



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Instructions

- Écrivez votre nom et votre code sur chaque page.
- Cet examen comporte **8** problèmes et un tableau périodique à la page 3.
- Vous disposez de 5 heures pour répondre aux problèmes. **Commencez** uniquement lorsque l'instruction **START** vous est donnée.
- Utilisez uniquement le bic et la calculatrice fournie.
- Tous les résultats doivent être transcrits dans les cadres appropriés. Toute inscription en dehors de ces cadres ne sera pas prise en compte dans la cotation. Utilisez le verso des feuilles d'examen si vous avez besoin de papier de brouillon.
- Écrivez les calculs nécessaires à votre raisonnement dans les cadres appropriés. La totalité des points sera attribuée uniquement si le travail est justifié.
- Lorsque vous avez terminé l'examen, insérez vos feuilles dans l'enveloppe fournie. Ne sceller pas l'enveloppe.
- Vous devez **arrêter** votre travail lorsque l'instruction **STOP** est donnée.
- Ne quittez pas votre siège tant qu'un superviseur ne vous y a pas autorisé.
- La version officielle en anglais de cet examen est disponible à la demande à des fins de clarification.

Constantes physiques, Formules et Equations

Constante d'Avogadro, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante du gaz parfait, $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Vitesse de la lumière, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Constante de Planck, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Masse de l'électron, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Pression standard, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Pression atmosphérique, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Zéro de l'échelle de température en degré Celsius, 273.15 K

1 nanomètre (nm) = 10^{-9} m

1 picomètre (pm) = 10^{-12} m

Equation du cercle, $x^2 + y^2 = r^2$

Aire du cercle, πr^2

Perimètre du cercle, $2\pi r$

Volume de la sphère, $4\pi r^3/3$

Aire de la sphère, $4\pi r^2$

Loi de diffraction de Bragg, $\sin \theta = n\lambda/2d$

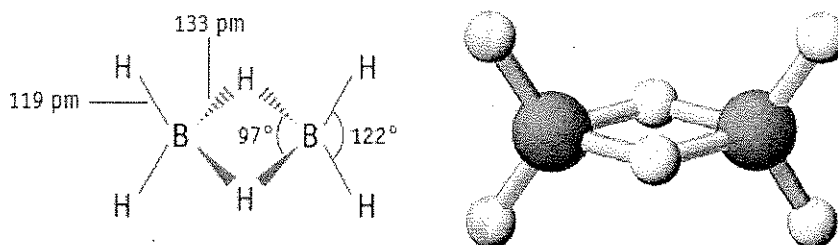
PROBLÈME 1

7,5% du Total

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Problème 1	7,5%
4	2	2	2	10	20	

a. Boranes et autres composés du bore

Alfred Stock (1876-1946) a été le premier à développer la chimie des boranes. Plus de 20 boranes moléculaires neutres ayant la formule générale B_xH_y ont été caractérisés. Le diborane B_2H_6 est le borane le plus simple.



i. À l'aide des données ci-dessous, donner la formule **moléculaire** de A et B, deux autres substances de la classe des boranes.

Substance	État (25 °C, 1 bar)	Pourcentage massique de bore	Masse molaire (g/mol)
A	Liquide	83,1	65,1
B	Solide	88,5	122,2

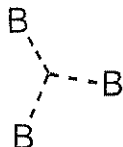
A = _____

B = _____

ii. William Lipscomb a reçu le Prix Nobel de Chimie en 1976 « pour ses travaux sur la structure des boranes, qui ont apportés un nouvel éclairage sur la liaison chimique ». Lipscomb a constaté que, *dans tous les boranes, chaque atome de bore est lié par une liaison classique à 2 électrons à au moins un atome d'hydrogène (B-H)*. Cependant, la molécule comporte également d'autres types liaisons. Lipscomb a développé un schéma pour décrire la structure d'un borane en lui attribuant un nombre *styx* où :

s = nombre de ponts B-H-B dans la molécule

t = nombre de liaisons BBB à 3 centres dans la molécule



y = nombre de liaisons BB à 2 centres dans la molécule

x = nombre de groupes BH₂ dans la molécule

Le nombre *styx* pour B₂H₆ est 2002. Proposer une structure pour le tétraborane B₄H₁₀, dont le nombre *styx* est 4012.

Nom :

Code : BEL

iii. Soit un composé de bore contenant du bore, du carbone, du chlore et de l'oxygène (B_4CCl_6O). Des mesures spectroscopiques indiquent que cette molécule possède deux types d'atomes de bore ayant des géométries tétraédrique et trigonale plane dans un rapport 1:3 respectivement. Ces spectres suggèrent aussi la présence d'une triple liaison CO. Proposer une structure pour cette molécule dont la formule brute est B_4CCl_6O .

Structure:



Nom :

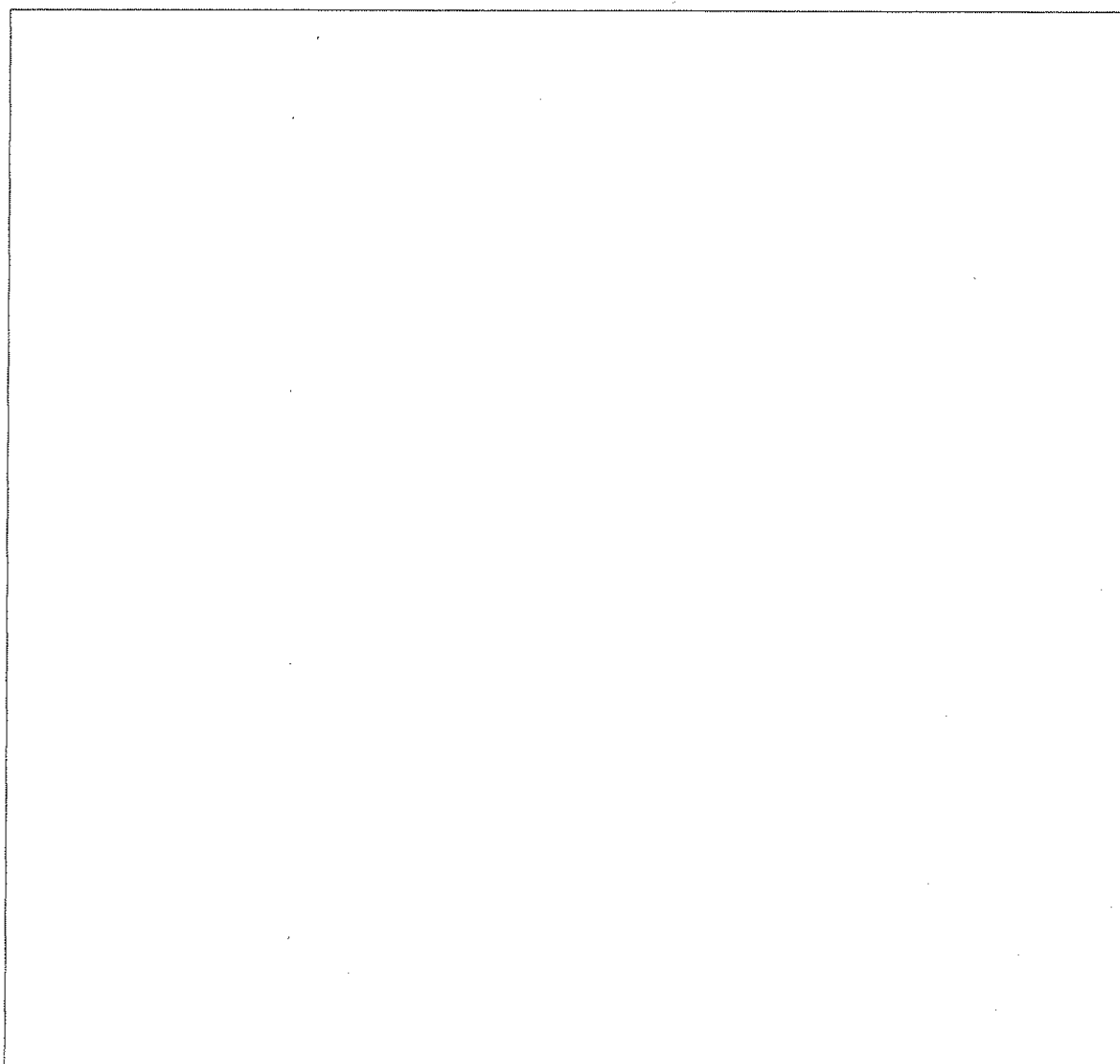
Code : BEL

b. Thermochimie des composés de bore

Estimer l'enthalpie de dissociation de la liaison simple B-B dans $B_2Cl_4(g)$ à l'aide des informations suivantes :

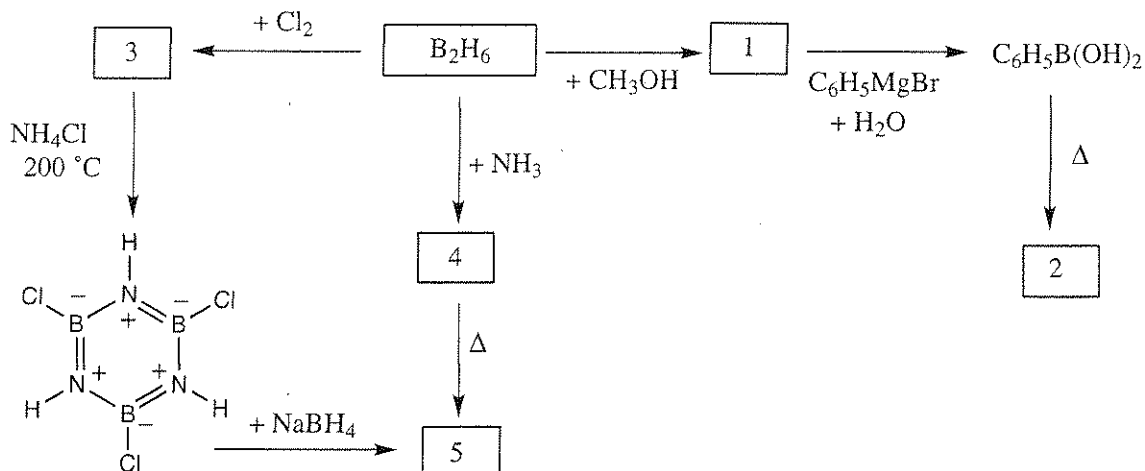
Liaison	Enthalpie de dissociation de liaison (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489



c. Chimie du diborane

Donner la structure de tous les composés numérotés du schéma ci-dessous. Tous contiennent du bore.



Remarques :

- Le point d'ébullition du composé **5** est de $55\ ^\circ C$.
- Les réactifs sont utilisés en excès dans toutes les réactions.
- L'abaissement cryoscopique (abaissement du point de fusion) pour $0,312\ g$ du composé **2** dans $25,0\ g$ de benzène est de $0,205\ ^\circ C$. La constante cryoscopique pour le benzène est de $5,12\ ^\circ C/molal$.

Nom :

Code : BEL

Numéro	Structure moléculaire du composé
1	
2	
3	
4	
5	

PROBLÈME 2

7,8% du Total

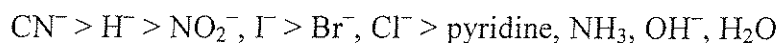
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problème 2	
4	4	6	1	5	20	7,8%

Complexes du platine (II), isomères et effet *trans*

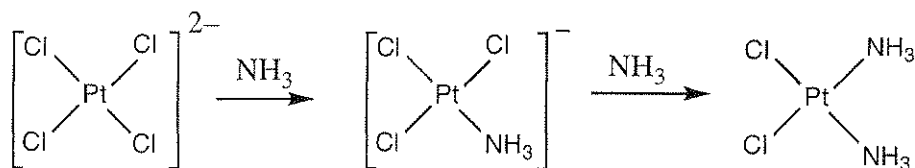
Le platine et les autres métaux du groupe 10 forment des complexes de géométrie plan carré. Les mécanismes des réactions dans lesquelles ils sont impliqués ont été étudiés en détail. Il est maintenant admis, par exemple, que les réactions de substitution de ces complexes s'effectuent avec rétention de la stéréochimie du complexe.



Il est également admis que la vitesse de substitution du ligand X par le ligand Y dépend de la nature du ligand en position *trans* par rapport à X, c'est-à-dire du ligand T : il s'agit de l'effet *trans*. Lorsque T est l'une des molécules ou l'un des ions de la liste suivante, la vitesse de substitution en position *trans* décroît de la gauche vers la droite.



La préparation de composés *cis*- et *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ s'appuie sur cet effet *trans*. L'isomère *cis*, un composé thérapeutique anti-cancéreux généralement appelé *cis*-platine, se prépare par réaction entre K₂PtCl₄ et l'ammoniac.



Nom :

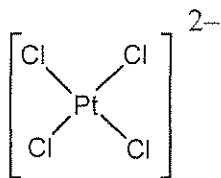
Code :

i. Représenter tous les stéréoisomères possibles des complexes plan carré du platine (II) possédant la formule $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (dans lesquels $\text{py} = \text{pyridine}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

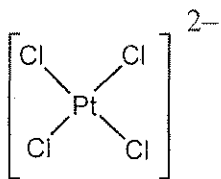


ii. Écrire les schémas réactionnels incluant l'(les) intermédiaire(s) éventuel(s) menant à la préparation des solutions aqueuses de chaque stéréoisomère de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ en utilisant les réactifs PtCl_4^{2-} , NH_3 et NO_2^- . En raison de l'effet *trans*, la réaction s'effectue sous contrôle cinétique.

