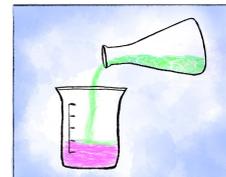


Samedi 19 novembre 2022 – Durée : 4h00

Devoir surveillé de chimie 2

Première partie : tableau périodique ; orbitales
moléculaires



Ce devoir est constitué de quatre problèmes indépendants et doit être **rédigé sur deux copies séparées à rendre séparément**.

- **Première copie**
 - Les lanthanides et leur place dans le tableau périodique.
 - Les oxydes d'azote.
- **Deuxième copie**
 - Autour de l'hémoglobine.
 - Synthèse du sulcatol.

Problème 1

Les lanthanides et leur place dans le tableau périodique

Les terres rares constituent un ensemble d'éléments aux propriétés proches : les quinze « lanthanides », de numéro atomique compris entre 57 (lanthane, La) et 71 (lutétium, Lu), ainsi que le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 49$), souvent mélangés aux lanthanides dans les minerais et dont les propriétés sont similaires.

Exception faite du prométhium, radioactif, ces éléments ne sont pas particulièrement rares dans la croûte terrestre : entre 0,5 ppm en masse pour le moins abondant (lutétium) et 70 ppm pour le plus abondant (cérium), à comparer aux 60 ppm du cuivre, 0,075 ppm de l'argent et 0,004 ppm de l'or.

Ils sont répartis de façon assez homogène sur Terre mais les principaux gisements identifiés se situent en Chine, pays qui est de loin le principal producteur de terres rares. Les minerais les plus courants sont la bastnaésite (fluorocarbonate de terres rares) et la monazite (phosphate de terres rares). Les différents éléments y sont présents en mélange et, en raison de la proximité de leurs propriétés, ils sont très difficilement séparables.

Le tableau périodique des éléments (dernière version publiée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée en décembre 2018), comportant notamment les numéros atomiques et masses atomiques molaires est placé en annexe à la fin de l'énoncé.

Données

Constantes universelles

- Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96,5 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les lanthanides sont les éléments de numéro atomique compris entre $Z = 57$ (lanthane, La) et $Z = 71$ (lutétium, Lu). La notation générique « Ln » permet de les désigner tous. Cette partie aborde la façon de les ranger dans le tableau périodique.

Les configurations électroniques de valence expérimentales des atomes des lanthanides et des actinides à l'état fondamental sont fournies dans le **tableau 1**.

57 La (5d) ¹ (6s) ²	58 Ce (4f) ¹ (5d) ¹ (6s) ²	59 Pr (4f) ³ (6s) ²	60 Nd (4f) ⁴ (6s) ²	61 Pm (4f) ⁵ (6s) ²
89 Ac (6d) ¹ (7s) ²	90 Th (6d) ² (7s) ²	91 Pa (5f) ² (6d) ¹ (7s) ²	92 U (5f) ³ (6d) ¹ (7s) ²	93 Np (5f) ⁴ (6d) ¹ (7s) ²
62 Sm (4f) ⁶ (6s) ²	63 Eu (4f) ⁷ (6s) ²	64 Gd (4f) ⁷ (5d) ¹ (6s) ²	65 Tb (4f) ⁹ (6s) ²	66 Dy (4f) ¹⁰ (6s) ²
94 Pu (5f) ⁶ (7s) ²	95 Am (5f) ⁷ (7s) ²	96 Cm (5f) ⁷ (6d) ¹ (7s) ²	97 Bk (5f) ⁹ (7s) ²	98 Cf (5f) ¹⁰ (7s) ²
67 Ho (4f) ¹¹ (6s) ²	68 Er (4f) ¹² (6s) ²	69 Tm (4f) ¹³ (6s) ²	70 Yb (4f) ¹⁴ (6s) ²	71 Lu (4f) ¹⁴ (5d) ¹ (6s) ²
99 Es (5f) ¹¹ (7s) ²	100 Fm (5f) ¹² (7s) ²	101 Md (5f) ¹³ (7s) ²	102 No (5f) ¹⁴ (7s) ²	103 Lr (5f) ¹⁴ (6d) ¹ (7s) ²

Tableau 1 – Configurations électroniques de valence expérimentales des atomes des lanthanides ($Z = 57$ à 71) et des actinides ($Z = 89$ à 103) à l'état fondamental

Q 1 – Identifier l'atome dont la configuration électronique à l'état fondamental constitue la configuration électronique de cœur des lanthanides, en justifiant très brièvement la réponse et écrire la configuration électronique de cet atome à l'état fondamental.

Q 2 – Parmi les configurations électroniques à l'état fondamental des lanthanides ($Z = 57$ à 71), indiquer celles qui sont irrégulières au sens de la méthode de KLECH-KOWSKI, en justifiant brièvement la réponse.

Les cations des lanthanides possèdent des propriétés d'oxydoréduction.

Q 3 – Rappeler la définition d'un oxydant et d'un réducteur.

Les espèces des lanthanides à l'état d'oxydation +III sont toutes très courantes. Il existe aussi des espèces assez stables du cérium, du praséodyme et du terbium à l'état d'oxydation +IV et de l'euporium et du samarium à l'état d'oxydation +II.

Q 4 – En justifiant brièvement la réponse à partir de ces seules informations, prévoir si le potentiel standard E° du couple $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})/\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$ est probablement supérieur ou inférieur à celui des couples analogues ($\text{Ln}^{4+}(\text{aq})/\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$) pour les autres éléments des lanthanides.

