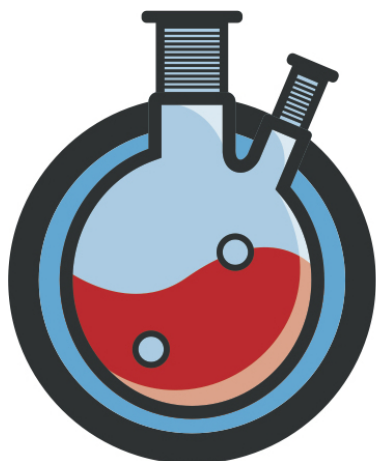




**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**

CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

SwissChO 2022 - Examen Final Théorique

INSTRUCTIONS

- Ecrivez votre nom sur chaque page et numérotez-les.
- Vous avez 3 heures pour résoudre les problèmes. Attendez le signal **START** avant de commencer.
- Commencez chaque problème sur une nouvelle page.
- Ecrivez tous vos calculs lisiblement et n'oubliez pas les unités.
- Finissez d'écrire après le signal **STOP**.
- Ne finissez votre siège que lorsque vous serez autorisés à le faire.
- Seulement les **réponses écrites sur les feuilles de réponse** peuvent être considérées.
- Ce test comporte 27 pages.

Viel Erfolg !
Bonne chance !
Buona fortuna !
Good luck !

CONSTANTES ET FORMULES

Nombre d'Avogadro	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Loi des gaz parfaits	$pV = nRT$
Constante des gaz parfaits	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Enthalpie libre	$G = H - TS$
Constante de Faraday	$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln(K) = -nFE_{\text{pile}}^0$	
Constante de Planck	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Relation de Nernst	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right)$
Vitesse de la lumière	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Énergie d'un photon	$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
Température	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$	Loi de Beer-Lambert	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot c \cdot L$

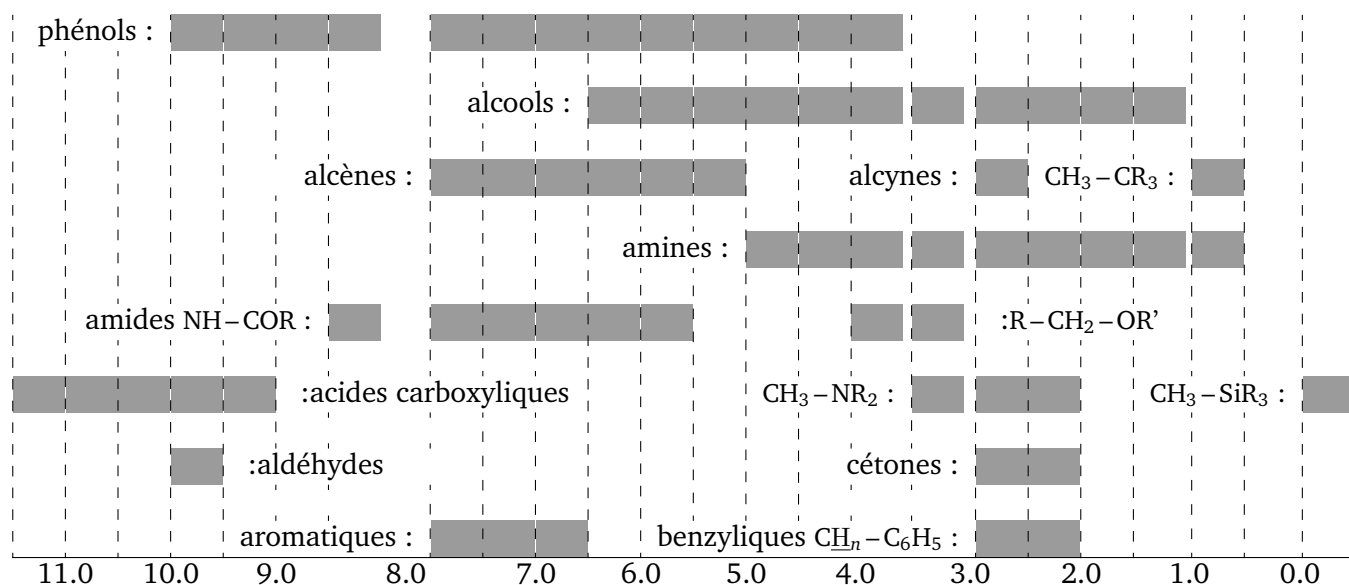
Les constantes d'équilibre sont toutes reportées à la concentration standard de $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$.
 Les gaz seront toujours considérés comme parfaits.

Tableau périodique des éléments

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01															9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31															17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [212]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Ac [227]	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97			
89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [266]			

SPECTROSCOPIE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ^1H

DÉPLACEMENT CHIMIQUE (EN PPM / TMS)



H – H CONSTANTE DE COUPLAGE (EN HZ)

Connectivité	Spécification	$ J_{ab} $
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	-	4 – 20
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{-CR}_2\text{H}_b$	en rotation libre	6 – 8
	ax-ax pour C_6H_{12}	10 – 12
	ax-eq pour C_6H_{12}	3 – 5
	eq-eq in C_6H_{12}	2 – 3
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{-CR}_2\text{-CR}_2\text{H}_b$	en rotation libre	< 0.1
	rigide	1 – 8
$\text{RCH}_a=\text{CRH}_b$	<i>cis</i>	7 – 12
	<i>trans</i>	12 – 18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	-	0.5 – 3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{-CR}_2\text{H}_b$	-	1 – 3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}-\text{CR}_2\text{H}_b$	-	0.5 – 2.5

ax = axial, eq = équatorial

TABLEAU SPECTROSCOPIE IR

Modes Vibratoires	σ / cm^{-1}	Intensité
alcool O–H (étirement)	3600 – 3200	fort
acide carboxylique O–H (étirement)	3600 – 2500	fort
amine ; amide N–H (étirement)	3500 – 3350	fort
alcyne $\equiv\text{C}-\text{H}$ (étirement)	3300	fort
alcène $=\text{C}-\text{H}$ (étirement)	3100 – 3000	faible
alcane $-\text{C}-\text{H}$ (étirement)	2950 – 2840	faible
aldéhyde $-\text{(CO)}-\text{H}$ (étirement)	2900 – 2800	faible
nitrile $\text{C}\equiv\text{N}$ (étirement)	2250	fort
alcyne $\text{C}\equiv\text{C}$ (étirement)	2260 – 2100	variable
aldéhyde $\text{C}=\text{O}$ (étirement)	1740 – 1720	fort
anhydride $\text{C}=\text{O}$ (étirement 1)	1840 – 1800	faible
anhydride $\text{C}=\text{O}$ (étirement 2)	1780 – 1740	fort
ester $\text{C}=\text{O}$ (étirement)	1750 – 1720	fort
cétone $\text{C}=\text{O}$ (étirement)	1750 – 1710	fort
amide $\text{C}=\text{O}$ (étirement)	1700 – 1500	fort
alcène $\text{C}=\text{C}$ (étirement)	1680 – 1600	faible
aromatique $\text{C}=\text{C}$ (étirement)	1600 – 1400	faible
amine N–H (flexion)	1800 – 1600	moyen
aliphatique CH_2 (flexion)	1480 – 1440	moyen
aliphatique CH_3 (flexion 1)	1470 – 1440	moyen
aliphatique CH_3 (flexion 2)	1390 – 1360	moyen
ester ; éther $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (étirement)	1250 – 1050	fort
alcool $\text{C}-\text{OH}$ (étirement)	1200 – 1020	fort
nitro NO_2 (étirement 1)	1600 – 1500	fort
nitro NO_2 (étirement 2)	1400 – 1300	fort
sulfonate $\text{S}=\text{O}$ (étirement 1)	1400 – 1200	fort
sulfonate $\text{S}=\text{O}$ (étirement 2)	1100 – 1000	fort
halide $\text{C}-\text{F}$ (étirement)	1400 – 1000	fort
halide $\text{C}-\text{Cl}$ (étirement)	800 – 600	fort
halide $\text{C}-\text{Br}$ (étirement)	600 – 500	fort
halide $\text{C}-\text{I}$ (étirement)	500	fort