Isomère *cis* :

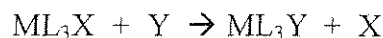


Isomère *trans* :



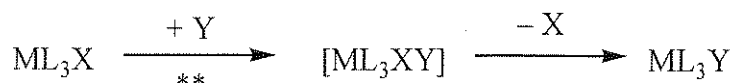
b. Étude cinétique des réactions de substitution des complexes de géométrie plan carré

La substitution du ligand X par le ligand Y dans les complexes plan carré



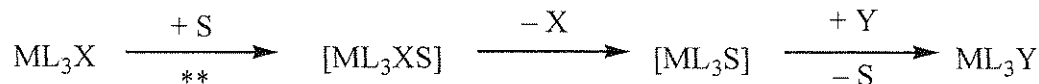
peut se dérouler selon l'un des deux ou selon les deux mécanismes suivant à la fois :

- *Substitution directe* : le ligand Y vient s'additionner sur le métal central, formant un complexe intermédiaire pentacoordonné, qui éliminera ensuite rapidement un ligand X pour donner le produit ML_3Y .



** = étape déterminante de vitesse, constante de vitesse : k_Y

- *Substitution avec intervention du solvant* : une molécule de solvant S se lie au métal central pour former l'intermédiaire ML_3XS . Celui-ci élimine alors le ligand X pour donner ML_3S . L'entité Y déplace rapidement S pour mener à ML_3Y .



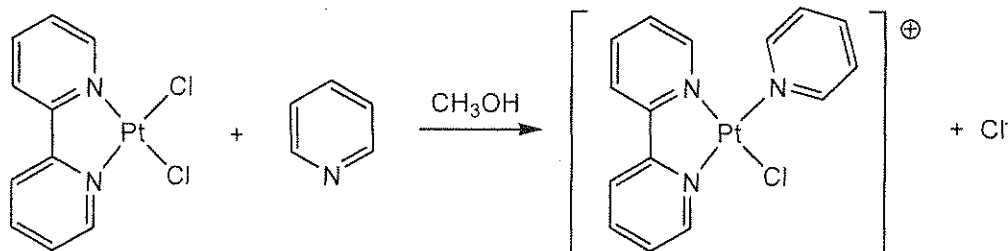
** = étape déterminante de vitesse, constante de vitesse : k_S

La loi de vitesse pour l'ensemble de ces deux mécanismes est :

$$\text{vitesse} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Si $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, alors vitesse = $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

Les valeurs de k_S et k_Y dépendent des réactifs et du solvant utilisés. La substitution par la pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) du ligand Cl^- d'un complexe plan carré du platine (II) ML_2X_2 est un exemple. (Les mécanismes proposés ci-dessus pour les complexes de type ML_3X s'appliquent aux complexes ML_2X_2).



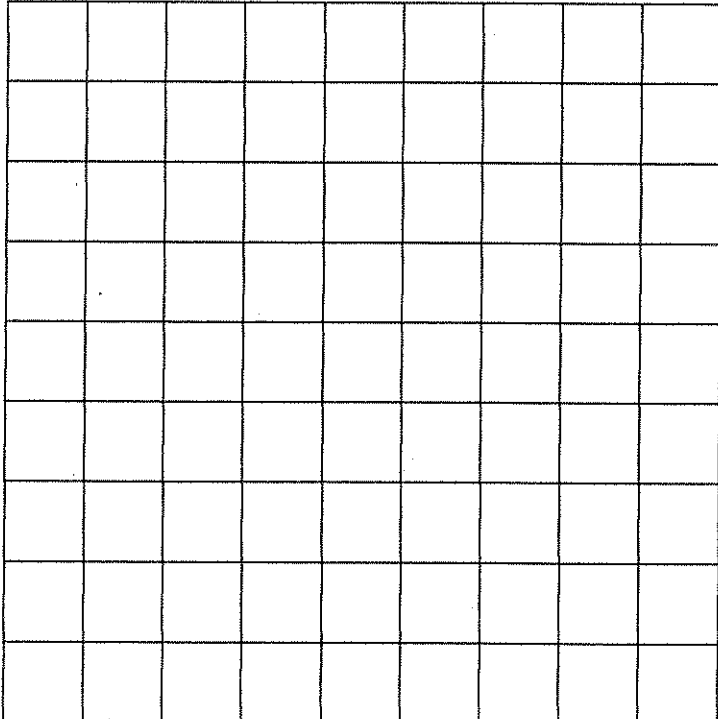
Nom :

Code : BEL

Les données de la réaction à 25°C dans le méthanol lorsque [pyridine] \gg [complexe de platine] sont reprises ci-dessous.

Concentration en pyridine (mol.L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

i. Calculer les valeurs des constantes de vitesse k_S et k_Y en précisant leurs unités respectives. Si besoin, utiliser le quadrillage ci-dessous.

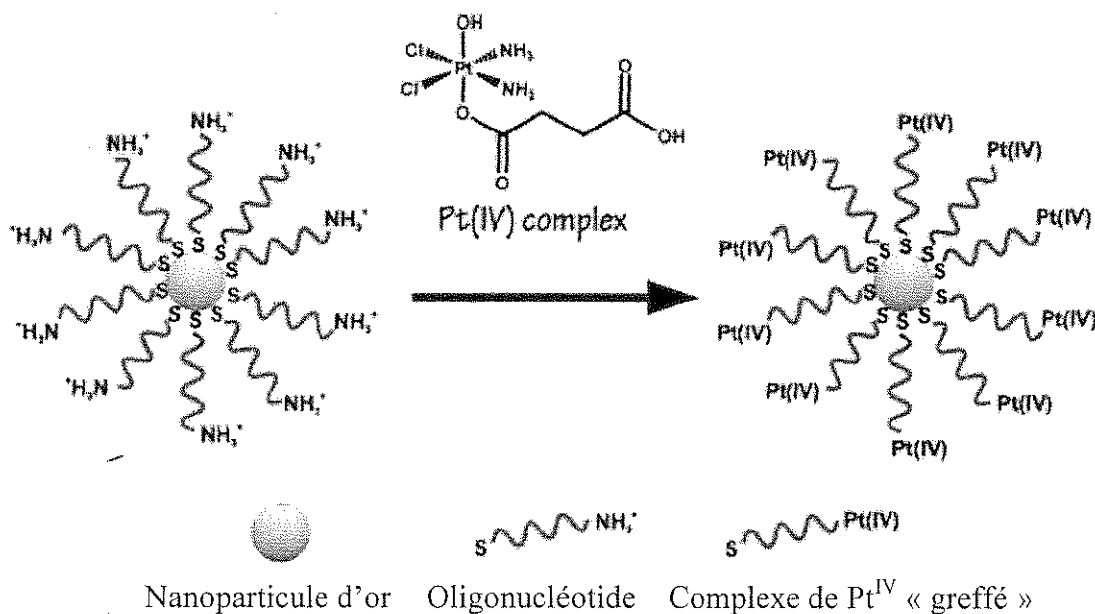


ii. Lorsque $[\text{pyridine}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, laquelle parmi les affirmations ci-dessous est exacte ? (Cocher (✓) la bonne réponse).

<input type="checkbox"/>	La majorité du complexe issu de la réaction est formé par le mécanisme de substitution avec intervention du solvant (k_S)
<input type="checkbox"/>	La majorité du complexe issu de la réaction est formé par le mécanisme de substitution directe (k_Y)
<input type="checkbox"/>	Des quantités équivalentes en complexe issu de la réaction sont formées par l'un et l'autre des mécanismes proposés
<input type="checkbox"/>	Aucune conclusion ne peut être tirée concernant les quantités relatives en complexe issu de la réaction par l'un ou l'autre des mécanismes.

c. Un composé chimique thérapeutique

Afin d'améliorer l'acheminement du *cis*-platine vers les cellules cancéreuses, l'équipe du Professeur Lippard du MIT a greffé un complexe de platine (IV) sur des oligonucléotides eux-mêmes liés à des nanoparticules d'or.



Les expériences font intervenir des nanoparticules d'or d'un diamètre de 13 nm.

Autour de chaque nanoparticule sont attachés 90 oligonucléotides, dont 98% sont greffés à un complexe de Pt^{IV}. En considérant la préparation d'un volume de 1,0 mL de solution contenant les nanoparticules de Pt^{IV} à la concentration de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en Pt^{IV}, **calculer les masses d'or et de platine utilisées pour cette expérience** (la masse volumique de l'or vaut $19,3 \text{ g.cm}^{-3}$).

Nom :

Code : BEL

Masse de platine

Masse d'or

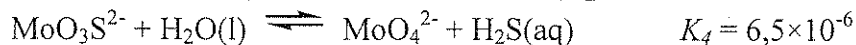
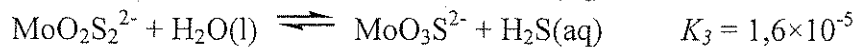
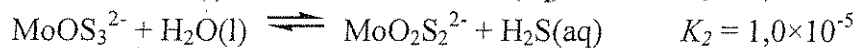
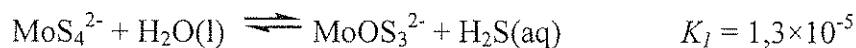
PROBLÈME 3

7,5 % du Total

a	b	c-i	c-ii	Problème 3	
4	12	6	12	34	7,5%

Les ions thiomolybdates sont dérivés des ions molybdates, MoO_4^{2-} , par remplacement d'atomes d'oxygène par des atomes de soufre. Dans la nature, les ions thiomolybdates sont rencontrés dans des endroits tels que les eaux profondes de la mer Noire où la réduction biologique des sulfates génère du H_2S . La transformation du molybdate en thiomolybdate conduit à la perte rapide du Mo dissous dans les eaux de mer au profit des sédiments, appauvrissant l'océan en Mo, un oligoélément essentiel à la vie.

Les équilibres suivants contrôlent les concentrations relatives en ions molybdates et thiomolybdates dans les solutions aqueuses diluées.



a. Si, à l'équilibre, une solution contient 1×10^{-7} M de MoO_4^{2-} et 1×10^{-6} M de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, quelle sera la concentration en MoS_4^{2-} ?

Les solutions contenant $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} et MoS_4^{2-} présentent des pics d'absorption dans le visible aux longueurs d'onde de 395 et 468 nm. Les autres ions, tout comme H_2S , absorbent de manière négligeable dans domaine de longueurs d'onde du visible. Les coefficients d'extinction molaires (ϵ) à ces longueurs d'ondes sont donnés dans la table ci-dessous :

	ϵ à 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ à 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. Une solution, hors équilibre, contient un mélange de MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} et $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ et aucune autre espèce contenant du Mo. La concentration de toutes les espèces contenant du Mo est de $6,0 \times 10^{-6}$ M. Dans une cuvette photospectroscopique de 10,0 cm de trajet optique, la valeur de l'absorbance de la solution est 0,365 à 468 nm et 0,213 à 395 nm. Calculer la concentration en chacun des trois ions contenant du Mo.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

c. Une solution contenant initialement $2,0 \times 10^{-7}$ M en MoS_4^{2-} s'hydrolyse dans un système fermé. Le H_2S produit s'accumule jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Calculer les concentrations, à l'équilibre final, pour $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ et pour les cinq anions contenant du Mo (c'est-à-dire MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} , MoS_4^{2-}). Ignorer l'ionisation de H_2S en HS^- qui pourrait se produire dans certaines conditions de pH. (*Un tiers des points sera octroyé pour l'écriture des six équations indépendantes constituant le problème et deux tiers seront attribués pour les concentrations correctes.*)

i. Écrire les six équations indépendantes déterminant le système.



Nom :

Code : BEL

- ii. Calculer les six concentrations en réalisant des approximations raisonnables, donner vos réponses avec deux chiffres significatifs.