Même question pour E° du couple $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})/\text{Eu}^{2+}(\text{aq})$ par rapport aux autres E° ($\text{Ln}^{3+}(\text{aq})/\text{Ln}^{2+}(\text{aq})$).

Q 5 – En justifiant brièvement la réponse à partir des configurations électroniques, indiquer s'il est possible de prévoir que l'état d'oxydation +III est courant pour l'ensemble des lanthanides.

Q 6 – Proposer une justification au fait qu'il existe couramment des espèces du cérium à l'état d'oxydation +IV mais pas à l'état +V.

Un étudiant de niveau L2 demande à la fin d'un cours :

« Je peux facilement justifier la stabilité de Eu^{2+} par rapport à Eu^{3+} en vertu de la règle des « sous-couches » à moitié remplies. Mais j'ai trouvé des données thermodynamiques étonnantes à propos de cette règle. D'après l'Usuel de chimie générale et minérale de BERNARD et BUSNOT, les enthalpies standard de formation à 298 K des atomes N et O à l'état gazeux valent respectivement $\Delta_f H^\circ(\text{N}(\text{g})) = 472,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{O}(\text{g})) = 249,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: y aurait-il une erreur dans ces données ? »

Q 7 – Proposer une réponse à cet étudiant abordant :

- le sens ou l'absence de sens à donner à l'expression « stabilité de Eu^{2+} par rapport à Eu^{3+} » ;
- l'existence ou l'absence de principes de mécanique quantique justifiant la « règle de stabilité des « sous-couches » à moitié remplies » ;
- L'identification du problème de l'étudiant avec le sens de l'inégalité $\Delta_f H^\circ(\text{N}(\text{g})) > \Delta_f H^\circ(\text{O}(\text{g}))$, une interprétation du sens de cette inégalité ou la conclusion qu'il y a une erreur dans ces données.

Des arguments concis mais précis sont attendus pour cette réponse.

Dans la dernière version du tableau périodique fournie par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC en anglais) fournie en annexe, les lanthanides sont regroupés dans une seule case sous l'yttrium, puis individualisés sur une ligne de quinze éléments située sous le tableau périodique. Des projets de tableau périodique à 32 colonnes sont actuellement proposés par des auteurs pour inclure tous ces éléments au cœur du tableau périodique plutôt que de les placer à part. Deux propositions sont notamment à l'étude, elles sont nommées A ([figure 1](#)) et B ([figure 2](#)).

1 H														2 He
3 Li	4 Be												...	10 Ne
11 Na	12 Mg											...	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc								22 Ti	23 V	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y								40 Zr	41 Nb	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	...	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	...	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	118 Og

Figure 1 – Proposition A de tableau périodique à 32 colonnes

1 H														2 He
3 Li	4 Be												...	10 Ne
11 Na	12 Mg											...	18 Ar	
19 K	20 Ca								21 Sc	22 Ti	23 V	36 Kr
37 Rb	38 Sr								39 Y	40 Zr	41 Nb	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	...	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	...	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	118 Og

Figure 2 – Proposition B de tableau périodique à 32 colonnes

Q 8 – Expliquer en quoi le regroupement de quinze éléments pour les lanthanides dans une ligne du tableau périodique (comme dans celui de l’IUPAC) peut présenter une difficulté pédagogique.

Q 9 – Montrer en quoi ces deux propositions résolvent de façon différente la difficulté identifiée à la **question 8**. Proposer des arguments favorables et défavorables aux propositions A et B :

- dans un premier temps en ne considérant que les configurations électroniques fournies dans le **tableau 1** ;
- dans un second temps en considérant aussi les données expérimentales du **tableau 2** (températures de fusion, énergies d’ionisation, électronégativités).

Cette **question 9** nécessite des argumentations précises et approfondies dont la rédaction prend du temps, elle a un poids en conséquence dans le barème.

Donnée

La i^{e} énergie d'ionisation de l'élément M correspond à l'enthalpie standard de la transformation modélisée par la réaction d'équation :



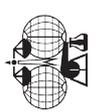
Élément	T_{fus}/K	$E_{i1} + E_{i2} + E_{i3}/\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_{AR}
Sc	1814	4,26	1,20
Y	1799	3,78	1,11
La	1193	3,46	1,08
Sc	1814	4,26	1,20
Y	1799	3,78	1,11
Lu	1936	3,89	1,14
Ti	1941	4,62	1,32
Zr	2128	4,14	1,22
Hf	2506	4,34	1,23
V	2183	4,89	1,45
Nb	2750	4,46	1,23
Ta	3290	4,55	1,33
Cr	2180	5,14	1,56
Mo	2896	4,86	1,30
W	3695	4,99	1,40

Tableau 2 – Températures de fusion (T_{fus} , exprimées en K), sommes des trois premières énergies d'ionisation ($E_{i1} + E_{i2} + E_{i3}$, exprimées en $\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et électronégativités dans l'échelle d'Allred-Rochow (χ_{AR}) de quelques éléments du tableau périodique

