

NOM:

Prénom:

Centre:



## Des solutions aqueuses d'Aluminium aux applications de l'Alumine

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant dans l'écorce terrestre et ses applications usuelles sont nombreuses. Ce problème se propose d'étudier quelques unes de ses propriétés. Dans une première partie, on s'intéresse aux techniques générales d'étude des ions métalliques en solution. Ensuite, le modèle des charges partielles est introduit puis utilisé afin d'étudier la stabilité des espèces de l'aluminium en solution. Enfin dans une dernière partie, la préparation industrielle de l'alumine est abordée ainsi que diverses applications en tant que catalyseur, dans l'industrie comme au laboratoire.

Les différentes parties de ce sujet sont largement indépendantes.

### 1 Étude expérimentale des ions métalliques en solution

#### 1.1 Propriétés spectroscopiques

1.1.1. L'élément fer a pour numéro atomique  $Z = 26$ . Donner sa configuration électronique à l'état fondamental en précisant les règles utilisées. À quelle famille de la classification périodique cet élément appartient-il ? Donner ses degrés d'oxydation les plus communs.

1.1.2. L'élément cuivre ( $Z = 29$ ) possède une configuration électronique particulière, donner la configuration attendue ainsi que celle observée et expliquer cette différence.

1.1.3. En solution aqueuse, certains ions métalliques s'entourent d'un cortège de molécules d'eau impliquant pour un certain nombre d'entre eux la coloration de la solution.

Rappeler rapidement la théorie du champ cristallin pour un complexe octaédrique en précisant la notion de levée de dégénérescence des orbitales  $d$  du métal.

NOM:

Prénom:

Centre:

1.1.4. La valeur de  $\Delta_o$ , paramètre d'éclatement du champ octaédrique est donnée pour quelques complexes dans le tableau ci-dessous. Expliquer les évolutions de ce paramètre en détaillant les facteurs influençant sa valeur.

Complexe	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{CrF}_6]^{3-}$	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\Delta_o$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	14000	10000	30000	17400	26000	15000	26600

1.1.5. La solution aqueuse du complexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  est orangée et diamagnétique alors que celle contenant le complexe  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  est bleue et paramagnétique (Co :  $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ ). Expliquer la différence de couleur et de comportement magnétique ( $P_{\text{Co}^{3+}} = 215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Justifier ces observations en discutant les valeurs relatives de  $P$  et  $\Delta_o$ . On pourra estimer les  $\Delta_o$  à l'aide des colorations des solutions. On donne :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6,64 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

couleur (émission)	rouge	orange	jaune	vert	bleu	violet
$\lambda$ (nm)	700	620	580	530	470	420

1.1.6. Quelle est, d'après vous, la coloration d'une solution de chlorure d'aluminium ?

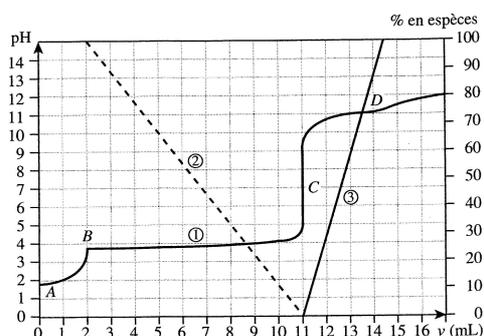
NOM:

Prénom:

Centre:

## 1.2 Équilibres en solution aqueuse

On dispose d'une solution préparée en dissolvant du chlorure d'aluminium dans de l'acide chlorhydrique. La solution contient des ions hydrogène  $H^+_{(aq)}$  à la concentration  $C_1$  et des ions aluminium  $Al^{3+}_{(aq)}$  à la concentration  $C_2$ . La courbe de dosage d'un volume  $V_0 = 10,0$  ml de cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) à la concentration  $C_B = 0,100$  mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> est simulée ci-après. Elle est pratiquement conforme à la courbe expérimentale.



- 1.2.1. En solution l'ion  $Al^{3+}$  peut se combiner avec des ions hydroxyde pour donner, en fonction du pH, soit un précipité **A** soit un complexe anionique **B**. Déterminer, à l'aide du graphe ci-dessus, les formules des composés **A** et **B** ainsi que leurs équations de formation à partir de l'ion  $Al^{3+}$ .

- 1.2.2. Sur chaque portion de la courbe donner l'équation de la réaction prépondérante. En déduire les valeurs de  $C_1$  et  $C_2$ .

- 1.2.3. Attribuer les droites ② et ③ aux espèces correspondantes en solution et à partir de points du graphe judicieusement choisis déterminer les valeurs du produit de solubilité du précipité et de la constante globale de formation  $\beta$  du complexe.

NOM:

Prénom:

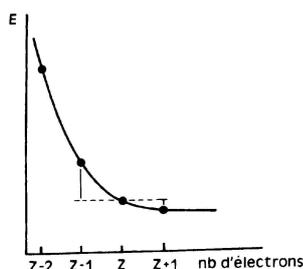
Centre:

## 2 Le modèle des charges partielles

### 2.1 Présentation du modèle des charges partielles

2.1.1. En 1961, ICZKOWSKI et MORGRAVE ont proposé de définir l'électronégativité selon la formule suivante

$\chi = -\frac{dE}{dN}$  où  $E$  est l'énergie totale d'un atome isolé et  $N$  son nombre d'électrons autour du noyau (on suppose  $E = f(N)$  est une fonction continue du nombre d'électrons).



2.1.1.1. Définir et localiser sur le graphique l'énergie de première ionisation et l'affinité électronique de l'atome.

2.1.1.2. Rappeler l'expression de l'électronégativité selon MULLIKEN.

2.1.1.3. L'énergie  $E_i$  d'un atome  $i$  étant une fonction continue du nombre d'électrons, on peut écrire le développement de Taylor suivant, au second ordre :

$$E_i(N + \delta N) = E_i(N) + \delta N \frac{\partial E_i}{\partial N} + \frac{(\delta N)^2}{2} \frac{\partial^2 E_i}{\partial N^2} \quad (1)$$

En choisissant des valeurs adaptées pour  $\delta N$ , montrer que la définition de ICZKOWSKI et MORGRAVE est équivalente à celle de MULLIKEN.