H_2S _____	MoO_4^{2-} _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	MoOS_3^{2-} _____	MoS_4^{2-} _____

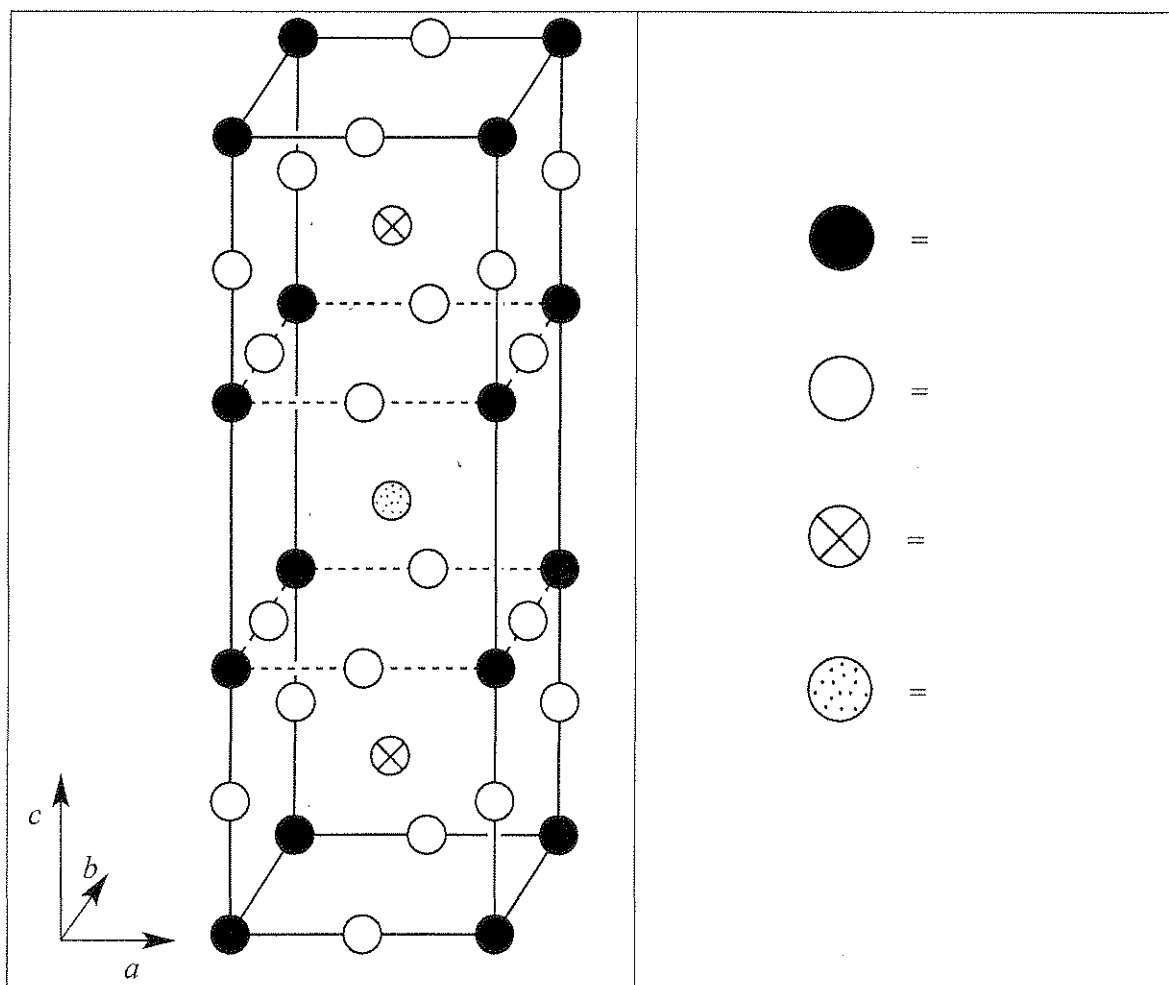
PROBLÈME 4

7,8% du Total

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Problème 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7,8%

Dans les années 1980, un nouveau type de céramiques aux propriétés supraconductrices à des températures inhabituellement élevées de l'ordre de 90 K fut découvert. Ces céramiques contenant les éléments yttrium, baryum, cuivre et oxygène sont appelées « YBCO ». $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ correspond à la formule brute généralement acceptée mais leur composition réelle est variable et répond à la formule brute $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$).

a. Une maille de la structure cristalline idéale de YBCO est représentée ci-dessous. Identifier tous les éléments symbolisés par des sphères dans la structure.



Nom :

Code : BEL

La véritable structure est en réalité orthorombique ($a \neq b \neq c$) mais peut être approximativement représentée par une structure tétragonale avec $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Un échantillon de YBCO possédant un δ de 0,25 a été soumis à la diffraction des rayons X en utilisant la radiation Cu $K\alpha$ ($\lambda = 154,2$ pm). Le pic associé à l'angle minimum de diffraction est observé à $2\theta = 7,450^\circ$. En considérant que $a = b = (c/3)$, calculer les valeurs de a et c .

$a =$

$c =$

c. Estimer la masse volumique en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ de l'échantillon de YBCO (possédant un δ de 0,25). Si vous n'avez pas obtenu de valeurs pour a et c à la question (b), utiliser alors les valeurs suivantes $a = 500$ pm, $c = 1500$ pm.

Masse volumique =

d. Lorsque YBCO est dissous dans une solution aqueuse de HCl à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, des bulles de gaz sont observées (identifiées comme étant des bulles de O_2 par chromatographie gazeuse). Après avoir dégazé le mélange réactionnel en le portant à ébullition pendant 10 min, celui-ci est mis en présence d'un excès de solution de KI, faisant évoluer le mélange vers une couleur jaune-brun. La solution obtenue est alors dosée par une solution de thiosulfate jusqu'au changement de couleur de l'empois d'amidon. Lorsque YBCO est ajouté directement à une solution $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ en KI et en HCl sous argon, la couleur de la solution vire au jaune-marron mais aucun dégagement gazeux n'est observé.


- i.** Écrire une équation ionique équilibrée rendant compte de la dissolution du solide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dans la solution aqueuse de HCl et du dégagement de O_2 .

- ii.** Écrire une équation ionique équilibrée rendant compte de la réaction entre la solution obtenue en (i) et l'excès de KI en milieu acide après que le dioxygène dissous a été éliminé.

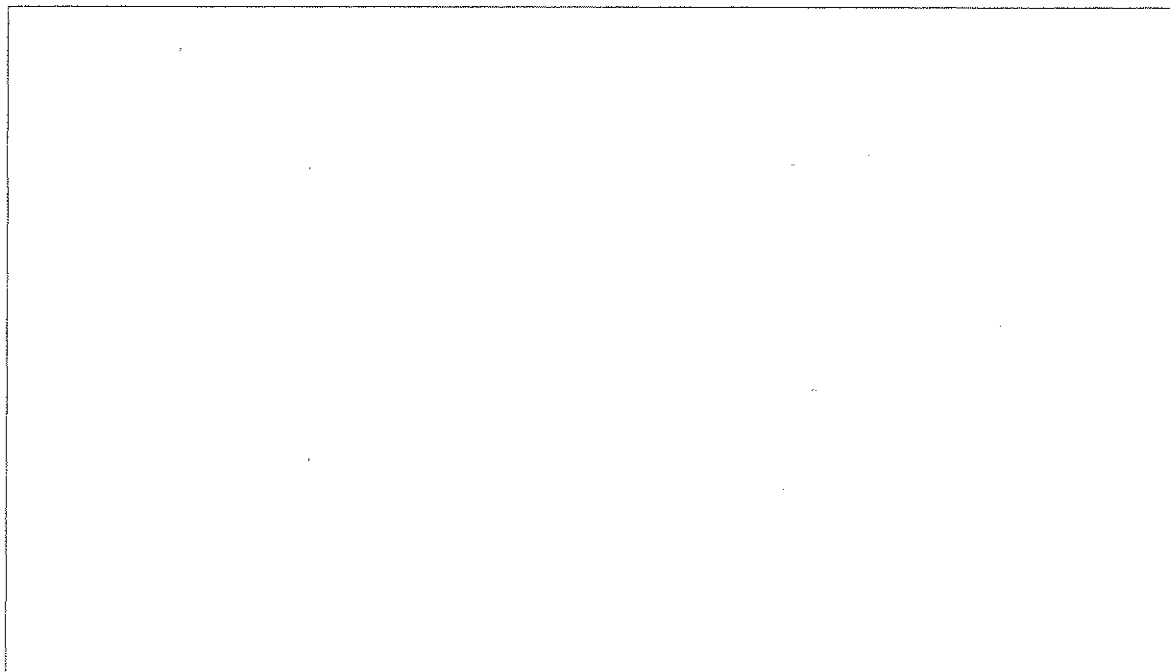
Nom :

Code : BEL

iii. Écrire l'équation ionique équilibrée rendant compte de la réaction entre la solution obtenue en **(ii)** et le thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) lors du titrage.



iv. Écrire l'équation ionique équilibrée rendant compte de la réaction de dissolution du solide $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ dans la solution aqueuse d'HCl contenant un excès de KI et sous atmosphère d'argon.



Nom :

Code : BEI

e. Deux échantillons identiques de YBCO, dont la valeur δ est inconnue, sont préparés. Le premier échantillon est dissous dans un volume de 5 mL d'une solution aqueuse de HCl à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ avec libération de O_2 . Le mélange réactionnel est ensuite porté à ébullition pour le dégazer. Après refroidissement un volume de 10 mL d'une solution de KI à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ est ajouté sous argon. Le titrage de cette solution a nécessité $1,542 \times 10^{-4}$ mol de thiosulfate pour atteindre le changement de couleur de l'empois d'amidon. Le second échantillon de YBCO est directement additionné sous argon à 7 mL d'une solution à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ en KI et $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ en HCl. Le titrage de cette solution a nécessité $1,696 \times 10^{-4}$ mol de thiosulfate pour atteindre le changement de couleur de l'empois d'amidon.

i. Calculer le nombre de moles de Cu dans chacun de ces échantillons de YBCO.

ii. Calculer les valeurs de δ pour ces échantillons de YBCO.

$\delta =$

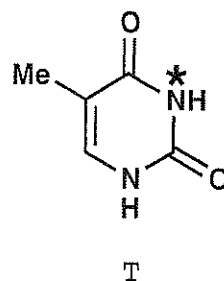
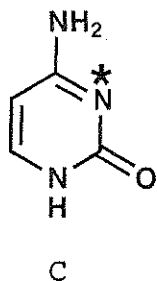
PROBLEME 5

7,0 % du Total

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problème 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7,0%

L'acide désoxyribonucléique (ADN) est une molécule essentielle à la vie. Cette question étudiera les manières, naturelles ou non, dont la structure moléculaire de l'ADN peut être modifiée.

a. Considérer les bases pyrimidiniques que sont la cytosine (C) et la thymine (T). L'atome N-3 (indiqué par *) de l'une de ces bases est un site nucléophile utilisé couramment pour l'alkylation d'un monobrin d'ADN tandis que celui de l'autre ne l'est pas.



i. **Choisir** (en l'entourant) la base, C ou T, possédant l'atome N-3 le plus nucléophile.

(i)	C	T
-----	---	---

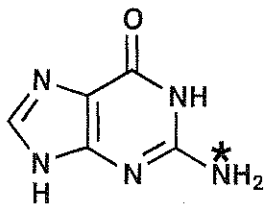
ii. **Dessiner** deux formes de résonance complémentaires de la molécule sélectionnée afin de justifier votre réponse. Indiquer toutes les charges formelles non-nulles sur les atomes des formes de résonance dessinées.

(ii)	
------	--

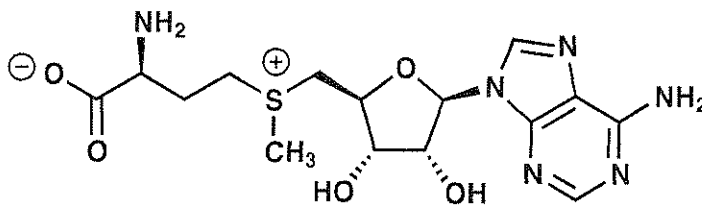
Nom :

Code : BEL

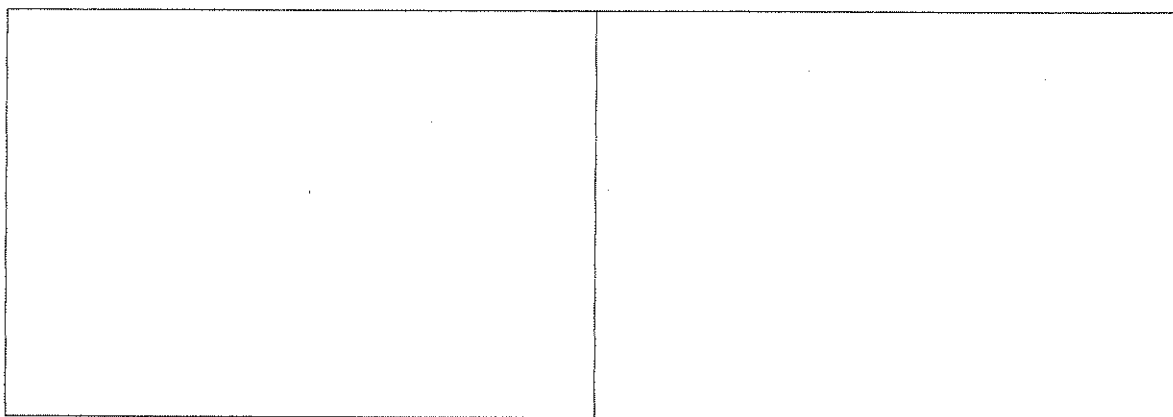
b. Une modification naturelle courante de l'ADN est la méthylation de la position marquée par * de la guanine (G) par la S-adosyle méthionine (SAM). **Dessiner** la structure des deux produits de la réaction entre la guanine et la SAM.



