

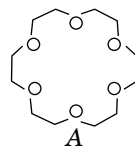
CHIMIE

Partie I - Les éther-couronnes : recherche de ligands sélectifs pour les cations

En 1987, le prix Nobel de chimie a été décerné, pour leur travail sur les éther-couronnes, à trois chercheurs : D.J. Cram, J.M. Lehn et C.J. Pedersen. Un des objectifs de leurs travaux était de mettre au point des ligands macrocycliques sélectifs pour différents ions.

I.A - Étude de la sélectivité de l'éther-couronne 18C6

Un des ligands macrocycliques initialement préparé est l'éther-couronne 18C6 noté A : A forme des complexes avec les cations alcalins (Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+) et alcalino-terreux (Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}) notés M^{n+} selon l'équation-bilan :



On note β la constante de formation de ces complexes. La figure 1 présente, pour les deux familles de cations, la variation de $\lg \beta$ en fonction du rapport

$$\rho = \frac{\text{rayon du cation}}{\text{rayon de la cavité du macrocycle}}$$

I.A.1) Donner la configuration électronique des atomes de calcium ($Z = 20$) et potassium ($Z = 19$) ainsi que celle des cations correspondants. Comparer le rayon des deux cations et justifier le résultat.

I.A.2) Décrire l'interaction qui peut exister entre le macrocycle A et un cation métallique.

I.A.3) Commenter l'évolution de $\lg \beta$ dans la série des alcalins. Pour quel cation l'éther-couronne 18C6 est-il le plus sélectif dans la série des alcalins ?

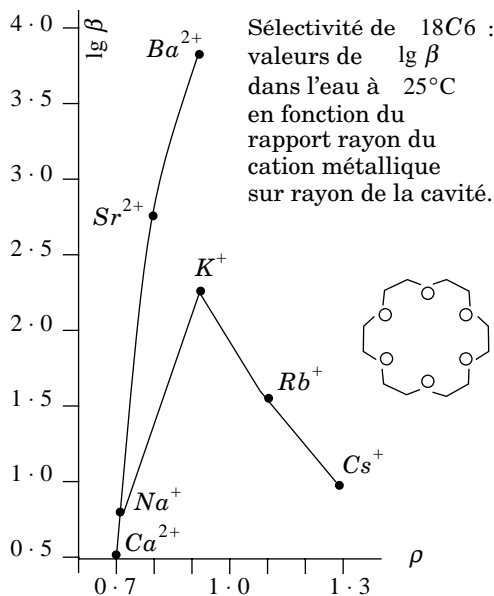
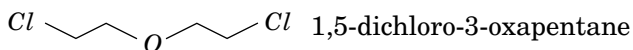
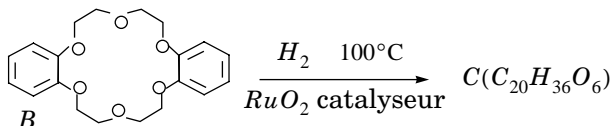


Figure 1

Filière PC

I.B - Synthèse de deux éther-couronnes

Le macrocycle *B* est préparé par action d'un équivalent de catéchol (1,2-dihydroxybenzène) et d'un équivalent de 1,5-dichloro-3-oxapentane à reflux dans le butanol, en présence de deux équivalents d'hydroxyde de sodium pendant 24 heures.



I.B.1) Écrire l'équation-bilan de la synthèse de *B*.

I.B.2) Quel est le rôle de l'hydroxyde de sodium ? Le mécanisme de formation de *B* fait intervenir plusieurs fois les mêmes types de transformation. Écrire ces transformations une seule fois en partant des réactifs ; on justifiera le mécanisme.

I.B.3) Proposer une structure pour *C*, obtenu à partir de *B* (voir schéma ci-dessus).

I.C - Application des éther-couronnes en chromatographie

I.C.1) Rappeler brièvement le principe des techniques chromatographiques en utilisant un exemple de votre choix.

Des éther-couronnes fixés sur une phase solide ont été utilisés pour réaliser des séparations de cations métalliques. De tels procédés peuvent être par exemple utilisés pour retraiter les produits d'oxydation d'un catalyseur de pot catalytique. La solution obtenue à partir de ces produits d'oxydation contient des ions *Rh*(III), *Pt*(IV), *Pd*(II), *Cu*(II) et *Fe*(III) dans une solution acide. L'éther-couronne utilisé est sélectif pour le rhodium III, les autres cations n'étant quasiment pas complexés. Cet éther-couronne est lié de manière covalente à la silice, qui est utilisée pour préparer la colonne de chromatographie.