FEUILLE DE RESULTATS

A NE PAS REMPLIR PAR LES PARTICIPANTS

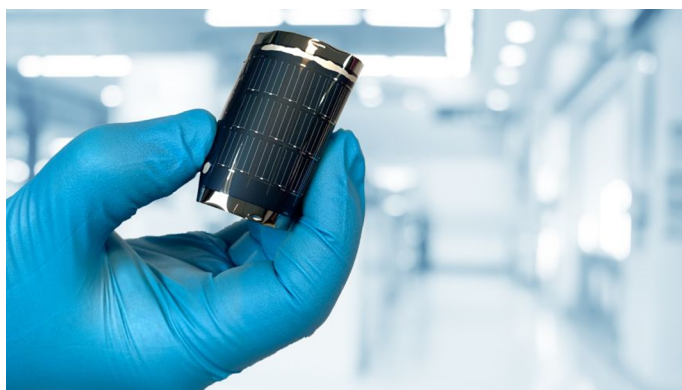
Nom du participant : _____

Problème	Titre	Points maximums	Points réalisés
1	Cellules solaires cristallines	11.0	
2	Formation du tartre dans le vin	14.0	
3	Carburant d'un moteur Apogee	16.5	
4	Electrochimie de l'or	14.0	
5	Cinétique du fluorure de nitrile	12.5	
6	Complexes et champ ligand	11.0	
7	Chimie de l'acide lactique	15.0	
8	Analyse structurale	20.0	
9	Interconversion de groupes fonctionnels	18.0	
10	Synthèse totale de la platensimycine	14.0	
Total		146.0	

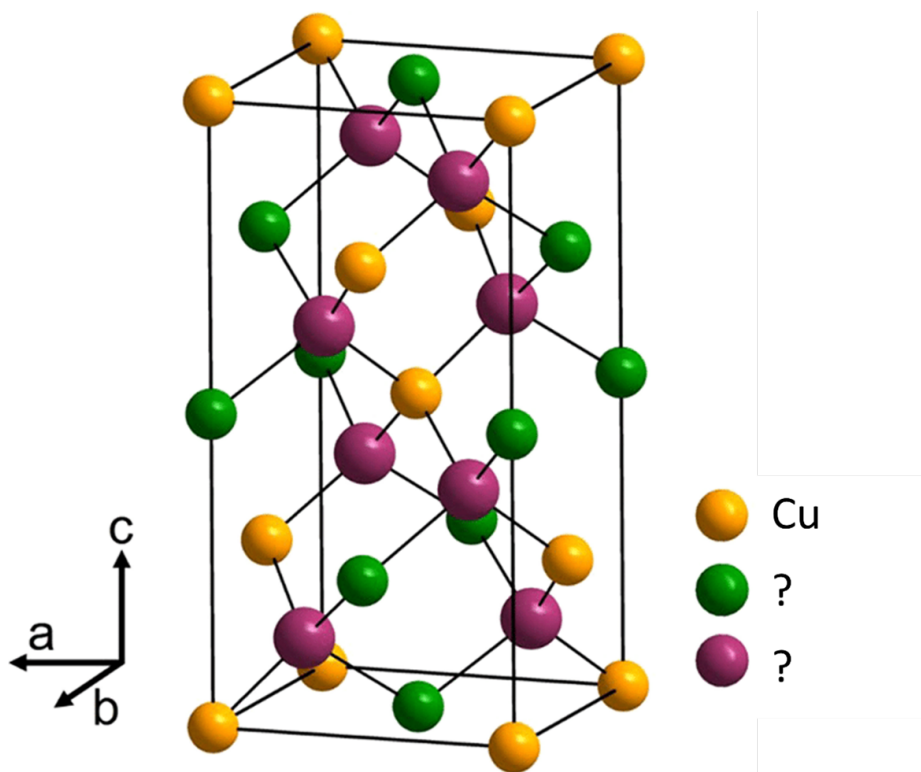
PROBLÈME 1 - CRYSTALLINE SOLAR CELLS

11.0 POINTS

Le sélénure de cuivre et d'indium CuInSe_2 forme des cristaux semi-conducteurs qui absorbent tellement la lumière qu'on pense pouvoir en former des cellules solaires. Leur coefficient d'extinction est si élevé qu'on devrait pouvoir l'utiliser en films très minces. Cela signifie aussi qu'on pourrait en faire des films flexibles. Le record de performance de ce type de cellule est détenu par le Laboratoire fédéral d'essai des matériaux à Dübendorf (EMPA), qui, en automne 2021, a converti l'énergie solaire en courant avec une efficacité de 21.4 %.



L'image suivante donne la structure atomique de la maille tétragonale de CuInSe_2 . Elle ressemble à deux mailles cubiques à faces centrées comme dans la blende ZnS , et qui sont empilées l'une sur l'autre. Les trois angles entre arêtes sont de 90° . Les constantes du réseau sont $a = b = 5.8 \text{ \AA}$, et $c = 11.6 \text{ \AA}$.



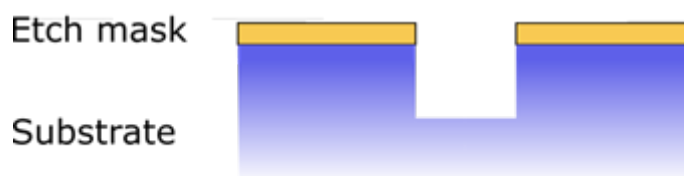
1.1 Les atomes de cuivre sont en orange. Lequel des atomes vert ou violet est l'indium ? lequel le sélénium ?

1.2 Combien y a-t-il d'unités CuInSe_2 dans une maille ?

1.3 Calculer la densité de CuInSe_2 en g cm^{-3} .

1.4 Le cuivre, l'indium et le sélénium sont appliqués sur une surface par une méthode appelée "dépôt en phase vapeur à basse température". Pour appliquer cette méthode, vous devez connaître la quantité de cuivre nécessaire dans le produit final. Calculer le pourcentage en masse du cuivre dans CuInSe_2 .

Lors de la fabrication des cellules, on applique CuInSe_2 en fines couches sur un support métallique. Mais on a besoin de points d'ancrage où cette couche doit être enlevée. Pour y parvenir on recouvre la couche d'un masque protecteur («Etch Mask») et on trempe le tout dans un réactif corrosif qui détruit CuInSe_2 («Substrate») dans les zones non protégées.



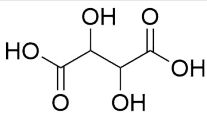
1.5 Etablir l'équation équilibrée de la réaction qui se produit quand CuInSe_2 est attaquée par un mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , qui produit H_2SeO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 et de l'eau.

PROBLÈME 2 - FORMATION OF TARTAR IN WINE

14.0 POINTS

Après une longue période de stockage, des cristaux peuvent commencer à se former dans les coffrets de vin. En fonction de la présence d'anthocyanes colorants, ceux-ci peuvent être jaunâtres dans le vin blanc et rosâtres dans le vin rouge. Le célèbre écrivain allemand J.W. Goethe l'a déjà documenté, et il y a 100 ans, l'ingénieur chimiste W. Klapproth a étudié la solubilité de ce minéral appelé "Weinstein" (littéralement, roche de vin) ou tartre. Ce tartre est le sel de potassium de l'acide tartrique, un sel au goût légèrement acidulé présent naturellement dans le raisin. Klapproth a effectué ses recherches dans de l'eau pure, ce qui ne reflète évidemment pas le fait que le vin contient une quantité modérée d'alcool. En outre, il ne savait pas que le système acide tartrique-alcool-eau est rendu plus difficile en raison de trois faits : 1) la solubilité des tartrates dans les mélanges alcool-eau est inférieure à celle de l'eau pure, 2) la solubilité dépend fortement de la température et 3) l'acide tartrique peut former d'autres sels, par exemple avec le calcium.

TABLE 2 – Overview of possible substances involved. Solubility is given in pure water at 20 °C.

