



Informations générales

Instructions

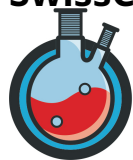
- Ecris ton nom sur chaque page.
- Tu as trois heures pour résoudre les problèmes. Attends le signal **START** avant de commencer.
- Ecris tous les calculs de manière lisible.
- Énonce clairement les hypothèses que tu fais, si c'est le cas.
- Mets tes feuilles dans l'enveloppe fournie à la fin de l'examen. Ne ferme pas l'enveloppe.
- Cesse immédiatement ton travail lorsque le signal **STOP** est donné.
- Ne quitte pas ta place avant d'y avoir été autorisé.
- Seules les réponses écrites sur **les feuilles de questions** sont prises en considération.
- Cet examen compte **10** problèmes.

Viel Erfolg!

Bonne chance!

Buona fortuna!

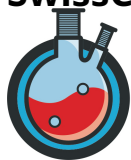
Good luck!



Constantes physiques et formules

Constantes

Constante de Planck	$h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Vitesse de la lumière	$c = 2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universelle des gaz parfaits	$R = 8.314\,462 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Masse du proton	$m_{p^+} = 1.672\,621\,923\,69 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Masse du neutron	$m_{n^0} = 1.674\,927\,498\,04 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Unité de masse atomique	$u = 1.660\,539\,066\,60 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Faraday	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Pression standard	$p_0 = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$
Électronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Zéro absolu	$0 \text{ K} = -273.15 \text{ °C}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Pi (π)	$\pi \approx 3.141592$
Nombre d'Euler	$e \approx 2.718281$



Formules et équations

Loi des gaz parfaits	$pV = nRT = Nk_B T$
Energie libre de Gibbs	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Relation entre ΔG and K	$\Delta G = -RT \ln(K)$
Quotient de réaction Q pour la réaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Relation entre ΔG and ΔE_{cell}	$\Delta_r G^\circ = -nF \Delta E_{\text{cell}}^\circ$
ΔG non standard	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$
Equation de Nernst	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln(Q)$
Courant électrique	$I = \frac{q}{t}$
Loi d'Arrhenius	$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$
Loi de Lambert-Beer	$A = \epsilon Lc = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$
Equation d'une solution tampon	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energie d'un photon	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Demi-vie d'une réaction de premier ordre	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$
Activité d'un échantillon radioactif	$A = kN$
Surface d'une sphère	$A = 4\pi R^2$
Volume d'une sphère	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

Pour les calculs des constantes d'équilibre et de toutes les concentrations, réfère-toi aux concentrations standards $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Sauf indication contraire dans l'exercice, considère tous les gaz comme parfaits durant cet examen.

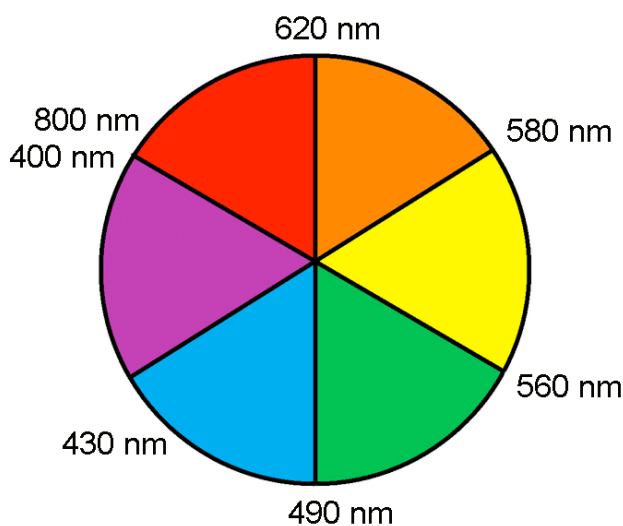




Tableau périodique des éléments

Periodic Table of Elements

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 [210]	85 At [210]	86 Rn [222]
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 140.91	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]			

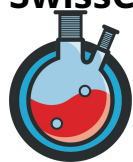
SwissChO Final Exam 2024



**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

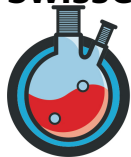
G0-5

French (French Version)

**Feuille des résultats****NE DOIT PAS ETRE REMPLI PAR LE PARTICIPANT**

Nom du participant : _____

Problème	Titre	Maximum de points	Points obtenus	Pages
Q1	La combustion des matières	25.0 pt		4
Q2	Une chimie limpide	14.0 pt		3
Q3	La nature des acides forts	16.0 pt		3
Q4	Oxydes de chlore à multiples facettes	21.0 pt		4
Q5	Le pouvoir du noyau	19.0 pt		4
Q6	Dans le terrier du lapin : le sel de Frémy	21.0 pt		4
Q7	Concernant les amines	20.5 pt		4
Q8	Problème avec l'hydrogène	19.0 pt		4
Q9	Un cycle	24.0 pt		4
Q10	Synthèse complète de (+)-roseophilin	25.0 pt		4
Total		204.5 pt		38



La combustion des matières

(25.0 pt)

La combustion des matières avec de l'oxygène

Afin d'obtenir le meilleur rendement en puissance thermique, les combustibles hydrocarbonés dans les moteurs, les centrales électriques et les explosifs sont brûlés en CO_2 et H_2O . Cependant, dans les fusées, les meilleures performances sont obtenues si la réaction de combustion est équilibrée en CO , N_2 , H_2O , HF et HCl .

Le RP-1, un carburant de fusée similaire au kérosène, a été brûlé avec de l'oxygène liquide dans le premier étage de la fusée Saturn V.

- 1.1 En supposant du cyclododécane ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}$) comme modèle pour le RP-1, **note** une équation équilibrée pour sa combustion avec O_2 dans un moteur de fusée. 2.0 pt

Une combinaison de carburant et d'oxydant couramment utilisée, par exemple par la fusée Proton-M, est celle de la diméthylhydrazine asymétrique (UDMH, $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$) et du tétraoxyde de diazote (N_2O_4).

- 1.2 **Note** une équation équilibrée pour la combustion de UDMH avec N_2O_4 dans un moteur de fusée. 2.0 pt

Les propulseurs de fusée et les explosifs ne peuvent souvent pas compter sur des oxydants externes comme l'oxygène atmosphérique, mais doivent les apporter avec eux. Ces composés contiennent à la fois un combustible et un oxydant dans un seul composé. Parmi ceux-ci, les nitrates d'alkyle sont des composés importants, composés entièrement d'un groupement hydrocarbure avec un ou plusieurs



groupes nitrate ($R-ONO_2$) attachés. Ils ont un bilan oxygène égal ou positif, ce qui signifie qu'ils peuvent être brûlés sans oxygène supplémentaire ou libérer réellement de l'oxygène dans le processus. Les meilleures performances avec un minimum de problèmes de corrosion sont obtenues si la réaction équilibre correctement les produits de combustion selon leur utilisation prévue.

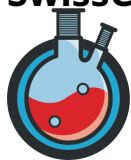
- 1.3 Pour chaque utilisation comme explosif et propergol de fusée, **trouve** et **dessine** le plus petit nitrate d'alkyle possible avec un bilan d'oxygène neutre. 6.0 pt
De plus, **écris** l'équation équilibrée pour la combustion séparée des deux.

Explosif :

Propergol :

Le nitrate d'isopropyle (nitrate de propan-2-yle) est produit par la réaction de l'isopropanol (propan-2-ol) avec l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique. Si cette réaction n'est pas menée avec soin, de grandes quantités de N_2O_4 et un sous-produit organique dérivé de l'alcool sont obtenues au lieu du nitrate désiré.

- 1.4 **Dessine** la structure du sous-produit et **note** une équation équilibrée, 2.0 pt
conduisant entièrement au sous-produit indésirable, N_2O_4 , et à d'autres sous-produits si nécessaire.



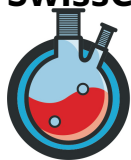
La combustion des matières avec du fluor

En principe, l'oxydant d'une réaction de combustion ne doit pas nécessairement être de l'oxygène, mais peut aussi être un halogène comme du fluor. De 1950 à 1980 beaucoup d'expériences ont été réalisées pour utiliser le fluor et les composés fluorés comme propergols de fusée.