IUPAC Periodic Table of the Elements

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
H hydrogen [1.0078, 1.0082]	He helium 4.0026	Li lithium [6.938, 6.997]	Be beryllium 9.0122	B boron [10.806, 10.821]	C carbon [12.009, 12.012]	N nitrogen [14.006, 14.008]	O oxygen [15.999, 16.000]	F fluorine 18.998	Ne neon 20.180	Na sodium [22.989, 22.990]	Mg magnesium [24.304, 24.307]	Al aluminum [26.981, 26.982]	Si silicon [28.084, 28.086]	P phosphorus 30.974	S sulfur [32.059, 32.076]	Cl chlorine [35.446, 35.457]	Ar argon [39.792, 39.963]	K potassium 39.098	Ca calcium 40.078(4)	Sc scandium 44.956	Ti titanium 47.867	V vanadium 50.942	Cr chromium 51.996	Mn manganese 54.938	Fe iron 55.845(2)	Co cobalt 58.933	Ni nickel 58.693	Cu copper 63.546(3)	Zn zinc 65.38(2)	Ga gallium 69.723	Ge germanium 72.630(8)	As arsenic 74.922	Se selenium 78.971(8)	Br bromine [79.901, 79.907]	Kr krypton 83.798(2)
Rb rubidium 85.468	Sr strontium 87.62	Y yttrium 88.906	Zr zirconium 91.224(2)	Nb niobium 92.906	Mo molybdenum 95.95	Tc technetium [98.906, 98.907]	Ru ruthenium 101.07(2)	Rh rhodium 102.91	Pd palladium 106.42	Ag silver 107.87	Cd cadmium 112.41	In indium 114.82	Sn tin 118.71	Sb antimony 121.76	Te tellurium 127.60(3)	I iodine 126.90	Xe xenon 131.29	Cs caesium 132.91	Ba barium 137.33	La lanthanum 138.91	Ce cerium 140.12	Pr praseodymium 140.91	Nd neodymium 144.24	Pm promethium [144.91, 144.92]	Sm samarium 150.36(2)	Eu europium 151.96	Gd gadolinium 157.25(3)	Tb terbium 158.93	Dy dysprosium 162.50	Ho holmium 164.93	Er erbium 167.26	Tm thulium 168.93	Yb ytterbium 173.05	Lu lutetium 174.97	
Fr francium [223, 223.018]	Ra radium [226, 226.025]	Ac actinium [227, 227.033]	Rf rutherfordium [261, 261.103]	Db dubnium [262, 262.103]	Sg seaborgium [263, 263.103]	Bh bohrium [264, 264.103]	Hs hassium [265, 265.103]	Mt meitnerium [266, 266.103]	Ds darmstadtium [267, 267.103]	Rg roentgenium [268, 268.103]	Cn copernicium [269, 269.103]	Nh nihonium [270, 270.103]	Fl flerovium [271, 271.103]	Mc moscovium [272, 272.103]	Lv livermorium [273, 273.103]	Ts tennessine [274, 274.103]	Og oganesson [275, 275.103]	U uranium 238.03	Th thorium 232.04	Pa protactinium 231.04	U uranium 238.03	Np neptunium [237, 237.043]	Pu plutonium [244, 244.043]	Am americium [243, 243.043]	Cm curium [247, 247.043]	Bk berkelium [247, 247.043]	Cf californium [251, 251.043]	Es einsteinium [252, 252.043]	Fm fermium [257, 257.043]	Md mendelevium [258, 258.043]	No nobelium [259, 259.043]	Lr lawrencium [260, 260.043]			

Key:
 atomic number
Symbol
 name
 conventional atomic weight
 standard atomic weight



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY



For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 1 December 2018.
 Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Problème 2

Étude de la réaction entre le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂

Données

Le tableau suivant rassemble la masse molaire M , la température de fusion θ_{fus} , la température de vaporisation θ_{vap} , le moment dipolaire μ , la masse volumique du solide ρ_s à -160°C et la masse volumique du liquide ρ_ℓ de N₂O₃ et de N₂O₄.

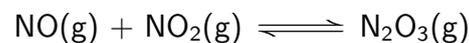
	M (g·mol ⁻¹)	θ_{fus} (°C)	θ_{vap} (°C)	μ (D)	ρ_s (g·cm ⁻³)	ρ_ℓ (g·cm ⁻³)
N ₂ O ₃	76,01	-100,7	3,5	2,12	1,78	1,45
N ₂ O ₄	92,01	-9,3	21,15	0	1,96	1,45

- Énergie des orbitales atomique de l'atome d'oxygène : $\mathcal{E}_{2p} = -13,6 \text{ eV}$; $\mathcal{E}_{2s} = -28,4 \text{ eV}$.
- Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Les oxydes d'azote NO et NO₂ sont généralement regroupés sous le terme de NO_x. Ces gaz sont notamment à l'origine de la formation de l'ozone troposphérique sous l'action des rayonnements UV (ultraviolet). Il se forme alors des nuages de pollution au-dessus des grandes villes. La première partie sera consacrée à la formation anthropique des oxydes d'azote NO_x, puis la réaction entre les oxydes d'azote sera étudiée et enfin la formation de l'ozone troposphérique sera abordée.

1. Formation de dioxyde d'azote

Les oxydes NO et NO₂ ne sont pas les seuls oxydes d'azote présents à l'état gazeux. Lorsque ces deux oxydes d'azote sont en présence, il peut se former une liaison entre les deux molécules pour former le trioxyde de diazote N₂O₃. Il se produit alors la transformation modélisée par la réaction d'équation :



Cependant lors du mélange équimolaire d'oxydes NO et NO₂, il se forme également le tétraoxyde de diazote N₂O₄ par combinaison de deux molécules de NO₂. Pour contourner ce problème, le protocole suivant est adopté.

Du monoxyde d'azote NO mélangé avec une faible quantité de dioxygène O₂ est introduit dans un récipient refroidi à -78°C . La réaction entre le monoxyde d'azote et le dioxygène permet de former *in situ* le dioxyde d'azote NO₂. Le tétraoxyde de diazote N₂O₄ se solidifie sur les parois alors que le trioxyde de diazote N₂O₃ se condense et tombe dans le fond du récipient, comme présenté sur la [figure 3\(a\)](#).