I.C.2) Première phase de la séparation du rhodium III : on place au-dessus de la colonne ainsi préparée la solution à purifier et on laisse s'écouler le liquide, que l'on récupère dans un erlenmeyer situé sous la colonne. La colonne est ensuite éluée par une solution acide, jusqu'au moment où plus aucun ion

n'arrive au bas de la colonne. Indiquer alors, en justifiant, où se trouvent les différents ions initialement présents dans la solution à purifier.

I.C.3) Deuxième phase de la séparation du rhodium III : la colonne est éluée par une solution contenant un ligand très puissant (thio-urée ou bromure). Sachant que les ions rhodium III sont alors récupérés en bas de colonne, en déduire le principe de cette élution.

Partie II - Quelques propriétés du nickel et de ses composés

Données :

On prendra :

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log_{10} x = 0,06 \lg x \text{ à } 25^\circ \text{ C et } T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$$

Les potentiels standard sont indiqués à 25° C .

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$	$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$
$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$	
autoprotolyse de l'eau $\text{p}K_e = 14$	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
Rayons atomiques :	$\text{Ni} : 125 \text{ pm}$	$\text{Cu} : 128 \text{ pm}$
Températures de fusion sous $P = 1 \text{ bar}$	$\text{Ni} : 1453^\circ \text{ C}$	$\text{Cu} : 1083^\circ \text{ C}$
Masses molaires :	$\text{Ni} : 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{B} : 10,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Enthalpies standard de fusion (les valeurs sont données à la température de fusion sous $P = 1 \text{ bar}$)	$\text{Ni} : 17,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{Cu} : 13,26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Cu et Ni sont totalement miscibles à l'état liquide.		

II.A - Diagramme $E - \text{pH}$ du nickel

La figure 2 (en annexe) donne le diagramme $E - \text{pH}$ du nickel, tracé en traits pleins. Ce diagramme a été établi à 25° C , en prenant en compte uniquement les espèces suivantes : Ni , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ni_3O_4 , Ni_2O_3 , NiO_2 , Ni^{2+} , HNiO_2^- .

À l'exception des ions, toutes ces espèces sont solides. Convention adoptée pour le tracé des frontières : la concentration globale des espèces dissoutes est prise égale à $C_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sur la même figure sont portées, en traits pointillés, les droites correspondant aux couples de l'eau : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 .

II.A.1) Les différents domaines du diagramme sont numérotés de I à VII. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité, en justifiant votre réponse.

II.A.2) Déduire du diagramme la valeur du potentiel standard du couple Ni^{2+}/Ni , ainsi que la valeur du produit de solubilité de $Ni(OH)_2$.

II.A.3) On ne considère, dans cette question, que la partie du diagramme pour $pH < 10$.

a) Quelles sont les frontières dont l'équation est indépendante du choix fait pour la valeur de C_0 ?

b) Comment est modifiée la frontière entre NiO_2 et Ni^{2+} quand on passe de $C_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Même question pour la frontière entre Ni^{2+} et Ni .

c) Déduire des résultats précédents, en une phrase, l'influence de la valeur de C_0 sur le domaine de stabilité de Ni^{2+} .

II.A.4) On part d'oxyde nickélo-nickélique Ni_3O_4 , on ajoute progressivement de l'acide. Qu'observe-t-on ? Écrire l'équation-bilan et calculer le potentiel à $pH = 5$ si on est parti de 0,02 mole de Ni_3O_4 en suspension dans un litre d'eau.

II.A.5) Que dire de la stabilité du nickel métal Ni vis à vis de l'eau, selon la valeur du pH ? Écrire les bilans des réactions éventuelles du nickel, selon la valeur du pH .

II.A.6)

a) Qu'appelle-t-on domaine de corrosion, d'immunité et de passivation du métal ? Indiquer pour le nickel quels sont les domaines (numérotés de I à VII) qui correspondent respectivement à la corrosion, l'immunité et la passivation du nickel.

b) Parmi les métaux suivants, Magnésium, Cuivre, Zinc, lequel doit-on choisir pour réaliser la protection cathodique du nickel en milieu acide (sans utiliser un générateur de courant) ? On justifiera l'expression de « protection cathodique ».