- 1.5 Dessine** la structure, y compris les doublets non liants, et **nomme** la géométrie VSEPR correcte de NF_3 , ClF_3 et ClF_5 . 6.0 pt

Composé	Structure	Nom de géométrie
NF_3		
ClF_3		
ClF_5		

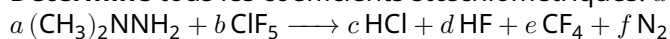
La combustion de carburants contenant du carbone avec des oxydants fluorés présente un certain nombre de défis. Considère la combustion de l'UDMH avec ClF_5 .



1.6

3.0 pt

Détermine tous les coefficients stœchiométriques. $a - f$.



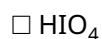
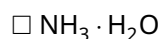
$a = \rule{1cm}{0.4pt}, b = \rule{1cm}{0.4pt}, c = \rule{1cm}{0.4pt}, d = \rule{1cm}{0.4pt}, e = \rule{1cm}{0.4pt}, f = \rule{1cm}{0.4pt}$

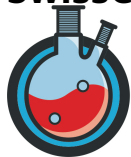
Tu constates qu'une grande quantité d'oxydant est nécessaire, ce qui n'est pas très efficace. De plus, le CF_4 est un très mauvais gaz d'échappement de propergol. Les bons produits d'échappement sont des gaz très légers, mono- ou diatomiques, qui libèrent beaucoup d'énergie lors de leur formation. Il est donc impératif de trouver un additif contenant de l'oxygène qui ne réagira pas avec ClF_3 ou ClF_5 et qui remplit les autres conditions.

1.7

Sélectionne l'additif approprié dans la liste ci-dessous et **écrit** une réaction de combustion équilibrée avec UDMH et ClF_3 . 4.0 pt

Les candidats possibles sont :





Une chimie limpide

(14.0 pt)

Le corindon (Al_2O_3) est un minéral abondant, dur et incolore. Sa structure cristalline est donnée par un empilement hexagonal, ce qui signifie que chaque ion Al est entouré de façon octaédrique par six ions d'oxyde. Le corindon a une densité de $\rho = 3.87 \text{ g cm}^{-3}$. D'un point de vue cristallographique, le volume de sa cellule unitaire a été déterminé comme étant $V_{\text{cell}} = 262.26 \text{ \AA}^3$

2.1 Donne l'état d'oxydation et la configuration électronique de chaque ion du corindon. 2.0 pt

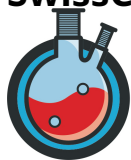
Ion Al dans Al_2O_3 :

Etat d'oxydation : _____, configuration électronique : _____

Ion O dans Al_2O_3 :

Etat d'oxydation : _____, configuration électronique : _____

2.2 Supposons que le corindon soit un solide entièrement ionique. Compare les rayons des deux ions. Explique ton raisonnement. 2.0 pt



2.3 Détermine le nombre des unités de Al_2O_3 N_{cell} contenu par maille unitaire. 3.0 pt

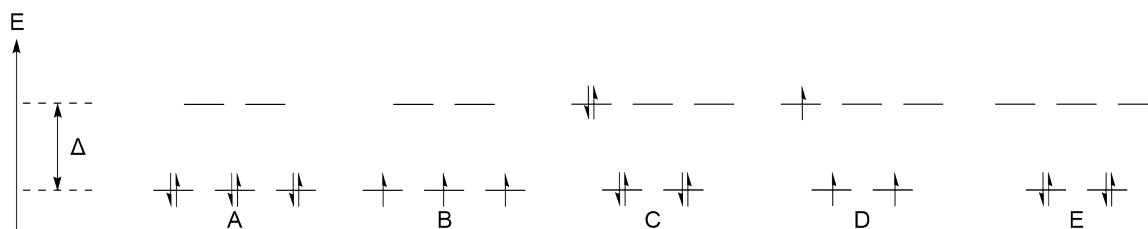
$N_{\text{cell}} =$ _____

Le rubis est une pierre précieuse de couleur rouge, presque entièrement constituée de corindon. La coloration des rubis provient de la substitution de certains des ions Al dans le réseau cristallin par des ions Cr dans le même état d'oxydation. Par conséquent, la composition du rubis peut être écrite comme $\text{Al}_{2-\alpha}\text{Cr}_\alpha\text{O}_3$. Dans un certain rubis, un ion Al sur 62 a été remplacé par Cr.

2.4 Détermine α et le pourcentage de masse de Cr (%w/w) pour cet échantillon. 2.0 pt

$\alpha =$ _____, Pourcentage de masse : _____ %w/w

Les Cr ions dans rubis sont entourés par le même arrangement géométrique d'ions oxyde que les ions Al. Les illustrations ci-dessous montrent différentes répartitions du champ cristallin, toutes avec la même énergie de répartition Δ .



2.5 **Attribue** la division de champ correcte des ions Cr dans le rubis à l'une des divisions A - E. 2.0 pt

☐ A ☐ B ☐ C ☐ D ☐ E

Dans le rubis, la répartition de l'énergie est $\Delta = 2.32$ eV.

2.6 **Calcule** la longueur d'onde λ de la lumière en nm qui est responsable de cette transition. **Explique** si cette transition est une cause plausible de la coloration du rubis. 3.0 pt

$\lambda =$ _____ nm



La nature des acides forts

(16.0 pt)

Acide nitrique

L'acide nitrique, HNO_3 , n'est pas seulement un acide fort, mais aussi un puissant oxydant à des concentrations élevées. À des concentrations supérieures à environ 65 % (en pourcentage en poids %p/p), deux formes principales sont courantes. L'acide nitrique fumant blanc, ANFB, et l'acide nitrique fumant rouge, ANFR. Alors que le ANFB est presque exclusivement composé de HNO_3 et d'un peu d'eau, le ANFR contient des quantités notables de N_2O_4 en plus de l'eau et du HNO_3 .

Un échantillon de 1,57 g de ANFR est généreusement dilué avec de l'eau. Ensuite, un excès de formaldéhyde (H_2CO) est ajouté et laissé réagir avec tout le N_2O_4 présent dans l'échantillon. Cette réaction produit de l'acide formique (HCOOH , $\text{pK}_a = 3.76$) et du NO. Le NO n'est plus pertinent dans cette expérience. L'échantillon est ensuite titré avec deux indicateurs et une solution de NaOH à 1,400 M. La première transition de l'indicateur est observée après 14,78 mL. La deuxième transition avec la phénolphthaléine se produit après l'addition de 2,68 mL supplémentaires de NaOH.

3.1 Sélectionne un indicateur adéquat pour servir de premier indicateur.

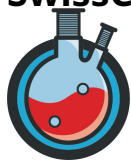
1.0 pt

- ☐ Bleu de méthylène (pH 7)
- ☐ Phénolphthaléine (pH 9.1)
- ☐ Bleu de bromophénol (pH 3.8)
- ☐ Bleu de thymol (pH 2.0)

3.2 Calcule la composition de l'échantillon en pourcentages de masse (%w/w).

3.0 pt

Lors du titrage d'un échantillon de 1,97 g de ANFB, le point final est atteint avec 1,400 M de NaOH à 23,0 mL. À première vue, ce résultat semble inhabituel.



3.3 **Calcule** la composition de l'échantillon en pourcentages de masse (%w/w). 2.0 pt

3.4 **Sélectionne** l'espèce qui est responsable pour le resultat inhabituel et **calcule** son rapport à HNO_3 dans l'échantillon. Aucune autre espèce n'est contenue. 3.0 pt

☐ $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ☐ N_2O_4 ☐ N_2O_5 ☐ $\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$

Rapport HNO_3 : espèce _____

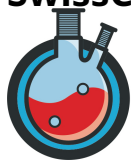
Acides mixtes

La chimie de la nitration est un domaine relativement ancien de la chimie organique. Classiquement, un cycle aromatique est nitré en utilisant un mélange de H_2SO_4 et de HNO_3 .

L'étape d'activation de la réaction produit l'espèce active, qui entre ensuite dans l'étape de nitration.

3.5 **Ecris** une équation équilibrée qui montre cette étape d'activation et **dessine** la structure de l'espèce active. 2.0 pt

Si une série d'expériences de nitration est menée en utilisant de l'acide nitrique pur HNO_3 et de l'acide



sulfurique H_2SO_4 de teneur en eau croissante, une chute soudaine de la vitesse de réaction est observée si la teneur en eau atteint 15 % ou plus (% en masse) dans l'acide sulfurique.