Nom trivial	Nom formel	Formule brute	Solubilité [g L ⁻¹]	Structure chimique
Acide tartrique	Acide 2,3-dihydroxybutanedioïque	C ₄ H ₆ O ₆	1394	
Tartre	Bitartrate de potassium	C ₄ H ₅ KO ₆	4.2	
Tartare de chaux	Tartrate de calcium	C ₄ H ₄ CaO ₆	1.2	

2.1 L'acide tartrique a deux centres stéréogéniques. Le jus de raisin ne contient que la forme (*R,R*). Dessiner tous les stéréoisomères possibles de cet acide, en spécifiant leur configuration absolue, et déterminer s'ils sont chiral ou non.

2.2 Donner deux raisons expliquant pourquoi l'acide tartrique est si soluble dans l'eau.

2.3 Dans quel domaine de pH se forme le tartre ? Et à quel pH précisément ? Dessiner un diagramme expliquant la condition de formation du tartre en fonction du pH.

2.4 Un échantillon de vin blanc contient 5.64 g L⁻¹ d'acide tartrique total et a un pH de 3.4. Quelle est la concentration des différentes formes d'acide tartrique ?

2.5 La teneur en potassium du jus de raisin varie en fonction des conditions du sol. Dans notre vin blanc de **2.4**, elle est déterminée à 210 mg L^{-1} . À quelle concentration en mol L^{-1} cela correspond-il ?

Si la solubilité du tartrate dans une solution d'éthanol à 12 % dans l'eau à 15°C est de $2,25 \text{ g L}^{-1}$, le tartrate présent dans notre vin blanc précipite-t-il à cette température ? Pour simplifier, considérez le tartre comme un sel insoluble et essayez de déterminer le produit de solubilité à 15°C .

2.6 Considérer la table suivante. Estimer la température à laquelle le tartre précipite.

TABLE 3 – Solubilité du tartrate en g L^{-1} dans des solutions modèles alcool-eau. ABV : alcool par volume.

Temperature ($^\circ\text{C}$)	0 % ABV	10 % ABV	11 % ABV	12 % ABV	13 % ABV
-4	2.00	1.05	0.98	0.91	0.86
0	2.25	1.26	1.17	1.11	1.04
5	2.66	1.58	1.49	1.40	1.32
10	3.42	2.02	1.91	1.81	1.71
15	4.17	2.45	2.35	2.25	2.13
20	4.92	3.08	2.92	2.77	2.63

PROBLÈME 3 - CARBURANT D'UN MOTEUR APOGEE**16.5 POINTS**

Pour placer un satellite en orbite stationnaire, il faut d'abord le propulser sur une orbite parabolique, puis lui donner une poussée supplémentaire horizontale. Dans ce procédé, on mélange deux agents de propulsion qui s'enflamment dans une chambre de combustion. L'un de ces agents est la méthylhydrazine CH_6N_2 et l'autre le tétr oxyde de diazote N_2O_4 . Tous deux sont liquides, et s'enflamment par simple contact.

Voici quelques données thermodynamiques sur ces substances, et leurs produits de combustion :

TABLE 4 – Données thermodynamiques des composés à 300 K et 100 Pa.

Composé	ΔH_f^0 (g) [kJ mol^{-1}]	S^0 (g) [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]	ΔH (l $\rightarrow$ g) [kJ mol^{-1}]	C_p [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
CH_6N_2	54.2	250	40.3	1.410
N_2O_4	9.0	304	2.0	0.785
H_2O	-242	189	44.0	1.858
N_2	0.0	192		1.039
CO_2	-393	214		0.817

3.1 Le tétr oxyde d'azote est un dimère du dioxyde d'azote NO_2 , avec qui il est en équilibre à température ambiante. Dessiner les formules développées de la méthylhydrazine et du tétr oxyde de diazote. Expliquer pourquoi N_2O_4 est à la fois très réactif, et suffisamment stable pour ne pas se désintégrer complètement.

3.2 Ecrire l'équation équilibrée de la réaction méthylhydrazine + dioxyde d'azote. Calculer le meilleur rapport de masse pour que la réaction soit stœchiométrique

3.3 Calculer la chaleur de la réaction par mole de l'un des réactifs, et par gramme de mélange de comburant. Utiliser le résultat de **3.2**

3.4 La force propulsive est fonction de l'enthalpie libre des réactifs, calculée à la température de combustion du réacteur, qui est de 3400 K. Donc, tu dois convertir : Adapter votre chaleur de réaction de **3.3** aux conditions.

3.5 Déterminer la force motrice de la température estimée. Choisir une référence (par mole ou par gramme) de telle sorte que tu puisses rapidement donner des réponses aux questions de chargement de la technologie ! (Si tu ne connais pas la procédure, déterminer la force motrice comme une approximation grossière à la température ambiante 300 K).

Le satellite de télécommunications Hotbird 7A, d'une masse de $m = 4100 \text{ kg}$, est propulsé au moyen du dernier étage d'une fusée de lancement via une orbite terrestre basse - LEO - à une altitude de 200 km vers une orbite géostationnaire - GEO - avec un rayon orbital de 4223 km, où il arrive sans le dernier étage de la fusée porteuse. Afin d'atteindre l'orbite GEO à cette altitude, le moteur d'apogée du satellite doit être mis à feu pour la première fois afin de fournir une accélération d'environ 1995 m s^{-1} à 3071 m s^{-1} . Le taux d'énergie cinétique peut être utilisé afin de déterminer l'énergie nécessaire.

Le carburant à bord doit être suffisant non seulement pour cet allumage, mais aussi pour d'autres corrections de trajectoire.

3.6 Quelle quantité d'ergols est nécessaire pour atteindre l'accélération pour l'orbite géostationnaire GEO ? Quelle devrait être la quantité de propergol si l'on tient compte du fait que, par approximation, environ la moitié de la masse de propergol calculée doit également être accélérée et qu'un surplus de 15 % doit être disponible pour les futures corrections d'orbite ?

PROBLÈME 4 - ELECTROCHIMIE DE L'OR

14.0 POINTS

L'or est bien connu comme étant un métal noble. Cependant, il existe certains composés de l'or, tels que les composés de coordination chlorure : $[\text{AuCl}_4]^-$ et $[\text{AuCl}_2]^-$.

4.1 Quel est le degré d'oxydation de l'or dans l'or pur, dans $[\text{AuCl}_4]^-$ et dans $[\text{AuCl}_2]^-$?

4.2 Ecrire les demi-équations et la réaction globale accompagnant la disproportion (ou dismutation) de $[\text{AuCl}_2]^-$.

4.3 Utiliser le diagramme de Latimer suivant, valable à pH 0, pour savoir si l'ion $[\text{AuCl}_2]^-$ est stable vis-à-vis de la disproportion.

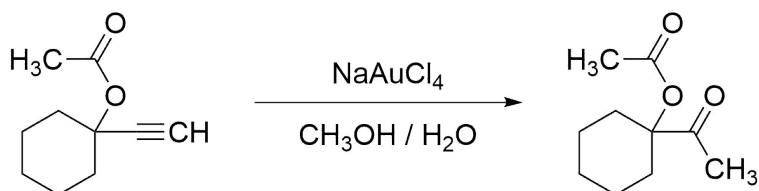


4.4 Calculer le potentiel redox de la réduction de $[\text{AuCl}_2]^-$ en Au ?

4.5 Est-il possible d'oxyder de l'or pur en utilisant de l'oxygène pur à 1 atm, dans une solution aqueuse contenant des ions chlorure ? Ecrire l'équation redox équilibrée, et noter que le potentiel redox de l'oxygène est $E^0_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 \text{ V}$.

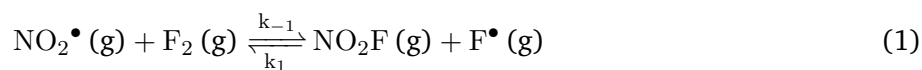
4.6 Entre quel intervalle de pH l'oxydation de l'or est possible à l'aide de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , $E^0_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.763 \text{ V}$), dans une solution d'ions chlorure ? Supposons que les concentrations de tous les ions dans la solution, à l'exception de H^+ , sont de 1 mol L^{-1} et que le potentiel $E^0_{[\text{AuCl}_2]^-/\text{Au}}$ ne change pas de valeur avec la variation du pH.