2.1.2. De la manière dont elle est définie, l'électronégativité dépend de la charge partielle  $\delta$  de l'atome :

$$\chi_i = \chi_i^* + \eta_i^* \delta_i$$

où  $\chi_i$  est l'électronégativité de l'atome dans l'édifice moléculaire,  $\chi_i^*$  est l'électronégativité de l'atome seul,  $\eta_i^*$  la dureté de l'atome (traduit la capacité de l'atome à donner plus ou moins facilement ses électrons) et  $\delta_i$  la charge partielle de l'atome dans l'édifice moléculaire.

NOM:

Prénom:

Centre:

2.1.2.1. Sachant que  $\delta_i = -\delta N$ , identifier  $\eta_i^*$  dans le développement de l'équation 1 en le justifiant. Donner la relation existant entre  $\eta_i^*$  et les énergies  $EI$  et  $AE$ .

Dans la suite du problème, on utilisera  $\eta_i^* = 1,36 \sqrt{\chi_i^*}$ .

2.1.2.2. Lorsque deux ou plus atomes interagissent dans un système moléculaire, les charges partielles créées sur chacun des atomes tendent à égaliser les électronégativités de tous les atomes vers une valeur commune  $\chi$ , électronégativité moyenne. Retrouver l'expression de  $\chi$  en fonction des  $\chi_i^*$  et de  $z$  la charge de l'édifice moléculaire donnée ci-dessous. On pourra dans un premier temps écrire l'équation de conservation de la charge.

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1,36z}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}}} \quad (2)$$

## 2.2 Application à l'étude d'espèces métalliques en solution

On définit généralement le taux d'hydrolyse  $h$  d'un cation métallique solvaté par l'équilibre suivant ( $0 \leq h \leq 6$ ) :



Dans le modèle des charges partielles, on postule que le cation solvaté  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_N]^{z+}$  libère des protons en solution jusqu'à ce que l'électronégativité moyenne du complexe  $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{N-h}]^{(z-h)+}$  soit égale à celle de la solution  $\chi_s$  (définie plus loin), alors on a atteint l'équilibre.

2.2.1. Exprimer l'électronégativité moyenne du complexe  $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{N-h}]^{(z-h)+}$  en équilibre en solution en fonction de  $\chi_M^*$ ,  $\chi_O^*$ ,  $\chi_H^*$ ,  $h$  et  $z$ .

NOM:

Prénom:

Centre:

2.2.2. L'électronégativité moyenne de la solution  $\chi_s$  dépend du pH de la solution considérée selon la formule suivante :

$$\chi_s(\text{pH}) = \chi_{\text{H}_9\text{O}_4^+} - 0,02 \text{ pH}$$

2.2.2.1. Calculer l'électronégativité moyenne de l'ion oxonium solvate  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . Proposer une structure pour cet ion.  $\chi_{\text{O}}^* = 3,50$ ,  $\chi_{\text{H}}^* = 2,10$ .

2.2.2.2. L'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  solvate a pour formule  $\text{H}_7\text{O}_4^-$ , représenter en formule de Lewis cet ion en solution et vérifier que son électronégativité moyenne correspond bien à l'électronégativité moyenne de la solution à  $\text{pH} = 14$ .

2.2.3. Calculer, pour un pH donné, la valeur  $h$  du taux d'hydrolyse du cation solvate en égalisant les électronégativités moyennes du cation et de la solution. Retrouver ainsi les paramètres qui gouvernent l'acidité d'un cation, c'est-à-dire son taux d'hydrolyse.

On utilisera les valeurs numériques de  $\chi_{\text{H}}^*$  et  $\chi_{\text{O}}^*$ .

2.2.4. **Application aux composés de l'aluminium en solution.** Pour cette partie, on donne la valeur tabulée de l'électronégativité de l'aluminium :  $\chi_{\text{Al}}^* = 1,47$ .

2.2.4.1. Calculer l'électronégativité moyenne  $\chi$  et le pH d'équilibre des espèces  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  et  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ .

NOM:

Prénom:

Centre:

2.2.4.2. En utilisant le graphique du 1.2, estimer la zone de pH d'existence du précipité **A** et comparer aux résultats obtenus précédemment.

2.2.4.3. Pour chacun des complexes du 2.2.4.1. calculer la charge partielle des molécules d'eau coordonnées au centre métallique  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ . Conclure quant à la stabilité de l'eau dans la sphère de coordination. L'espèce **B** de la question 1.2 est-elle tétra ou hexacoordinée ?

NOM:

Prénom:

Centre:

### 3 L'Alumine : préparation et utilisation en catalyse hétérogène

L'alumine est un solide blanc de formule brute  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de température de fusion élevée (2054 °C) utilisée surtout pour la préparation de l'aluminium (90% du tonnage) mais également pour ses propriétés réfractaires et catalytiques. Dans un premier temps, le problème aborde la préparation de l'alumine à partir du minerai, ensuite on envisage l'utilisation de l'alumine comme catalyseur d'abord à la lumière d'exemples industriels et enfin à une application en chimie fine : l'hydrohalogénéation des alcynes.

#### 3.1 Préparation de l'Alumine

On l'obtient industriellement à partir de la bauxite, minerai qui contient de l'alumine hydratée, de l'oxyde de fer (III) et de la silice. La teneur en alumine est de l'ordre de 50% sous forme de  $\text{AlO}(\text{OH})$  (böhmite ou diaspore). La fabrication industrielle utilise le procédé BAYER (depuis 1887) : la bauxite est traitée par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  à 220°C sous environ 20 bars pendant deux jours.

- 3.1.1. À l'aide des questions des parties précédentes, identifier la forme sous laquelle est l'aluminium à la fin du traitement. Justifier alors l'emploi de ce traitement pour séparer l'aluminium des impuretés. On précise que la silice ne réagit pas avec la solution de soude.

Après avoir séparé les impuretés, la solution est refroidie puis diluée. On observe alors la précipitation d'hydrargilite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

- 3.1.2. Expliquer pourquoi une dilution et un refroidissement provoque la précipitation.

Pour réaliser cette précipitation, on introduit dans la solution quelques grains de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

- 3.1.3. Justifier cette opération.

L'étape suivante est la préparation de l'alumine proprement dite par une transformation appelée calcination qui consiste à chauffer un solide à haute température sans atteindre sa température de fusion. On peut également fondre le solide mais les propriétés obtenues seraient alors différentes.