3.6 Explique cette chute de réactivité.

2.0 pt

Cet effet peut être contrecarré en éliminant l'eau du mélange réactionnel par certains moyens.

3.7 Sélectionne pour toutes les méthodes proposées ci-dessous si elles sont efficaces ou non pour éliminer l'eau d'une réaction de nitration sans affecter gravement la progression de la réaction. 3.0 pt

Méthode	Efficace	Non efficace
MgSO_4	☐	☐
Ac_2O (anhydride acétique)	☐	☐
P_2O_5	☐	☐
solution NaCl saturée	☐	☐
distillation azéotropique avec du toluène	☐	☐
H_2SO_4	☐	☐



Oxydes de chlore à multiples facettes

(21.0 pt)

Dans la nature, l'élément 17 - le chlore - est le plus souvent rencontré sous sa forme anionique simple, sous la forme de minéraux chlorés. Cependant, le chlore est capable de former des composés dans différents états d'oxydation, tels que NaClO. L'eau de Javel (d'après le quartier de Paris où elle a été produite industriellement pour la première fois), est un produit chimique ménager courant qui consiste en une solution très basique de 15 %w/w NaClO et 0,5 %w/w NaCl. Dans cette composition, l'eau de Javel a une densité de $\rho = 1.21 \text{ g mL}^{-1}$.

4.1 Détermine la concentration molaire de NaClO et NaCl dans l'eau de Javel.

2.0 pt

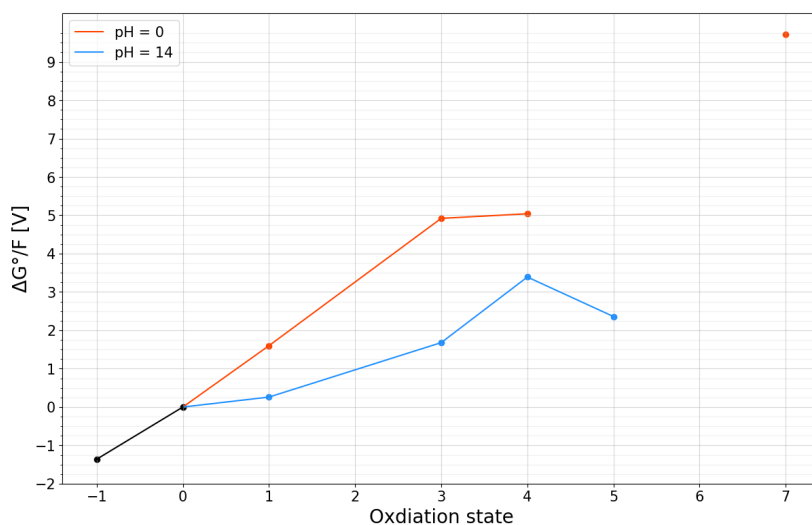
$c_{\text{NaClO}} = \text{_____ mol L}^{-1}$, $c_{\text{NaCl}} = \text{_____ mol L}^{-1}$

Voici un tableau contenant les différents potentiels de réduction standards des espèces contenant du chlore à pH = 0 et pH = 14 à 25 °C :

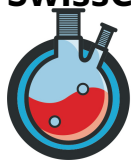
Réduction (ions montré dans leur forme protoné)	E_{red}° à pH = 0 / V	E_{red}° à pH = 14 / V
$\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{HCl}$	1.36	1.36
$\text{HClO} \longrightarrow \text{HCl}$	1.48	0.81
$\text{HClO}_2 \longrightarrow \text{HCl}$	1.57	0.76
$\text{ClO}_2 \longrightarrow \text{HCl}$	1.28	0.95
$\text{HClO}_4 \longrightarrow \text{HClO}_3$	1.19	0.36
$\text{HClO}_3 \longrightarrow \text{HCl}$	1.45	0.62



- 4.2** Remplis les points de données manquants de Cl(V) à pH = 0 et Cl(VII) à pH = 14 sur le diagramme de Frost sur ton feuille de réponse. **Fournis** les valeurs de $\frac{\Delta G^\circ}{F}$ en volts pour ces deux espèces. 4.0 pt



$\frac{\Delta G^\circ}{F}(\text{Cl(V)}, \text{pH}=0) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ V}, \frac{\Delta G^\circ}{F}(\text{Cl(VII)}, \text{pH}=14) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ V}$



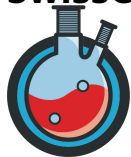
- 4.3** Indique si l'acide hypochloreux (HClO) peut être obtenu par addition d'un acide fort à de l'eau de Javel. Ecris la ou les équations chimiques correspondantes. 2.0 pt

Tu travailles dans un laboratoire qui s'occupe de divers minéraux et poudres métalliques. Un jour, tu renverse de la poudre de réalgar rouge (As_4S_4) sur ta blouse préférée, d'où elle ne s'enlève pas. Après mûre réflexion et quelques recherches, tu optes pour de l'eau de Javel afin d'éliminer la tache. Tes recherches indiquent que parmi les produits de la réaction entre le réalgar et l'eau de Javel se trouvent les acides sulfurique et arsénique (H_3AsO_4), qui peuvent être facilement éliminés par lavage.

- 4.4** Ecris une équation chimique entièrement balancée de la réaction en cours. 3.0 pt

Un autre jour, tu travailles sur un mélange de poudres de métaux (semi-)précieux (Au, Rh, Pd, Ir, Cu, Rh). Malheureusement, tu renverse à nouveau de la poudre sur la même blouse de laboratoire. Te souvenant de ce qui s'est passé précédemment, tu appliques de l'eau de Javel pour oxyder les métaux en leurs oxydes/hydroxydes. Ceux-ci peuvent ensuite être lavés dans une solution d'acide dilué. Un tableau des potentiels de réduction des métaux à $\text{pH} = 14$ et 25°C est donné ci-dessous.

Réduction	$E^\circ_{\text{red}} / \text{V}$
$\text{Cu(II)} \longrightarrow \text{Cu}$	0.34
$\text{Ru(II)} \longrightarrow \text{Ru}$	0.46
$\text{Rh(III)} \longrightarrow \text{Rh}$	0.83
$\text{Pd(II)} \longrightarrow \text{Pd}$	0.95
$\text{Ir(III)} \longrightarrow \text{Ir}$	1.15
$\text{Au(I)} \longrightarrow \text{Au}$	1.69



- 4.5** **Sélectionne** les métaux qui sont oxydés (ou non oxydés) par NaClO dans des conditions standards à pH = 14. 3.0 pt

Métal	Oxydé	Non oxydé
Cu	☐	☐
Ru	☐	☐
Rh	☐	☐
Pd	☐	☐
Ir	☐	☐
Au	☐	☐

Curieusement, dans des conditions réelles, plus des métaux sont oxydés par l'eau de javel que prévu.

- 4.6** **Indique** quel/s autre/s métal/aux est/sont également oxydé/s par l'eau de Javel avec les concentrations de la question **4.1**. **Remarque** : si tu n'as pas pu déterminer les concentrations des espèces dans la question **4.1**, utilise le rapport $\frac{c_{\text{NaCl}}}{c_{\text{NaClO}}} = 0.04$. 3.0 pt

Pas satisfait des résultats, tu opte pour une solution acide de HClO_2 : HCl dans un rapport molaire 100 : 1. Tu expérimentes aussi avec de la chaleur.



- 4.7** **Calcule** la température minimale en K, à laquelle le potentiel de réduction du mélange donné dans le texte est supérieur à celui de tous les métaux dans la poudre. 4.0 pt

$T = \text{_____ K}$

Peut-être est-il temps d'acheter une nouvelle blouse de laboratoire...



Le pouvoir du noyau

(19.0 pt)

Conseil : ce problème concerne la radiochimie et les isotopes. Pour obtenir les points complets, donne chaque élément sous la forme d'un isotope défini, avec le nombre de protons et la masse arrondie comme ${}^4_2\text{He}$.

En tant que l'un des éléments transuraniens, le californium ne peut pas être trouvé dans la nature. Au lieu de cela, les isotopes de Cf doivent être fabriqués. Une façon directe d'obtenir un isotope de californium léger est le bombardement de ${}^{238}\text{U}$ avec ${}^{12}\text{C}$, ce qui conduit à la formation d'un isotope de californium ainsi qu'à la libération de six neutrons.