4.7 Les sels d'or, comme NaAuCl_4 , catalysent l'oxydation des alkynes en méthylcétones. Ils peuvent aussi former des amides terminales. Comment faut-il modifier le réactif suivant pour obtenir une amide, et non une méthylcétone ?



PROBLÈME 5 - CINÉTIQUE DU FLUORURE DE NITRYLE**12.5 POINTS**

Le fluorure de nitryle se forme par synthèse directe mais en deux étapes :



5.1 Ecrire l'équation stoichiométrique, somme de (1) et de (2).

5.2 Ecrire l'équation définissant la vitesse de formation du fluorure de nitrosyle :

$$\frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = \dots$$

5.3 Quelle est l'espèce la plus réactive de (1) et de (2), qui n'est jamais présente en grande quantité ?

5.4 Déterminer la concentration de cette espèce en utilisant l'approximation de l'état stationnaire.

5.5 Utilisant le résultat de **5.3**, obtenir une expression simplifiée pour la vitesse de formation du fluorure de nitrosyl.

5.6 Si on suppose que $k_2 \gg k_1$ and k_{-1} , montrer qu'on peut parvenir de l'équation en **5.4** à l'équation simplifiée :

$$\frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = 2 \cdot k_1 [\text{NO}_2] [\text{F}_2] - \frac{k_{-1} \cdot k_1 [\text{F}_2] [\text{NO}_2\text{F}]}{k_2}$$

5.7 Montrer qu'au tout début de la réaction, la vitesse de réaction devient :

$$\frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = 2 \cdot k_1 [\text{F}_2] [\text{NO}_2] \quad (3)$$

Pourquoi en est-il ainsi ?

5.8 A partir de ton résultat dans **5.5**, montre en quelques étapes comment tu obtiens la loi de taux simple (3).

On détermine la vitesse de réaction initiale v_0 pour les concentrations initiales suivantes.

Vitesse de réaction initiale v_0 [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$]	$[\text{F}_2]$ [mol m^{-3}]	$[\text{NO}_2]$ [mol m^{-3}]
0.004	$5.2889 \cdot 10^{-6}$	$5.2889 \cdot 10^{-6}$
0.008	$5.3000 \cdot 10^{-7}$	$1.0555 \cdot 10^{-4}$
0.006	$9.3100 \cdot 10^{-6}$	$4.5068 \cdot 10^{-6}$
0.002	$4.5454 \cdot 10^{-4}$	$3.0770 \cdot 10^{-8}$

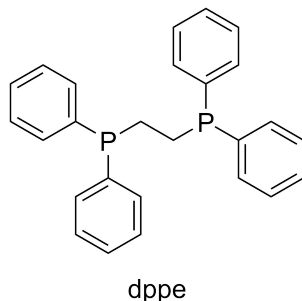
5.9 Déterminer la constante de vitesse k_1 des données de ce tableau.

5.10 Déterminer les raisons pour lesquelles l'expression de la question **5.9** n'est plus valable.

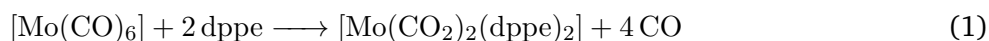
PROBLÈME 6 - COMPLEXES ET CHAMP LIGAND

11.0 POINTS

Les ligands chélatants jouent un rôle important dans la chimie des complexes, car ils forment des liaisons très stables qui utilisent plusieurs atomes à la fois. Leur nom provient du grec « chelé » désignant les pinces des crabes. L'un de ces ligands chélatants est le dppe ou 1,2-bis(diphénylphosphanyl)éthane, de structure :



On utilise ce ligand pour réaliser la réaction suivante :



6.1 Quel est le degré d'oxydation du molybdène dans ce complexe ? Et quelle est la configuration électronique de sa couche d ?

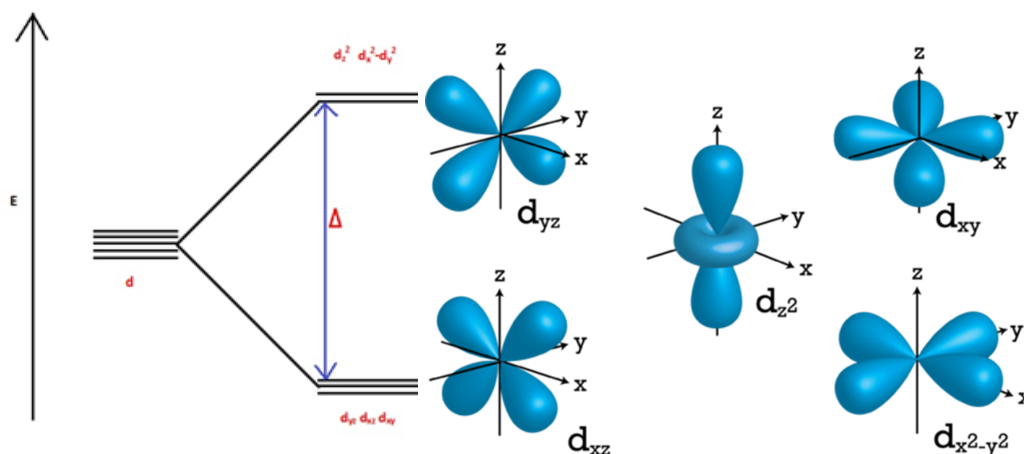
6.2 Comment expliquer l'importance de la force d'attraction qui relie Mo et le dppe dans le résultat de l'équation (1) ?

6.3 Puis dessiner tous les stéréoisomères du produit formé, en ne représentant le dppe que par la liaison centrale :

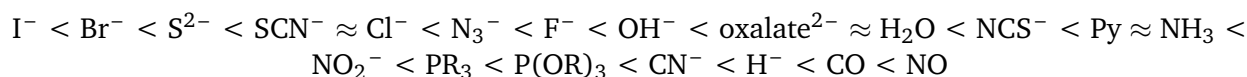


6.4 Y a-t-il des diastéréoisomères ou des énantiomères ?

La meilleure façon de traiter la chimie des complexes de métaux de transition est d'utiliser la théorie du champ cristallin, où les 5 orbitales d séparent leurs niveaux d'énergie sous l'influence des ligands. Voici ce qui se passe pour un complexe octaédrique :



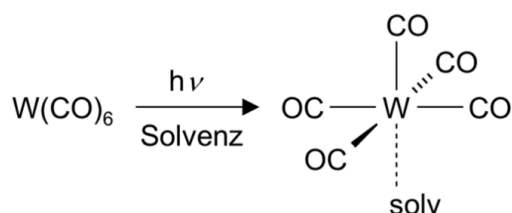
La séparation entre les niveaux d augmente le long de la série spectrochimique suivante :



6.5 Utiliser cette série pour prédire si le complexe $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2]$ est à bas ou à haut spin. Expliquer.

6.6 Dessiner le diagramme orbital de l'octaèdre décrit en **6.3** et **6.5**. Est-ce que ce complexe sera diamagnétique ou paramagnétique ?

Nous allons maintenant étudier un autre complexe carboné octaédrique, le tungstène-hexacarbonyle. A la lumière ordinaire, la solution de ce complexe perd un groupe CO, et forme un complexe pyramidal carré qui est stabilisé par le solvant.



Solvenz = solvation, solv = molécule de solvant.

La séparation due au champ cristallin diffère de celle due au champ octaédrique. L'orbitale d_{z^2} est plus stabilisée, et se situe maintenant un peu en-dessous de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. De plus les orbitales d_{xz} et d_{yz} sont légèrement stabilisées, et placées en-dessous de d_{xy} .

6.7 Représenter le diagramme des niveaux d correspondant à la géométrie de la pyramide carrée, et étiqueter chaque orbitale.

