ₃ -CH ₃
18. Quel composé est le plus susceptible de réagir selon un mécanisme de type S _N 1 ?	<input type="checkbox"/> CH ₃ Cl <input type="checkbox"/> CH ₃ CHClCH ₃ <input type="checkbox"/> (CH ₃) ₃ CCl <input type="checkbox"/> C ₆ H ₅ Cl

2 Séparation des cations de terres rares à l'aide de nouveaux ligands



Ce problème s'appuie sur un article intitulé « Dramatic increase of selectivity for heavy lanthanide (III) cations by tuning the flexibility of polydentate chelators » de M. BOTTA *et al.*^a paru en Janvier 2010.

Le terme de « terres rares » désigne les éléments appartenant au groupe 3 (Scandium Sc, Yttrium Y et Lanthane La) ainsi qu'à la série des lanthanides (voir ci-dessus). Ils sont présents dans certains minerais tels que la monazite, le xénotime et la bastnésite. Ces éléments ont des propriétés chimiques similaires et leur séparation au sein de tels minerais a longtemps représenté un défi majeur pour les chimistes. Au procédé de cristallisation fractionnée, long et compliqué, s'est substitué le procédé d'éluion sur colonne échangeuse d'ions. Ce procédé consiste à exploiter la différence d'affinité entre les différents lanthanides Ln et un ligand, tel que l'EDTA (noté H₄Y, acide éthylènediaminetétraacétique). Ce type de ligand polydenté (on dit aussi chélatant, ou chélate pour désigner le ligand) possède plusieurs sites basiques au sens de Lewis pouvant se coordonner au métal concerné.

Dans ce problème, on étudie une nouvelle classe de chélates dérivés de l'EDTA, les ligands H₄BCAED et H₄BCAEP : leurs propriétés acido-basiques et leur chimie de coordination. Ces propriétés permettent d'envisager une application industrielle en lieu et place de l'EDTA^b, du fait de leur plus grande sélectivité vis-à-vis des divers cations de la série des lanthanides.

Dans tout le problème, on se place à une température de 25 °C.

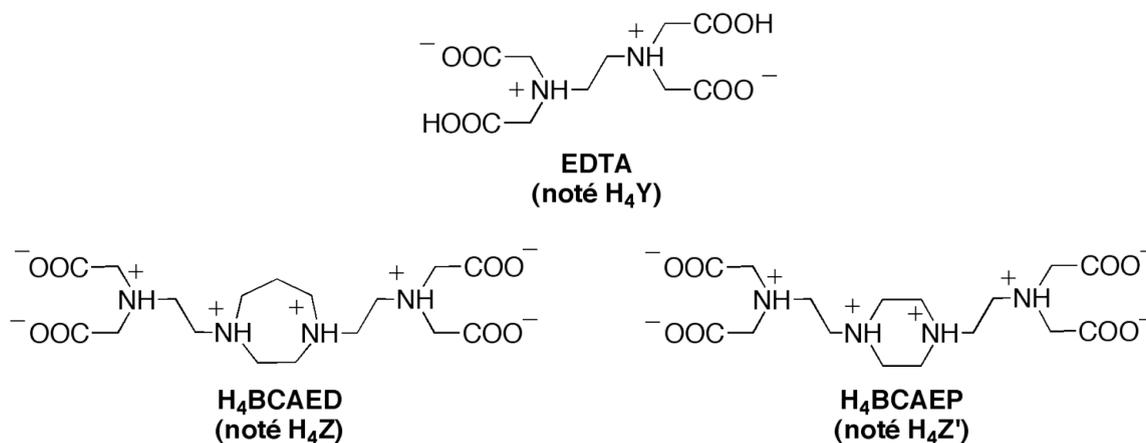


FIG. 1 – Structure des ligands EDTA, H₄BCAED et H₄BCAEP

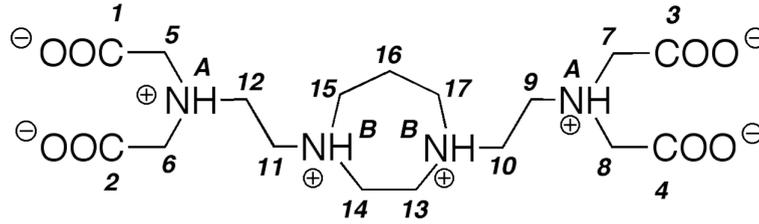
2.1 Propriétés acido-basiques du ligand Z⁴⁻ (BCAED⁴⁻)

On se limite dans cette partie à l'analyse du cas du ligand BCAED⁴⁻, noté Z⁴⁻. On adoptera la numérotation des atomes de carbone et d'azote proposée à la figure 2 ; les atomes d'hydrogène portés par le carbone n^ox, chimiquement équivalents, recevront également le numéro x.

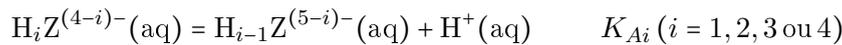
Le ligand Z⁴⁻ possède quatre atomes d'azote susceptibles de subir une protonation en solution aqueuse. On se place entre pH = 2,5 et pH = 13. La protonation des groupes carboxylate est supposée intervenir à un

^aL. TEI, Z. BARANYAI, E. BRÜCHER, C. CASSINO, F. DEMICHELI, N. MASCIOCCHI, G. B. GIOVENZANA, M. BOTTA, *Inorg. Chem.* **2009**, 49, 616

^bF. H. SPEDDING, J. E. POWELL, E. J. WHEELWRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 612

FIG. 2 – Numérotation de la structure du ligand H_4Z

pH plus faible. On les considère donc toujours sous la forme $-COO^-$. Les auteurs ont déterminé les constantes d'acidité successives du ligand en solution aqueuse (BIEN NOTER que : $pK_{A4} < pK_{A3} < pK_{A2} < pK_{A1}$, ce qui n'est pas conforme aux habitudes) :



Il a été choisi d'exploiter une série de spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H) de solutions dans D_2O du ligand, obtenue en faisant varier le pH de la solution.

La détermination exacte des constantes d'acidité K_{A_i} a été effectuée de la manière suivante. Le déplacement chimique observé pour une classe (K) (K = I à VI) de proton donnée, à un pH fixé, est la moyenne statistique des déplacements chimiques des différentes formes acido-basiques présentes en solution pour cette classe de protons :

$$\delta_K(\text{pH}) = \sum_{i=0}^4 x_i(\text{pH}) \delta_K(H_i Z)$$

où x_i et $\delta_K(H_i Z)$ désignent respectivement la fraction molaire $x_i = [H_i Z^{(4-i)-}] / c_{tot}$ de l'espèce $H_i Z^{(4-i)-}$ et le déplacement chimique de la classe de proton (K) de la forme $H_i Z^{(4-i)-}$ présente en solution aqueuse.

1. Donner l'expression des c_i en fonction de $c_0 = [Z^{4-}]$, des K_{A_i} ($i = 1, 2, 3$ et 4) et du pH, puis l'expression des x_i en fonction des $c_i = [H_i Z^{(4-i)-}]$ ($i = 0, 1, 2, 3$ et 4).
2. Chaque échantillon de pH donné a été obtenu par dissolution précise d'une masse m du ligand H_4Z dans un volume V de D_2O . Quelle relation supplémentaire obtient-on entre les c_i ($i = 0, 1, 2, 3$ et 4) ; on notera $M(H_4Z)$ la masse molaire de H_4Z ($418,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ?

Une modélisation par ordinateur utilisant les données expérimentales en relation avec les équations trouvées permet un accès facile aux constantes d'acidité. On obtient : $pK_{A1} = 10,7$; $pK_{A2} = 9,3$; $pK_{A3} = 5,0$; $pK_{A4} = 3,0$.