- 5.1** **Écris** l'équation pour produire du californium à partir de l'uranium par bombardement avec du carbone, comme décrit ci-dessus. 2.0 pt

- 5.2** L'isotope de californium ${}^{242}\text{Cf}$ présente à la fois des modes de désintégration α et β^- . **Écris** les équations équilibrées pour les deux modes de désintégration. 4.0 pt

α :

β^- :

Supposons une masse de 50,4 μg de ${}^{252}\text{Cf}$ pur avec une demi-vie de 2,645 ans.



- 5.3** Calcule le nombre de désintégrations par seconde de l'échantillon, en supposant qu'il est pur à 100%. 3.0 pt

$A =$ _____ Bq

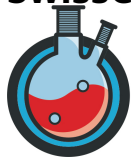
- 5.4** À partir de la valeur obtenue ci-dessus, **calcule** l'activité restante après 264 jours. 2.0 pt

Remarque : si tu n'as pas obtenu de solution dans la tâche **5.4**, tu peut utiliser $A = 1$ TBq comme activité initiale.

$A =$ _____ Bq

Lors de la fission, ^{252}Cf ne se divise pas en deux parties égales, mais en un fragment léger et un fragment lourd. Dans ce processus, certains neutrons excédentaires et une quantité considérable d'énergie sont libérés.

Considérer la réaction : $^{252}\text{Cf} \longrightarrow ^{99}\text{Mo} + ^{151}\text{Ba} + 2\ ^1_0\text{n}$



5.5 **Calcule** l'énergie libérée par événement de fission suivant ce chemin de désintégration. 3.0 pt

De plus, **calcule** la température qu'atteint un échantillon de 3 kg d'eau à 25 °C, si toute l'énergie de 10 µg de ^{252}Cf se désintégrant comme indiqué ci-dessus est convertie en chaleur et contenue dans l'eau.

Quelques nombres utiles :

Masses exactes : ^{252}Cf : 252.0816 u, ^{99}Mo : 98.9077 u, ^{151}Ba : 150.9508 u, n : 1.0087 u

Données physiques sur l'eau : $C_p = 4184 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, $\Delta H_{\text{vap}} = 2257 \text{ J kg}^{-1}$, $\Delta H_{\text{fus}} = 333 \text{ J kg}^{-1}$

$E =$ _____ J

$T =$ _____ °C

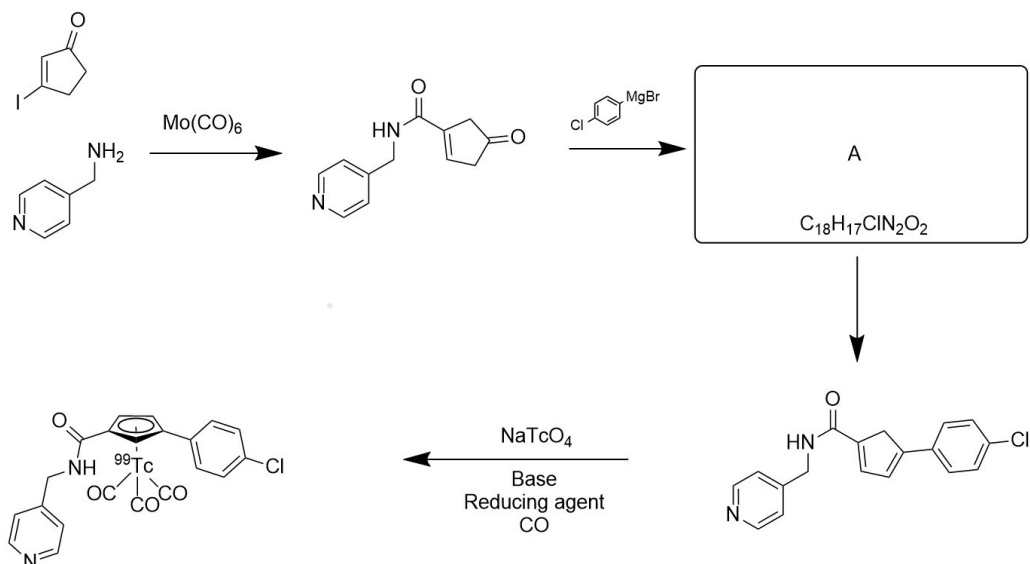
^{151}Ba se désintègre ensuite rapidement à travers une série de modes de désintégration identiques vers un isotope stable de masse 151 et un rapport proton-neutron de 0.72.

5.6 **Fournis** le mode de désintégration ainsi que l'isotope stable atteint. 2.0 pt

Mode de désintégration : _____

Isotope : _____

Pendant ce temps, ^{99}Mo peut être extrait chimiquement parmi les produits de fission sous forme de sel de MoO_4^- . Il se désintègre ensuite en ^{99m}Tc (demi-vie de 6 h) qui éjecte un photon pour atteindre le ^{99}Tc à longue durée de vie. Cette désintégration est très utile pour des diagnostics. À cette fin, le groupe de recherche de Roger Alberto à l'Université de Zurich a synthétisé un composé auquel le Tc pourrait être attaché. Les dernières étapes de la synthèse sont montrées ci-dessous.

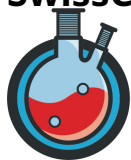


5.7 Dessine la structure de A.

2.0 pt

5.8 Explique pourquoi la base nécessaire pour déprotoner le cyclopentadiène peut être beaucoup plus faible que ce qui est normalement nécessaire pour déprotoner une position allylique.

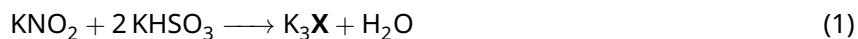
1.0 pt



Dans le terrier du lapin : le sel de Frémy

(21.0 pt)

En fouillant dans les vieux livres de chimie poussiéreux de ta bibliothèque locale, tu tombe sur une page fortement jaunie et délavée parlant d'un composé particulier appelé "sel de Frémy". Apparemment, il s'agit d'un sel de potassium inorganique aux propriétés intéressantes. Malheureusement, une grande partie de la page est devenue illisible au fil des années où le livre a accumulé la poussière. Intrigué, tu te rends dans ton laboratoire pour préparer un échantillon afin de déduire sa structure et ses propriétés. Le schéma de synthèse trouvé dans le livre est représenté ci-dessous.



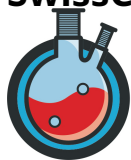
K_3X est un produit intermédiaire dans la formation du sel de Frémy (K_2Y). Il est indiqué que X est une espèce trianionique symétrique ne contenant que des atomes d'oxygène terminaux.

6.1 Ecris la formule sommaire de X et dessine sa structure de Lewis.

3.0 pt

Formule sommaire : _____

La deuxième réaction donne une solution de sel de Frémy (K_2Y) par l'oxydation de K_3X . Le livre explique que dans cette réaction, la connectivité de la molécule reste inchangée.



- 6.2 En utilisant la réaction (2), **dessine** la structure de **Y**. **Indique** ce qui est spécial concernant les propriétés électroniques de **Y**. 2.0 pt

Tu effectues la réaction décrite dans le livre et constates que bien que tout le permanganate ait été utilisé, ta solution reste d'une couleur pourpre profonde. Cette doit être la couleur du sel de Frémy. En refroidissant ta solution pour obtenir le produit cristallisé, tu observes qu'un solide orange **Z** précipite lentement de la solution alors que la couleur pourpre s'estompe. L'analyse élémentaire de **Z** révèle ce qui suit :

Elément	K	N	S	O
%w/w de Z	29.1	5.2	24.0	41.7

- 6.3 **Détermine** le rapport molaire de tous les éléments dans le composé **Z** et **indique** s'il correspond à celui du sel de Frémy. 3.0 pt

K : N : S : O = _____ : _____ : _____ : _____

Le livre comporte une section sur les propriétés magnétiques des composés, mais seul le titre est à peine lisible. Cependant, tu aimerais en savoir plus. Naturellement, tu obtiens un aimant au néodyme incroyablement puissant et effectues des tests sur K_2Y et **Z**. Lors de tes expériences, tu constates que le composé violet K_2Y est attiré magnétiquement mais que **Z** est légèrement repoussé par un champ magnétique.