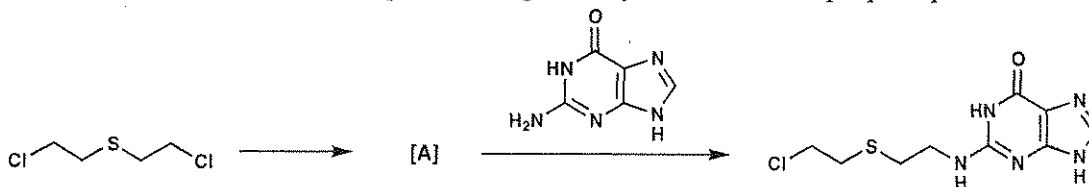
G



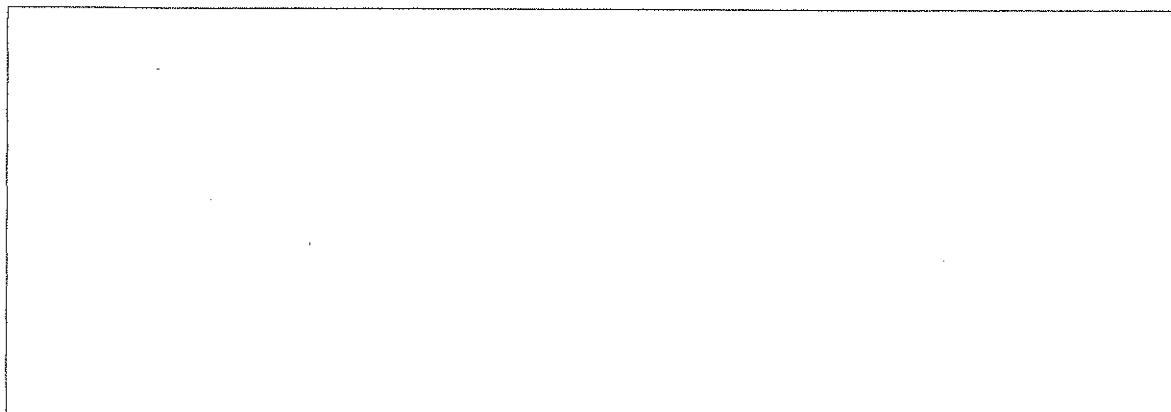
SAM



c. Le gaz moutarde est l'un des premiers agent alkylant de l'ADN préparé par l'homme.

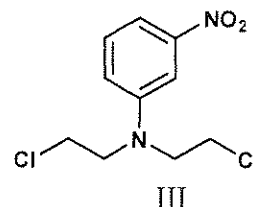
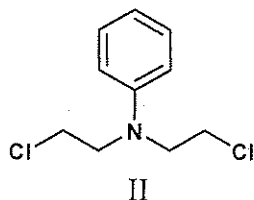
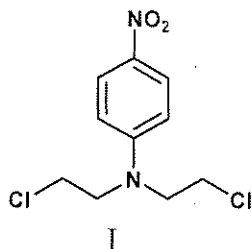


Le gaz moutarde agit en formant tout d'abord, par une réaction intramoléculaire, un intermédiaire A qui alkylera directement l'ADN pour donner un acide nucléique comme indiqué dans l'équation ci-dessus. **Dessiner** la structure de l'intermédiaire réactionnel A.



d. Les analogues azotés du gaz moutarde réagissent de manière similaire à celle du dérivé sulfuré de la partie c. La réactivité de ces composés peut être modulée par la nature du troisième substituant de l'atome d'azote. La réactivité des analogues azotés du gaz moutarde augmente avec l'augmentation de la nucléophilie de l'atome d'azote central. **Choisir** le composé le plus et le moins réactif de ces groupes d'analogues azotés.

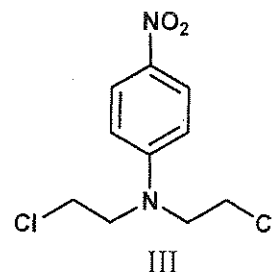
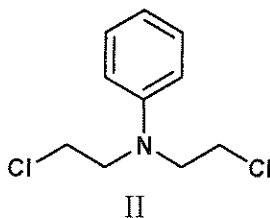
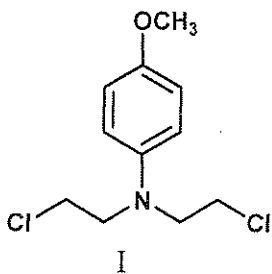
i.



PLUS REACTIF:

MOINS REACTIF:

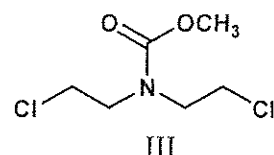
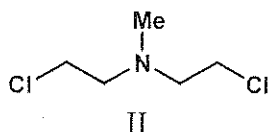
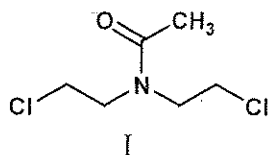
ii.



PLUS REACTIF:

MOINS REACTIF:

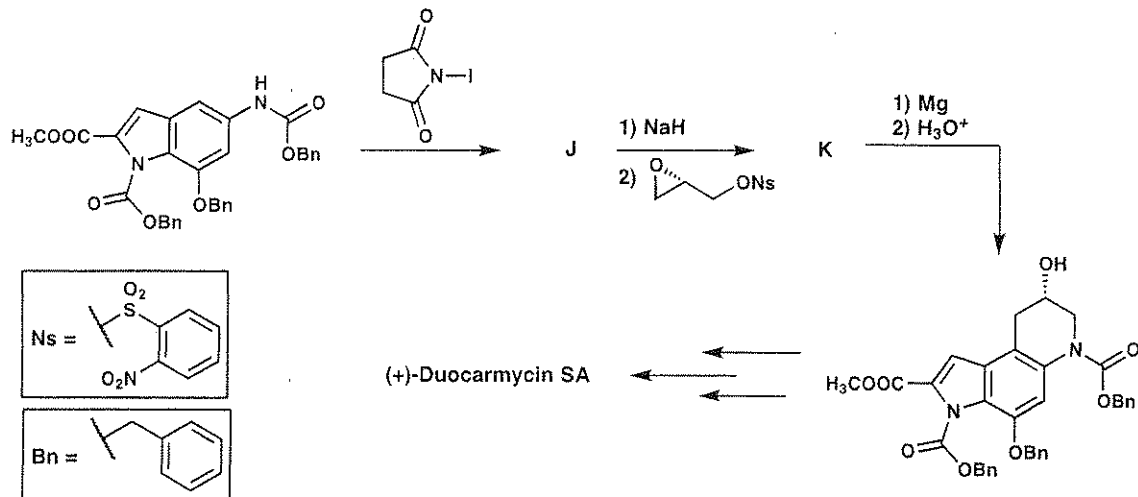
iii.



PLUS REACTIF:

MOINS REACTIF:

e. Certaines classes de produits naturels agissent comme des agents alkylant de l'ADN. Cela leur confère une activité anti-tumorale faisant d'eux de potentielles agents pour les thérapies anti-cancéreuse. Les duocarmycines sont une de ces classes. Quelques étapes d'une synthèse totale asymétrique sont indiquées ci-dessous. **Dessiner** les structures des composés isolables **J** et **K**.

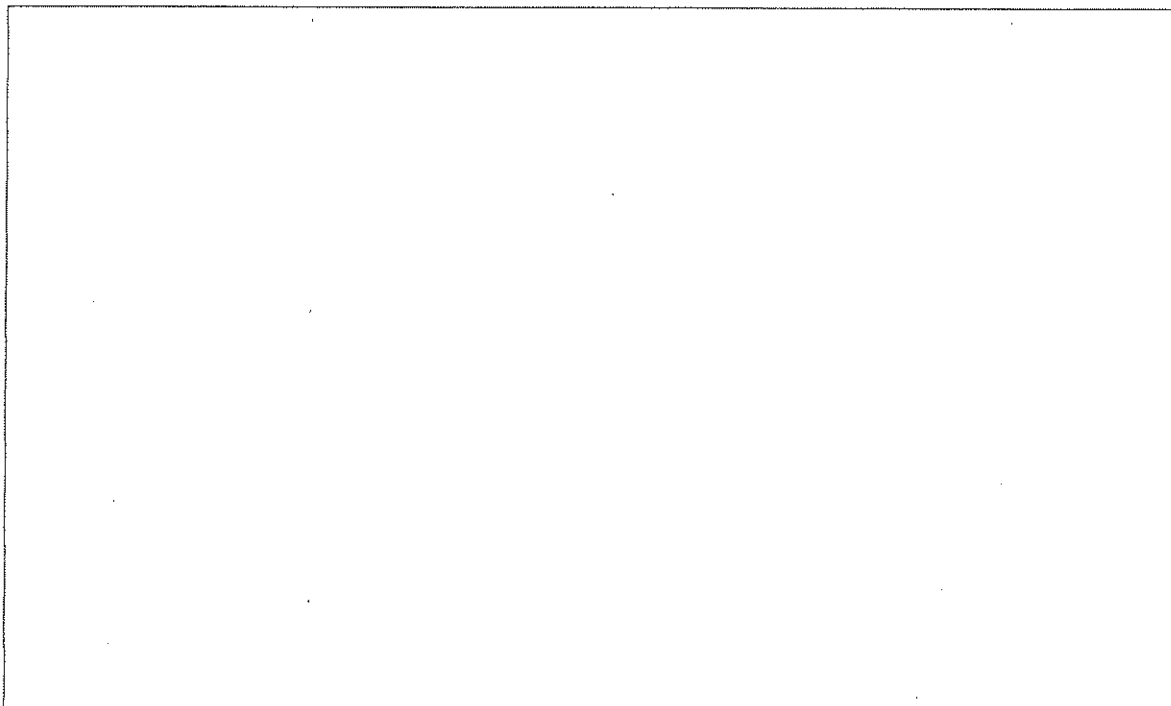
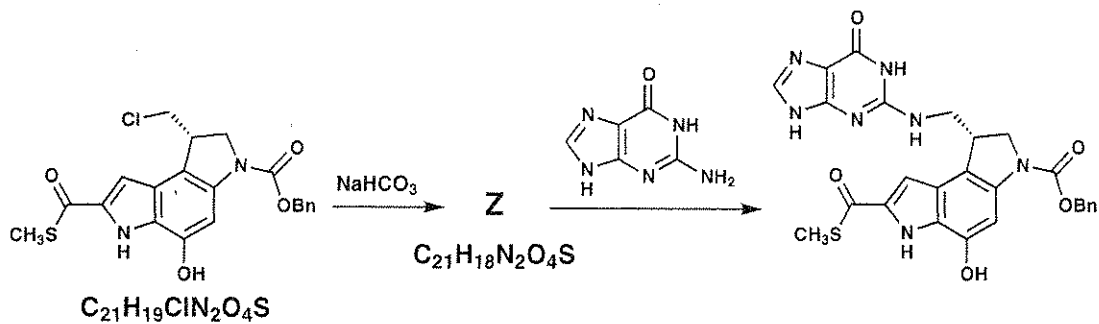


J	K
----------	----------

Nom :

Code : BEL .

f. De petites molécules similaires ont été synthétisées pour étudier le principe de fonctionnement des duocarmycines. Un de ces exemples est le thioester représenté ci-dessous. **Dessiner** la structure de l'intermédiaire réactif **Z**.