Pour les études complexométriques, les auteurs se sont placés à $\text{pH} = 7,0$.

3. 3.1 Quelle est la forme prédominante du ligand dans ces conditions ? On utilisera la nomenclature $H_i Z^{(4-i)-}$ pour ces différentes formes.
- 3.2 En considérant que la concentration totale en ligand est c_{tot} , donner l'expression littérale de la fraction molaire x_i correspondant à cette forme prédominante, en formulant des hypothèses raisonnables. En déduire numériquement le pourcentage de ligand présent sous cette forme.

Un agrandissement du spectre du ligand à $\text{pH} = 2,5$ est présenté à la figure 3, pour $2,1 \text{ ppm} < \delta / \text{ppm} < 3,9$. Les données sont résumées au tableau 1.

4. Pour quelle raison les 4 H labiles de H_4Z (portés par les quatre atomes d'azote) ne donnent-ils lieu à aucun signal en RMN du proton dans l'eau deutérée (D_2O) ?
5. À l'aide des données du tableau 1, attribuer les signaux non identifiés aux protons portés par les différents atomes de carbone de H_4Z .

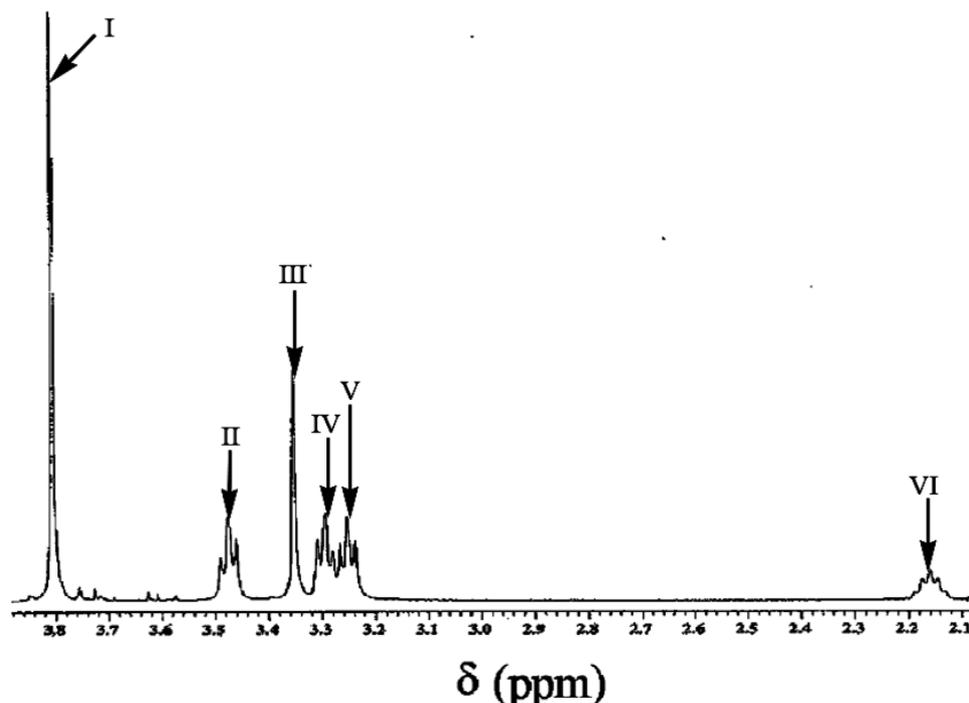


FIG. 3 – Agrandissement du spectre de RMN ^1H (400 MHz) du ligand dans D_2O (pH = 2,5).

TAB. 1 – Données relatives au spectre de RMN ^1H (400 MHz) du ligand dans D_2O (pH = 2,5)

Signal	I	II	III	IV	V	VI
Déplacement chimique δ (ppm)	3,81	3,48	3,35	3,29	3,25	2,16
Intégration	8 H	4 H	4 H	4 H	4 H	2 H
Multiplicité	singulet	triplet	singulet	triplet	triplet	quintuplet
Constante de couplage J_{HH} (Hz)	/	5,8	/	6,0	5,8	6,0
Attribution	?	9 et 12	?	?	?	?

On donne à la figure 4 la courbe d'évolution en fonction du pH des déplacements chimiques des différentes classes de protons identifiées à la question 5. On raisonne en partant de pH = 13, où la forme prédominante du ligand est Z^{4-} . Entre pH = 12 et pH = 8 intervient la protonation de deux sites. Puis, entre pH = 6 et pH = 4, un autre site est protonné, le dernier atome d'azote l'étant aux alentours de pH = 3.

- Au vu de la courbe de la figure 4, les deux protonations intervenant entre pH = 12 et pH = 8 concernent-elles deux atomes d'azote N_A ? deux atomes d'azote N_B ? un atome d'azote N_A et un atome d'azote N_B ? Justifier la réponse donnée.
- La protonation intervenant entre pH = 6 et pH = 4 concerne-t-elle un atome d'azote N_A ou N_B ? Justifier.
- En déduire les structures de H_2Z^{2-} et de H_3Z^- .
- Dessiner le diagramme de prédominance pour les différentes formes acido-basiques du ligand entre pH = 2,5 et pH = 14. On utilisera la nomenclature $\text{H}_i\text{Z}^{(4-i)-}$ pour ces différentes formes.

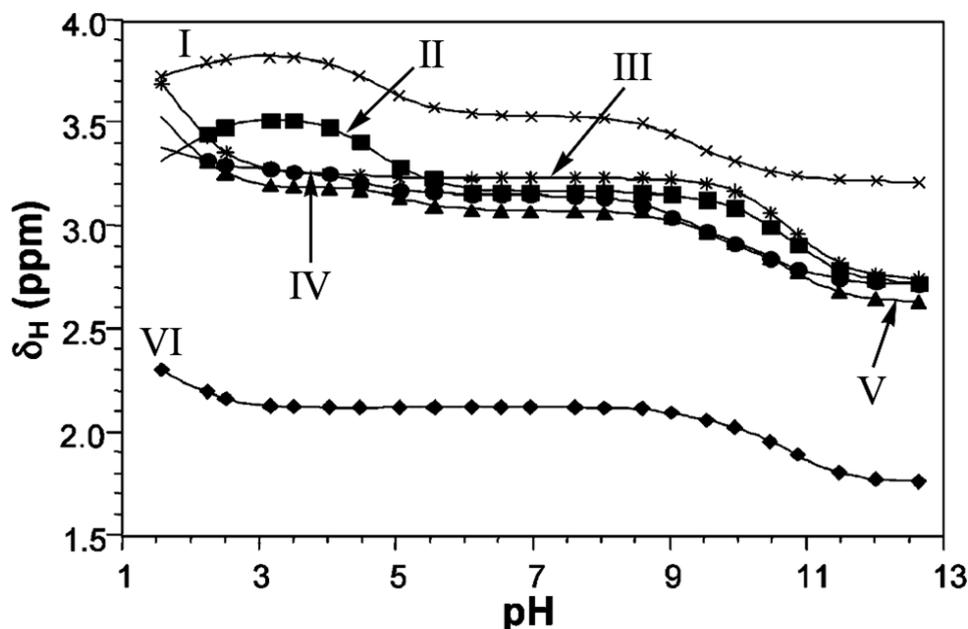
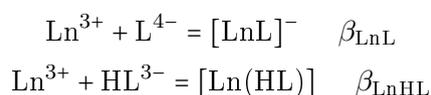


FIG. 4 – Évolution des déplacements chimiques de solutions tamponnées du ligand dans D_2O (\times : I; \blacksquare : II; $*$: III; \bullet : IV; \blacktriangle : V; \blacklozenge : VI).