6.4 Explique les propriétés magnétiques de K_2Y et **Z** et ce qui peut être conclu sur leurs structures électroniques. 2.0 pt

6.5 Suggère deux structures possibles pour **Z**. 2.0 pt

Tu es perplexe devant la coloration pourpre vive d'une solution de sel de Frémy. Même après l'ajout d'un petit cristal du composé **Z** orange à une grande quantité d'eau, la solution prend une teinte presque noire. Intrigué par ce phénomène, tu décides d'étudier les propriétés spectroscopiques de la solution. Tu mesures le rapport des intensités de la radiation quittant l'échantillon I à celle de la radiation incidente I_0 des solutions des composés dans une cuvette de longueur $l = 1$ cm à $\lambda = 475$ nm.

$[K_2Y] / \text{mol L}^{-1}$	5.30×10^{-5}	9.50×10^{-5}	2.15×10^{-4}	3.75×10^{-4}	4.55×10^{-4}	4.85×10^{-4}
$\frac{I_0}{I}$	1.26	1.53	2.58	5.28	7.51	8.61

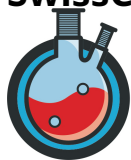


6.6 **Détermine** le coefficient d'extinction molaire ϵ en $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour K_2Y à cette longueur d'onde. 3.0 pt

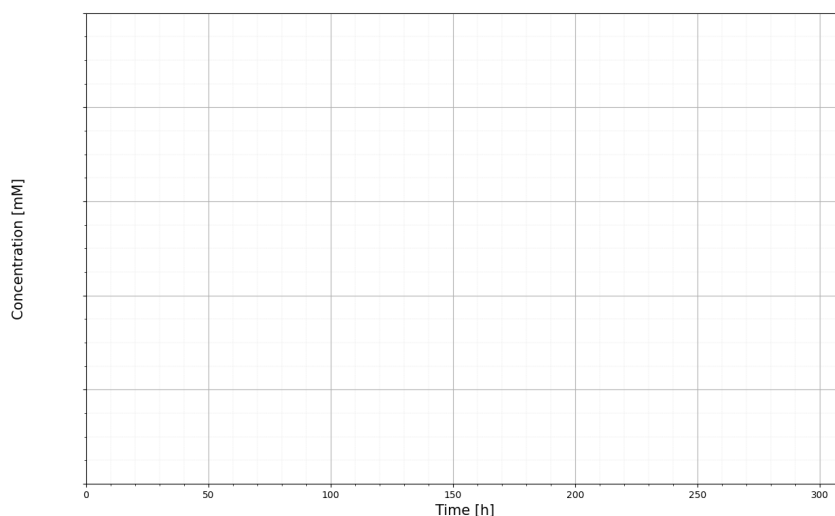
$\epsilon =$ _____ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

Satisfait des expériences de la journée, tu quittes le laboratoire et reviens après quelques jours. À ta grande surprise, tu remarques que la couleur pourpre foncée a considérablement disparu. Le sel de Frémy semble être quelque peu instable. Tu enregistres le même échantillon à différents moments au cours des jours suivants et obtiens les données suivantes :

t / h	0	24	48	100	200	300
A	0.963	0.806	0.674	0.459	0.219	0.104



- 6.7 Sur ta feuille de réponse, **trace** la concentration du sel de Frémy en fonction du temps. **Remarque** : si tu n'as pas pu déterminer ϵ à la question 6.6, utilise $\epsilon' = 2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. 3.0 pt



- 6.8 **Détermine** l'ordre empirique total de la réaction de décomposition du sel de Frémy ainsi que la constante de vitesse k . 3.0 pt

Ordre : _____, k = _____



Concernant les amines

(20.5 pt)

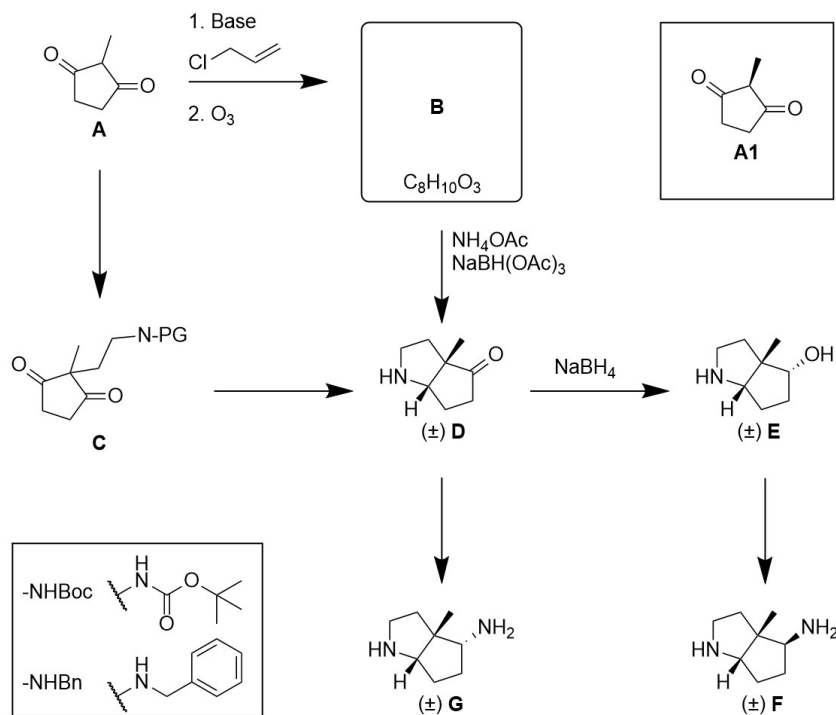
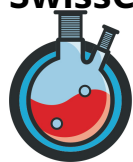
Les amines sont omniprésentes en chimie médicinale. Elles sont utiles pour dissoudre la molécule de médicament sous forme de sel protoné et offrent des interactions stériques et électroniques clés avec la cible du médicament. En plus elles sont des poignées très polyvalentes pour la chimie afin de relier des fragments entre eux.

Parmi les outils les plus polyvalents de la chimie des amines figurent deux réactions : l'amination réductrice et la réaction de Staudinger.

1. **L'amination réductrice** est une séquence de réactions consistant en la condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde avec une amine pour obtenir l'imine correspondante, qui est ensuite réduite à l'amine, généralement avec $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ ou $\text{NaBH}_3(\text{CN})$. Bien qu'il puisse être utilisé dans la réaction, NaBH_4 réduit également les composés carbonylés, ce qui rend la réaction beaucoup moins économique et diminue son rendement.
2. **La réaction Staudinger** est une réduction d'un groupement azide en une amine à l'aide de PPh_3 et d'eau. Dans un premier temps, un iminophosphorane intermédiaire hautement N-nucléophile $\text{R}-\text{N}=\text{PR}_3$ est formé, à partir duquel l'amine est libérée par hydrolyse.

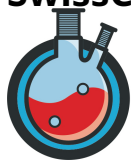
7.1 La réaction de Staudinger présente deux aspects qui la font pencher très fortement du côté des produits. **Nomme** ces deux aspects. 2.0 pt

Les composés présentés ici sont des éléments constitutifs d'inhibiteurs potentiellement très puissants de diverses kinases, une classe d'enzymes très vaste et importante.