- 3.1.4. Écrire l'équation de la réaction de calcination.

NOM:

Prénom:

Centre:

Les aluminés fondus cristallisent sous la forme corindon. Elles possèdent alors des propriétés mécaniques intéressantes. Elles sont en effet utilisées dans les abrasifs. D'autre part, l'obtention de monocristaux de corindon dopés par des métaux de transition comme le chrome ou le titane et le fer donne naissance à des gemmes (respectivement le rubis et le saphir) utilisés en joaillerie et pour des applications optiques.

- 3.1.5. Sachant que pour le rubis, les ions aluminium sont partiellement (environ 1%) substitués par des ions  $\text{Cr}^{\text{III}}$  dans un environnement octaédrique d'ions oxygène, proposer une explication pour la couleur rouge du rubis. Pour le chrome on donne  $Z = 24$ . On pourra se référer à la question 1.1.5.. Dans quel système optique le rubis est-il utilisé ?

L'alumine dite calcinée ou  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est une alumine qui a subi une calcination pendant une heure à plus de  $1100^\circ\text{C}$ . Elle est utilisée comme réfractaire notamment pour remplacer l'amiante et rentre également dans la composition de verres spéciaux. Cependant, elle ne possède aucune activité catalytique au contraire des aluminés dites actives ou de transition. Ces dernières ont subi des calcinations beaucoup plus modérées (soit lentement à  $250^\circ\text{C}$  ou bien quelques secondes à  $1000^\circ\text{C}$ ). Ces aluminés possèdent une surface spécifique importante, c'est-à-dire que pour une faible quantité de matière la surface développée est très grande, ( $300$  à  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ce qui leur confère des propriétés d'adsorption particulièrement intéressantes utilisées en catalyse hétérogène et en chromatographie.

- 3.1.6. Expliquer en quelques lignes le principe de la chromatographie d'adsorption. Pourquoi peut-on utiliser de l'alumine comme phase stationnaire ?

Dans la suite du problème, nous allons nous intéresser aux applications de ces aluminés en tant que catalyseur.

## 3.2 Catalyse hétérogène par l'alumine : une première approche, procédés industriels

Il existe deux applications principales de l'alumine en tant que catalyseur dans l'industrie : le procédé CLAUS et la déshydratation des alcools.

Le procédé CLAUS est utilisé dans l'industrie pétrochimique pour transformer le sulfure d'hydrogène du gaz naturel en soufre élémentaire.

- 3.2.1. Le gaz naturel de Lacq contient 80% de méthane  $\text{CH}_4$ , 10% de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  et 10% de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ . En raisonnant sur les conséquences environnementales potentielles, expliquer pourquoi il est nécessaire de séparer le sulfure d'hydrogène du méthane.

NOM:

Prénom:

Centre:

---

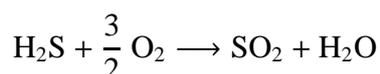
La première étape du procédé de séparation consiste en un barbotage sous une pression de 75 bars et à froid du gaz dans une solution de DiÉthanolAmine ou 3-aza-1,5-dihydroxypentane ( $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ ). Seuls le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène sont dissous. On régénère ensuite la DiÉthanolAmine (DÉA) et les gaz dissous en chauffant le mélange à  $140^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique.

3.2.2. Expliquer la sélectivité de cette opération : pourquoi la DÉA dissout-elle le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  et pas  $\text{CH}_4$  ?

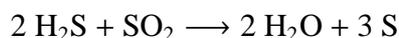
3.2.3. Justifier les conditions de pression et de température employées dans la dissolution des gaz comme dans la régénération de la DÉA.

Le procédé CLAUS en lui-même se divise en deux étapes :

- L'oxydation partielle (un tiers) du sulfure d'hydrogène à  $1100^\circ\text{C}$ .



- L'oxydation catalysée par l'alumine du sulfure d'hydrogène (les deux tiers restants) par l'oxyde de soufre formé dans la première étape à  $300^\circ\text{C}$ .



On obtient alors du soufre liquide pur à 99,95%.

3.2.4. Après avoir calculé les différents degrés d'oxydation du soufre intervenant dans la seconde étape, nommer cette transformation pour l'élément soufre.

3.2.5. Justifier le qualificatif de catalyseur pour l'alumine dans ce procédé sachant que dès la première étape (à  $1100^\circ\text{C}$ ), on obtient déjà du soufre mais en faibles quantités.

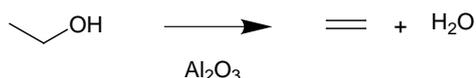
NOM:

Prénom:

Centre:

3.2.6. Pourquoi procède-t-on alors en deux étapes et n'introduit-on pas l'alumine dès le début ?

3.2.7. L'alumine peut être également utilisée pour déshydrater les alcools selon le bilan suivant :



La mise en œuvre pratique au laboratoire de la déshydratation de l'éthanol se fait comme suit : l'éthanol est porté à ébullition dans un ballon, les vapeurs sont guidées vers un récipient contenant des grains d'alumine de diamètre 0,5 cm placé dans un four à 400°C, ensuite les produits de la réaction sont dirigés vers des flacons laveurs où ils barbotent dans des liquides qui permettent de les caractériser.

3.2.7.1. Commenter le choix des conditions expérimentales surlignées.

3.2.7.2. Proposer, en le justifiant, un catalyseur permettant d'hydrater un alcène.

3.2.8. Proposer des tests chimiques pour caractériser le produit formé ? Écrire l(es) équation(s) des réaction(s) mise(s) en jeu.

3.2.9. Écrire sur l'exemple du 2-méthylpropan-2-ol le mécanisme schématique de la réaction de déshydratation, dans les conditions usuelles. Qualifier alors le type de catalyse réalisée par l'alumine.

NOM:

Prénom:

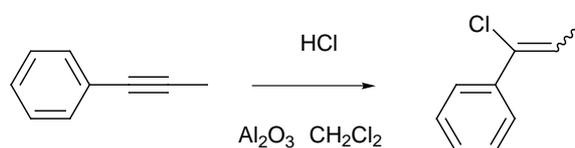
Centre:

Nous allons maintenant appliquer ces résultats à une réaction plus intéressante du point de vue synthétique l'hydrohalogénéation des alcynes.