2.2 Chimie de coordination des ligands $BCAED^{4-}$ et $BCAEP^{4-}$

On considère les équations des réactions de formation des complexes suivants ($L = Y$ (EDTA), Z (BCAED) ou Z' (BCAEP)), où Ln désigne un lanthanide quelconque :



Les valeurs de ces constantes pour différents ions de la série des lanthanides (par ordre croissant de numéro atomique) sont données au tableau 2.

TAB. 2 – Valeurs des constantes de formation de divers complexes chélates de lanthanides.

	L = Y (EDTA)	L = Z (BCAED)		L = Z' (BCAEP)	
	$\log(\beta_{LnY})$	$\log(\beta_{LnZ})$	$\log(\beta_{LnHZ})$	$\log(\beta_{LnZ'})$	$\log(\beta_{LnHZ'})$
La	15,8	12,8	6,7	10,4	6,1
Nd	16,6	14,9	8,7	11,4	6,9
Gd	17,4	17,2	10,4	12,4	7,5
Ho	18,5	19,0	12,1	14,1	8,5
Lu	19,8	21,0	13,4	16,0	9,3

Pour les ligands Z et Z', les bras carboxylate oxygénés se coordonnent au centre métallique. Les quatre atomes d'azote sont d'autres sites basiques au sens de Lewis qui peuvent également se coordonner au centre métallique. Les cations Ln^{3+} sont des acides forts au sens de Lewis et vont donc être entourés d'un maximum de bases de Lewis : un nombre de coordination élevé est favorisé.

- En exploitant les données du tableau 2, comment est-il possible de justifier simplement que chacun des ligands Z et Z' est effectivement octadenté en ce qui concerne la coordination des cations de lanthanides ? Lors de cette étude, est mis en exergue le caractère discriminatoire de la complexation des ligands BCAED et BCAEP vis-à-vis des différents cations Ln^{3+} .
- On considère 1 L d'un mélange équimolaire de chlorure de néodyme (Nd^{3+} , 3Cl^-) et de chlorure d'holmium (Ho^{3+} , 3Cl^-) ($n(\text{Ho}^{3+}) = n(\text{Nd}^{3+}) = 1 \text{ mmol} = 1.10^{-3} \text{ mol}$). On ajoute 1 mmol de ligand H_4L ($\text{L} = \text{Y}, \text{Z}$ ou Z').

2.1 Montrer qu'à l'équilibre :

$$\frac{[\text{HoL}^-]}{[\text{NdL}^-]} = \sqrt{\frac{\beta_{\text{HoL}}}{\beta_{\text{NdL}}}}$$

2.2 En déduire la valeur de ce quotient pour chacun des trois ligands L.

2.3 Quel est le ligand le plus sélectif en vue de la séparation des différents cations de lanthanides ?

Expérimentalement, les cations de la série des lanthanides ont des propriétés acides au sens de Lewis assez similaires. Par contre, on observe que les rayons ioniques des ions Ln^{3+} décroissent régulièrement le long de cette série (voir figure 5).

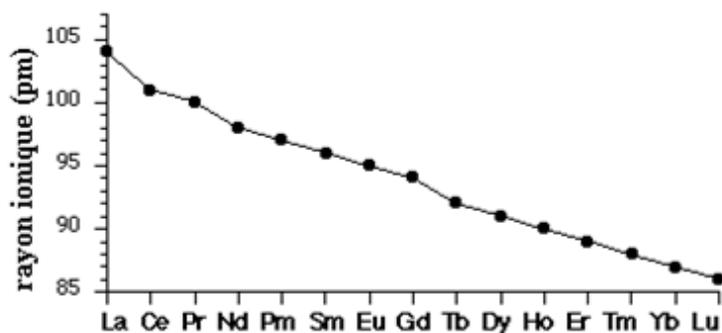


FIG. 5 – Illustration de la décroissance du rayon ionique des ions Ln^{3+} dans la série des lanthanides.

- En vue de la séparation des cations de lanthanide, vaut-il mieux mettre en œuvre un ligand flexible ou un ligand rigide ? Justifier.

En réalité, l'EDTA forme avec les ions Ln^{3+} des complexes de formule $[\text{LnY}(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ ($x = 2$ ou 3) où des molécules d'eau peuvent compléter la sphère de coordination de l'ion central selon son rayon ionique, ce qui n'est pas le cas pour les complexes $[\text{LnZ}]^-$ ou $[\text{LnZ}']^-$ (voir figure 6).

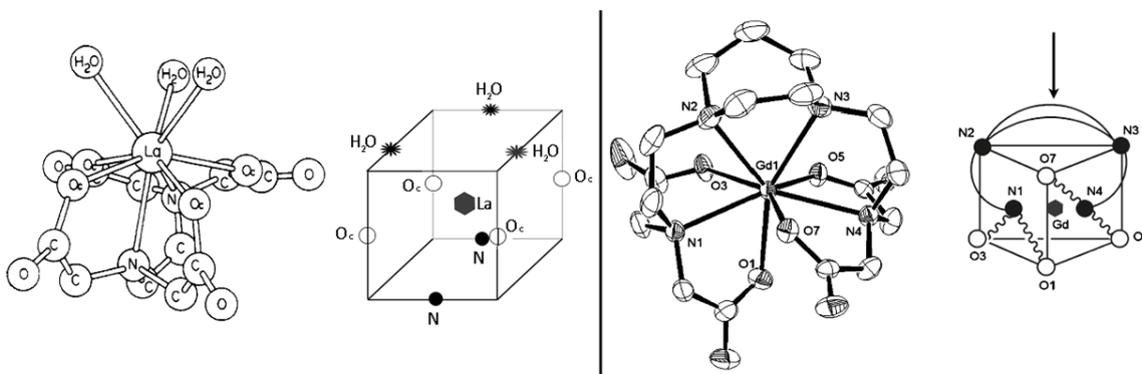


FIG. 6 – Structures à l'état solide des complexes $[\text{LaY}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ et $[\text{GdZ}]^-$.

4. D'après les remarques précédentes, donner les deux raisons pour lesquelles l'EDTA n'est que peu discriminant en vue de la séparation des cations de lanthanides.

Les auteurs ont mis en évidence un équilibre entre deux géométries de coordination pour les complexes $[\text{LnZ}]^-$ et $[\text{LnZ}']^-$ (voir figure 7), pour lequel on a un échange entre deux sites de coordination carboxylate (phénomène de fluxionalité) :

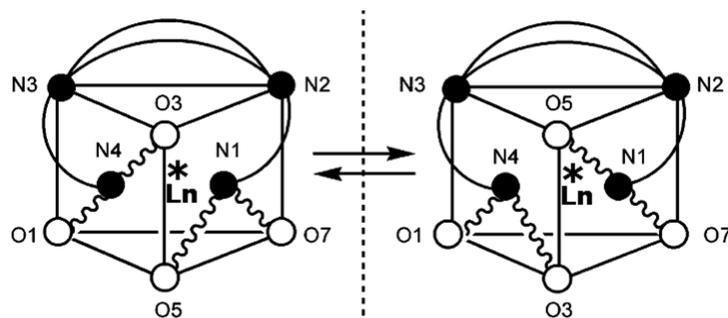


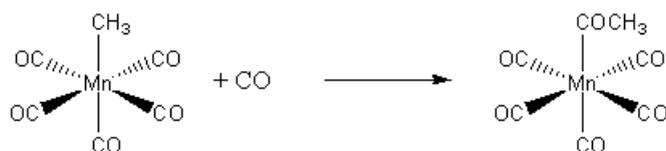
FIG. 7 – Équilibre entre deux géométries de coordination.

Grâce à des études de RMN du noyau de ^{13}C , on établit que l'interconversion est très rapide pour $[\text{LaZ}]^-$, mais beaucoup plus lente pour $[\text{LuZ}]^-$.