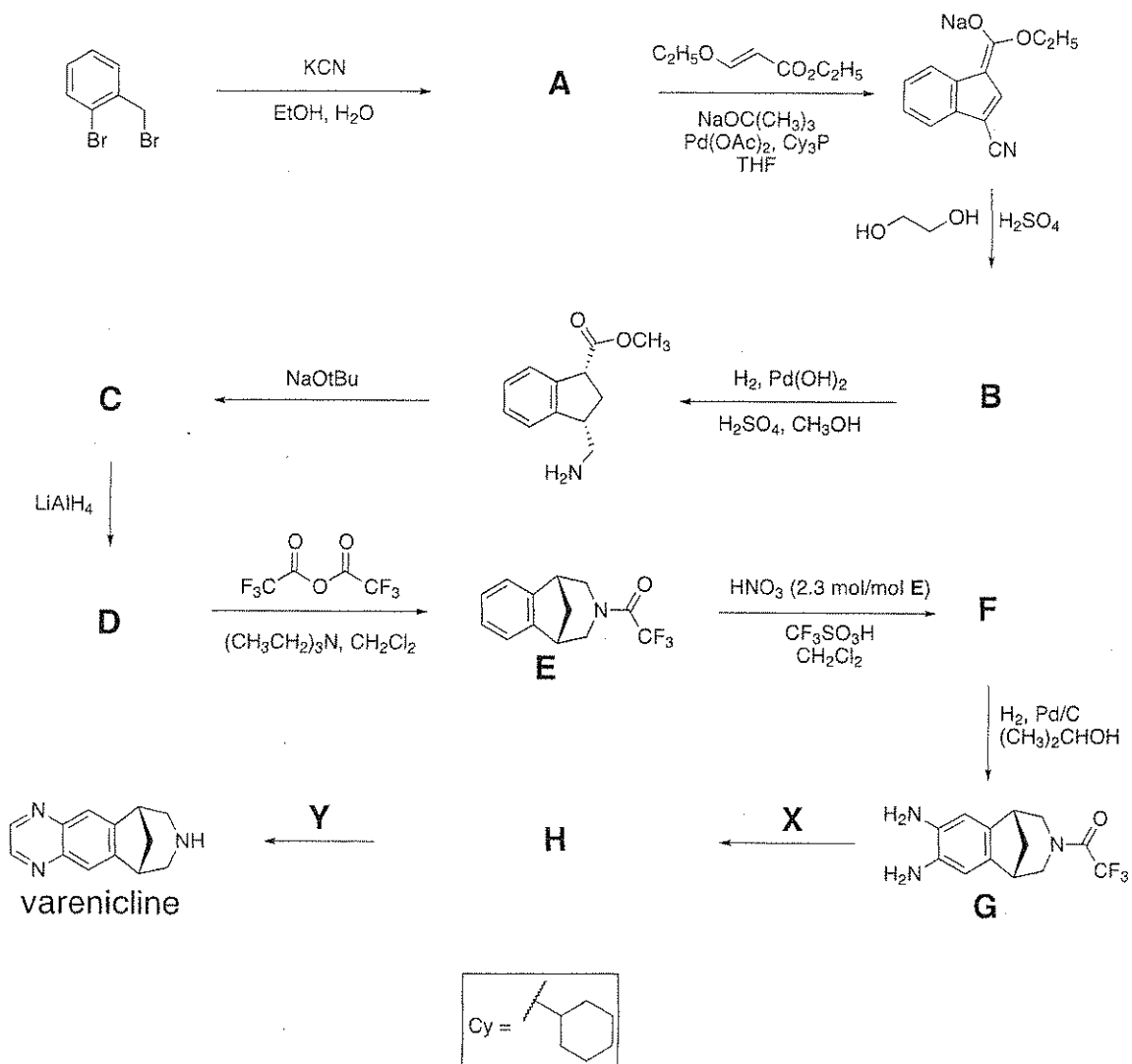


PROBLEME 6

6,6 % du Total

a	b	c	d	Problème 6	
2	4	6	8	20	6,6%

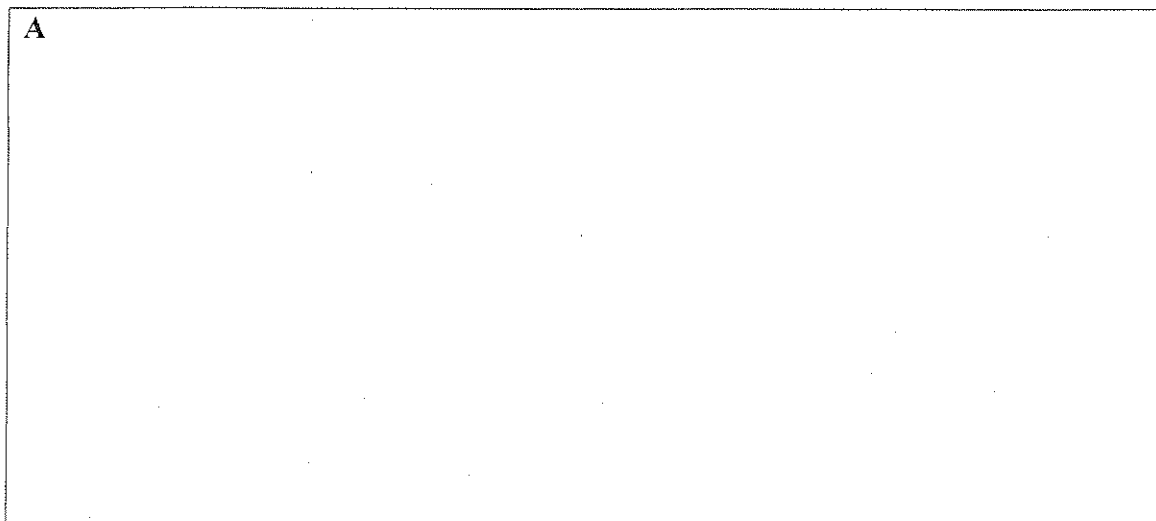
La varénicline a été développée pour le traitement oral de la dépendance au tabac et peut être synthétisée par la voie présentée ci-dessous. Tous les composés indiqués par une lettre sont des espèces neutres et isolables.



Nom :

Code : BEI

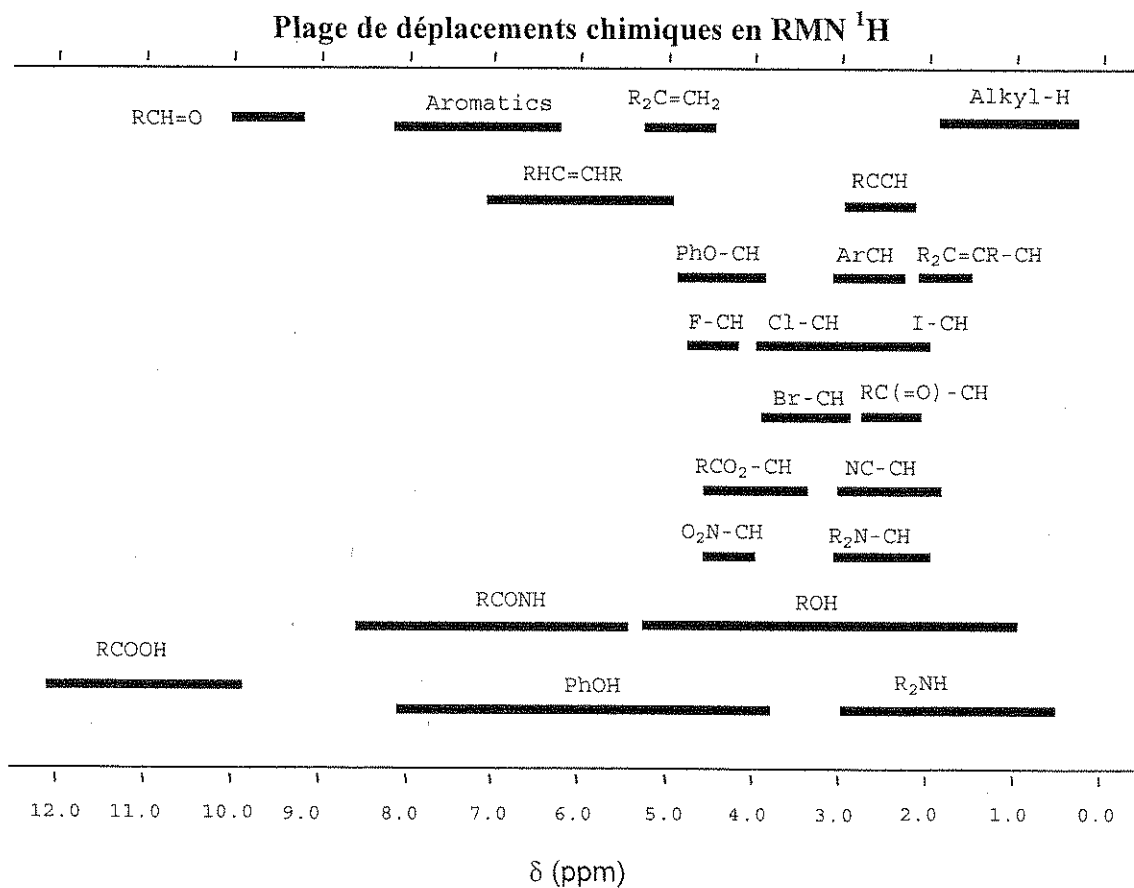
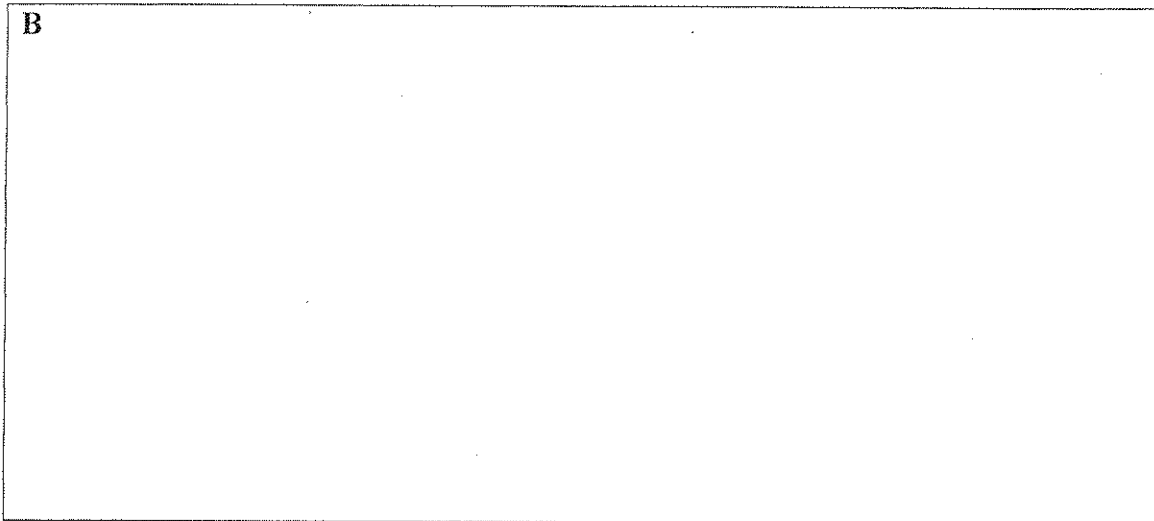
a. Suggérer une structure pour le composé A.



Nom :

Code : BEL

b. Suggérer une structure pour le composé **B** cohérente avec les données RMN-¹H suivantes : δ 7,75 (singulet, 1H), 7,74 (doublet; 1H; $J = 7,9$ Hz), 7,50 (doublet; 1H; $J = 7,1$ Hz), 7,22 (multiplet, 2H non équivalents), 4,97 (triplet; 2H; $J = 7,8$ Hz), 4,85 (triplet; 2H; $J = 7,8$ Hz)



e. Suggérer une structure pour les composés **C**, **D** et **F**.

C	D
F	

d. Suggérer des réactifs **X** et **Y** permettant la conversion du composé **G** en varénicline et donner l'intermédiaire isolable **H**.

X	Y
H	

PROBLÈME 7

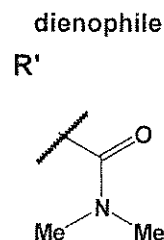
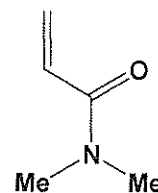
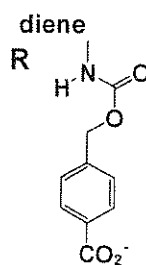
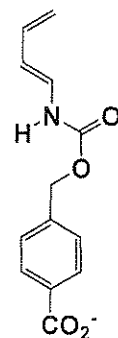
7,5 % du Total

a	b	c	d	e	f	Problème 7	
9	15	8	6	8	6	52	7,5%

Une enzyme artificielle a été conçue afin de se lier aux deux substrats montrés ci-dessous (diène et diénoophile) et de catalyser la réaction de Diels-Alder entre ces deux molécules.

a. Sans l'intervention d'une enzyme, il existe huit produits potentiels pour une réaction de Diels-Alder impliquant ces deux réactifs.

i. Dessiner les structures de deux produits possibles étant des **régioisomères** dans les cases ci-dessous. Utiliser des traits pleins (—) et traits pointillés (.....) pour représenter la stéréochimie de chaque produit. Utiliser **R** et **R'** (ci-dessous) pour représenter les substituants de la molécule qui ne participent pas directement à la réaction.



--	--

Nom :

Code : BEL

ii. Dessiner les structures de deux produits possibles étant des **énantiomères** dans les cases ci-dessous. Utiliser des traits pleins (—) et traits pointillés (.....) pour représenter la stéréochimie de chaque produit dans vos structures. Utiliser **R** et **R'** comme pour la partie (i).

--	--

iii. Dessiner les structures de deux produits possibles étant des **diastéréoisomères** dans les cases ci-dessous. Utiliser des traits pleins (—) et traits pointillés (.....) pour représenter la stéréochimie de chaque produit dans vos structures. Utiliser **R** et **R'** comme pour la partie (i).