### 3.3 Catalyse hétérogène par l'alumine : application à la chimie fine, hydrohalogénéation des alcynes.

Récemment, des méthodes sélectives d'hydrohalogénéation d'alcènes et d'alcynes utilisant une catalyse hétérogène à l'aide d'alumine ont été mises au point. Nous allons nous intéresser aux alcynes car la réaction sans catalyseur ne se fait pas de façon quantitative. Par exemple, le traitement du propynylbenzène par une solution saturée de chlorure d'hydrogène dans le dichlorométhane ne montre aucune évolution tandis qu'en présence d'alumine une conversion substantielle est observée. On voit donc bien l'intérêt de l'usage du catalyseur.

On s'intéresse plus particulièrement à la réaction suivante :



3.3.1. Dans toutes les références, la première étape avant de débiter la réaction consiste à placer l'alumine à l'étuve vers 120°C pendant au moins 12 h pour activer la surface. D'autre part, les modes opératoires indiquent que l'on peut régénérer l'alumine après la réaction par une opération analogue. Justifier ces étapes en vous rappelant la forte réactivité de la surface de l'alumine activée.

3.3.2. Justifier la régiosélectivité observée.

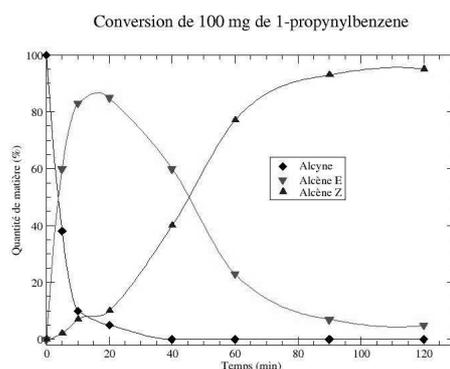
3.3.3. La réaction est-elle stéréosélective et/ou stéréospécifique ? Justifier. Quelle est la relation d'isomérisie entre les deux produits de la réaction ?

NOM:

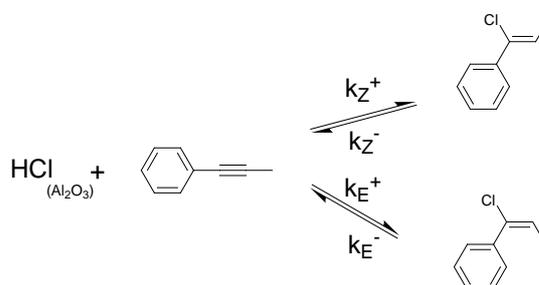
Prénom:

Centre:

3.3.4. L'évolution de la concentration des espèces au cours du temps est représentée sur le graphique ci-dessous. Montrer que, en pratique, on peut obtenir des sélectivités opposées.



3.3.5. On décrit ce type d'évolution par les termes contrôle cinétique/contrôle thermodynamique. Dans cette question, nous allons essayer de modéliser la cinétique de la réaction pour décrire les évolutions observées. Considérons le schéma suivant :

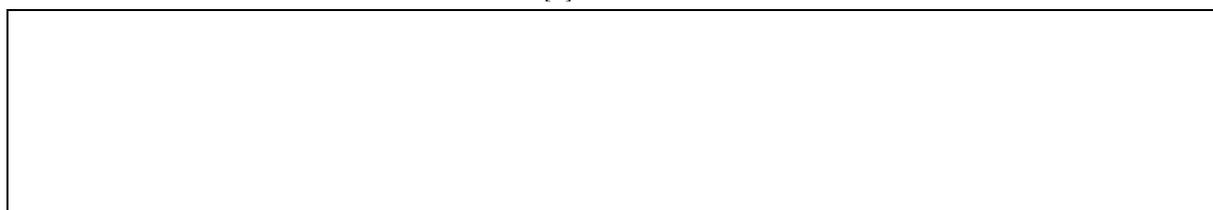


Dans une première étude, on se place aux temps de contact faibles (petits devant le temps de demi-réaction), c'est-à-dire dans le cadre du contrôle cinétique.

3.3.5.1. Montrer que l'on peut alors négliger les réactions retour.



3.3.5.2. Exprimer dans cette hypothèse le rapport  $\frac{[Z]}{[E]}$  en fonction des données.



On

NOM:

Prénom:

Centre:

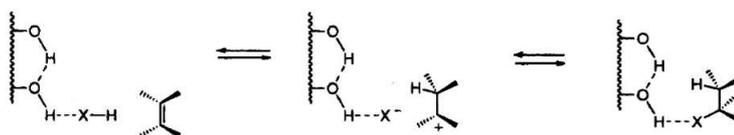
s'intéresse désormais aux temps de contact suffisamment longs pour que les équilibres soient réalisés (contrôle thermodynamique).

3.3.5.3. Calculer la valeur du rapport  $\frac{[Z]}{[E]}$  dans le cas du contrôle thermodynamique.

3.3.5.4. Montrer que si les constantes de vitesses satisfont certaines relations, le modèle présenté permet de décrire l'évolution observée. Écrire ces conditions.

3.3.5.5. À l'aide de quels paramètres, l'expérimentateur peut-il favoriser l'un des régimes par rapport à l'autre ? Argumentez.

Nous allons enfin nous intéresser aux détails du mécanisme pour expliquer la sélectivité de cette réaction. Pour les alcènes, le mécanisme suivant a été suggéré :



3.3.6. Quel est l'effet de l'alumine sur le chlorure d'hydrogène ? Expliquer la conséquence sur la vitesse de la réaction.

3.3.7. Proposer un mécanisme analogue pour les alcynes permettant d'expliquer la sélectivité observée aux temps courts.

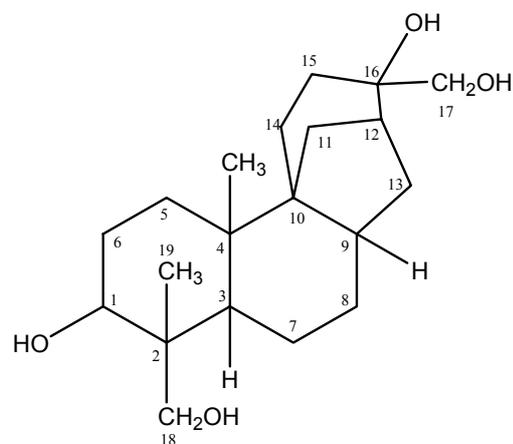
NOM :

Prénom :

Centre :

## 4 Synthèse de l'aphidicoline

L'aphidicoline est une drogue utilisée en biologie cellulaire et en oncologie (traitement du cancer) car elle semble posséder une action inhibitrice de l'enzyme ADN-polymérase impliquée dans le mécanisme de réplication de l'ADN, interrompant ainsi le cycle de division cellulaire. Elle est aussi testée parfois avec succès en association avec le Carboplatine™ dans le traitement de cancers. La synthèse totale de ce produit a été réalisée par plus de 6 équipes entre 1979 et 1983, illustrant l'intérêt de cette molécule.