5. Comment peut-on relier cette propriété à la différence des constantes de formation de ces deux complexes ?
6. Pour un ion Ln^{3+} donné, cette interconversion est-elle à votre avis plus ou moins rapide pour le complexe $[\text{LnZ}]^-$? ou pour le complexe $[\text{LnZ}']^-$?

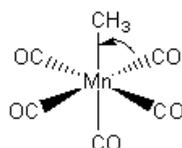
3 Étude mécanistique de la réaction de carbonylation d'un complexe de manganèse

L'objet de ce problème est l'étude du mécanisme de la réaction de carbonylation d'un complexe de manganèse dont l'équation de réaction est présentée ci-dessous :

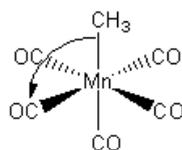


Deux mécanismes ont été suggérés :

- mécanisme d'insertion du CO dans la liaison Mn - CH₃ :

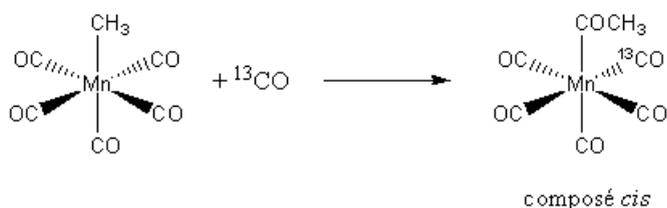


- mécanisme de migration du ligand méthyle sur le ligand CO :

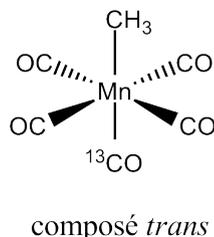


Afin de déterminer le mécanisme de cette réaction, plusieurs expériences ont été effectuées. Elles sont présentées ci-dessous :

- Expérience 1 : le complexe CH₃Mn(CO)₅ est mis en présence de monoxyde de carbone enrichi en isotope (¹³CO) pendant 15 heures. L'analyse du mélange en fin de réaction indique la présence d'un unique produit dans lequel le ligand ¹³CO est dans une position adjacente au ligand COCH₃ (composé *cis*).



- Expérience 2 : le complexe *trans*-CH₃Mn(CO)₄(¹³CO) placé en présence de monoxyde de carbone conduit à la formation de complexes ne présentant pas de ligand ¹³COCH₃.



- Expérience 3 : la réaction de carbonylation du complexe enrichi *cis*-CH₃Mn(CO)₄(¹³CO) en présence de monoxyde de carbone non marqué conduit à la formation de trois produits : le complexe *cis*, le complexe ¹³COCH₃ et le complexe *trans*. Ces produits sont présents dans les proportions 2 : 1 : 1.

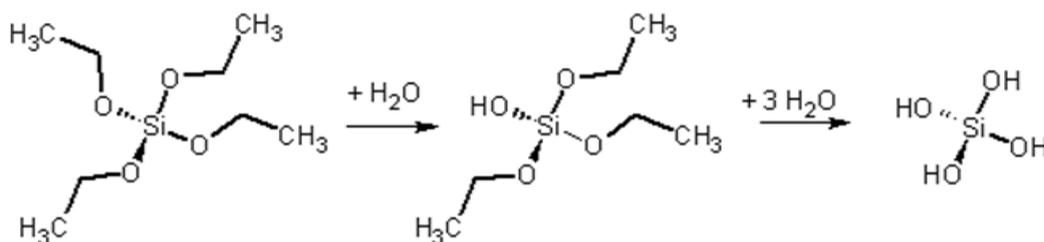
4 Étude du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel permet d'obtenir des oxydes métalliques (de formule générale MO_x) à basse température (typiquement en dessous de $100\text{ }^\circ\text{C}$) à partir de solutions de précurseur organique. L'avantage de cette méthode par voie liquide est la mise en forme possible des oxydes métalliques en films minces, en gel massif ou encore en aérogel.

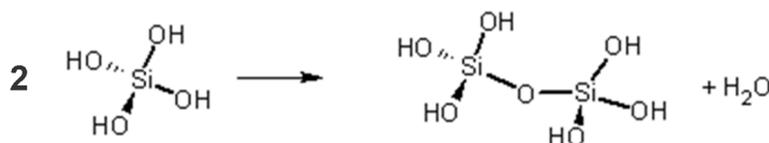
Cette méthode permet d'obtenir des oxydes aussi différents que la zircone, l'oxyde de titane, l'alumine. Dans ce problème nous allons nous intéresser à l'oxyde de silicium, la silice, qui est le composé majoritaire de l'écorce terrestre et qu'on retrouve dans de nombreux minéraux comme le quartz. C'est également le composé majoritaire du verre, ce qui en fait un matériau très intéressant pour des applications industrielles.

Le procédé sol-gel repose sur deux réactions chimiques successives représentées ci-dessous : tout d'abord l'hydrolyse d'un composé organique qui permet de remplacer les groupes *ethoxy* par des groupes *hydroxyle* (appelés silanol dans le cas du silicium), puis la condensation entre deux groupes silanol conduit à une jonction SiOSi et permet ainsi la création d'un réseau dense de silice.

– Réaction d'hydrolyse de l'orthosilicate de tétraéthyle :



– Réaction de condensation :



4.1 Étude des réactions d'hydrolyse et de condensation

1. Pour quelle application industrielle le silicium est-il très utilisé ?
2. Quelle est la configuration électronique du silicium ($Z = 14$) ? En déduire le nombre d'électrons de valence.
3. À quel autre élément X très utilisé en chimie organique le silicium peut-il donc s'apparenter ? Comparer la polarité de la liaison Si-O par rapport à celle de la liaison X-O. Justifier soigneusement.
4. Écrire l'équation de réaction pour l'hydrolyse complète du précurseur organique. De quel grand type de réaction fait-elle partie ?
5. En réalité, la réaction fonctionne par un mécanisme d'Addition nucléophile – Élimination. Montrer à l'aide de deux mécanismes limites que la réaction d'hydrolyse peut être favorisée en milieu acide ou en milieu basique. Qu'est ce qui rend possible ce mécanisme d'Addition – Élimination ?
6. Une solution d'acide silicique Si(OH)_4 dans l'eau a un pH de 2,5 pour toute concentration supérieure à $0,05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Que peut-on déduire du fait que le pH soit indépendant de la concentration, concernant les propriétés acidobasiques de l'acide silicique ? Comparer cette valeur de pH à celle d'un alcool dans l'eau et conclure.
7. Faut-il se placer à pH faible ou élevé pour favoriser la réaction de condensation ? Justifier soigneusement.

8. Donner la formule brute de la silice obtenue après condensation complète, *i.e.* quand toutes les jonctions SiOSi ont été formées ? Justifier la réponse fournie.

4.2 Cinétique de la réaction de condensation

Le but de cette partie est de s'intéresser plus précisément à la réaction de condensation, en utilisant la Résonance Magnétique Nucléaire. La première partie s'intéresse au calcul du taux d'avancement de la réaction par RMN et la deuxième partie une étude de la cinétique de la réaction. Les deux parties sont très largement indépendantes.

On considère au départ ($t = 0$) une solution de précurseurs organiques totalement hydrolysés. On parlera dans la suite de concentration en SiOH qui sont les unités réactives, avec au départ $[\text{SiOH}]_0 = 4 \cdot [\text{Si}(\text{OH})_4]_0$. Le bilan de la réaction peut alors s'écrire :



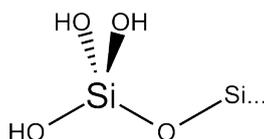
4.2.1 Calcul du degré d'avancement par RMN

La RMN de l'isotope ^{29}Si permet de connaître l'environnement d'un atome de silicium. Dans les conditions expérimentales utilisées, l'intensité du signal observé est proportionnelle à la concentration des espèces en solution, et le coefficient de proportionnalité est le même pour toutes les espèces.