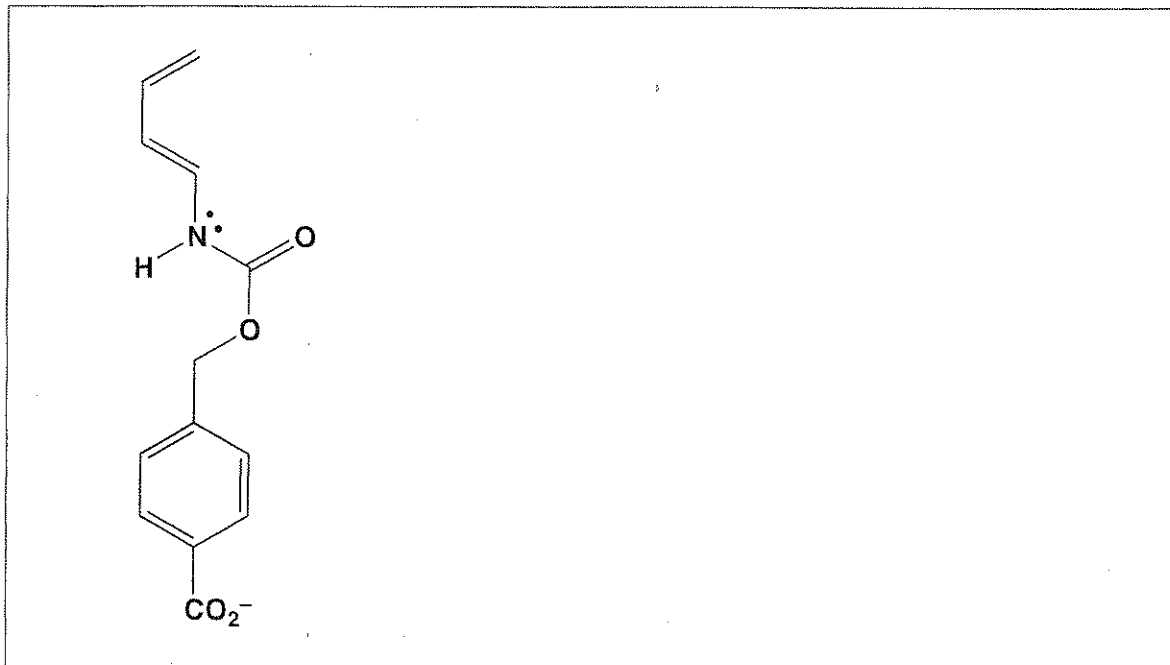
--	--

Nom :

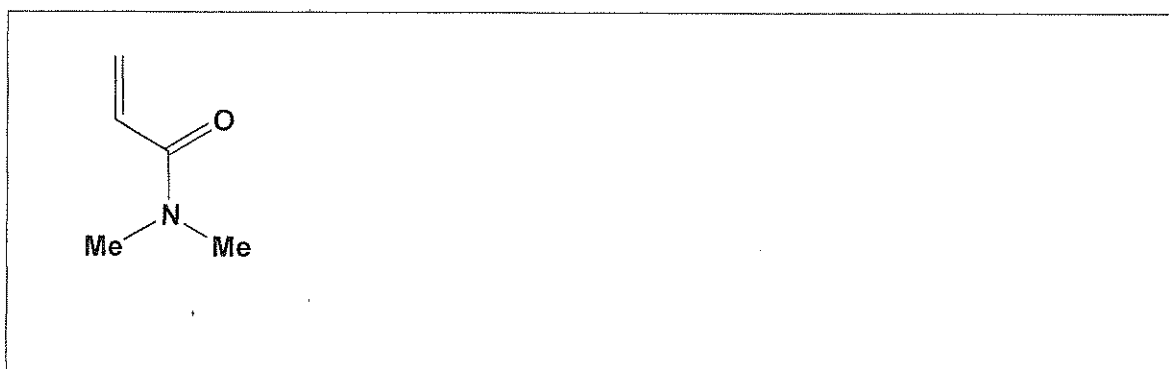
Code : BEL

b. La vitesse et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder dépendent du degré de complémentarité électronique entre les deux réactifs. Les structures du diène et du diénophile de la partie a sont données ci-dessous.

i. Entourer l'atome de carbone du diène possédant une densité électronique accrue et qui peut donc jouer le rôle de donneur d'électrons au cours de la réaction. Justifier votre réponse en dessinant une structure de résonance du diène dans la case ci-dessous. Ne pas oublier d'indiquer toutes les charges formelles non-nulles sur la structure de résonance.



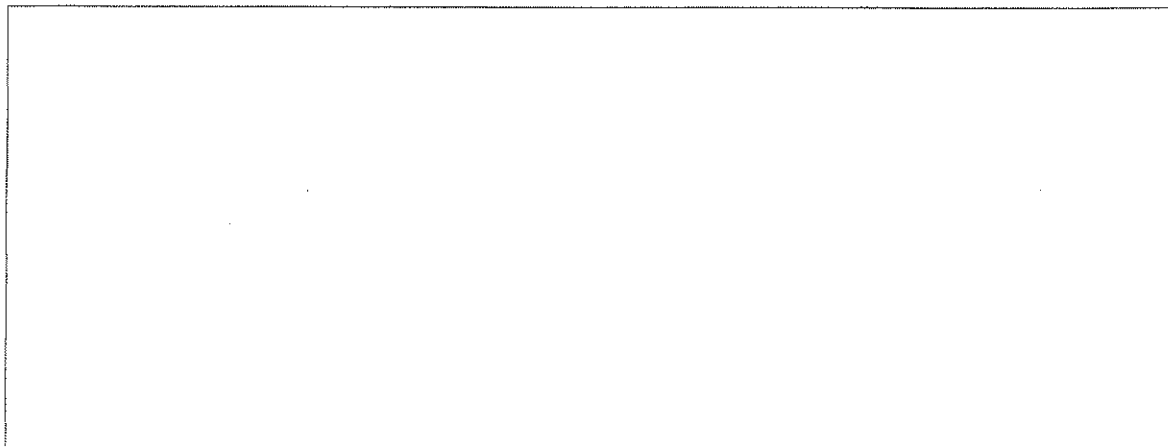
ii. Entourer l'atome de carbone dans le diénophile possédant une densité électronique plus faible et qui peut donc jouer le rôle d'accepteur d'électrons au cours de la réaction. Justifier votre réponse en dessinant une structure de résonance du diénophile dans la case ci-dessous. Ne pas oublier d'indiquer toutes les charges formelles non-nulles sur la structure de résonance.



Nom :

Code : BEL

iii. En se basant sur les réponses de (i) et (ii), dessiner le régioisomère majoritairement formé au cours de la réaction de Diels-Alder non catalysée entre le diène et le diénophile. Il n'est pas nécessaire de spécifier la stéréochimie du produit

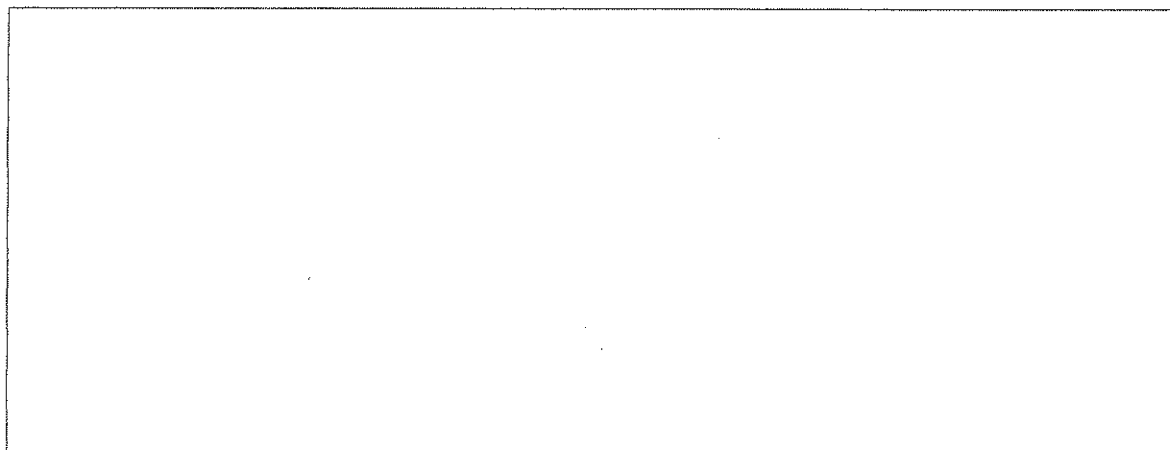
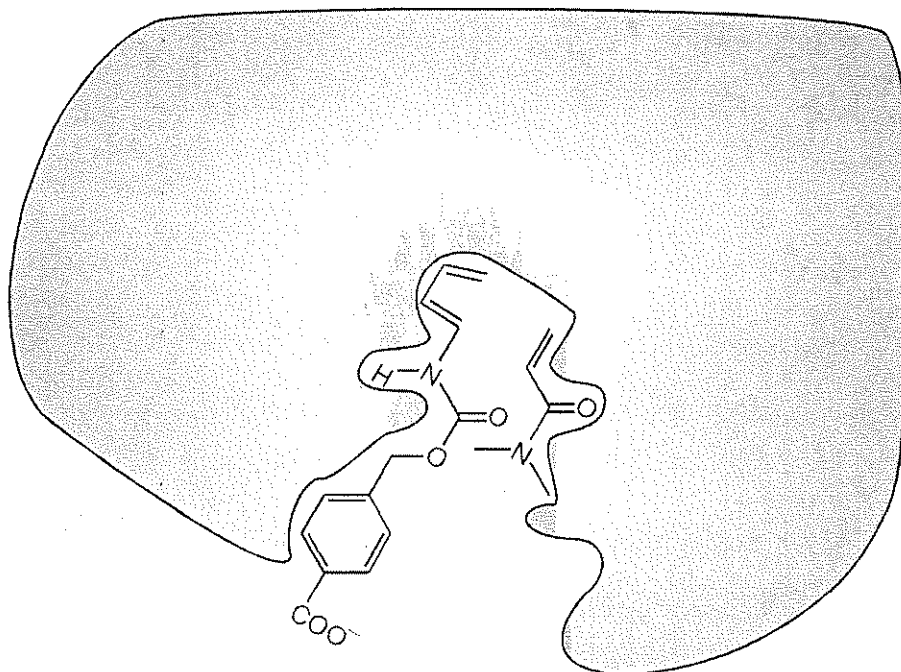


Nom :

Code : BEL

c. Le schéma ci-dessous représente les réactifs de la réaction de Diels-Alder tels qu'ils sont dans le site actif de l'enzyme artificielle avant qu'ils ne forment l'état de transition aboutissant au produit. La partie grise du schéma représente une section en coupe de l'enzyme. Lorsque les deux molécules sont attachées dans le site actif comme indiqué ci-dessous, le diénophile se trouve **en dessous** du plan de coupe et le diène se trouve **au dessus** du plan de coupe.

Dessiner dans la case ci-dessous la structure du produit de la réaction lorsque celle-ci est catalysée par l'enzyme telle que représentée ici. Indiquer la stéréochimie du produit et utiliser **R** et **R'** comme en a.



Nom :

Code : BEI

d. Considérer les énoncés suivants concernant les enzymes (artificielles ou naturelles). Pour chaque énoncé, indiquer si celui-ci est **Vrai** ou **Faux** (entourer votre réponse).

i. Les enzymes se lient plus fortement à l'état de transition de la réaction qu'aux réactifs ou qu'aux produits.

Vrai **Faux**

ii. Les enzymes modifient la constante d'équilibre d'une réaction pour favoriser la formation du produit.

Vrai **Faux**

iii. La catalyse enzymatique augmente toujours l'entropie d'activation d'une réaction par rapport à la réaction non catalysée.

Vrai **Faux**

Nom :

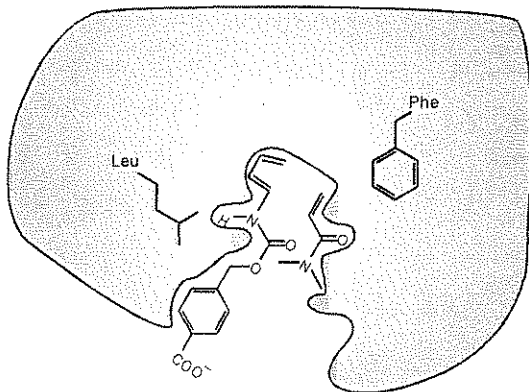
Code : BEL

e. Des versions modifiées de l'enzyme artificielle ont été préparées (enzymes I, II, III et IV, représentées ci-dessous). Deux acides aminés qui varient entre les enzymes sont indiqués explicitement. Considérer que ces groupements fonctionnels de l'enzyme, représentés sur les figures, sont proches des fragments adjacents des réactifs lorsqu'ils forment l'état de transition dans le site actif de l'enzyme.

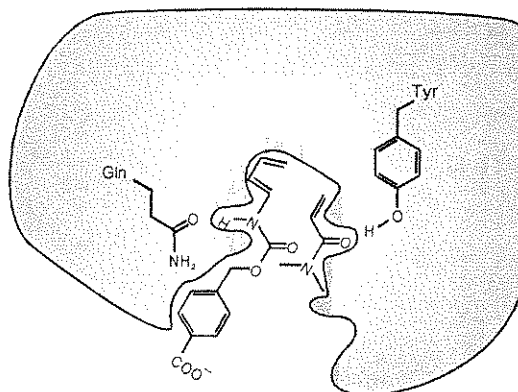
Laquelle de ces quatre enzymes accélère le plus cette réaction de Diels-Alder par rapport à la même réaction non catalysée ?