7.2 Dessine la structure de B.

2.0 pt



- 7.3** **Sélectionne** pour tous les réactifs fournis ci-dessous s'ils conviennent ou non pour obtenir **C** à partir de **A**. Le groupement N-PG dans **C** peut-être $-\text{NH}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{NHBn}$, $-\text{NHBoc}$. 2.0 pt

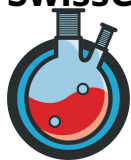
Réactif	Approprié	Non approprié
$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$, NaOH	☐	☐
$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHBoc}$, HCl	☐	☐
$\text{Br}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}_3$, NaH	☐	☐
$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHBn}$, NaH	☐	☐

- 7.4** **Indique** pour toutes les conditions présentées ci-dessous si elles sont appropriées ou non pour transformer **C** en **D**, en relation avec ton choix pour le groupement N-PG. 2.0 pt

Condition	Approprié	Non approprié
$\text{NaBH}(\text{OAc})_3$	☐	☐
$\text{NaBH}(\text{OAc})_3$, puis H_2 , Pd/C	☐	☐
HCl puis $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$	☐	☐
PPh_3 puis $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$	☐	☐

- 7.5** Le composé **D** est obtenu sous la forme d'un mélange racémique. **Détermine** la configuration absolue à la position quaternaire selon les conventions CIP de l'énantiomère dessiné dans le schéma ci-dessus. 2.0 pt

Configuration : _____

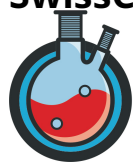


- 7.6 **Explique** pourquoi **A1** ne peut pas être utilisé pour la synthèse sélective d'un enantiomère de **D**. Lorsque c'est possible, **illustre** ta réponse. 2.0 pt

- 7.7 Tant la réduction de la cétone en **E** que l'amination réductrice en **G** produisent la même configuration. Ceci est assez manifestement dicté par la stérique. **Dessine** une structure illustrant ce phénomène. 3.0 pt

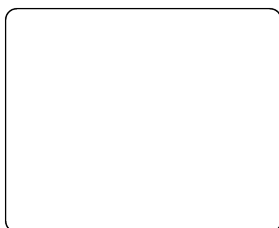
- 7.8 **Nomme** la relation stéréochimique entre **F** et **G**. 1.5 pt

Les noyaux de diamine **F** et **G** peuvent ensuite être fonctionnalisés au niveau des atomes d'azote pour obtenir des composés actifs.

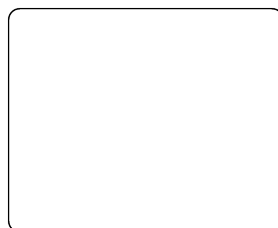


- 7.9 Dessine la structure du composé obtenu si de l'acide acétique CH_3COOH est ajouté à une solution de **G** et laissé à réagir. 1.0 pt

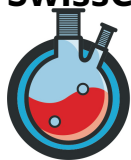
- 7.10 Si la chlorure d'éthanesulfonyl (EtSO_2Cl) est ajoutée à une solution de **F**, on obtient un isomère majeur et un isomère mineur qui se cristallisent à partir de la solution. Dessine la structure des deux dans les boîtes appropriées. 3.0 pt



Produit majeur



Produit mineur



Problème avec l'hydrogène

L'hydrogène liquéfié est un vecteur d'énergie potentiellement prometteur pour des applications telles que les piles à combustible à hydrogène. À l'échelle industrielle, le refroidissement de l'hydrogène peut poser problème, comme cela sera examiné dans ce qui suit. Le phénomène sous-jacent qui se produit est l'interconversion entre deux formes énergétiquement différentes de dihydrogène (H–H) : l'ortho- et le parahydrogène. Un tableau avec des données thermodynamiques sur l'hydrogène est fourni ci-dessous.

Point d'ébullition	20.3 K
Chaleur de vaporisation ($\Delta H_{\text{vap}}^\circ$)	0.90 kJ mol ⁻¹
Entropie de formation du parahydrogène (g) ($\Delta_f H_{\text{para}}^\circ$)	0.00 kJ mol ⁻¹
Entropie de formation de l'orthohydrogène (g) ($\Delta_f H_{\text{ortho}}^\circ$)	1.46 kJ mol ⁻¹
Densité de l'hydrogène liquide H ₂ au point d'ébullition ($\rho_{\text{H}_2(\text{l})}$)	0.071 g cm ⁻³
Capacité thermique moyenne ($C_p(\text{H}_2(\text{g}))$)	24.9 J mol ⁻¹ K ⁻¹

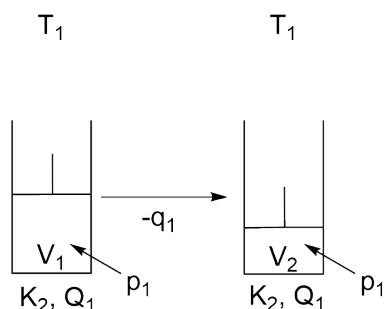
L'équilibre des deux formes d'hydrogène (isomères de spin) dépend de la température. Toutefois, la transformation entre les deux isomères de spin est cinétiquement lente. Pour différencier entre l'état d'équilibre et l'état actuel (hors équilibre), un quotient de réaction est introduit. Le quotient de réaction Q est la même expression mathématique que la constante d'équilibre K .

$$Q = K = \frac{[\text{H}_2]_{\text{ortho}}}{[\text{H}_2]_{\text{para}}}$$

La différence entre K et Q est que pour K les concentrations à l'équilibre sont utilisées, alors que Q utilise les concentrations actuelles (qui peuvent être différentes des concentrations à l'équilibre).

Nous avons pris $V_0 = 10.0$ L de gaz hydrogène pur à 298.15 K (à K_1) dans un piston parfaitement isolé et l'avons refroidi à son point d'ébullition (T_1) sous une pression atmosphérique constante (p_1). Cela donne un volume de $V_1 = 0.68$ L de gaz hydrogène avec une nouvelle constante d'équilibre K_2 , cependant, le contenu est toujours à Q_2 .

L'hydrogène est maintenant condensé, cependant, la température est maintenue constante à T_1 .





8.1 Détermine le volume V_2 en mL d'hydrogène liquéfié à l'intérieur du piston. 2.0 pt

$V_2 =$ _____ mL

8.2 Calcule la quantité de chaleur q_1 en J retiré de l'hydrogène dans cette transition de phase. 2.0 pt

$q_1 =$ _____ J

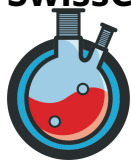
Le problème commence maintenant : au début des années 1900, les physiciens ont observé que l'hydrogène existe dans deux états énergétiquement différents, selon l'alignement de spin des noyaux de protons. Il existe du parahydrogène avec un alignement antiparallèle ($\uparrow\downarrow$) des spins nucléaires et de l'orthohydrogène avec un alignement parallèle ($\uparrow\uparrow$) des spins nucléaires.

A 25 °C, la constante de l'équilibre des deux formes est donnée par $K_1 = \frac{p(\text{H}_{2\text{ortho}})}{p(\text{H}_{2\text{para}})} = 3.00$.

8.3 Détermine ΔS° en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ pour la conversion entre les deux formes à $T_0 = 298.15 \text{ K}$. 3.0 pt

$\Delta S^\circ =$ _____ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Au point d'ébullition de l'hydrogène, l'équilibre se déplace vers $K_2 = 0.002$. Cette valeur peut être considérée comme constante pour de petites valeurs de $T < 50 \text{ K}$. La conversion entre les deux formes

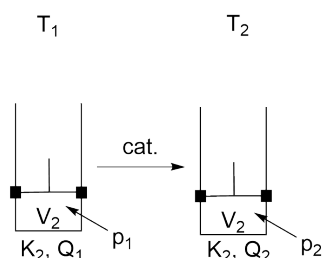


est cinétiquement très lente, prenant quelques jours.

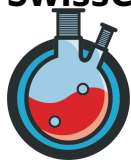
8.4 Calcule le changement d'enthalpie ΔH du passage de l'hydrogène liquide de K_1 à K_2 en J. 4.0 pt

$\Delta H = \text{_____ J}$

En raison du refroidissement rapide et de la lente interconversion, le contenu du piston est toujours le même qu'à $T_0 = 298.15 \text{ K}$ (Q_1). Vous envisagez d'ajouter un catalyseur extrêmement puissant qui peut immédiatement ramener le mélange à son équilibre ($Q_2 = K_2$). Avant d'ajouter le catalyseur, le piston était solidement verrouillé en place (comme indiqué par les carrés noirs dans le schéma), de sorte que le volume restera constant à V_2 à tout moment.



Nous devons maintenant vérifier quelle sera la pression maximale à l'intérieur du piston et si le piston pourrait éclater ($p > 10 \text{ MPa}$). En raison de l'accumulation de pression à l'intérieur du piston, le point d'ébullition et ΔH_{vap} augmenteront. Cependant, comme nous nous intéressons uniquement à la pression maximale possible, les mêmes valeurs pour le point d'ébullition et ΔH_{vap} peuvent être utilisées. Pour la même raison, C_p peut toujours être utilisé, plutôt que C_V . Le piston est entièrement isolé, ce qui signifie que toute l'énergie restera à l'intérieur du piston.