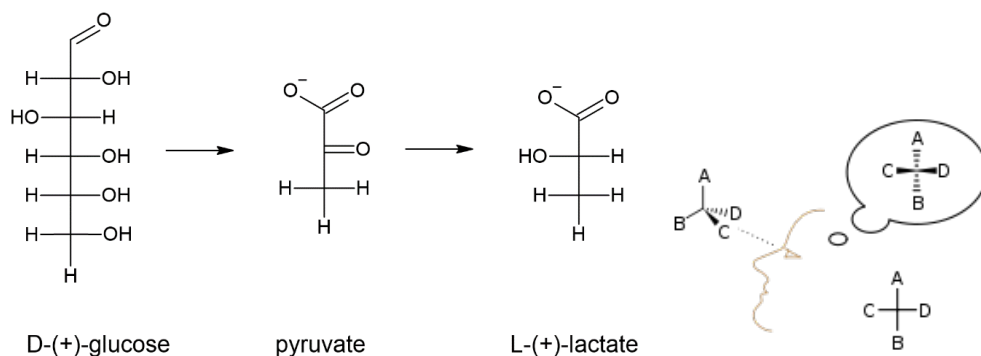
6.8 Déterminer la configuration électronique des électrons d du tungstène dans la structure $[\text{W}(\text{CO})_5]$, et placer ces électrons dans le diagramme obtenu ci-dessus en **6.7**.

6.9 Est-ce que le complexe obtenu est un acide de Lewis, une base de Lewis, ou ni l'un ni l'autre ?

PROBLÈME 7 - CHIMIE DE L'ACIDE LACTIQUE

15.0 POINTS

Le corps humain a besoin d'énergie pour fonctionner. Un moyen efficace de production d'énergie pendant un exercice court et intense est la *glycolyse anaérobie*. La glycolyse anaérobie est la transformation du *glucose* (sucre) via le *pyruvate* en *lactate* lorsque des quantités limitées d'oxygène sont disponibles. Les structures du glucose, du pyruvate et du lactate sont représentées ci-dessous sous forme de projections de Fischer.

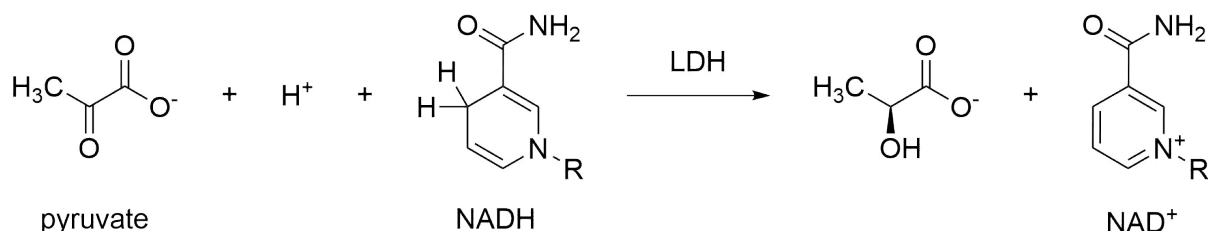


7.1 De ces trois molécules et ions :

- Indiquer les centres chiraux, à l'aide d'un astérisque.
- Assigner ensuite la configuration absolue R ou S à chaque centre chiral selon les règles de CIP.

7.2 2. Dessiner l'énantiomère du D-(+)-glucose en projection de Fischer.

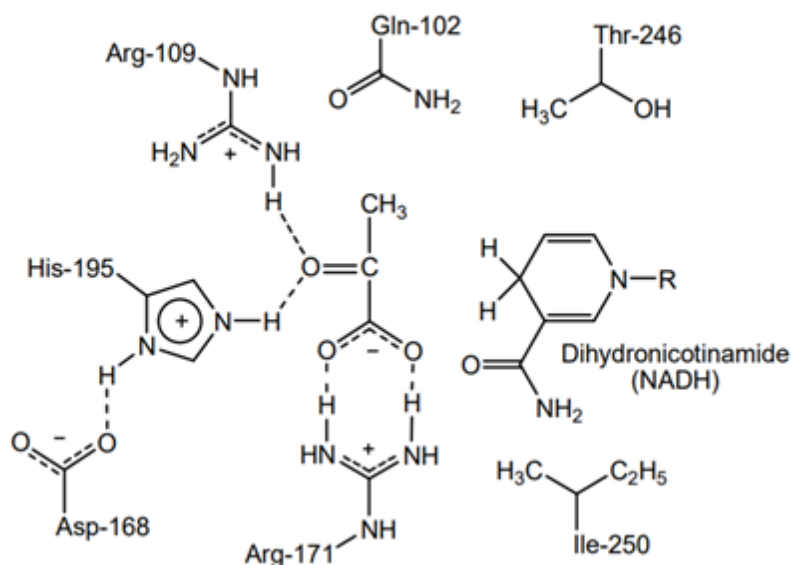
Concentrons-nous sur la 2^{me} étape de la glycolyse anaérobie, donc la réduction du pyruvate en lactate, à l'aide du *NADH* et du catalyseur *LDH* :



La *NADH* est l'agent réducteur de cette réaction : elle donne un ion H^- au pyruvate. Cette réaction est catalysée par l'enzyme *LDH* (*lactate dehydrogenase*), qui est une protéine à action biocatalytique.

La disposition dans l'espace des trois espèces (pyruvate, *NADH* et *LDH*), est représentée schématiquement dans le schéma 1 suivant, qui indique aussi la position de certains acides aminés voisins du site actif dans l'enzyme *LDH*. Ces aminoacides sont indiqués par leur code à 3 lettres, et par leur position le long de la chaîne de protéine. Les lignes en traitillé reliant les fragments de *LDH* indiquent les interactions faibles entre les groupes du site actif.

Scheme 1



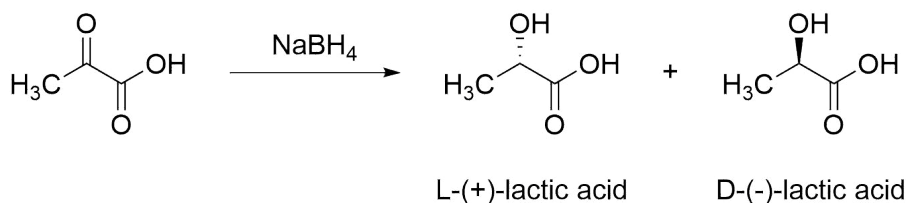
7.3 On observe que le composé achiral pyruvate est transformé en un composé chiral, le L-(+)-lactate. Comment expliquer cette étrange particularité ?

7.4 Comment s'appelle l'interaction intermoléculaire qui existe entre le groupe carbonyle du pyruvate tant avec Arg-109 d'une part, qu'avec Hist-195 d'autre part ? Pourquoi cette interaction se produit-elle ?

L'isoleucine possède une chaîne latérale sec-butyle. Mais dans Ile-250, cette chaîne est située directement au-dessous du plan du cycle de NADH.

7.5 Comment s'appelle l'interaction moléculaire qui se produit entre Ile-250 et NADH ?

En laboratoire, le pyruvate se réduit en lactate («lactic acid») par NaBH_4 . Mais cette réaction produit les deux énantiomères en quantités égales.



7.6 Quel nom porte un tel mélange ?

7.7 Pour séparer les constituants d'un tel mélange, on dispose des bases suivantes : méthylamine, diméthylamine, 1-amino-1-phénylamine, et méthylphénylamine. Quelle base choisir pour cette séparation ? Et comment procéder ?

PROBLÈME 8 - ANALYSE STRUCTURELLE**20.0 POINTS**

Après avoir passé (encore une fois) des heures dans ton laboratoire, tu tombes sur des produits de synthèse de ton ancien partenaire de laboratoire. Curieusement, tu trouves une petite fiole marquée uniquement de la formule moléculaire d'un composé qui se trouve encore à l'intérieur. Sur l'étiquette, vous trouvez : $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$.

Ton intérêt étant piqué, tu décides d'enquêter en faisant un spectre IR et RMN du composé pour découvrir ce que c'est.