II.A.7) Le nickel ne se corrode pratiquement pas en solution acide ne contenant pas d'autres oxydants que l'ion H^+ . Les prévisions précédentes sur la corrosion du nickel sont-elles conformes à ce résultat expérimental ? Proposer une interprétation à cette observation à l'aide de courbes intensité-potentiel.

II.B - Dépôt électrolytique du métal

La déposition électrolytique du nickel est une opération couramment employée dans l'électrometallurgie de ce métal. Dans la cellule d'électrolyse étudiée ici, la cathode est constituée de nickel électrolytique et le bain électrolytique d'une solution de sulfate de nickel ($NiSO_4$). On étudie le compartiment cathodique.

II.B.1) Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ?

II.B.2) Pour établir les conditions de travail optimales pour le dépôt de nickel, on se réfère dans un premier temps au diagramme $E-pH$.

Plusieurs réactions sont en compétition. Pour obtenir un meilleur rendement pour la production de nickel, doit-on se placer à $pH = 0$ ou $pH = 5$ dans le compartiment cathodique ?

II.B.3) Pour compléter l'étude on souhaite prendre en compte les facteurs cinétiques. On considère un bain électrolytique ayant une concentration en ions Ni^{2+} de $0,7 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

a) Calculer les valeurs du potentiel de la cathode pour lesquelles se produisent effectivement les réactions proposées à la question II.B.1. Dans les deux cas suivants : $pH = 0$ et $pH = 5$. Représenter, pour chaque valeur du pH , 0 et 5 , l'allure des courbes intensité potentiel pour les réactions envisagées.

b) En déduire, respectivement à $pH = 0$ et $pH = 5$, la réaction cathodique qui se produira pour la valeur de la tension d'électrolyse la plus faible. Les conclusions de la question II.B.2) sur le choix du pH sont-elles modifiées ?

Surtension sur électrode de nickel électrolytique :

- de dégagement de H_2 : $|\eta| = 0,2 \text{ V}$,
- de dépôt de nickel à partir de Ni^{2+} : pratiquement nulle,
- de formation de Ni^{2+} : pratiquement nulle.

SO_4^{2-} : électro-inactif.

II.C - Composés du nickel et du bore.

Les alliages nickel-bore sont utilisés pour le brasage des aciers inoxydables. La figure 3 (en annexe) donne l'allure du diagramme binaire Ni - B (x_B est la fraction molaire en bore).

II.C.1) Comment nomme-t-on les composés tels que H_1 , H_2 , H_3 , et H_4 ?

II.C.2) Expliciter la formule des composés H_2 et H_4 .

II.C.3) Préciser la nature des phases en équilibre, dans les parties du diagramme, numérotées de ① à ④.

II.C.4) On part du composé H_2 solide. On élève progressivement la température. Décrire les phénomènes observés.

II.C.5) Un mélange liquide de nickel et de bore a un pourcentage massique en bore de 45%. On refroidit progressivement 100 g de ce mélange. Décrire les phénomènes observés. On précisera les températures particulières. Représenter le diagramme d'analyse thermique au cours de ce refroidissement. On supposera que l'on enlève toujours la même quantité de chaleur par unité de temps.

II.C.6) Au cours du refroidissement étudié à la question II.C.5, donner à 800°C la nature et la composition des phases en présence. La composition sera

exprimée en nombre de moles de chaque constituant présent dans chaque phase.

II.D - On s'intéresse maintenant aux alliages $Cu - Ni$, du cuivre avec le nickel *CFC*.

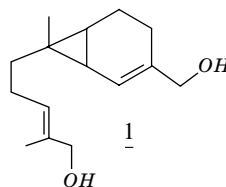
II.D.1) L'alliage $Cu - Ni$ est-il un composé d'insertion du cuivre ou de substitution du nickel par le cuivre ?

II.D.2) Proposer une allure pour le diagramme liquide solide du binaire cuivre-nickel. On précisera les phases présentes dans les différentes parties du diagramme.