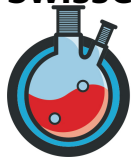
- 8.5 **Justifie** pourquoi les hypothèses selon lesquelles le point d'ébullition et ΔH_{vap} restent constants sont valides pour calculer la pression maximale possible produite à l'intérieur du piston. 3.0 pt

- 8.6 **Calcule** la température T_2 en K et la pression maximale p_2 en MPa à l'intérieur du piston après l'ajout du catalyseur. Tu peux faire les hypothèses énoncées ci-dessus et que le catalyseur n'a pas de volume. **Remarque** : si tu n'as pas pu déterminer V_2 à la question 8.3, tu peux utiliser $V'_2 = 10 \text{ mL}$ et si tu n'as pas pu déterminer ΔH à la question 8.7, tu peux utiliser $\Delta H' = -450 \text{ J}$. **Indique** si le piston est en danger d'éclater à cette pression. 5.0 pt

$T_2 =$ _____ K, $p_2 =$ _____ MPa

☐ Le piston éclatera

☐ Le piston n'éclatera pas



Un anneau

(24.0 pt)

Tuyau : Les réactifs sont affichés au-dessus de la flèche de la réaction et, sauf indications contraires, seulement 1 eq. est ajouté. Les solvants sont affichés au-dessous de la flèche de la réaction et sont présents en grand excès (>10 eq.). Lorsque c'est écrit sous forme de texte, l'expression générale est 'réactifs dans le solvant'.

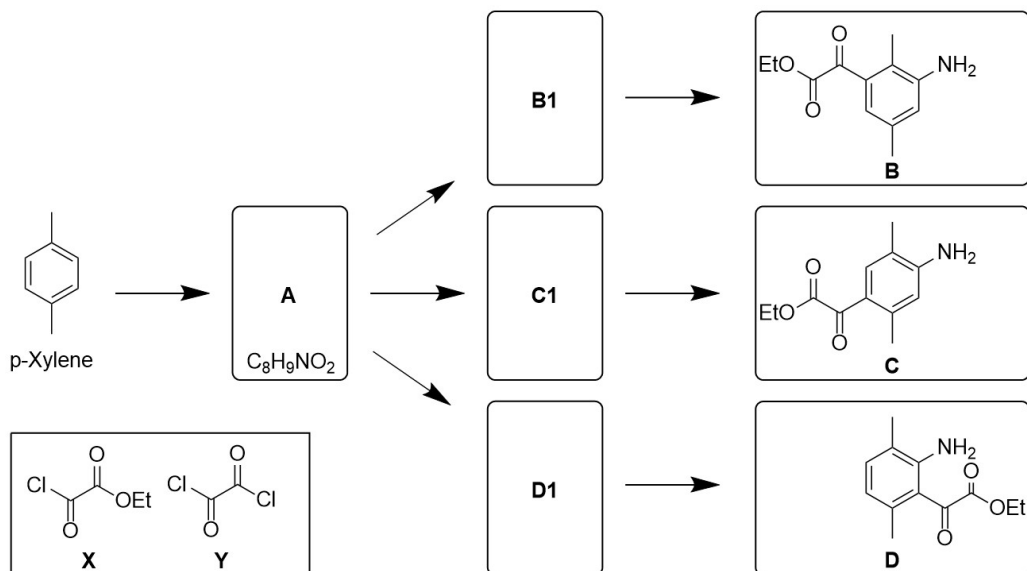
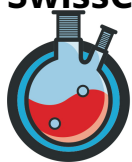
Benzène, toluène et des xylènes – souvent abrégé BTX – sont une groupe des composés aromatiques de grande importance. Sur l'échelle allant du pétrole brut aux produits chimiques fins, ces composés font partie des premiers à être isolés comme des composés purs à partir des distillats de pétrole brut, avec un volume annuel de 40 millions de tonnes en 2010.

Une mixture BTX peut être reçue de la méthylation catalytique du benzène. La réaction "crude" contient une composé C_6 (benzène), une composé C_7 (toluène) et quatres composés C_8 . Celles-là sont *ortho*-, *meta*- et *para*-xylène (1,2- 1,3- et 1,4-diméthylbenzène respectivement) accompagné d'une quatrième composé qui a été appelé 'le quatrième xylène' en occasion, car il a la même formule sommaire C_8H_{10} et possède un noyau aromatique.

9.1 Dessine la structure du 'quatrième xylène'.

2.0 pt

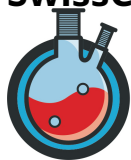
Les xylènes offrent, malgré leurs structure relativement simple, une chimie riche et sont omniprésents dans l'industrie et la vie quotidienne, au-delà de leur utilisation en tant que solvant.



9.2 Sélectionne pour tous les conditions données ci-dessous si elles sont adéquates pour changer du *p*-xylène en **A**. 2.0 pt

Conditions	Adéquate	Non adéquate
N_2O_5 dans CH_2Cl_2	☐	☐
HNO_3 dans H_2SO_4	☐	☐
NO_2BF_4 dans MeCN	☐	☐
HNO_3 dans Ac_2O	☐	☐

9.3 Dessine tous les isomères possibles d'**A**. 1.0 pt



- 9.4** Choisis une structure dessinée dans la tâche précédente **9.3**, **dessine-là** et **indique** le nombre de signaux NMR observés dans le spectre ^1H NMR. 1.0 pt

Nombre de signaux : _____

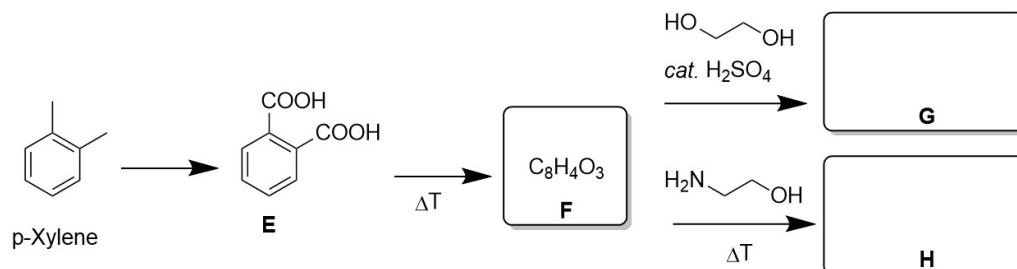
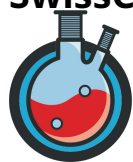
- 9.5** Utilisant **A** comme matériau de départ, **B**, **C** et **D** peuvent être obtenus en quelques étapes. À partir des conditions données ci-dessous, **associe** les conditions aux produits corrects. 3.0 pt

Remarque : Sous 1. sont les réactifs pour l'étape menant aux intermédiaires B1, C1 et D1, sous 2. ceux conduisant au produit final.

Remarque : Pd,V/C désigne un catalyseur palladium-vanadium qui réduit sélectivement les groupes nitro aromatiques en amines, laissant les cétones, les esters et d'autres fonctionnalités intactes.

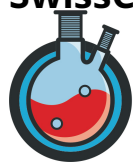
Conditions	Produits (B/C/D)
1. H_2 , Pd, V/C puis NaH, Y ; 2. AlCl_3 , puis NaOEt dans l'EtOH	
1. X , AlCl_3 ; 2. H_2 , Pd, V/C	
1. H_2 , Pd, V/C, puis NaH, X ; 2. X , AlCl_3 puis NaOEt dans l'EtOH	

- 9.6** **Dessine** les structures des intermédiaires **B1**, **C1** et **D1**. 9.0 pt



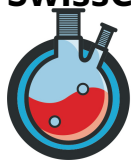
- 9.7 Lorsque l'on examine les valeurs de pK_a de **E**, la deuxième étape de déprotonation est d'environ une unité supérieure à celle des 1,3- et 1,4-diacides. **Dessine** une structure illustrant la raison de cette différence. 1.0 pt

- 9.8 **Dessine** la structure de **F**. 1.0 pt



- 9.9** Le produit **G** est un composé polymérique. **Dessine** la structure d'une unité de répétition. 2.0 pt

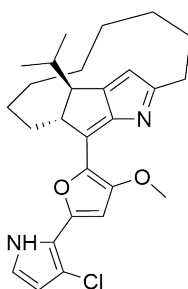
- 9.10** Si la réaction est effectuée avec de l'éthanolamine plutôt qu'avec de l'éthylène glycol, le produit obtenu est **H**, qui n'est pas un polymère, mais une molécule ayant une masse moléculaire inférieure à 200 u. **Dessine** la structure de **H**. 2.0 pt



Synthèse complète de (+)-roseophilin

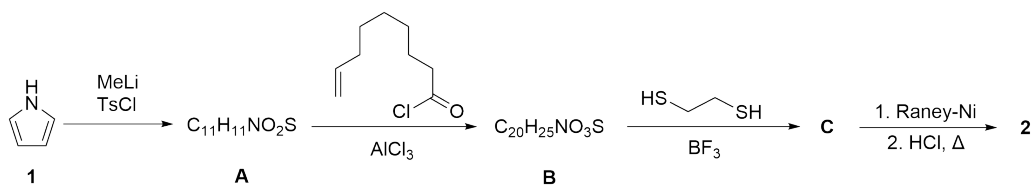
(25.0 pt)

Le (+)-roseophilin est un antibiotique produit par la bactérie *Streptomyces griseoviridis*, qui a été étudié pour son activité antitumorale. L'étude du roseophilin et des composés connexes a conduit au développement de l'obatoclax, un médicament expérimental potentiellement efficace contre la leucémie et le cancer du poumon.