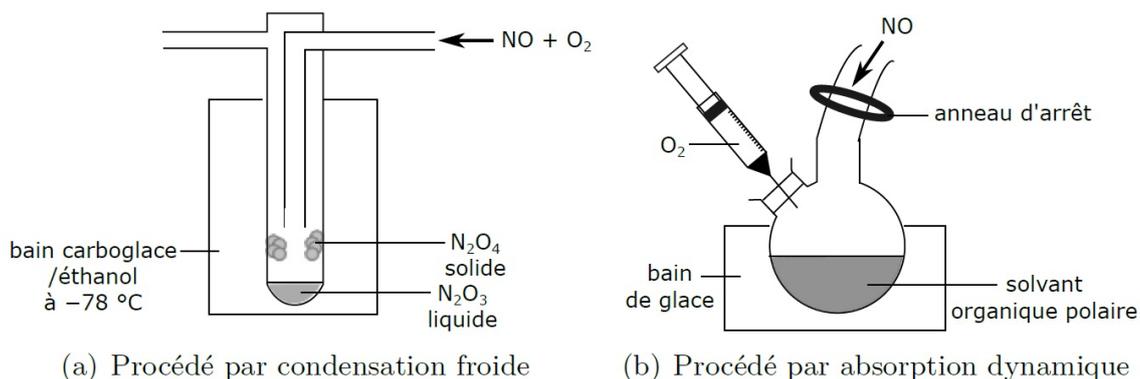


Figure 3 – Procédés d’obtention du trioxyde de diazote N_2O_3 pur

Une variante consiste à utiliser un solvant organique polaire, par exemple l’acétonitrile (de moment dipolaire de 3,9 D), refroidi à 0°C avec une surpression en monoxyde d’azote. Le dioxygène est introduit progressivement à l’aide d’une seringue pour former *in situ* le dioxyde d’azote. Le solvant prend une couleur bleue caractéristique lorsque le trioxyde de diazote se dissout comme présenté sur la [figure 3\(b\)](#).

Q 10 – En utilisant les données sur le trioxyde de diazote N_2O_3 et le tétraoxyde de diazote N_2O_4 disponibles en début d’énoncé, justifier que ces deux protocoles permettent de limiter la production de tétraoxyde de diazote N_2O_4 et d’obtenir le trioxyde de diazote N_2O_3 pur.

Q 11 – Lors de la combinaison d’une molécule de NO avec une molécule de NO_2 , il existe quatre isomères envisageables. Ces quatre assemblages possibles sont indiqués sur la [figure 4](#). La liaison formée est représentée en gras.

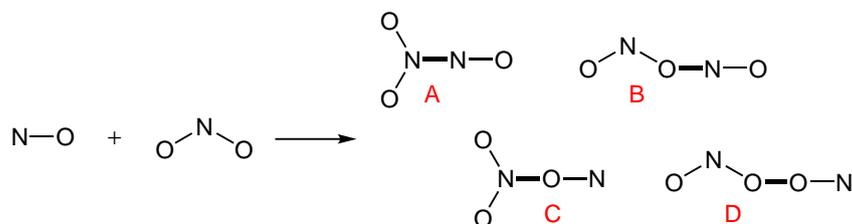


Figure 4 – Quatre assemblages possibles pour N_2O_5

- Proposer un schéma de LEWIS pour chacun des quatre isomères issus des assemblages présentés sur la [figure 4](#).

Le modèle des orbitales moléculaires permet de déterminer quelle structure est la plus probable. Le diagramme d’orbitales moléculaires du dioxyde d’azote est obtenu par la méthode des fragments en considérant l’interaction entre le fragment O_2 et le fragment N.

2. Orbitales du fragment O_2

Dans un premier temps, le fragment O_2 est étudié. Le fragment O_2 est repéré dans le trièdre direct $Oxyz$. L’axe internucléaire est l’axe Ox qui est dessiné horizontalement. Le plan de la feuille est le plan Oxy .

Q 12 – • Déterminer la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome d'oxygène.

- Préciser ses orbitales atomiques de valence.

Q 13 – Établir un tableau de parité de symétrie des orbitales atomiques de valence de chacun des atomes d'oxygène du fragment O_2 en considérant des plans de réflexion pertinents (porter S pour symétrique et A pour antisymétrique).

Q 14 – En déduire les orbitales atomiques qui interagissent entre elles pour former des orbitales moléculaires.

Q 15 – Expliquer pourquoi il est possible de négliger l'interaction entre l'orbitale $2p_x$ d'un atome d'oxygène et l'orbitale $2s$ de l'autre atome d'oxygène.

Q 16 – Construire le diagramme d'OM du fragment O_2 en plaçant les niveaux d'énergie, en faisant la représentation conventionnelle des OM et en faisant le peuplement des OM.

3. Diagramme d'OM de NO_2

Le diagramme d'OM de la molécule de NO_2 construit par la méthode des fragments est présenté **figure 6 page 11** en fin de problème.

Q 17 – Établir un tableau de parité de symétrie des orbitales du fragment O_2 et des orbitales du fragment N en considérant les réflexions par rapport aux plans Oxy et Oyz .

Q 18 – En déduire qu'il faut formellement considérer une interaction à cinq orbitales, une interaction à quatre orbitales, une interaction à deux orbitales et une orbitale non liante, en précisant quelles sont les orbitales qui interagissent entre elles.

Pour des raisons énergétiques, l'interaction à cinq orbitales a été séparée en deux sur le diagramme de la **figure 6**, en un groupe de trois orbitales (noté groupe T) et un groupe de deux orbitales (noté groupe D).