On appelle Q_0 l'atome de silicium du précurseur organique totalement hydrolysé $\text{Si}(\text{OH})_4$, Q_1 l'atome de silicium après une réaction de condensation (*i.e.* avec trois groupes SiOH et une jonction SiOSi), et Q_2 , Q_3 et Q_4 les atomes de silicium entourés respectivement de 2, 1 et 0 groupes OH.

Par la suite, on notera I_i l'intensité du signal donné par l'espèce Q_i ($i = 0, 1, 2, 3, 4$).

Représentation schématique de l'espèce Q_1 :



1. Dessiner les espèces Q_2 et Q_3 .
2. Montrer que la somme des intensités des signaux est constante dans le temps.
3. Donner la concentration en espèce Q_0 en fonction de l'intensité des différents signaux I_i et de $[\text{SiOH}]_0$.
4. En déduire la concentration $[\text{SiOH}]$ en fonction des mêmes paramètres.

4.2.2 Cinétique de la réaction de condensation

Pour cette étude, nous allons donc regarder l'évolution des concentrations en silanols en fonction du temps, obtenues par RMN. Le tableau suivant donne les valeurs de $[\text{SiOH}]$ à différents instants pour deux températures (25 °C et 50 °C) :

Temps / min	0	1	2	3	5	7	10	15	20
$[\text{SiOH}] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (à 25 °C)	3,00	2,20	1,73	1,43	1,06	0,84	0,64	0,46	0,36
$[\text{SiOH}] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (à 50 °C)	3,00	0,60	0,34	0,23	0,14	0,104	0,074	0,070	0,069

1. Rappeler quelle doit être l'expression de la concentration $[\text{SiOH}]$ en fonction du temps pour une cinétique d'ordre 2 par rapport à l'espèce SiOH.

2. En utilisant le papier millimétré fourni, montrer que la réaction suit effectivement bien une cinétique d'ordre 2 à 25 °C. Commenter l'allure de la courbe à 50 °C.
3. À l'aide du graphique, calculer les constantes de réaction à 25 °C et 50 °C au début de la transformation.
4. En déduire l'énergie d'activation de la réaction en solution.

Données :

- Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

5 Synthèse de pyréthriinoïdes

Le pyrèthre de Dalmatie (*Tanacetum cinerariifolium*) est une plante herbacée vivace de la famille des *Asteraceae*, cultivée pour ses fleurs dont on tire une poudre insecticide. Originnaire du sud-est de l'Europe (Croatie, Monténégro, Albanie), elle a été largement répandue par la culture, notamment en Europe (Italie, Espagne), au Japon, en Afrique du Nord, au Kenya ou au Rwanda.

La plante a une certaine importance économique comme source d'insecticide naturel. Les fleurs sont pulvérisées et on en extrait les composants actifs, un groupe d'esters appelés **pyréthrines**, de formule $C_{21}H_{28}O_3$ ou $C_{22}H_{28}O_5$ contenus dans divers tissus mais principalement dans les capitules, qui sont vendus sous forme d'oléorésines [figure 8]. L'application se fait sous forme de suspension dans l'eau ou dans l'huile, ou sous forme de poudre.

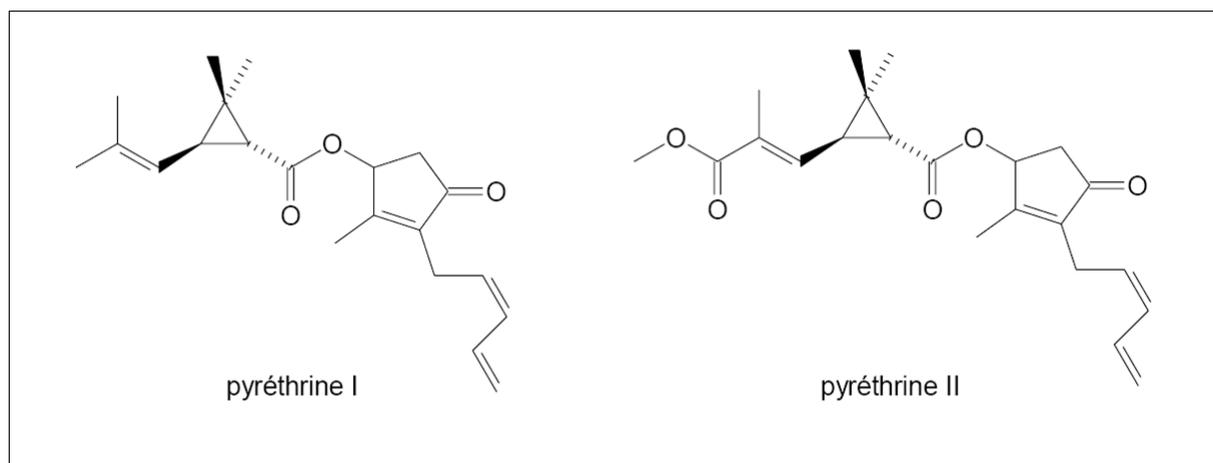


FIG. 8 – Structures des pyréthrines I et II.

Les pyréthrines attaquent le système nerveux de tous les insectes et inhibent les moustiques femelles en les empêchant de piquer. À dose inférieure au seuil fatal aux insectes, elles ont toujours un effet répulsif. Elles sont actives contre les poissons, mais bien moins toxiques pour les mammifères et les oiseaux que beaucoup d'insecticides de synthèse, et ne sont pas persistantes car elles sont bio- et photodégradables. On considère que ce sont des insecticides parmi les plus sûrs pour un usage dans le domaine alimentaire.

Ces substances ont une importance en toxicologie du fait qu'elles provoquent chez les êtres vivants qui les ingèrent une inhibition de la repolarisation du canal sodique.

(repris de Wikipedia)

Dans ce problème, nous allons notamment nous intéresser à la synthèse de quelques analogues de ces molécules naturelles, les pyréthriinoïdes. Ils dérivent tous structuralement de l'acide chrysanthémique **A** dont la structure est indiquée figure 9. L'élaboration du cycle à trois chaînons n'est pas immédiate et nous en envisagerons plusieurs méthodes de synthèse.

5.1 Préliminaires

Une masse $m = 200$ g d'acide chrysanthémique **racémique** est dissoute dans 750 mL de méthanol H_3COH contenant 20 mL d'acide sulfurique concentré. Après chauffage à reflux et traitement du brut réactionnel, une distillation fractionnée conduit à un premier lot de produit attendu noté **1**, de formule $C_{11}H_{18}O_2$, puis à un mélange du produit **1** et d'un composé minoritaire **2** de formule $C_{12}H_{22}O_3$.

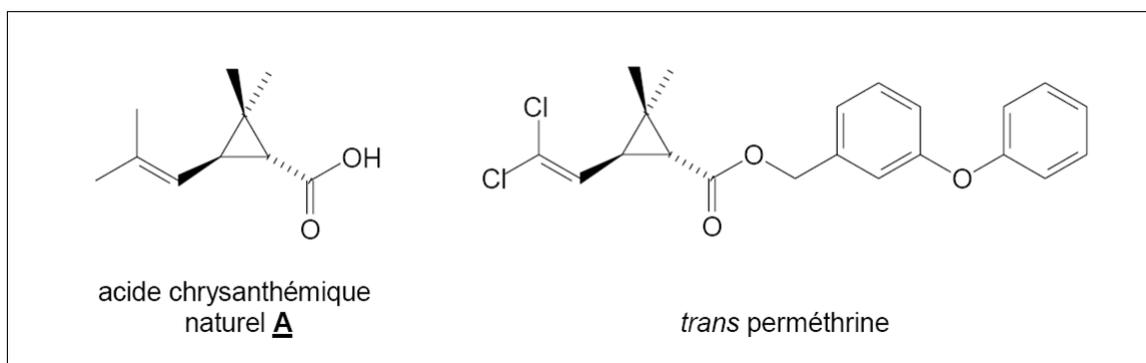


FIG. 9 – Structure de l'acide chrysanthémique et de la perméthrine.