(+)-Roseophilin

La synthèse de (+)-roseophilin explorée dans cette tâche est fondée sur la route de P.G. Harran commençant avec le pyrrole qui est transformé en **2**, utilisant, entre autres choses, du nickel de Raney, un réactif polyvalent, qui peut réduire les sulfides en alcanes.

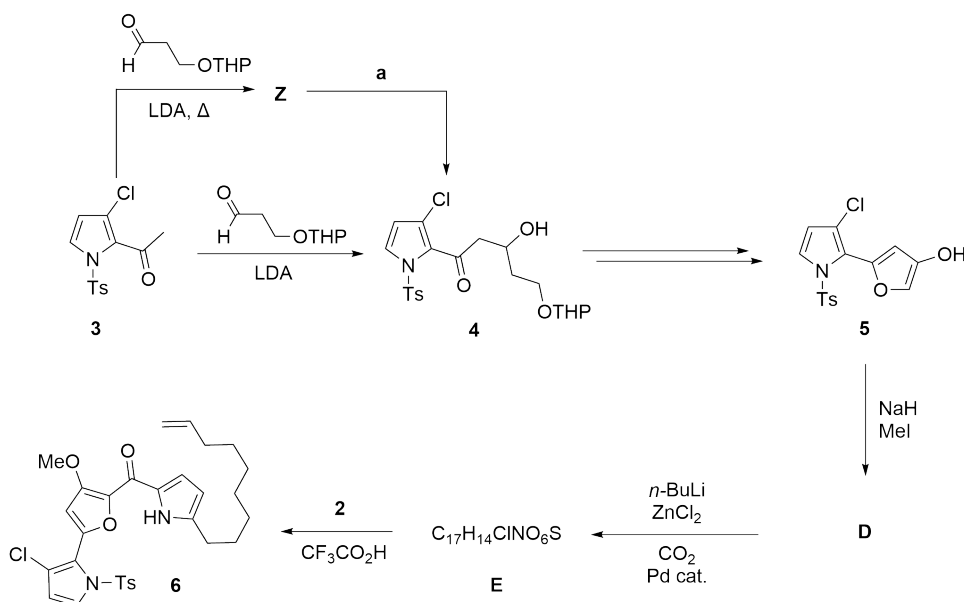


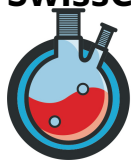


10.1 Dessine la structure de **A**, **B** et **C**. **Remarque** : **C** contient deux cycles à cinq chaînons. 6.0 pt

10.2 Donne le nom de la réaction qui se produit entre **A** et **B**. 1.0 pt

La synthèse prend ensuite le pyrrole substitué **3**, le modifie et le combine finalement avec le fragment **2** pour donner **6** — l'ossature presque complète du roseophilin.





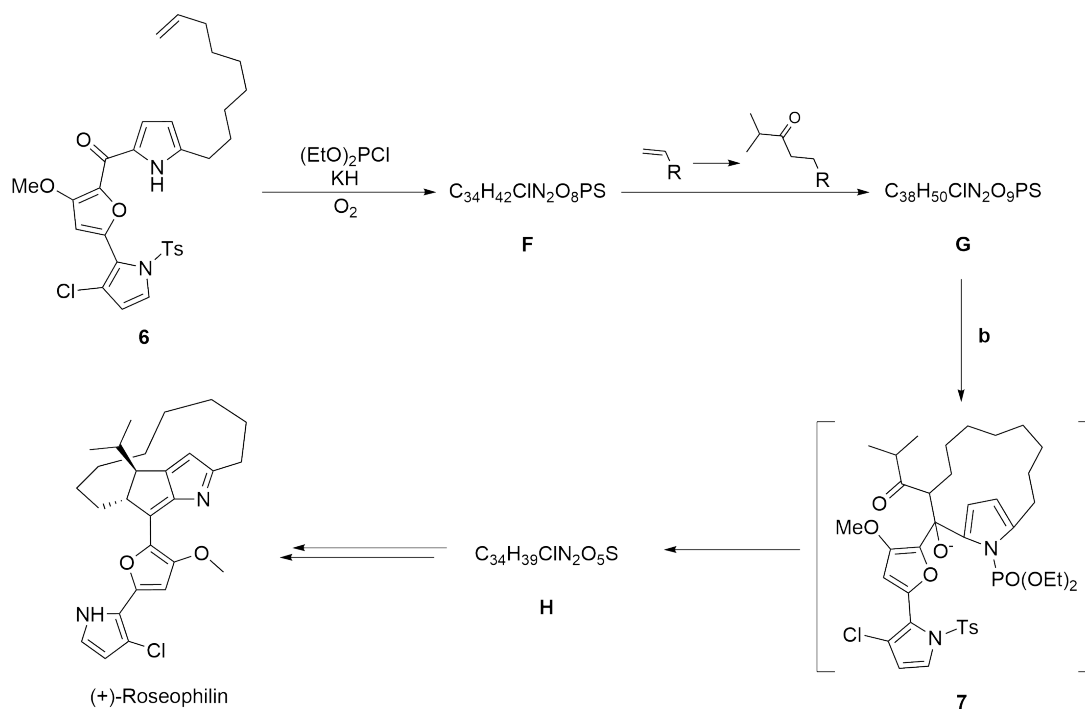
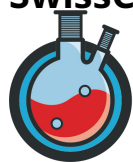
Les étapes de **3** à **6** explorent des réactifs bien établis et utilisent des réactifs organozinc, qui transforment le carbone en un puissant nucléophile, similaire aux réactifs de Grignard.

10.3 Si la réaction de **3** à **4** est chauffée, un produit différent (**Z**) se forme. **Dessine** la structure de ce produit. 2.0 pt

10.4 **Propose** des conditions **a** pour transformer **Z** en **4**. Tu peux considérer le groupe THP comme stable dans des conditions raisonnables pour **a**. 1.0 pt

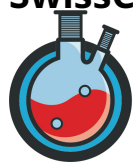
10.5 **Dessine** les structures de **D** et **E**. 4.0 pt

Dans les dernières étapes de la synthèse totale, **6** est ensuite converti et subit une métathèse d'oléfine, passant de **F** à **G** (comme indiqué au-dessus de la flèche). **G** est ensuite traité avec **b** pour donner l'intermédiaire **7**, qui réagit pour former **H**. Dans les deux dernières étapes, le (+)-roseophilin est synthétisé.



10.6 Dessine les structures de F, G et H.

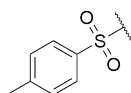
6.0 pt



10.7 Sur ta feuille de réponse, **sélectionne**, pour les réactifs donnés, s'ils sont adéquats ou non aux conditions sous **b**. 3.0 pt

Réactif	Adéquat	Non adéquat
NaBH_4	☐	☐
LDA	☐	☐
MeMgBr	☐	☐
OsO_4	☐	☐
KO^tBu	☐	☐
Ferrocène ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)	☐	☐

10.8 Explique quoi est/sont le(s) moteur(s) de la réaction de l'intermédiaire **7** à **H**. 2.0 pt



Ts



THP



LDA