Aphidicoline

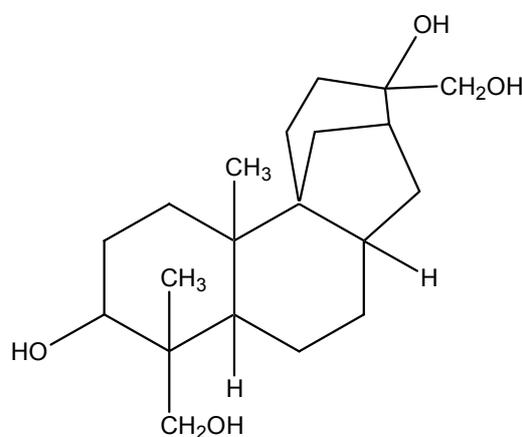
Le but de ce problème est d'étudier la synthèse « historique » réalisée par Trost, Nishimura et Yamamoto, publiée en 1979 dans le *Journal of the American Chemical Society* (1979, 101, 1328-1330).

**NOTE IMPORTANTE :** De nombreuses questions sont indépendantes. Les indications de l'énoncé peuvent être utilisées sans démonstration pour avancer dans la résolution des questions. Ne pas se laisser effrayer par la taille des molécules !

**Remarque :** Lorsqu'on vous demande un mécanisme ou que vous devez étudier une fonction, vous pouvez ne représenter que la partie de la molécule qui vous intéresse.

### 4.1 Questions générales

4.1.1 L'aphidicoline active, extraite du champignon *Cephalosporium aphidicolia*, possède une stéréochimie bien précise. Quels sont les atomes de carbone asymétriques de l'aphidicoline ?



Aphidicoline

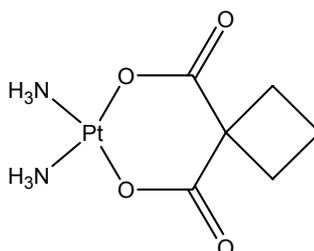
NOM :

Prénom :

Centre :

4.1.2 Quel est le nombre de stéréoisomères pour cette molécule ? Justifier avec soin la réponse.

Nous avons vu qu'on pouvait utiliser l'aphidicoline en association avec un complexe du platine : le Carboplatine.

**Carboplatine**

Un autre dérivé du platine est utilisé dans le traitement des cancers : le **Cisplatine**. C'est un complexe plan-carré de platine de formule  $[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2]$  :

**Cisplatine**

4.1.3 Quels sont les atomes liés au platine ? Que peut-on dire des propriétés acido-basiques de Lewis de  $\text{Pt}^{2+}$  et des ligands ?

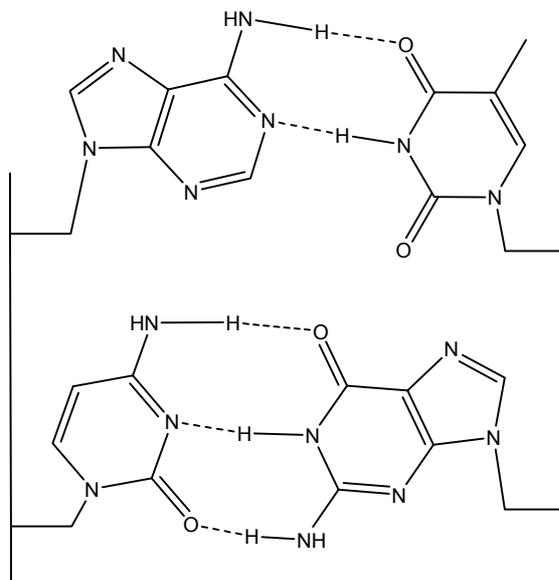
4.1.4 Ce complexe possède un stéréoisomère. Lequel ? Par quelle relation de stéréoisomérisation est-il lié au Cisplatine ? Comment pourriez-vous le nommer par analogie avec le Cisplatine ?

NOM :

Prénom :

Centre :

Dans la cellule, le Cisplatine pénètre dans le noyau et interagit avec l'ADN en formant un complexe où chaque ligand ammine est remplacé, avec conservation de la configuration sur le platine, par un atome du brin d'ADN.



Structure d'une séquence d'ADN

- 4.1.5 Quels atomes de l'ADN sont susceptibles de former un complexe avec le platine ? Préciser par un schéma sommaire l'allure du complexe en indiquant les atomes liés au platine et le brin d'ADN (on admet que le complexe ne se forme que sur un seul brin).



- 4.1.6 Est-ce que l'isomère du Cisplatine de la question 4.1.4 aura une activité comparable ? Vous pourrez représenter le produit obtenu sur un schéma du même type qu'à la question 4.1.5.



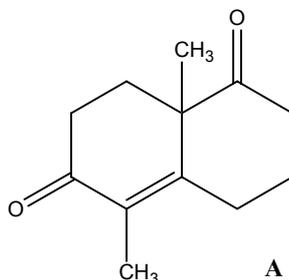
NOM :

Prénom :

Centre :

## 4.2 Première partie de la synthèse

On va maintenant étudier la première partie de la synthèse. On part du produit **A** : la  $\Delta^4$ -4,10-diméthyl-octalin-3,9-dione.



4.2.1 Quelles groupes caractéristiques simples (fonctions) la molécule **A** présente-t-elle ?

4.2.2 Les deux fonctions oxygénées présentent une réactivité différente. Ainsi, en IR, la bande de vibration d'élongation C=O apparaît pour deux valeurs :  $\sigma = 1695 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sigma = 1710 \text{ cm}^{-1}$ . Attribuer à chaque C=O son nombre d'onde en justifiant la réponse.