1. Quelle est la structure du composé **1** ? Écrire l'équation ajustée de la réaction de formation correspondante. On notera RCOOH l'acide chrysanthémique.
2. La masse volumique ρ du méthanol vaut, à 298 K : $\rho = 0,79 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Calculer les quantités de matière de réactifs apportées (méthanol et acide chrysanthémique) et commenter le rapport de ces valeurs.
3. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
4. Écrire le mécanisme de la transformation. On notera RCOOH l'acide chrysanthémique.

Le spectre de RMN du composé **1**, enregistré en solution dans CDCl_3 à la fréquence de 90 MHz (on est en 1970!), est détaillé dans le tableau 3 [PATTENDEN et coll., *J. Chem. Soc.* **1970**, 1076].

TAB. 3 – Spectre de RMN du composé **1**

Index	déplacement chimique δ/ppm	multiplicité	intégration	constantes de couplage J/Hz
1	4,84	doublet élargi	1	7,0
2	3,60	singulet	3	
3	2,02	doublet de d.	1	7,0 ; 6,0
4	1,70	singulet élargi	6	
5	1,35	doublet	1	6,0
6	1,24	singulet	3	
7	1,11	singulet	3	

5. Attribuer au mieux les signaux aux noyaux qui en sont responsables et justifier la multiplicité des massifs. On raisonnera en premier sur la multiplicité des signaux plus que sur la valeur des déplacements chimiques, très affectés par la présence du cycle à trois chaînons.
6. Proposer une structure pour le composé **2** sachant que sur son spectre de RMN on observe un singulet supplémentaire à $\delta = 3,14 \text{ ppm}$, d'intégration 3H et que le signal 1 a disparu au profit de multiplets beaucoup moins déblindés.
7. Proposer un mécanisme expliquant la formation du composé **2** à partir du composé **1** dans les conditions de travail. On raisonnera par analogie avec une transformation bien connue.

Une meilleure méthode pour transformer l'acide chrysanthémique énantiomériquement pur **A** en composé **1** consiste à le traiter par une solution étherée de diazométhane H_2CN_2 (l'enchaînement des atomes est respecté dans cette écriture). Le rendement de la transformation est alors de 90% [PATTENDEN et coll.].

- Proposer au moins une formule de LEWIS pour le diazométhane.
- La première étape de la transformation est une réaction acidobasique. Écrire cette étape en détaillant les structures de LEWIS des espèces obtenues. On notera RCOOH l'acide chrysanthémique.
- Quelle est le mécanisme de la seconde étape permettant d'obtenir le composé **1**? Justifier la réponse.
- Quelle est la force motrice de la transformation?

L'oxydation ménagée du composé **1** selon le protocole de LEMIEUX-JOHNSON conduit à la formation du composé **3** dont la structure est représentée figure 10.

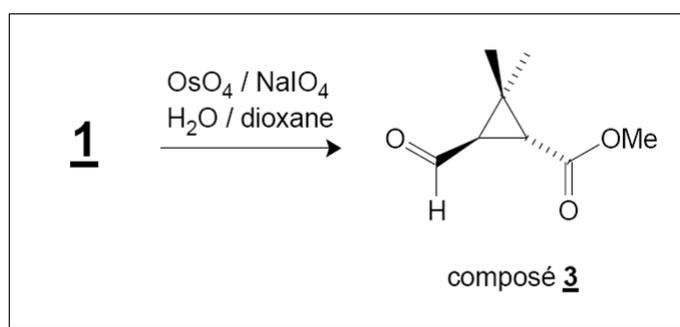


FIG. 10 – Structure du composé **3**.

- Proposer une méthode plus classique permettant d'obtenir le composé **3**, en détaillant les réactifs utilisés et les conditions expérimentales mises en œuvre.

5.2 Synthèse de l'acide chrysanthémique

Cette synthèse est proposée par J. B. BABLER et A. J. TORTORELLO [*J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 885]. Le produit de départ est le 3-méthylbut-2-én-1-ol **6**, commercial mais aussi aisément accessible à partir du 2-méthylbut-3-én-2-ol **4**. On se propose, dans un premier temps, d'étudier le passage de **4** à **6** [figure 11]. La première étape de cette transformation consiste à traiter l'alcool **4**, en solution dans l'acide acétique (éthanoïque), par de l'anhydride acétique en excès et de l'acide 4-méthylbenzènesulfonique (APTS) noté usuellement TsOH . Il se forme l'ester acétique **5** de l'alcool **6**.

- La première étape de ce processus [figure 11] fait intervenir une isomérisation de l'alcool **4** en l'alcool **6**, ne faisant intervenir que l'acide TsOH par ses propriétés acides. Proposer un mécanisme pour cette isomérisation.

En pratique [NAKADA et coll., *Bull. Soc. Chem. Japan* **1979**, *52*, 1511], à l'issue de la transformation (dont la durée est de 15 minutes à température ambiante, une fois réalisé l'ajout goutte à goutte de la solution d'alcool **4** à la solution d'anhydride acétique et d'APTS dans l'acide acétique), on verse le milieu réactionnel dans de l'eau glacée. Une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium est ajoutée jusqu'à neutralisation, puis le contenu de la phase aqueuse est extrait par de l'éthoxyéthane (éther diéthylique). La phase organique est lavée successivement par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium, puis par une solution saturée de chlorure de sodium. La phase organique est enfin séchée sur sulfate de magnésium anhydre puis le solvant est éliminé et le résidu distillé pour donner une masse $m = 79$ g de composé **5**, qui se révèle être l'ester acétique **5** de l'alcool **6**.