Enzyme n°

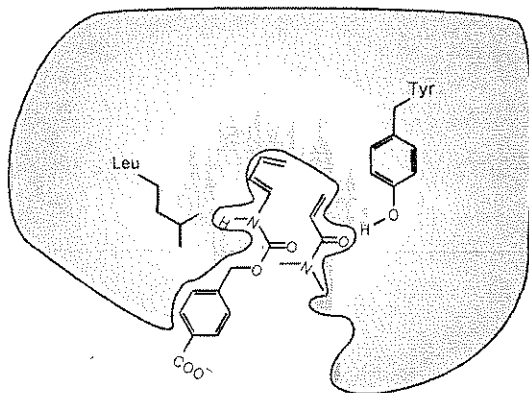
Enzyme I



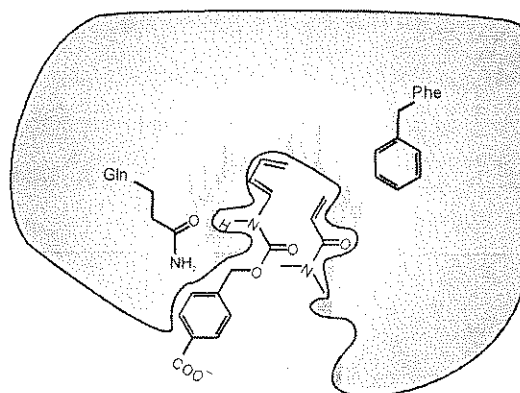
Enzyme II



Enzyme III



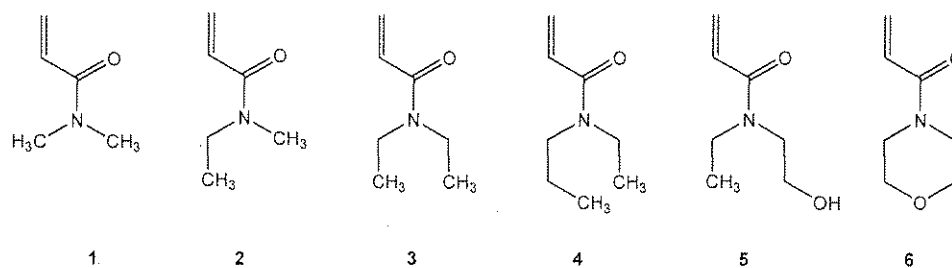
Enzyme IV



Nom :

Code : BEL

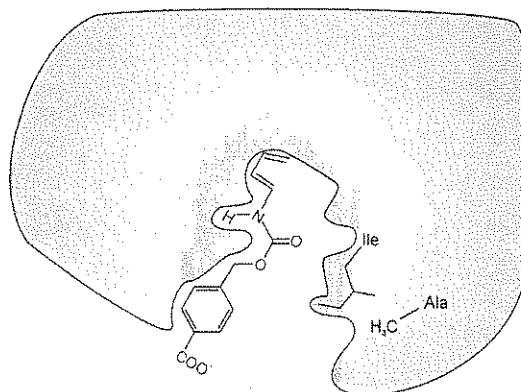
f. La spécificité envers le substrat des enzymes artificielles **V** et **VI** (ci-dessous) a été testée en utilisant les réactifs diénophiles **1-6** :



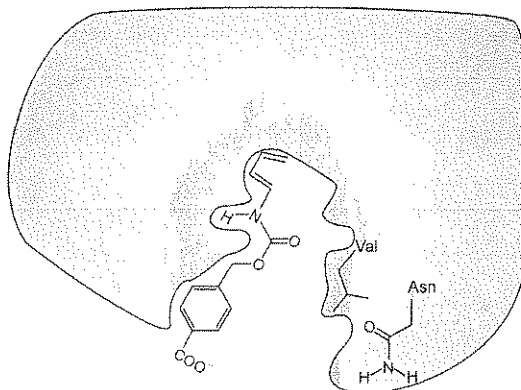
L'activité de l'enzyme **V** est maximale pour le diénophile n°1. Cependant, l'enzyme **VI** est le plus efficace en présence d'un autre diénophile. Pour lequel des six diénophiles ci-dessus l'activité de l'enzyme **VI** est-elle maximale ?

Diénophile n°

Enzyme V



Enzyme VI

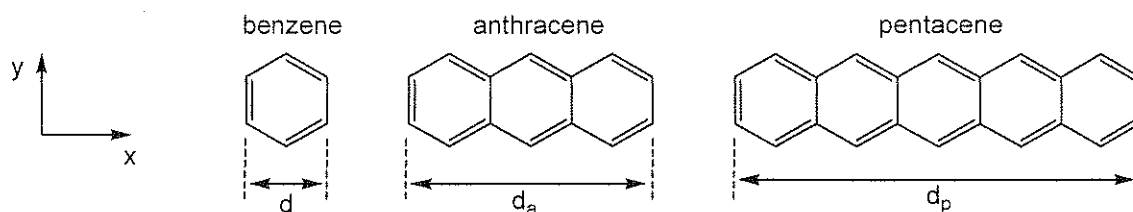


PROBLÈME 8

8,3% du Total

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Problème 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8,3%

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) sont des polluants atmosphériques, des composants des LEDs organiques et des composants du milieu interstellaire. Ce problème porte sur l'étude de PAHs dits linéaires, caractérisés par une largeur d'un cycle benzénique et d'une longueur variable. Le benzène, l'anthracène et le pentacène, dont les structures sont représentées ci-dessous, en sont des exemples. Les propriétés physiques et chimiques de ces composés dépendent de l'extension de la délocalisation du nuage électronique des électrons π sur l'ensemble de la molécule.



a. La longueur typique du noyau benzénique est $d = 240$ pm. Estimer la longueur selon l'axe horizontal (x) pour l'anthracène et le pentacène, notées respectivement d_a et d_p , à partir de cette donnée.

Pour l'anthracène, $d_a =$

Pour le pentacène, $d_p =$

b. Pour simplifier, considérer que les électrons π du benzène peuvent être modélisés par des particules contenues dans une boîte carrée. Dans le cadre de ce modèle, les électrons conjugués des PAHs peuvent être considérés comme des particules libres, contenues dans une boîte rectangulaire à deux dimensions dans le plan xy .

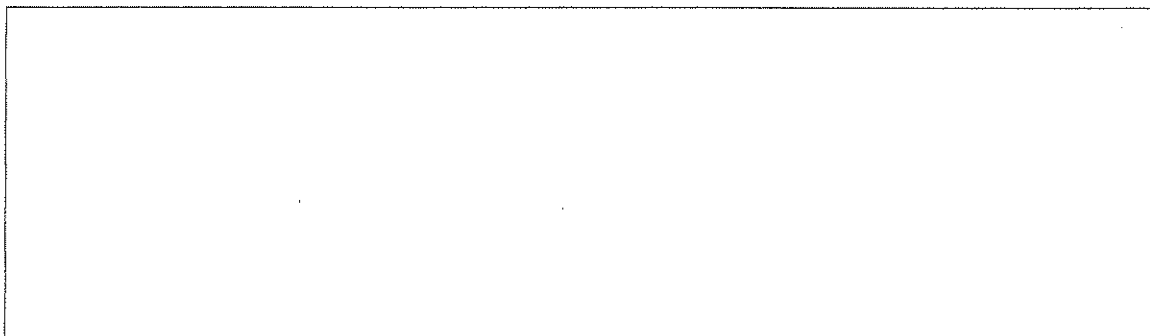
Pour des électrons dans une boîte à deux dimensions disposée selon les axes x et y , l'énergie des différents états quantiques électroniques est donnée par l'expression :

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

Dans cette expression, n_x et n_y sont les nombres quantiques décrivant les niveaux énergétiques et prennent des valeurs entières comprises entre 1 et ∞ , h est la constante de Planck, m_e est la masse de l'électron et L_x et L_y sont les dimensions de la boîte.

Dans ce problème, considérer les électrons π des PAHs comme des particules dans une boîte à deux dimensions. Les nombres quantiques n_x et n_y sont **indépendants**.

i. En supposant que l'unité benzénique a des dimensions selon x et y toutes deux égales à d , donner une formule générale exprimant la valeur des niveaux énergétiques d'un PAH linéaire en fonction des nombres quantiques n_x et n_y , de la longueur d , du nombre de noyaux aromatiques fusionnés w et des constantes fondamentales h et m_e .



ii. Le diagramme représenté ci-dessous montre qualitativement les positions des niveaux énergétiques électroniques pour le pentacène. Y sont également indiqués les nombres quantiques n_x et n_y associés pour tous les niveaux occupés ainsi que pour le niveau énergétique inoccupé de plus basse énergie. Les électrons de spins opposés sont représentés par des flèches pointant vers le haut ou vers le bas. Les niveaux énergétiques sont étiquetés par les nombres quantiques $(n_x ; n_y)$.

Pentacène :

— (3 ; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2 ; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1 ; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1 ; 1)

Nom :

Code : BEL

Le diagramme des niveaux énergétiques de l'anthracène est représenté ci-dessous. Remarquer que des niveaux différents peuvent avoir la même énergie. Compléter le diagramme avec le bon nombre d'électrons π (représentés par des flèches pointant vers le haut ou vers le bas) pour l'anthracène. Déterminer également les nombres quantiques n_x et n_y correspondant aux niveaux énergétiques peuplés et au niveau vacant de plus basse énergie. Reporter ensuite ces valeurs dans les espaces vides entre parenthèses à côté de chaque niveau.

Anthracène :

__ (;)

__ (;) __ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

iii. Utiliser ce modèle pour représenter un diagramme des niveaux énergétiques du benzène et remplir de manière pertinente ces niveaux avec les électrons. Inclure les niveaux énergétiques jusqu'au niveau vacant de plus basse énergie. Étiqueter chaque niveau énergétique par les nombres quantiques n_x et n_y correspondants.

Ne pas supposer que le modèle étudié ici (particule dans une boîte carrée) donne des niveaux énergétiques identiques à ceux obtenus par d'autres modèles.

iv. La réactivité des PAHs est en général inversement corrélée à l'écart énergétique ΔE entre le plus haut niveau occupé par des électrons π et le niveau vacant de plus basse énergie. Calculer l'écart énergétique ΔE (en J) entre le plus haut niveau occupé et le niveau vacant de plus basse énergie pour le benzène, l'anthracène et le pentacène. Utiliser les résultats des parties ii) et iii) pour l'anthracène et le benzène respectivement. À défaut, utiliser (2 ; 2) comme plus haut niveau occupé et (3 ; 2) comme niveau vacant de plus basse énergie pour ces deux molécules (ces valeurs ne sont pas nécessairement les valeurs réelles).

ΔE pour le benzène :

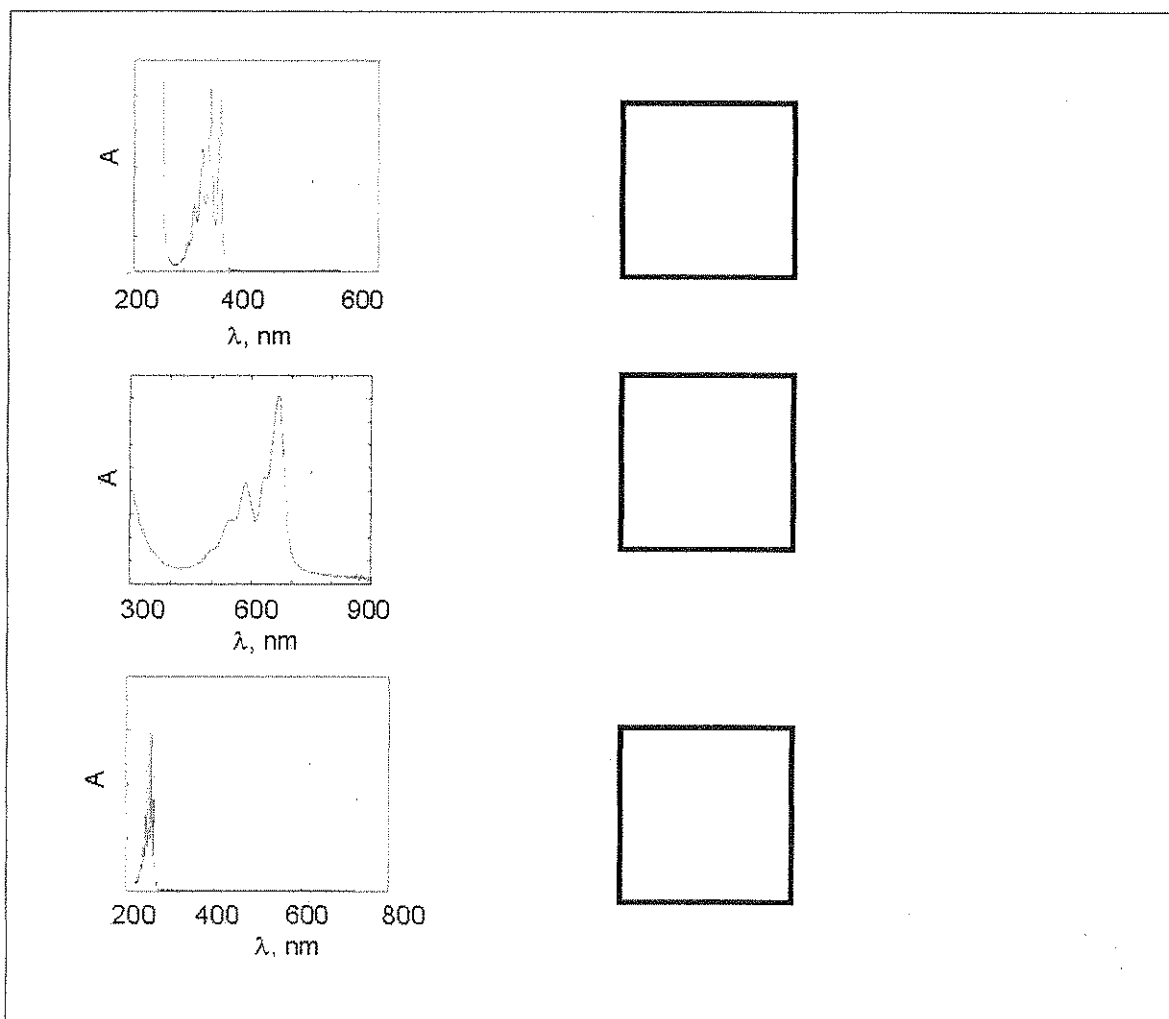
ΔE pour l'anthracène :

ΔE pour le pentacène :

Classer le benzène (**B**), l'anthracène (**A**) et le pentacène (**P**) par ordre de réactivité croissante en plaçant les lettres correspondantes de gauche à droite dans le cadre ci-dessous.