Le dioxyde d'azote présente un nombre impair d'électrons. Ainsi, une orbitale est occupée par un seul électron. Cette orbitale est alors appelée orbitale simplement occupée (notée SO). Les allures des orbitales moléculaires 8 à 10 sont données **figure 5**.

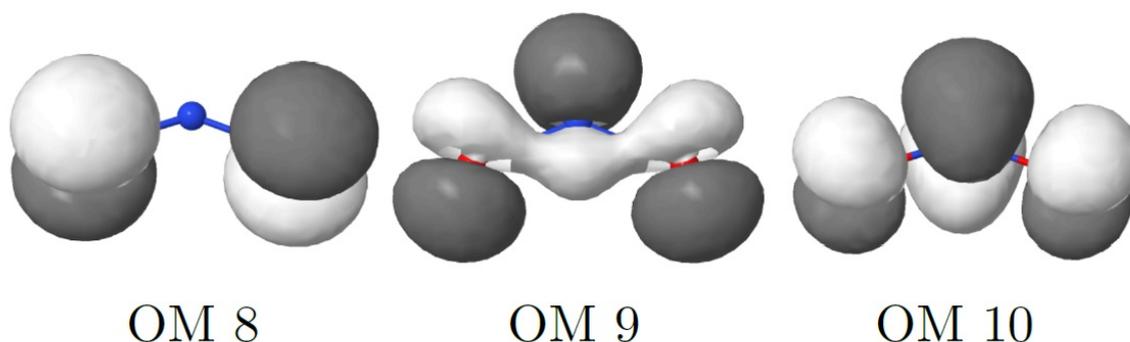


Figure 5 – Allure des orbitales moléculaires 8 à 10 de NO_2

Q 19 – En utilisant le diagramme de la **figure 6**, identifier l'OM simplement occupée SO dans le cas du dioxyde d'azote et indiquer les orbitales de fragment dont elle est

majoritairement issue.

Q 20 – La combinaison linéaire des orbitales de fragments de l'orbitale SO est de 0,27 pour chacun des atomes d'oxygène et de 0,45 sur l'atome d'azote (en valeur absolue).

- Dessiner la représentation conventionnelle de l'OM SO.
- Commenter alors la forme de cette orbitale présentée sur la [figure 5](#).

Q 21 – Dessiner, en justifiant brièvement, les représentations conventionnelles des deux orbitales du groupe D défini précédemment.

4. Diagramme d'OM de NO et analyse de N₂O₃

Q 22 – Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique NO. Préciser l'allure des orbitales en tenant compte de la dissymétrie de la molécule et en négligeant (pour simplifier) toutes les interactions entre les orbitales s et p. Tenir compte de la différence d'électronégativité entre les deux éléments pour placer de manière qualitative, en justifiant, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes.

L'allure de l'orbitale simplement occupée nous permet de déterminer l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

Q 23 – • Indiquer sur le schéma précédent le remplissage des orbitales moléculaires du monoxyde d'azote NO.

- Identifier l'orbitale ou les orbitales simplement occupées SO de la molécule ainsi que l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée. Il est admis ici que la liaison dans la molécule de N₂O₃ se forme entre les deux atomes pour lesquels la probabilité de présence des électrons non appariés est la plus élevée.

Q 24 – Parmi les isomères du trioxyde de diazote N₂O₃ présentés sur la [figure 4](#), déduire lequel est formé lors de la réaction entre les oxydes NO et NO₂.

Pour vérifier si cet isomère prédit par le modèle des orbitales moléculaires correspond à l'isomère obtenu expérimentalement, des études spectroscopiques sur l'espèce chimique pure ont été menées.

Q 25 – Une étude en spectroscopie infrarouge montre l'existence d'une vibration d'élongation de la liaison N–N à 253 cm⁻¹ pour la molécule de N₂O₃.

- En déduire l'isomère majoritaire observé expérimentalement parmi ceux de la [figure 4](#) et le comparer à celui prédit à la [question 24](#) par le modèle des OM.

Q 26 – Une étude en spectroscopie micro-ondes permet d'avoir une information plus précise sur les longueurs de liaison dans la molécule à l'état gazeux. Il a été observé trois longueurs de liaisons N–O différentes : 114 pm, 120 pm et 122 pm et une longueur de liaison N–N de 186 pm.

- Attribuer, en justifiant, la longueur de liaison N–O la plus faible et justifier que les deux autres longueurs de liaison N–O soient légèrement différentes.

À l'état solide, le trioxyde de diazote N₂O₃ peut être étudié par diffraction des rayons X. Il cristallise à -160 °C dans une maille orthorhombique (les trois vecteurs de base sont orthogonaux) de paramètres de maille $a = 507$ pm, $b = 648$ pm et $c = 863$ pm avec

quatre molécules par maille. Les longueurs de liaisons sont similaires à celles obtenues en spectroscopie micro-ondes, trois longueurs de liaisons N–O : 112 pm, 120 pm et 121 pm et une distance N–N de 189 pm.

Q 27 – Déterminer l'expression ayant permis de calculer la masse volumique indiquée en données à partir des paramètres de maille.

Q 28 – En s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus en diffraction des rayons X et sur les autres propriétés des données, déterminer le type de solide cristallin auquel appartient ce cristal ainsi que la nature des interactions à l'origine de la cohésion à l'état solide.