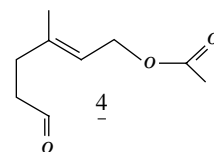
II.D.3) Parmi les plus couramment utilisés des alliages cupro-nickels se trouve le constantan (40% Ni , 60% Cu en nombre de moles). On porte 2g de cet alliage à $1200^{\circ}C$, on a alors deux phases en équilibre, une phase liquide et une phase solide. Déterminer la fraction molaire de nickel pour chacune des deux phases. On supposera pour cette question le mélange cuivre-nickel idéal.

Partie III - Synthèse de la Sirénine

La sirénine **1** est une phéromone sexuelle. La structure de cette molécule est :



III.A - La synthèse totale de cette molécule a été réalisée par E.J. Corey et Coll. en 1969. Le réactif de départ de cette synthèse est l'ester **2** obtenu par réaction d'un alcool **3** et de l'acide éthanoïque. L'ozonolyse réductrice à $-78^{\circ}C$ de **2** fournit la propanone et le produit **4**.

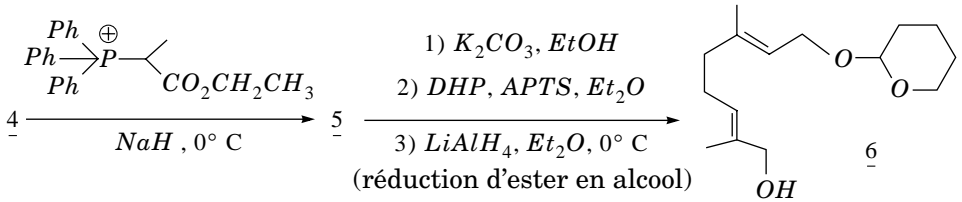


III.A.1) Donner la structure du produit **2**.

III.A.2) Si l'ozonolyse réductrice n'est pas réalisée à $-78^{\circ}C$, trois produits sont obtenus. Donner leur structure. En déduire quel est le groupement de **2** le plus réactif vis-à-vis de l'ozonolyse ?

III.A.3) Donner la structure de l'alcool **3**. Indiquer le mécanisme de formation d'un ester à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique en milieu acide. Est-ce la meilleure méthode pour synthétiser un ester. Sinon laquelle proposez-vous ?

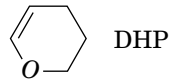
III.B - 4 est transformé selon le schéma suivant où Ph est le groupe C_6H_5 :



L'APTS est l'acide paratoluène sulfonique, acide donneur de protons en milieu organique. Le spectre de RMN 1H du DHP a été enregistré dans $CDCl_3$ à une fréquence de 400 MHz. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Ce spectre est donné à la figure 4 (en annexe).

III.B.1)

a) Le DHP (dihydropyrane) a pour formule brute C_5H_8O . Attribuer aux trois massifs du spectre de RMN ayant le déplacement chimique le plus élevé le ou les protons correspondants du DHP.



b) Indiquer alors les intégrations correspondants à chaque massif.

III.B.2)

a) Quel est le rôle de l'hydrure de sodium NaH dans la première étape ? Justifier la stabilité de l'entité formée.

b) Donner la structure de **5**.

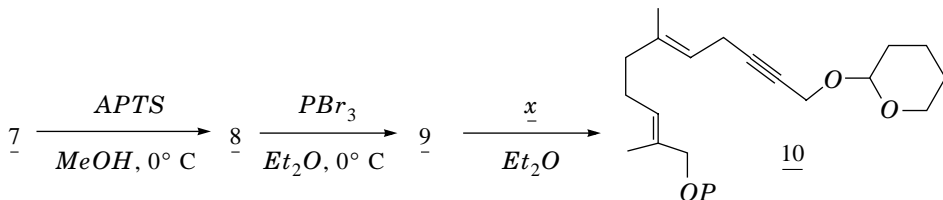
III.B.3) En présence d'APTS, le DHP permet de protéger une fonction alcool.

a) Connaissant la structure de **6**, indiquer la fonction ester de **5** qui est saponifiée lors de l'action du carbonate de potassium. Écrire la structure du produit obtenu lors de cette saponification.

b) Proposer une structure pour le produit obtenu après protection et un mécanisme pour sa formation.