8.1 Quel est le degré d'insaturation de cette molécule ?

8.2 Quel est le groupe structurel qui donne le pic isolé le plus important dans l'IR ?

8.3 Interpréter les spectres IR et NMR pour obtenir la structure de cette substance et son nom IUPAC.

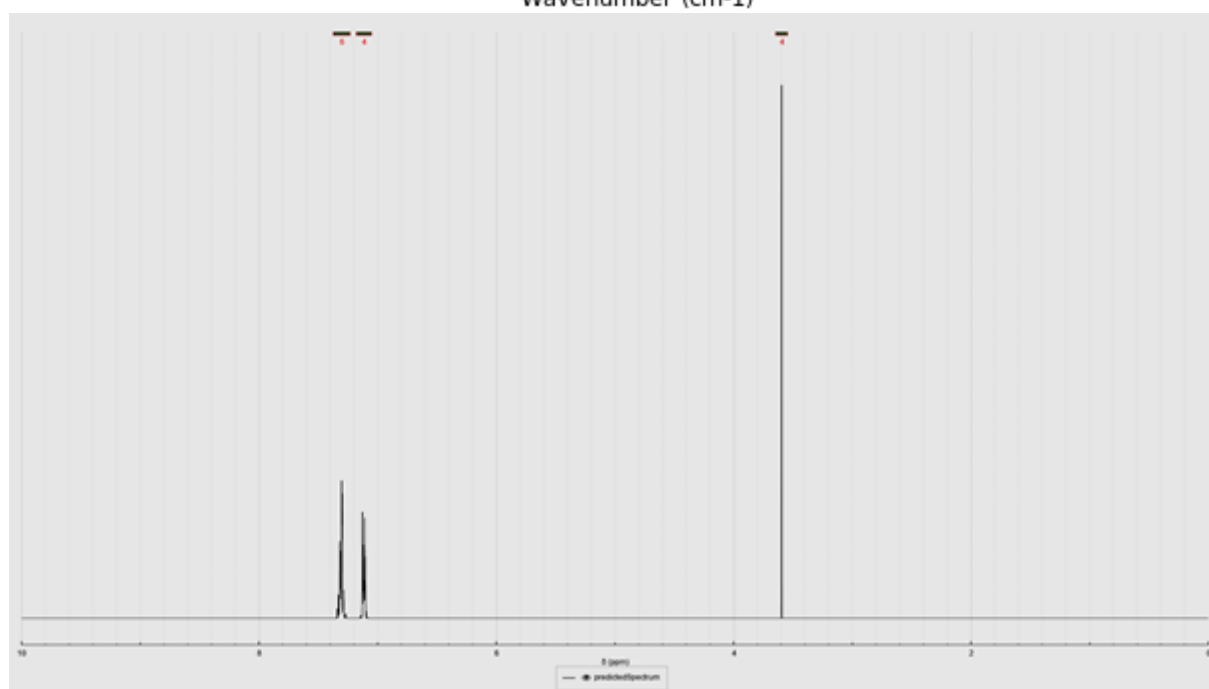
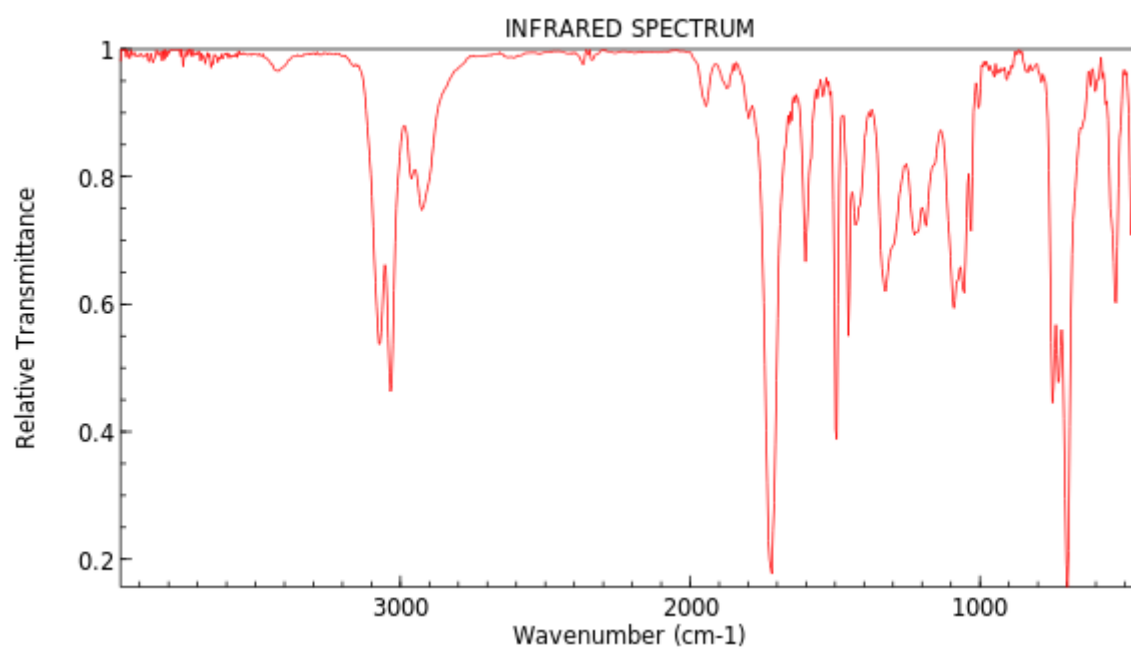
En fouillant dans les notes de laboratoire de votre partenaire, vous tombez sur un document détaillant les réactions qui ont conduit à la création du composé $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$:

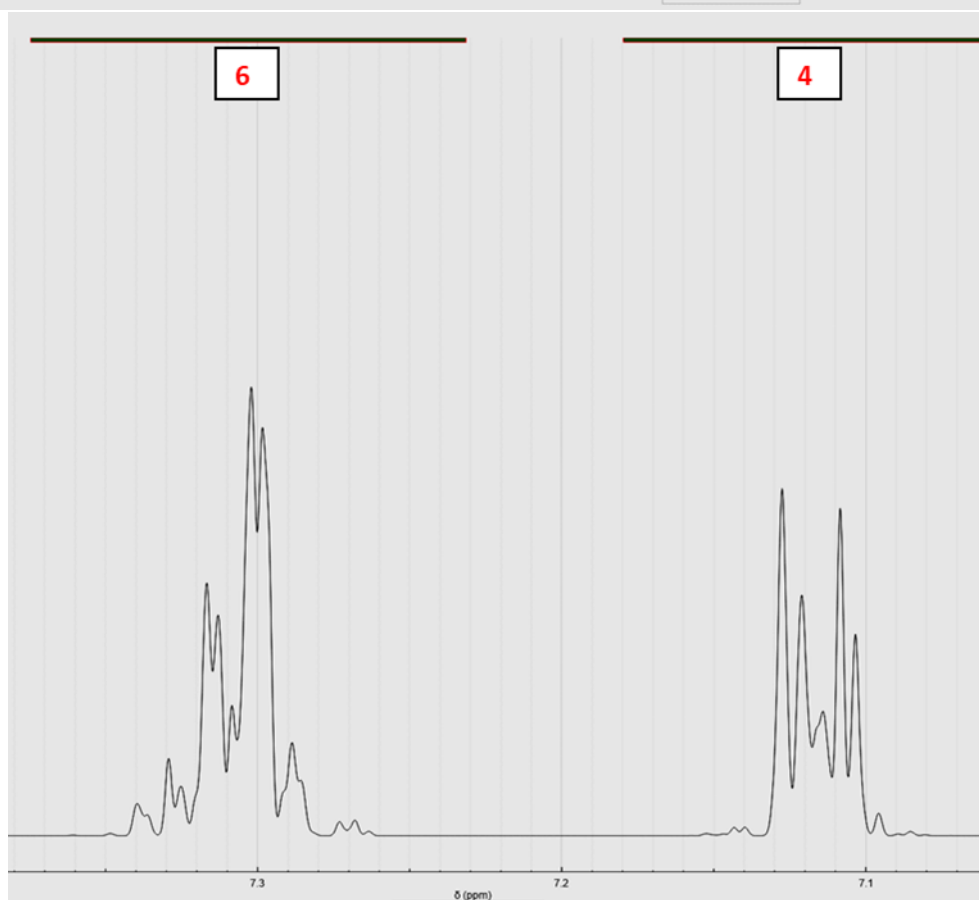
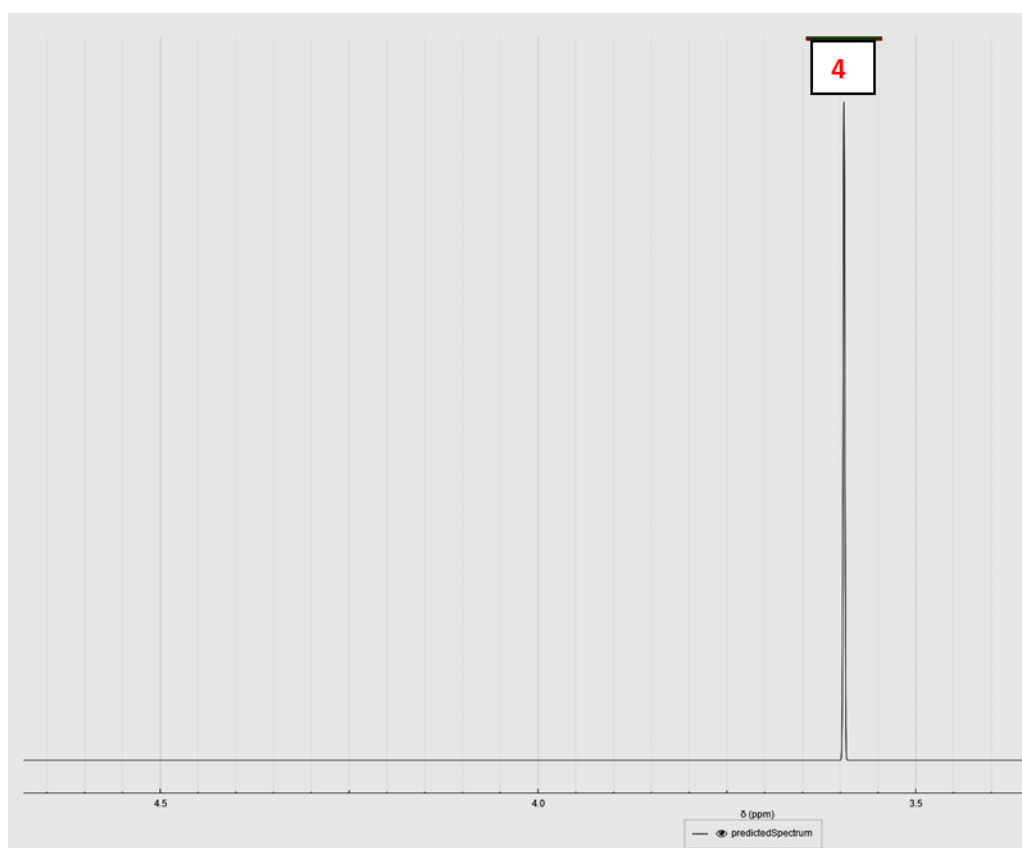
Pour synthétiser cette substance, on part d'un composé **X** qui a été traité par BH_3 , NaOH , et H_2O , pour donner un composé intermédiaire $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$. On oxyde ensuite ce composé intermédiaire avec $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, et on obtient le composé désiré $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$.