Moins réactif -----> Plus réactif

v. Les spectres d'absorption électronique (absorbance molaire en fonction de la longueur d'onde) pour le benzène (**B**), l'anthracène (**A**) et le pentacène (**P**) sont représentés ci-dessous. En se référant qualitativement sur le modèle de la particule dans une boîte, indiquer la molécule correspondant à chaque spectre en écrivant la lettre appropriée dans la case à sa droite.

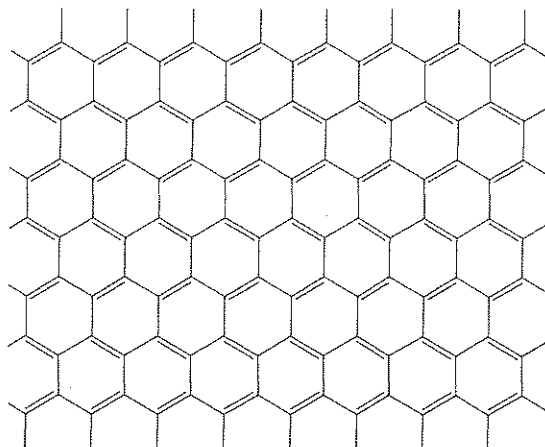


c. Le graphène est une feuille d'atomes de carbone organisée selon une structure en nid d'abeille à deux dimensions. Il peut être assimilé dans le cas limite à un hydrocarbure polyaromatique infini selon deux dimensions. Le prix Nobel de physique a été attribué en 2010 à Andrei Geim and Konstantin Novoselov pour leurs expériences innovantes sur le graphène.

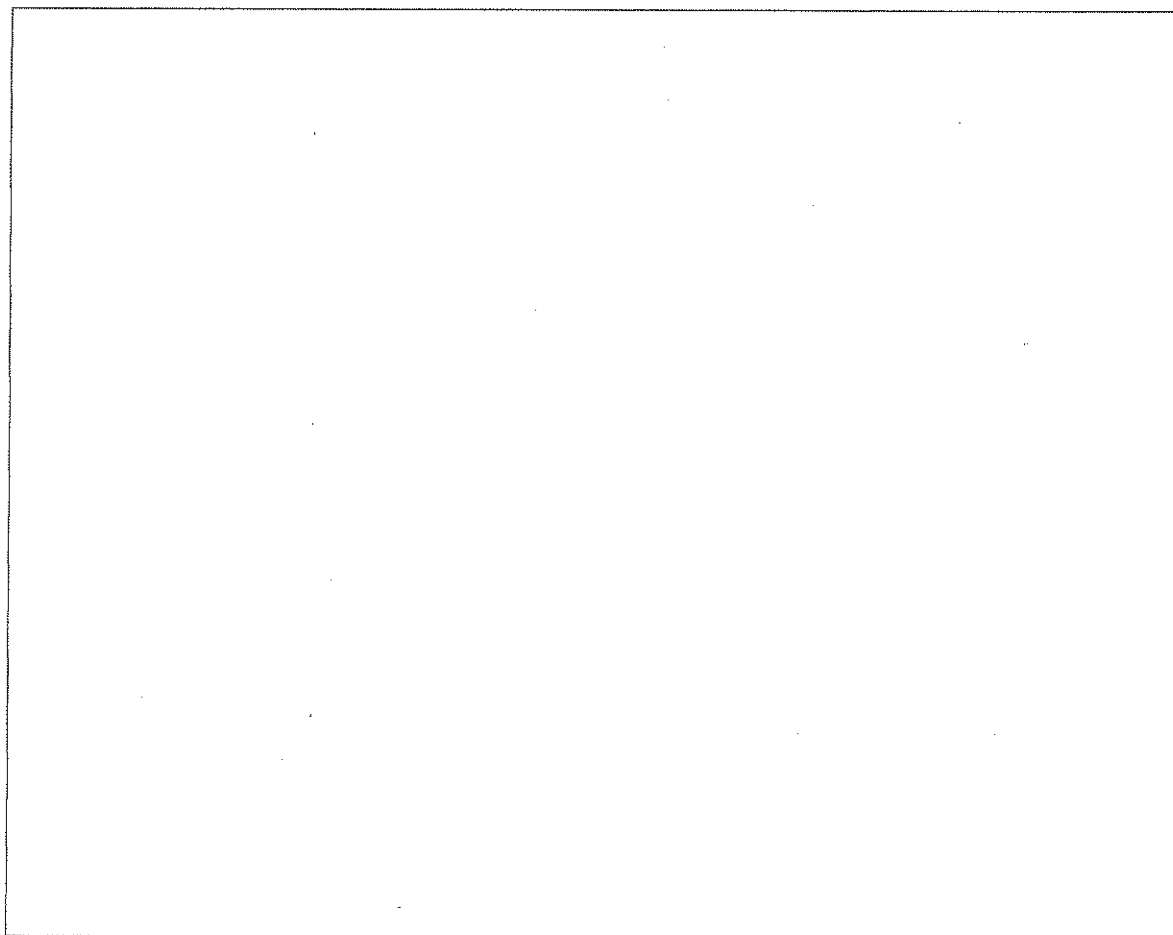
Nom :

Code : BEL

Considérer une couche de graphène de dimensions dans le plan $L_x = 25 \text{ nm}$ et $L_y = 25 \text{ nm}$. Une partie de cette couche est représentée ci-dessous.

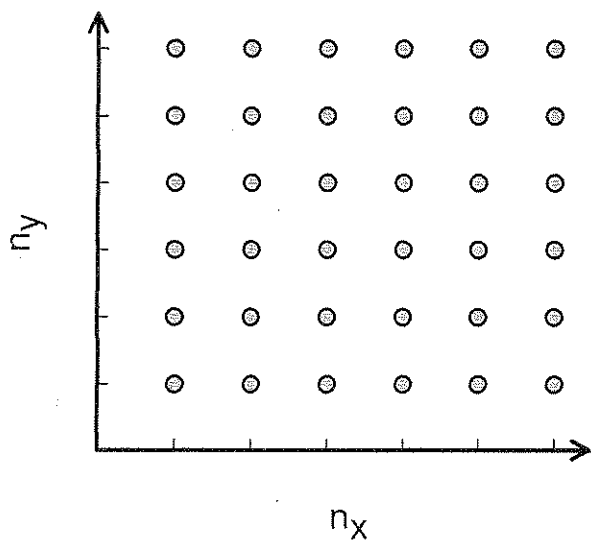


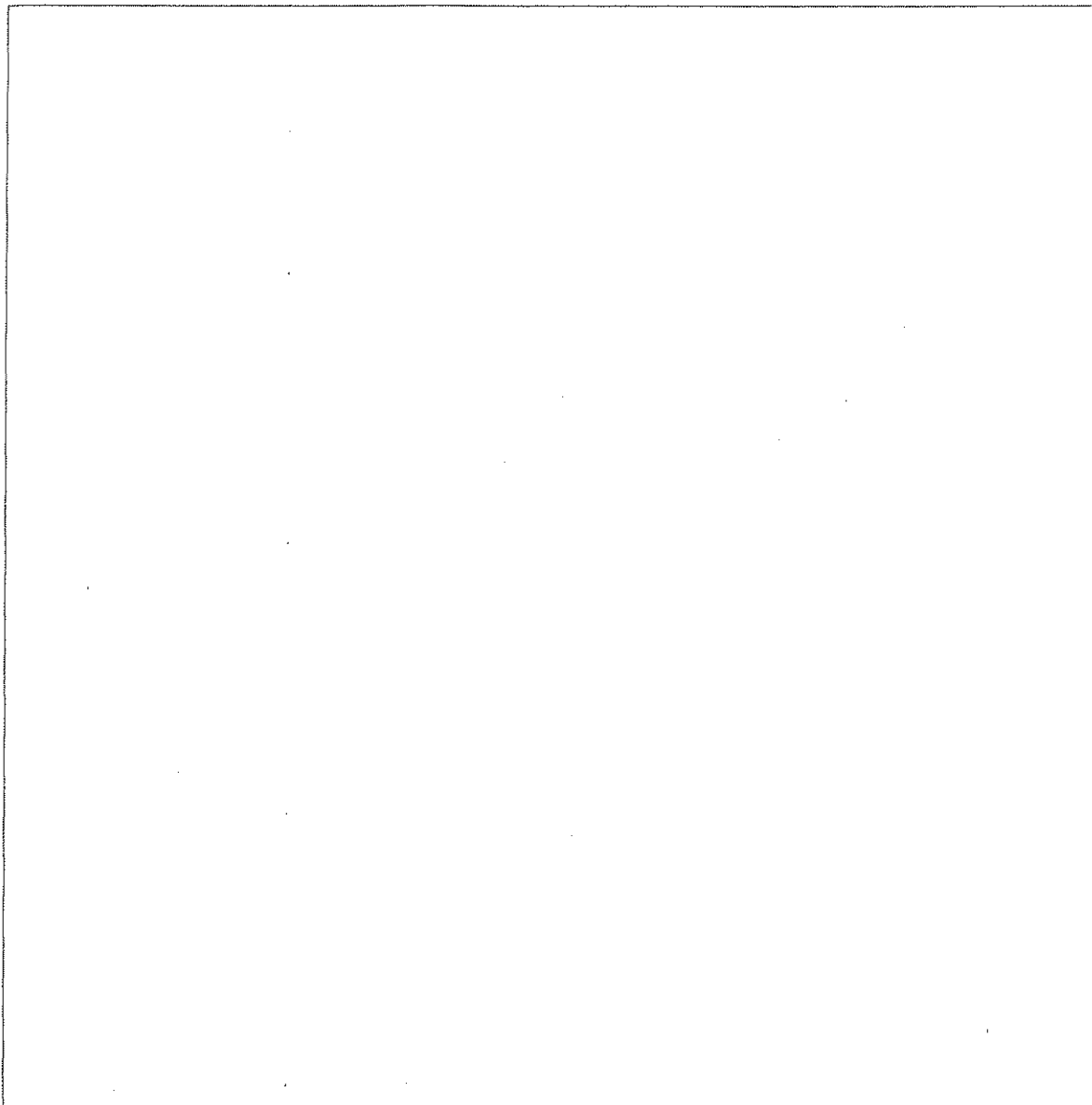
i. L'aire d'une unité hexagonale à six atomes de carbone est de $\sim 52400 \text{ pm}^2$. Calculer le nombre d'électrons π dans une couche de graphène de 25 nm sur 25 nm . Pour ce problème, vous pouvez négliger les électrons des bords, c'est-à-dire ceux à l'extérieur des hexagones entiers représentés sur l'image.



ii. Les électrons π du graphène peuvent être considérés comme des électrons libres dans une boîte à deux dimensions.

Dans les systèmes contenant un grand nombre d'électrons, il est impossible de déterminer un niveau énergétique unique correspondant au plus haut niveau occupé. En revanche, un grand nombre d'états électroniques sont très proches parmi lesquels certains restent vacants. Les niveaux occupés de plus haute énergie constituent le niveau de Fermi. Le niveau de Fermi du graphène est défini par un grand nombre de combinaisons de valeurs des nombres quantiques n_x et n_y . Déterminer l'énergie du niveau de Fermi pour un carré de graphène de $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ par rapport au niveau occupé de plus basse énergie. Ce dernier a une énergie non nulle mais négligeable : elle sera supposée nulle dans ce problème. Pour répondre à cette question, il peut être utile de représenter les états quantiques (n_x, n_y) comme des points sur une grille à deux dimensions (voir le schéma ci-dessous) et d'examiner le remplissage des niveaux énergétiques par des paires d'électrons. Pour le nombre d'électrons du système, utiliser la valeur déterminée dans la partie (i) ou, à défaut, la valeur 1000 (cette valeur n'est pas nécessairement la valeur réelle).





iii. La conductivité de matériaux ressemblant au graphène est inversement corrélée à l'écart énergétique entre le niveau vacant de plus basse énergie et le niveau occupé de plus haute énergie. D'après votre analyse et votre compréhension du comportement des électrons π dans les PAHs et dans le graphène, prédire si, à une température donnée, la conductivité d'un carré de graphène de $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ est inférieure, égale ou supérieure à celle d'un carré de graphène de $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ (le plus grand obtenu à ce jour). Entourer la réponse correcte.

inférieure

égale

supérieure