III.C - Le groupe hydroxyle libre de la structure **6** est alors protégé par un groupe protecteur noté P . **7** est ainsi obtenu. P sera ôté à la fin de la synthèse par action de $LiAlH_4$. Après cette étape de protection l'acétal est éliminé par

action du méthanol en milieu acide. Le schéma ci-dessous résume ces étapes ainsi que les suivantes :



Puis 10 est transformé en 11 par action de l'APTS dans le méthanol à 0°C . 11 est alors soumis à l'action du dihydrogène sur un catalyseur au nickel dans l'éthanol aqueux pour fournir 12. Ce catalyseur est désactivé de manière à rendre les doubles liaisons tri-substituées très peu réactives. 13 est obtenu par action du réactif de Jones (CrO_3 , H_2SO_4 , H_2O) sur 12.

III.C.1) Donner la structure de 8. Quel est l'intérêt de l'étape de protection 2 lors du passage de 5 à 6 ?

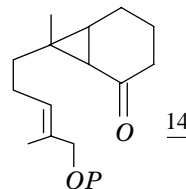
III.C.2) Donner la structure de 9. Pourquoi n'a-t-on pas utilisé HBr ?

III.C.3) Donner une structure possible pour x. Proposer une synthèse de x à partir de *prop-2-yn-1-ol*, d'APTS, de tout réactif minéral désiré et de DHP (voir question III.B.1)a).

III.C.4) Donner les structures de 11, 12 et 13.

III.D - En trois étapes, on obtient à partir de 13 le composé 14 :

Le composé 14 traité par NaH réagit avec le carbonate de diéthyle $(\text{EtO})_2\text{CO}$ pour donner un β -cétoester 15. 15 traité par NaBH_4 (non réactif vis-à-vis des esters) dans l'éthanol à -20°C donne 16 qui est déshydraté en 17.



III.D.1) Montrer que $(\text{EtO})_2\text{CO}$ est un électrophile. Donner la structure de 15 et proposer un mécanisme de formation sachant que deux produits sont envisageables mais que le moins encombré est obtenu.

III.D.2) Donner les structures de 16 et 17. Justifier la sélectivité de la réaction de déshydratation. LiAlH_4 permet de passer en une étape de 17 à 1.

(les figures 2,3 et 4 sont en annexe page suivante)