8.4 Quelle est la structure du composé intermédiaire $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$ et son nom IUPAC ?

8.5 Quelle est la structure du composé **X** et son nom IUPAC ? Et comment s'appelle la réaction passant de **X** au composé intermédiaire ?

8.6 c) Expliquer en quoi le spectre NMR du composé **X** sera différent de celui de $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ en termes de déplacement chimique et de multiplicité.

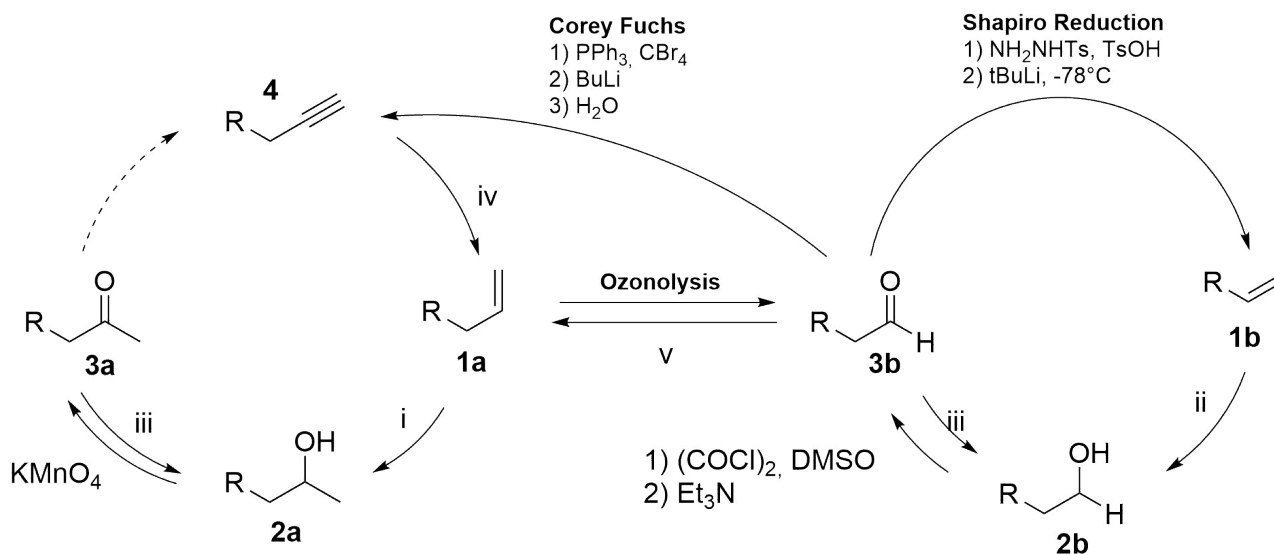




PROBLÈME 9 - INTERCONVERSION DE GROUPES FONCTIONNELLS

18.0 POINTS

L'interconversion de groupes fonctionnels est une réaction qui amène la permutation de deux groupes fonctionnels différents. On utilise souvent cette technique pour la synthèse de produits naturels. Nous allons examiner deux cycles très semblables en apparence, permettant d'interchanger deux groupes fonctionnels.

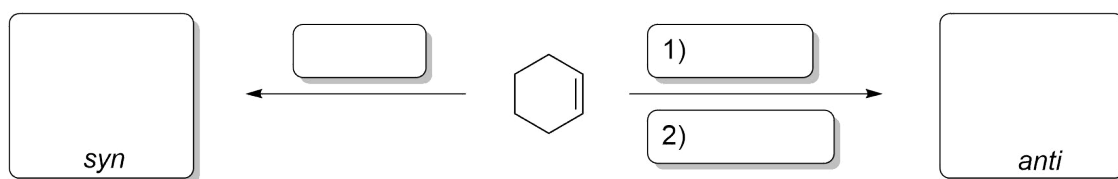


9.1 Considérons les étapes i et ii, permettant de passer de 1a à 2a et de 1b à 2b. Quel réactif permet de faire cette transformation?

i

ii

9.2 Comment installer deux groupes OH aux extrémités de la double liaison? Distinguer les cas où l'addition forme un produit syn et un produit anti.



9.3 Quels réactifs doit-on utiliser pour l'étape iii, qui est l'inverse de l'oxydation de 2a en 3a, et 2b en 3b?

iii

9.4 Quel produit obtiendrait-on, si on traitait 2b par KMnO_4 ?

Product with KMnO_4

9.5 Le composé **3a** est converti en **4** par une série de réactions. Le **4** réagit ensuite en **1a** dans les conditions **iv**. Veuillez indiquer les conditions de réaction **iv**.

iv

9.6 Le composé **1a** peut être converti en **3b** par ozonolyse (conditions **vi**). La réaction inverse est obtenue en utilisant les conditions **v**. Veuillez indiquer les conditions de réaction **v** et **vi**, ainsi que le nom correspondant aux conditions **v**.