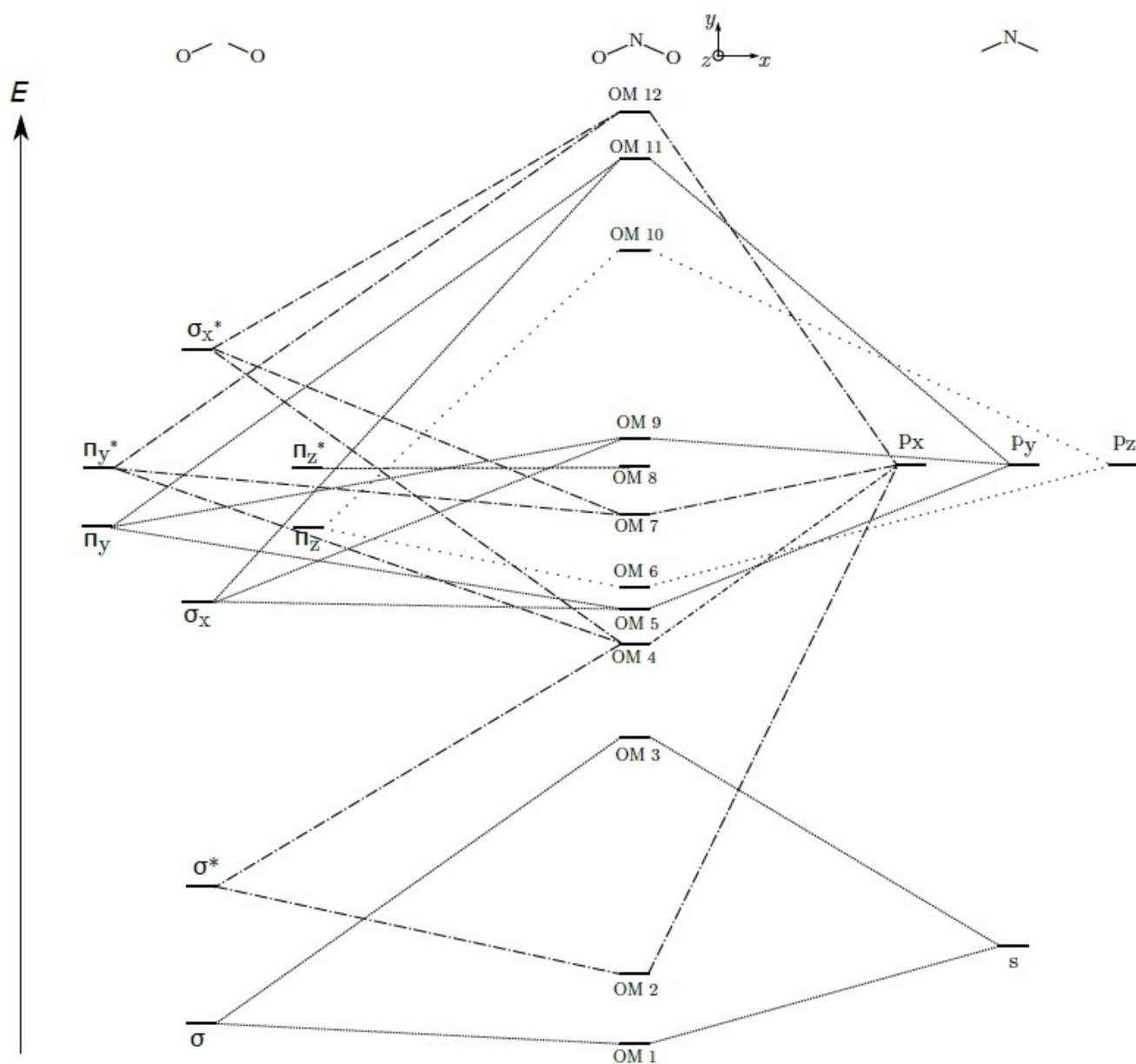


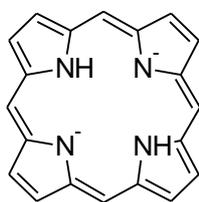
Figure 6 – Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de NO_2



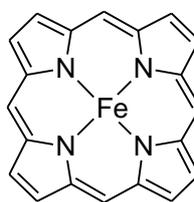
DS2 (partie 2) : Complexes / Chimie organique PCSI

1 – Autour de l'hémoglobine

L'hémoglobine est l'espèce chimique impliquée dans le transport du dioxygène dans le sang. Cette protéine contient quatre sous-unités globine dont le centre actif est un "hème". Un hème est constitué d'une porphyrine chélatant un ion fer(II). La porphyrine (notée PH_2^{2-}) est un macrocycle entièrement conjugué et portant divers substituants dont on ne se préoccupera pas dans ce problème. Elle peut accepter deux protons pour former PH_4 ou en céder deux et devenir P^{4-} . C'est ce dianion qui constitue le ligand permettant de fixer un cation métallique M^{2+} en son centre. Le complexe formé entre un centre métallique et l'hème est qualifié de métalloporphyrine.



Porphyrine PH_2^{2-}



Métalloporphyrine

L'hémoglobine (notée Hb lorsqu'elle n'est liée à aucune molécule de dioxygène), que l'on trouve dans le sang, possède quatre hèmes et peut fixer jusqu'à quatre molécules de dioxygène formant les complexes $\text{Hb}(\text{O}_2)$, $\text{Hb}(\text{O}_2)_2$, $\text{Hb}(\text{O}_2)_3$ et $\text{Hb}(\text{O}_2)_4$.

La molécule de myoglobine (notée Mb lorsqu'elle n'est pas liée à O_2), présente dans les muscles, ne possède qu'un seul hème et ne peut fixer qu'une molécule de dioxygène pour former le complexe $\text{Mb}(\text{O}_2)$.