Annexes

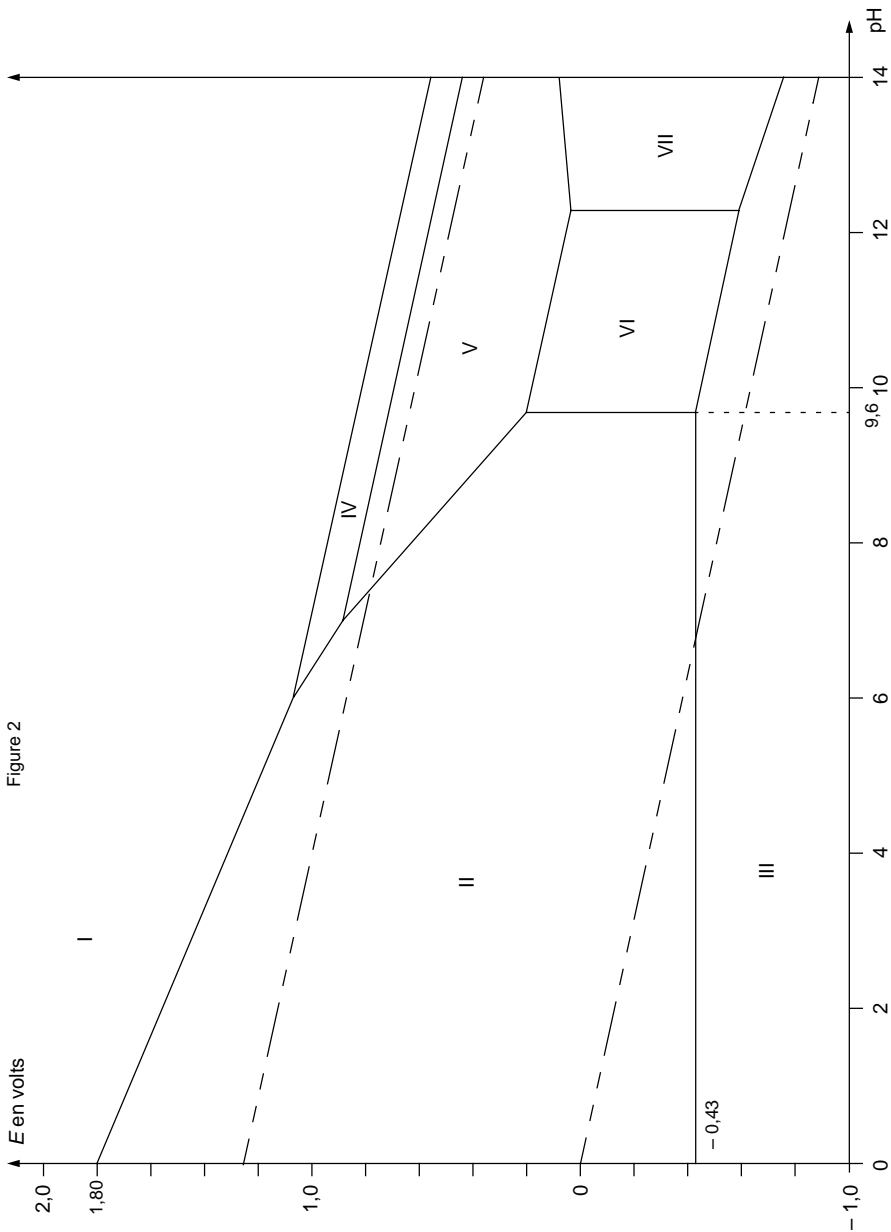


Figure 3

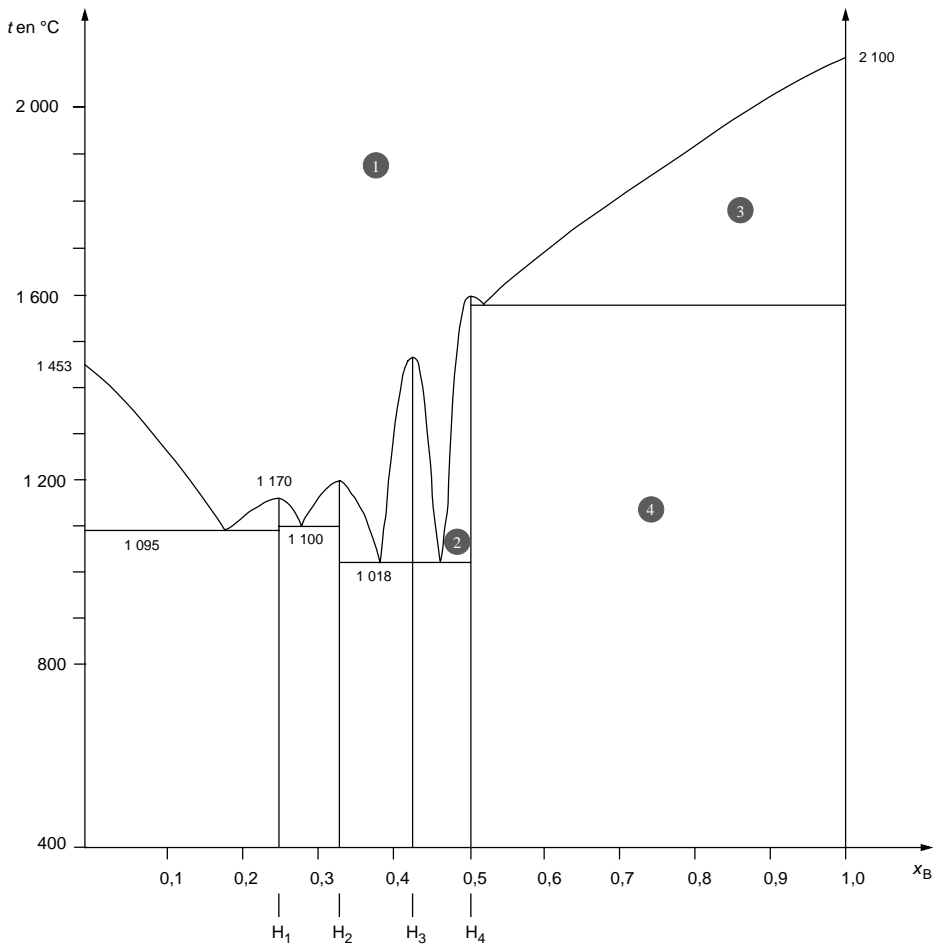


Figure 4