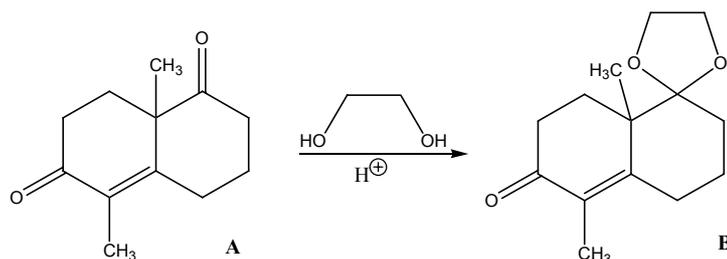
4.2.3 La molécule  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$  présente deux sites électrophiles. Identifiez-les en justifiant soigneusement la réponse.

NOM :

Prénom :

Centre :

Dans la première étape, on fait réagir **A** avec de l'éthane-1,2-diol en présence d'un acide de Brønsted pour obtenir le produit **B**.



4.2.4 Proposer un mécanisme pour le passage de **A** à **B** sachant que l'acide est un catalyseur de cette réaction. On ne représentera que la partie de la molécule qui réagit.

On met en présence dans l'ammoniac liquide (-78°C) des quantités égales du composé **B** et d'ion hydrure, obtenu par la réduction du solvant NH<sub>3</sub> par le lithium métal.

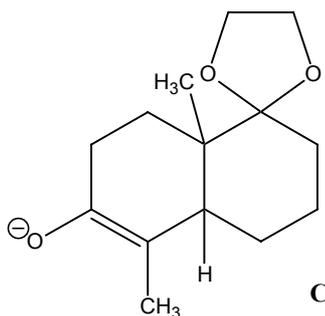
4.2.5 Dans cette étape, seules sont mises en jeu les propriétés nucléophiles de l'ion hydrure. A l'aide de la question 4.2.3, déterminer les produits qu'il est possible d'obtenir.

NOM :

Prénom :

Centre :

On obtient ainsi intermédiairement le produit **C** en solution dans l'éther diéthylique :



4.2.6 Le produit obtenu est un ion énolate. Expliquer la stabilité de cette espèce.

4.2.7 Quel est l'intérêt d'avoir d'abord fait réagir l'éthane-1,2-diol sur **A** puis l'ion hydrure, et non l'inverse ?

NOM :

Prénom :

Centre :

On fait barboter dans cette solution du méthanal gazeux (nom commun : formaldéhyde). On obtient après hydrolyse en milieu tamponné neutre le produit **E** présentant les caractéristiques suivantes :

$$\text{IR} : \sigma = 3500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma = 1695 \text{ cm}^{-1}$$

4.2.8 Donner la formule développée de **E** en attribuant les données IR aux liaisons correspondantes et en proposant un mécanisme pour la réaction **C**→**E**.

Au milieu réactionnel on ajoute deux équivalents d'hydrure de *bis(isopropyl)tert-butylaluminium*, noté  $\text{R}_3\text{AlH}^-$ . Ce composé se comporte comme un donneur d'ions hydrure  $\text{H}^-$ . Cet hydrure va réagir sur **E**.

4.2.9 Par analogie avec la question 4.2.3, sur quels sites de la molécule l'hydrure peut-il réagir ? Quel sera le produit obtenu après hydrolyse ? Détailler le mécanisme. (On notera ce produit **F**).

NOM :

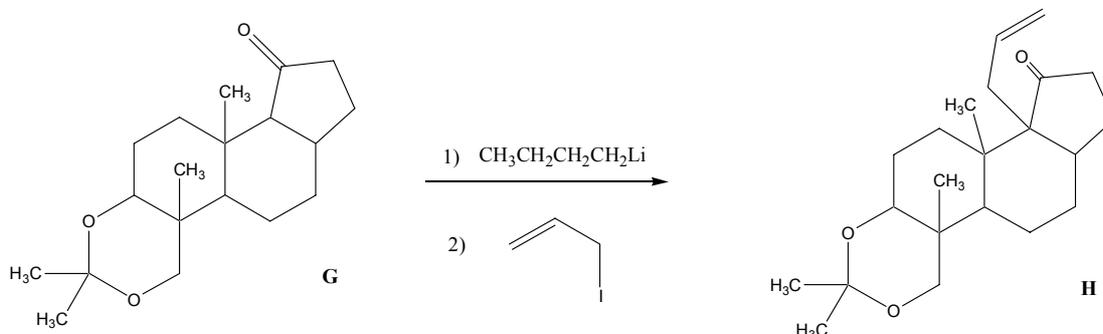
Prénom :

Centre :