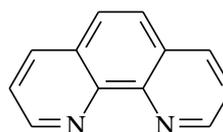
Dans ce problème, on se propose d'illustrer quelques propriétés de l'hémoglobine par analogie avec des complexes formés entre l'ion Fe^{2+} et des ligands azotés classiques de la chimie de coordination.

Données

Tableau fournissant les logarithmes décimaux (log) des constantes globales de formation de quelques complexes :

	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
$\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ et $\text{L} = \text{en}$	4,3	7,5	9,5
$\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ et $\text{L} = \text{phen}$	5,9	11,1	21,3

en : éthylènediamine = 1,2-diaminoéthane
ophen : 1,10-phénantroline



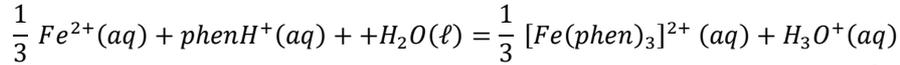
1,10-phénantroline

La 1,10-phénantroline, notée phen, est une base faible dans l'eau. Son acide conjugué est noté ophen H^+ .
La constante d'acidité du couple est : $\text{pK}_a(\text{phenH}^+/\text{phen}) = 4,8$.

A. Influence du fer(II) sur les propriétés acido-basiques du ligand

Soit une solution aqueuse (S) de phenH⁺ de concentration C₀ = 1,00.10⁻² mol.L⁻¹.

1. Calculer est le pH de la solution (S).
2. On ajoute à 100 mL de solution S une quantité n = 1,00.10⁻² mol d'ion Fe²⁺, sans variation de volume.
 - a. En admettant que le seul complexe formé est [Fe(phen)₃]²⁺, écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation se produisant lors de l'ajout d'ion Fe²⁺ à la solution S. Calculer sa constante thermodynamique.
 - b. En déduire l'ordre de grandeur de la concentration résiduelle en phenH⁺ et le pH de la solution.
 - c. On nomme constante d'acidité apparente du couple phenH⁺/phen en présence de l'ion Fe²⁺, la constante d'équilibre associée à la réaction d'équation :



Déterminer la valeur du pK_a apparent du couple phenH⁺/phen en présence de l'ion Fe²⁺. Commenter l'effet des ions Fe²⁺ sur le caractère acide de phenH⁺ et qualifier l'acidité de phenH⁺ en présence de l'ion Fe²⁺. La valeur du pH calculé à la question 2b était-elle dans ces conditions prévisibles ?

3. **Application au cas de la porphyrine PH₂²⁻ utilisée comme ligand du fer(II) dans l'hème :** les pK_a des couples PH₂²⁻(aq)/PH³⁻(aq) et PH³⁻(aq)/P⁴⁻(aq) sont tous les deux supérieurs à 14.
 - a. Quelle est l'espèce prépondérante de la porphyrine, PH₂²⁻(aq), PH³⁻(aq) ou P⁴⁻(aq), au pH physiologique ?
 - b. Comment expliquer que la forme P⁴⁻, pourtant base forte dans l'eau, constitue l'unique ligand de l'ion fer(II) dans l'hémoglobine au pH physiologique ?

B. Complexes successifs du fer(II)

On rappelle que les constantes de dissociation successives et les constantes de formation globale sont reliées par la relation : $pK_{di} = \log(\beta_i) - \log(\beta_{i-1})$

4. Les complexes formés entre l'ion Fe²⁺ et le ligand éthylènediamine (en) sont beaucoup plus stables que les complexes d'indice de coordination équivalent, formés entre l'ion Fe²⁺ et le ligand ammine NH₃. Nommer ce résultat et proposer une justification fondée sur une approche thermodynamique.
5. On s'intéresse ici aux complexes formés entre l'ion Fe²⁺ et le ligand éthylènediamine (noté en).
 - a. Tracer un diagramme de prédominance des différents complexes $Fe(en)_i^{2+}$ en fonction de pen.
 - b. Quelle(s) serai(en)t la(les) espèce(s) majoritaire(s) dans une solution aqueuse de 200 mL obtenue en mélangeant 0,01 mol d'ions Fe²⁺ et 0,01 mol d'éthylènediamine ? Évaluer la concentration des seules espèces majoritaires.
6. On s'intéresse désormais aux complexes formés entre l'ion Fe²⁺ et le ligand phen.
 - a. Par analogie avec le cas traité à la question 4, peut-on tracer le diagramme de prédominance des complexes successifs $Fe(phen)_i^{2+}$? Justifier.
 - b. En déduire un diagramme de prédominance faisant seulement intervenir le couple $[Fe(phen)_3]^{2+}/Fe^{2+}$
 - c. Quelle(s) serai(en)t la(les) espèce(s) majoritaire(s) dans 200 mL d'une solution aqueuse obtenue en mélangeant 0,01 mol d'ion Fe²⁺ et 0,01 mol d'orthophénantroline ? Évaluer la concentration des seules espèces majoritaires

Application au cas de l'hémoglobine

Grâce à un phénomène complexe lié à la déformation de l'hémoglobine lors de sa complexation par O₂, les constantes de dissociation successives pK_{di} pour les complexes Hb(O₂)_i augmentent quand i varie de 1 à 4.

Comme pour le complexe fer-orthophénantroline, seul le complexe Hb(O₂)₄ prédomine.

C. Transfert du dioxygène du compartiment sanguin vers les muscles

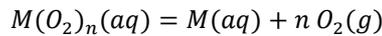
7. Écrire l'équation de la réaction modélisant le transfert du dioxygène de l'hémoglobine vers la myoglobine. Dédire du caractère favorable de ce transfert une inégalité entre la constante de formation globale du complexe $Hb(O_2)_4$ et celle du complexe $Mb(O_2)$.