Conditions v

Name:

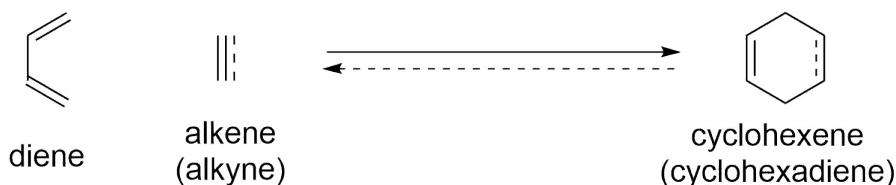
Conditions vi

Name: Ozonolysis

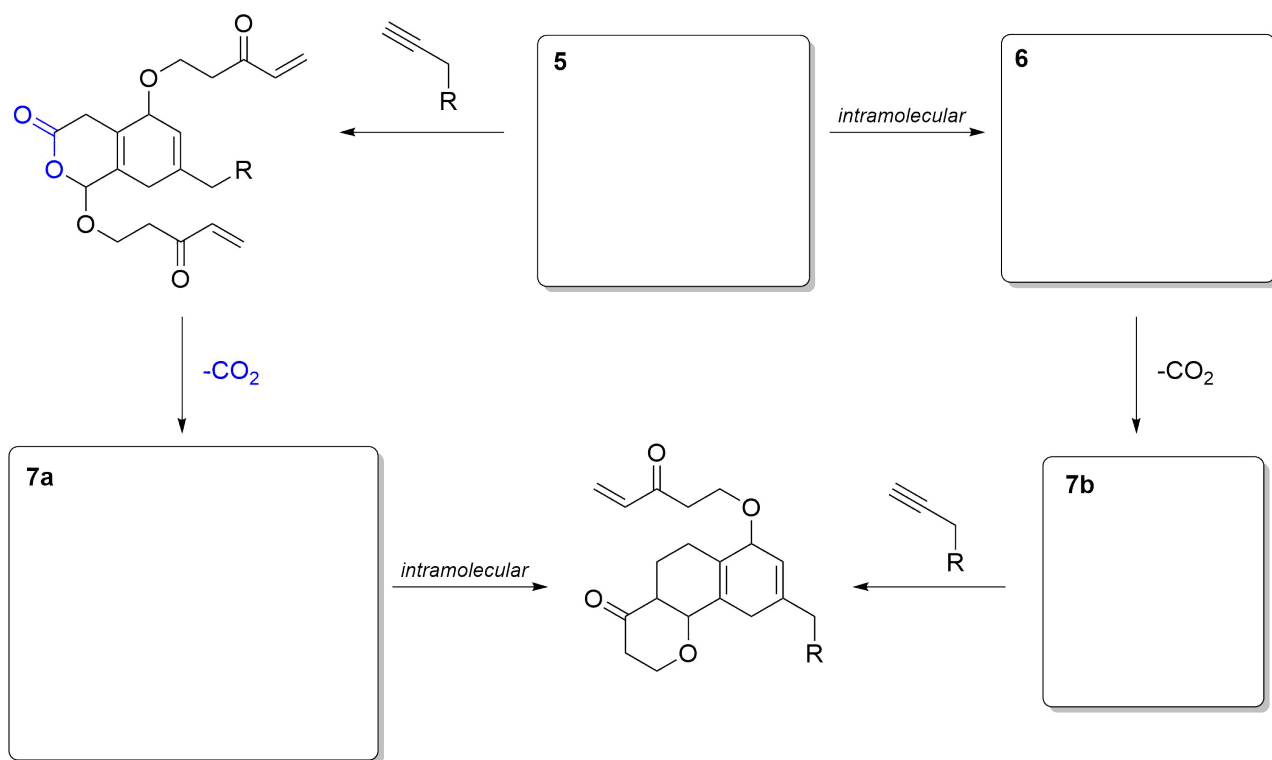
9.7 La cétone **3a** peut être convertie en alkyne **4**. Comment s'y prendre en n'utilisant que les réactions déjà vue dans ce problème ?



Nous allons étudier la cycloaddition de Diels-Alder. Cette réaction permet de combiner un diène avec soit un alcène soit un alcyne, et elle forme soit du cyclohexène, soit du cyclohexadiène. Cette réaction est réversible.

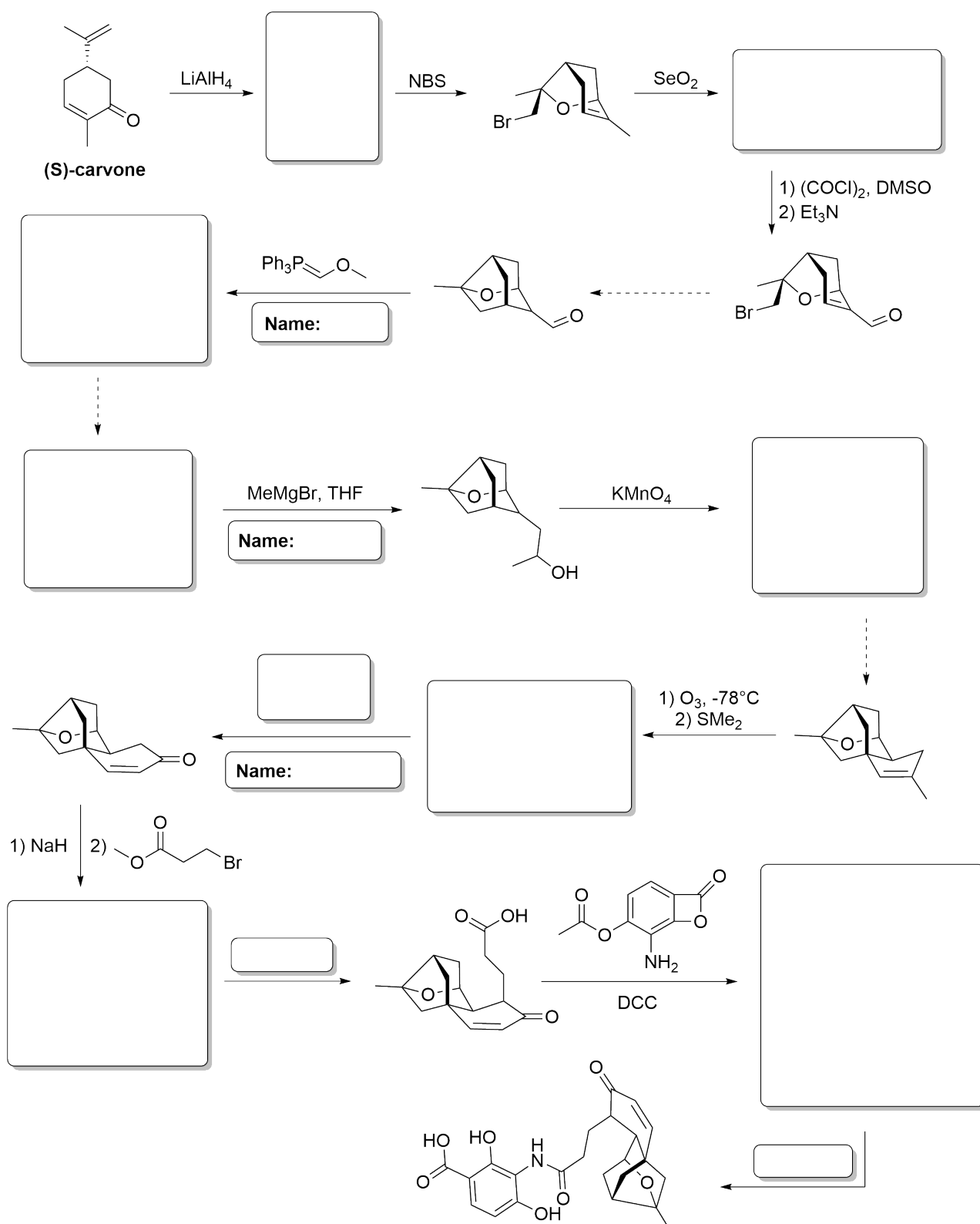


9.8 L'alkyne **4** peut réagir avec la molécule **5** pour fournir la grosse molécule donnée à gauche ci-dessous. Cependant le produit **5** peut réagir avec lui-même pour former le produit **6**. Ces deux produits (à gauche et à droite) peuvent perdre CO₂ et fournir **7a** et **7b**. Et **7a** et **7b** peuvent enfin réagir pour former le produit final (centre en bas). Déterminer la structure de produits **5**, **6**, **7a** et **7b**.



PROBLÈME 10 - SYNTHÈSE TOTALE DE LA PLATENSIMYCINE

14.0 POINTS



10.1 Remplir les cases avec les réactifs manquants, les produits intermédiaires et les produits formés, ainsi que les noms des réactions.