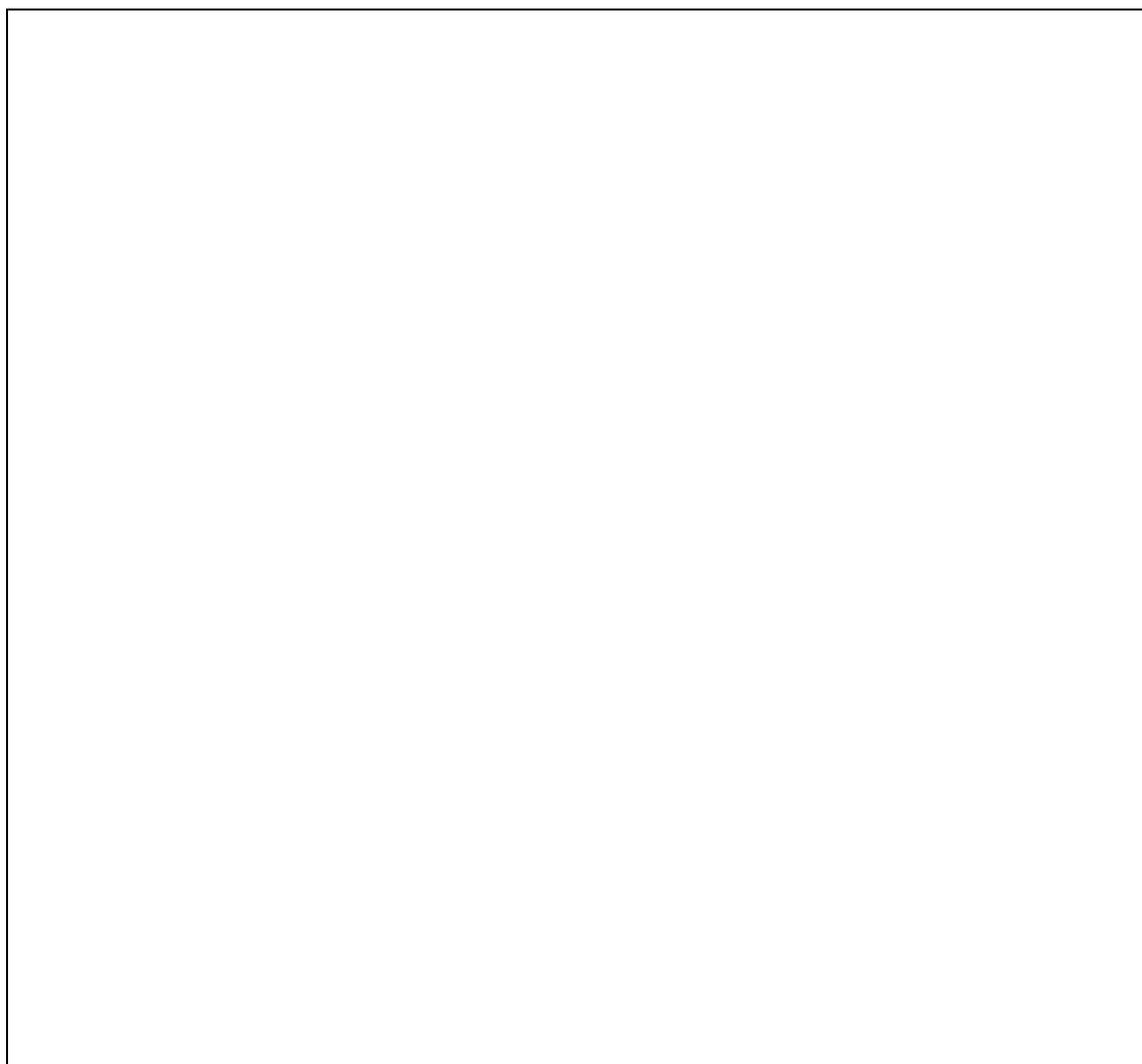
### 4.3 Deuxième partie de la synthèse

A l'aide de réactions qui ne seront pas étudiées ici, on passe du produit **F** au produit **G**.

On ajoute à une solution de **G** dans le THF du *n*-butyllithium, qui est une base très forte, puis un équivalent de 3-iodopropène, ou iodure d'allyle, en solution dans le THF pour donner **H**.



- 4.3.1 Quelles précautions expérimentales faut-il prendre lors de la préparation et l'utilisation des organomagnésiens ? Dessiner avec le maximum de détails le montage expérimental de la préparation de  $\text{PhMgBr}$  (par exemple) dans l'éther diéthylique.

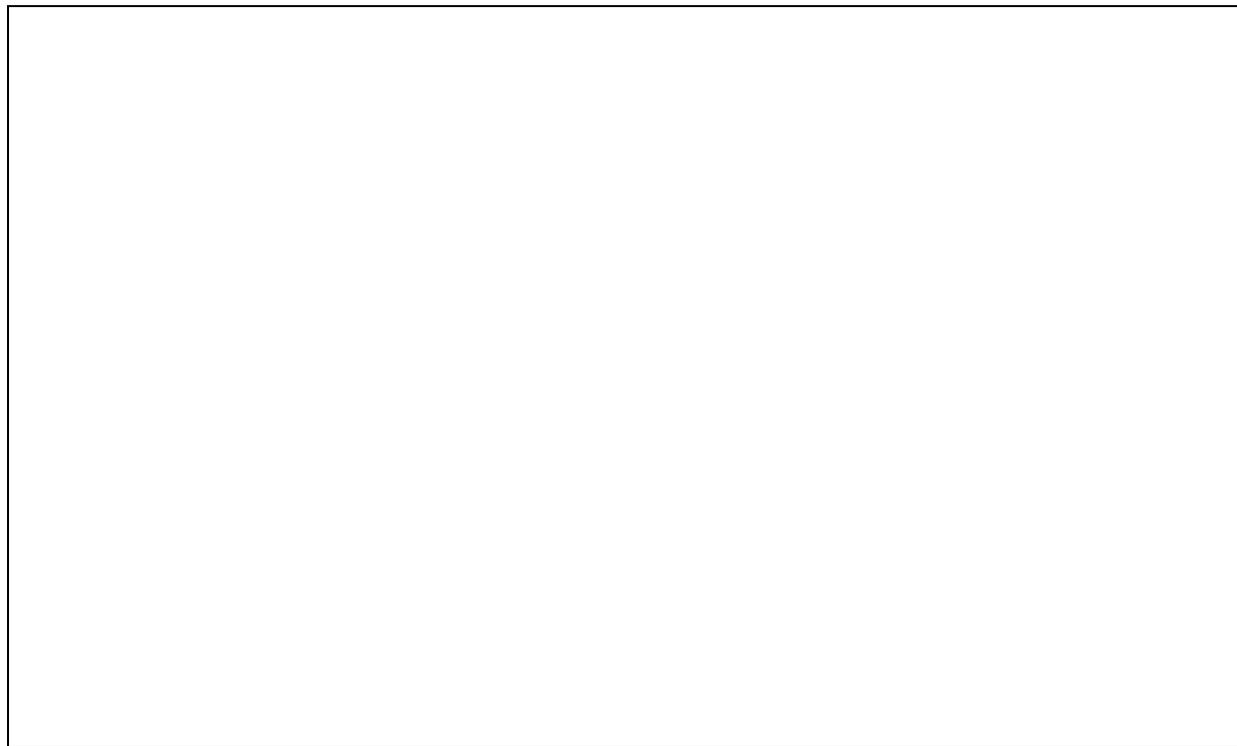


NOM :