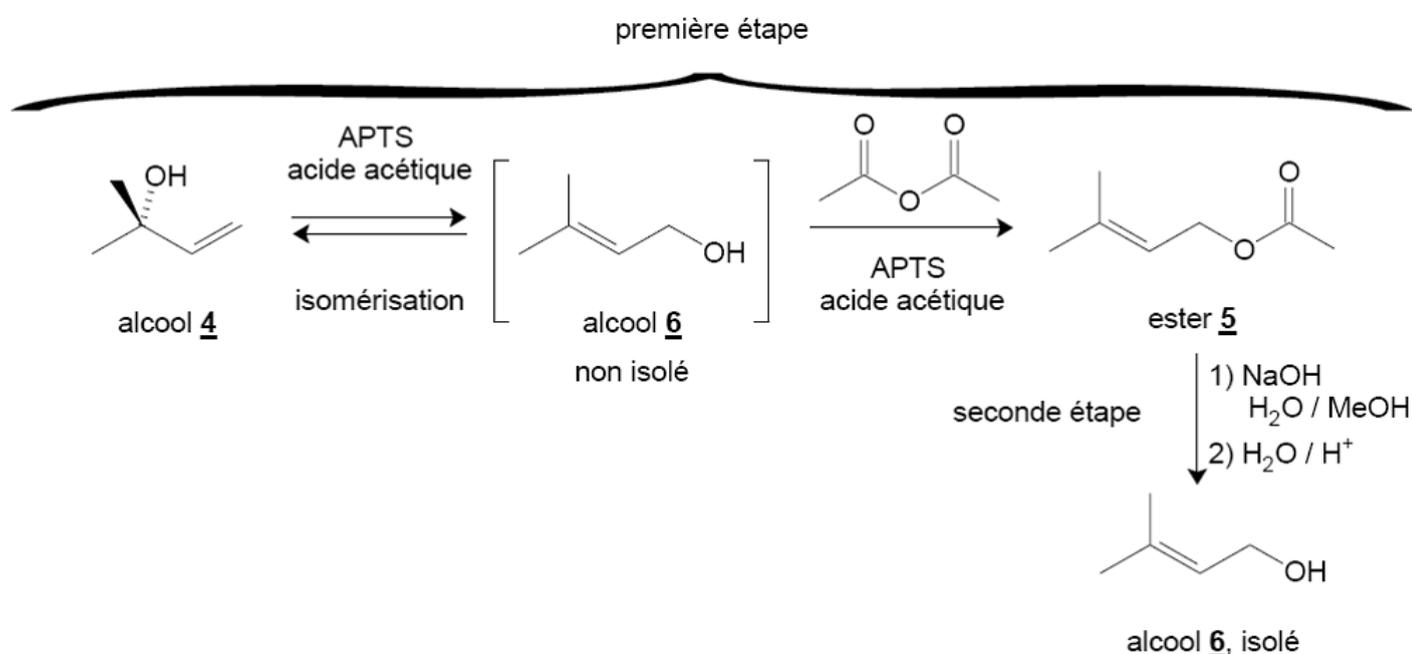


FIG. 11 – Préparation de l'alcool **6** via isomérisation *in situ* de l'alcool **4** et formation de l'ester **5**.

- Dans le milieu réactionnel, quel est de l'anhydride acétique ou de l'acide acétique, le composé le plus électrophile ? Justifier la réponse.
- Proposer un mécanisme de formation de l'ester **5**, mettant en évidence un rôle catalytique pour l'APTS, sachant que la transformation a lieu ici à température ambiante (comparer avec les conditions de formation du composé **2**).
- Des deux alcools **4** et **6**, quel est le plus nucléophile ? Proposer une interprétation.
- Expliquer alors pourquoi l'isomérisation a lieu dans le sens **4** vers **6** et pas dans le sens inverse.

Le passage de l'ester **5** à l'alcool **6** se réalise par chauffage d'une solution hydrométhanolique de l'ester **5** et d'hydroxyde de sodium, suivie d'acidification et d'extraction du contenu de la phase aqueuse. Après distillation on isole l'alcool **6** avec un rendement de 70%.

- Quel est le nom de la transformation réalisée ?
- Quel en est l'avantage sur l'hydrolyse acido-catalysée ?
- Proposer un mécanisme pour la transformation réalisée.
- L'alcool **4** peut lui-même être élaboré à partir de propanone et de bromoéthène. Quel réactif intermédiaire **X** faut-il préparer pour réaliser cette synthèse ? Décrire sa préparation : dispositif expérimental, réactif annexe, solvant, précautions à prendre. Un schéma annoté sera apprécié.
- Proposer un mécanisme schématique pour la réaction entre **X** et la propanone, permettant l'élaboration du squelette de l'alcool **4**.
- Une hydrolyse est nécessaire à la fin de cette étape. Entre une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration voisine de $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une solution saturée de chlorure d'ammonium, quel choix faut-il faire ? Justifier la réponse. On rappelle que l'acide sulfurique peut être considéré comme un diacide fort et que le pK_A du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$ est voisin de 9.

Le schéma général de la synthèse est présenté figure 12. Elle conduit à l'acide chrysanthémique racémique. L'alcool **6** est transformé en deux étapes (transposition de JOHNSON-CLAISEN, époxydation par

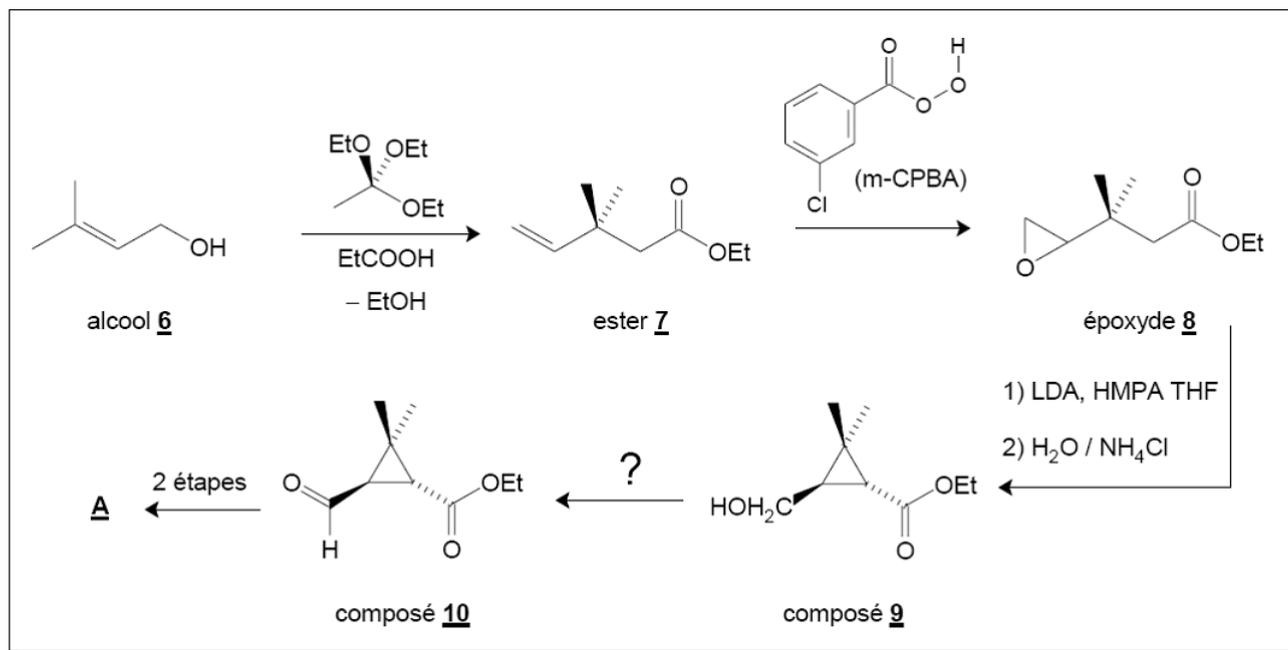


FIG. 12 – Schéma synoptique d'une synthèse de l'acide chrysanthémique.

l'acide 3-chloroperoxybenzènescarboxylique – souvent noté $m\text{-CPBA}$ comme *meta*-chloroperoxybenzoic acid) en l'époxyde **8**.

12. Compte tenu de la nature des réactifs mis en jeu dans l'étape de formation de l'époxyde **8**, montrer que ce dernier est obtenu sous forme racémique.

En solution dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPA), l'époxyde **8** est traité par une solution de diisopropylamidure de lithium (LDA) dans le THF. Après hydrolyse par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, le composé **9** est isolé avec un rendement de 40%.

13. Le diisopropylamidure de lithium est une base très forte, le $\text{p}K_{\text{A}}$ du couple dans laquelle elle est engagée étant d'environ 33. Quels sont les avantages du LDA sur l'amidure de lithium ?
14. Quelle a été l'action du LDA sur la molécule **8**? Justifier la régiosélectivité de cette étape, par analogie avec une situation connue dans la chimie des composés carbonylés.
15. Indiquer quels atomes de carbone de la molécule **8** ont joué respectivement un rôle nucléophile et un rôle électrophile dans la transformation de **8** en **9**.
16. Achever le mécanisme de la transformation en indiquant la structure du produit formé.
17. Proposer une interprétation de la diastéréosélectivité de la transformation (il ne se forme, expérimentalement, que le cyclopropane *trans*-disubstitué).
18. Quel facteur peut expliquer la régiosélectivité de la transformation ?
19. Comment est-il possible de passer du composé **9** à l'aldéhyde correspondant **10**? Quelles sont les précautions à prendre pour éviter l'oxydation en acide carboxylique ? Justifier la réponse.

L'aldéhyde **10** est transformé en chrysanthémate d'éthyle par une réaction de WITTIG, mais ceci est une autre histoire...

5.3 Synthèse de l'acide *cis*-chrysanthémique

Cette synthèse est proposée par Alain KRIEF et coll. [*Tetrahedron Letters*, **1988**, 6157]. Elle met en jeu, comme étape clé, une fragmentation de GROB et utilise comme produit de départ la 2,2,5,5-tétraméthylcyclo-

hexane-1,3-dione **11**, aisément préparée à partir d'un produit commercial et peu coûteux, la dimédone. On remarquera, comme le montre la figure 13, que le composé **11** est un isomère de l'acide chrysanthémique et que son squelette est très voisin de celui de la molécule cible. Enfin, même si l'acide *cis*-chrysanthémique ne présente pas un fragment structural contenu dans les pesticides biologiquement actifs, il peut être aisément isomérisé en son isomère *trans*.

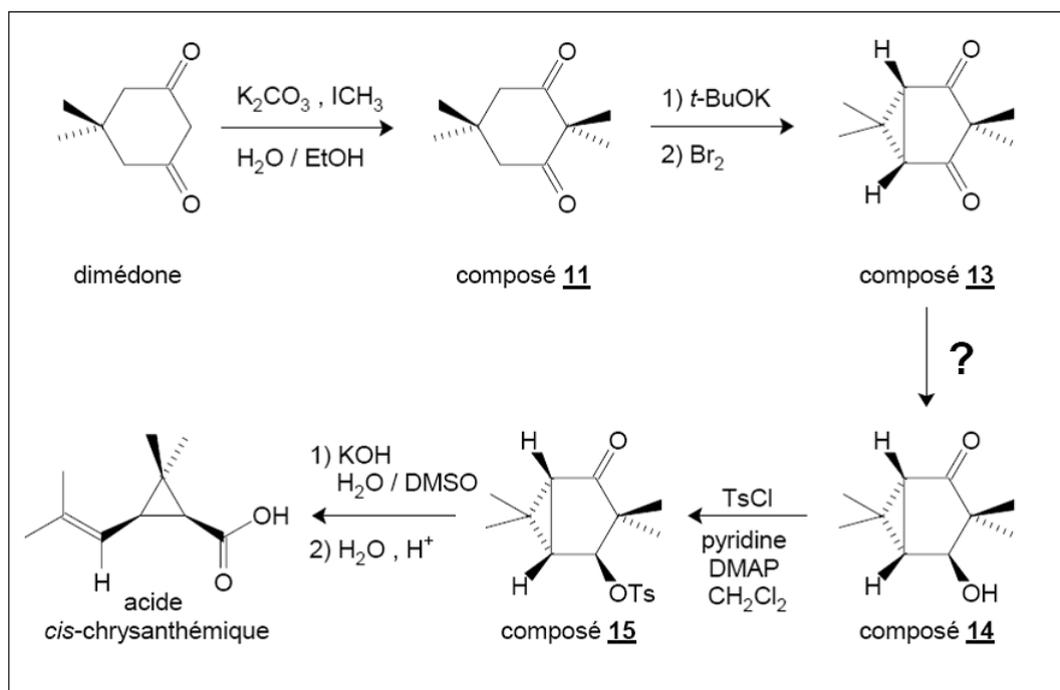


FIG. 13 – Schéma synoptique d'une synthèse de l'acide *cis*-chrysanthémique.

Dans un mélange eau-éthanol on dissout de la dimédone, quatre équivalents molaires de carbonate de potassium K_2CO_3 et 2,5 équivalents molaires d'iodométhane. Le milieu réactionnel est ensuite porté pendant quatre heures à une température de $70^\circ C$. Après traitement, on isole le composé **11** avec un rendement de 63%.

1. La dimédone possède plusieurs sites acides. Seul l'un d'entre eux peut être déprotoné par les ions carbonate, engagés dans le couple $HCO_3^- (aq)/CO_3^{2-} (aq)$ de pK_A voisin de 11. Indiquer lequel et justifier la réponse. On s'intéressera à la stabilité des bases conjuguées correspondantes.
2. Quel est le mécanisme de formation du produit d'alkylation ? Justifier la réponse.
3. Quels sous-produits pourrait-on observer ?

La seconde étape conduisant au composé **13** s'effectue par la séquence suivante : traitement du composé **11** par 2,2 équivalents de *tert*-butanolate de potassium (2-méthyl-2-propanolate de potassium) en solution dans le THF, suivi de l'action de 1,6 équivalent molaire de dibrome en solution dans le pentane. Après une heure d'agitation à la température de $40^\circ C$, le brut réactionnel est traité et on isole après traitement et purification le composé **13** avec un rendement de 67%.

4. Les ions *tert*-butanolate sont fortement basiques (le pK_A du couple $t-BuOH/t-BuO^-$ est nettement supérieur à 20 dans le THF). Donner la structure de l'espèce obtenue dans la première étape puis, par analogie avec la formation du composé **11**, indiquer la structure du composé intermédiaire **12**, non isolé, de formule $C_{10}H_{15}O_2Br$, formé par réaction entre cette espèce et le dibrome.
5. Dans le milieu réactionnel, en deux étapes élémentaires, le composé intermédiaire **12** évolue pour donner le composé **13**. Proposer un mécanisme pour cette évolution.

6. Représenter dans l'espace la molécule **13**. Est-elle chirale ? Le produit **13** synthétisé est-il optiquement actif ? Justifier les réponses.
7. Indiquer un réactif permettant de transformer la dicétone **13** en composé **14**, sans se préoccuper de la stéréochimie ni de l'éventuelle formation de produits secondaires. Précisez les conditions expérimentales.
8. Le produit **14** semble-t-il **le plus facile** (du point de vue stéréochimique) à obtenir par action de ce type de réactif ? Justifier la réponse.

En pratique, après une multitude d'essais, les auteurs ont trouvé une combinaison de réactifs permettant d'obtenir le composé **14** avec un rendement de 85% et une diastéréosélectivité supérieure à 98%. Le composé **14** est traité par du chlorure de 4-méthylbenzènesulfonyle (noté TsCl) en présence de pyridine et de 4-*N,N*-diméthylaminopyridine (DMAP) en solution dans le dichlorométhane. Il se forme le tosylate ROTs **15** sous forme d'un solide cristallisé, avec un rendement de 93%.

En solution dans un mélange eau-diméthylsulfoxyde, le composé **15** est traité par six équivalents molaires d'hydroxyde de potassium KOH pendant 4 heures à la température de 70°C. Après acidification, traitement et purification, l'acide *cis*-chrysanthémique **16** est obtenu avec un rendement de 82%.

9. Quel est le site d'attaque de l'ion hydroxyde sur la molécule **15** ? Schématiser l'intermédiaire réactionnel obtenu, en précisant la stéréochimie de celui-ci et la face attaquée par l'ion hydroxyde.
10. Représenter alors les déplacements d'électrons conduisant à la formation de l'ion *cis*-chrysanthémate (fragmentation de GROB).
11. La fragmentation de GROB nécessite un certain positionnement des liaisons pour pouvoir se réaliser (c'est pourquoi les auteurs devaient former l'isomère **14** indiqué et non son stéréoisomère). Quelle transformation requiert le même type d'organisation tridimensionnelle des liaisons ?
12. Quelle est l'étape de la synthèse qui a permis d'obtenir la géométrie moléculaire conduisant à la formation de l'acide *cis*-chrysanthémique ? Justifier la réponse.
13. L'acide *cis*-chrysanthémique formé est-il optiquement actif ? Justifier la réponse.