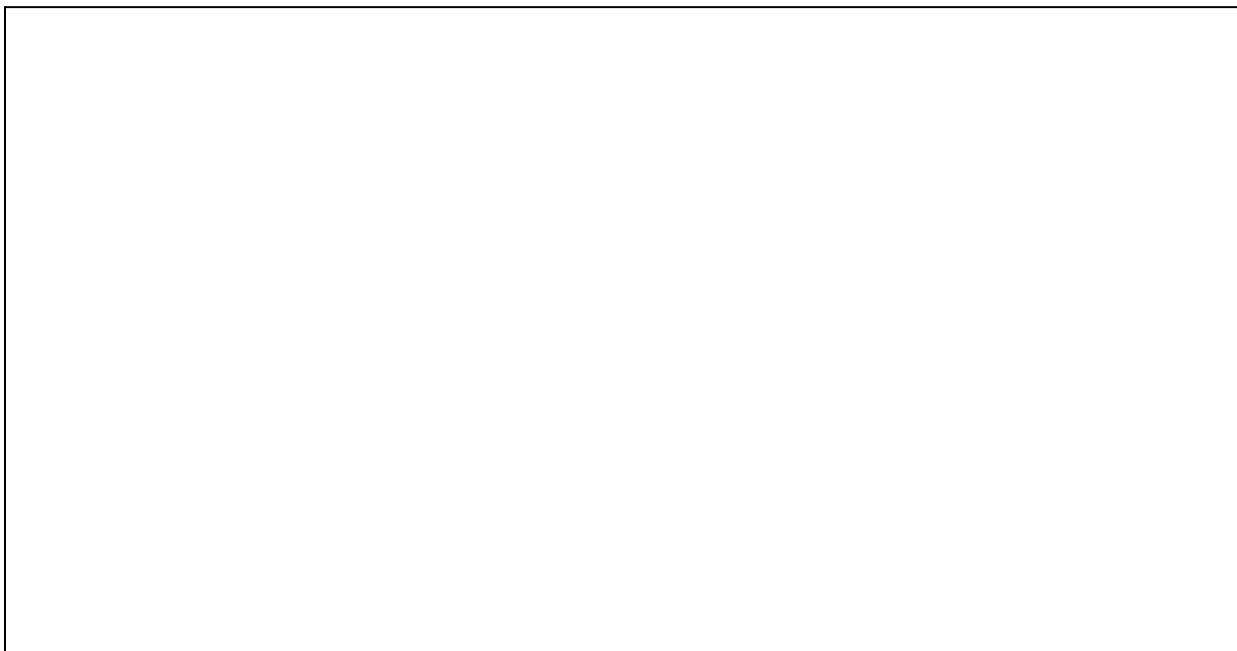
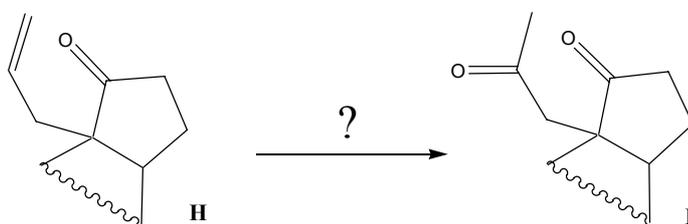
Prénom :

Centre :

- 4.3.2 Quels sont les deux produits qui sont obtenus lors de l'addition du *n*-butyllithium dans le milieu ? Que devient le *n*-butyllithium ? Donner le mécanisme des deux étapes du passage **G** → **H**, sans justifier la régiosélectivité de la réaction vis-à-vis de **G**.



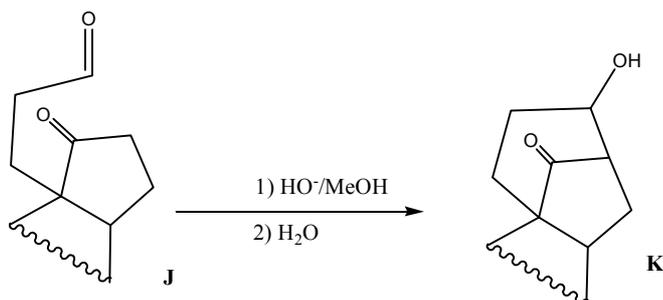
- 4.3.3 Quelle séquence réactionnelle (réactifs, mécanisme quand vous le connaissez) proposeriez-vous pour passer de **H** à **I** ?



NOM :

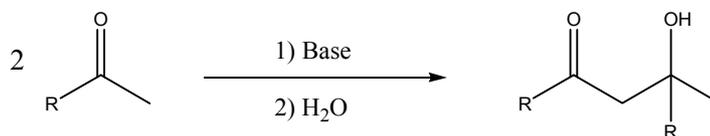
Prénom :

Centre :

On sait par ailleurs très bien convertir **H** en **J**.4.3.4 Proposez de manière succincte un (ou plusieurs) moyen(s) d'obtenir **J** à partir de **H**.

On ajoute de la potasse KOH à la solution de **J** dans le méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Le méthanol est suffisamment polaire pour dissocier KOH en  $\text{K}^+ + \text{OH}^-$ . Il se forme le composé **K**.

4.3.5 Comment s'appelle la réaction suivante entre deux cétones en milieu basique ? En donner le mécanisme.



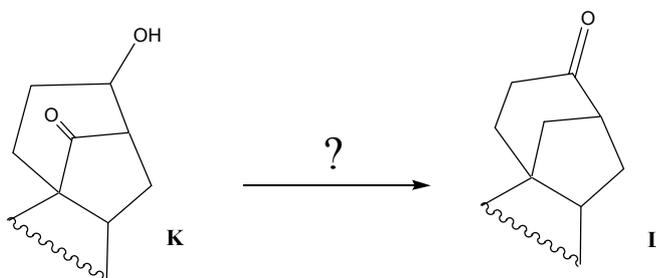
NOM :

Prénom :

Centre :

4.3.6 En appliquant la même réaction aux deux fonctions carbonyles de la molécule **J**, donner un mécanisme détaillé de la transformation **J**→**K**.

La synthèse est presque terminée. Il faut maintenant convertir **K** en **L**.



4.3.7 Quels séquence réactionnelle proposez-vous pour cette transformation ?

NOM :

Prénom :

Centre :

La fin de la synthèse n'est pas très difficile maintenant qu'on a **L**. Mais on n'obtient pas l'aphidicoline avec une pureté diastéréoisomérique satisfaisante (cette synthèse est racémique et non diastéréosélective), et il faudra attendre quelques années pour avoir une superbe synthèse parfaitement énantiosélective.