Le raisonnement mené à la question 7 ne prend en compte que les constantes d'équilibre et ne fait pas intervenir la pression partielle du gaz. Cette partie aborde le modèle de Hill, introduit empiriquement en 1910 pour relier le taux de saturation du transporteur en dioxygène, c'est-à-dire la fraction de protéine liée au dioxygène, à la pression partielle de ce gaz.

$$\tau = \frac{\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)^{n_H}}{K_d + \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)^{n_H}}$$

n_H est appelé coefficient de Hill ou indice de coopérativité.

8. Une équation similaire à celle proposée par Hill peut être retrouvée par une approche théorique. Soit K_d la constante d'équilibre thermodynamique associée à l'équation de réaction de dissociation du complexe $M(O_2)_n$:

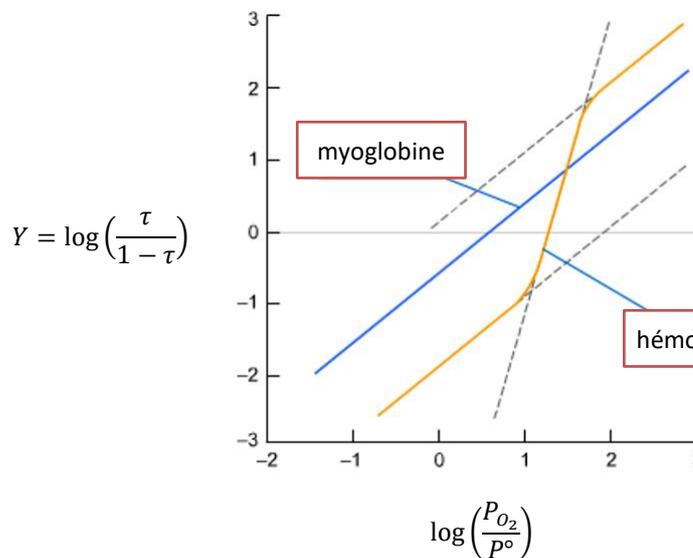


En notant C la concentration totale de la protéine M, libre ou liée au dioxygène, et x la concentration de la protéine liée au dioxygène, exprimer τ en fonction de C et x . En déduire la relation de Hill.

Sur le plan théorique, la valeur de n_H s'identifie au nombre n de ligand O_2 portés par chaque entité de la protéine. Cependant, les valeurs expérimentales de n_H peuvent différer de l'indice de coordination n . La suite utilise donc l'équation de Hill faisant intervenir la constante n_H .

9. Montrer que le tracé de la fonction $Y = \log\left(\frac{\tau}{1-\tau}\right)$ en fonction de $\log\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)$ peut permettre de déterminer la valeur expérimentale de n_H .

Les diagrammes de Hill de la myoglobine et de l'hémoglobine sont représentés ci-dessous.



10. A quelle situation physique correspond une valeur de Y nulle ? En déduire quelle espèce, myoglobine ou hémoglobine, fixe le plus favorablement le dioxygène.
11. En raisonnant sur l'abscisse du diagramme, attribuer à chacune des espèces des couples $Hb(O_2)_4/Hb$ et $Mb(O_2)/Mb$, un domaine de prédominance.
12. Dans les muscles, la pression partielle en dioxygène est plus faible que dans le sang. Dédire de l'étude des diagrammes de prédominance, le sens du transfert du dioxygène dans les muscles. Proposer une équation de réaction pour modéliser ce transfert.

D. Étude expérimentale de l'influence d'un autre ligand sur la fixation du dioxygène par l'hémoglobine

▲ Ne pas traiter la partie D : elle est présentée à titre complémentaire

L'hémoglobine peut fixer le dioxygène, le dioxyde de carbone, les ions H^+ et Cl^- ainsi que le 2-3 biphosphoglycérate (BPG). Par la suite, on utilisera les appellations suivantes :

- hémoglobine : forme quelconque de cette protéine (non oxygénée ; partiellement oxygénée ; totalement oxygénée).
- déoxyhémoglobine = Hb : forme non oxygénée.
- oxyhémoglobine = $Hb(O_2)_4$: forme totalement oxygénée.

Étude de la fixation du BPG sur la déoxyhémoglobine

L'étude de la fixation du BPG sur l'hémoglobine est étudiée par une technique de dialyse à l'équilibre. Six cellules de dialyse, constituées chacune de deux compartiments A et B, de même volume (500 μ L) sont séparées par une membrane semi-perméable permettant le transfert de BPG entre les compartiments.

Chaque cellule est remplie à l'état initial de la façon suivante :

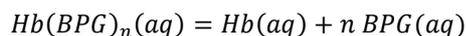
- dans le compartiment A, une solution de concentration donnée variable $[BPG]_0$.
- dans le compartiment B, une solution d'hémoglobine de concentration $[Hb]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

La concentration totale en BPG (libre et lié) dans un compartiment est évaluée grâce à une technique exploitant la radioactivité de molécules marquées de BPG (^{32}P -BPG). Les cellules de dialyse sont placées à 4°C et agitées doucement jusqu'à ce que l'équilibre de dialyse soit atteint. Le contenu de chacun des deux compartiments des six cellules est alors analysé.

Les valeurs des concentrations finales en BPG total dans chaque compartiment sont les suivantes :

Cellule de dialyse	1	2	3	4	5	6
$[BPG]_A (\mu\text{mol.L}^{-1})$	2,45	4,14	8,50	17,6	36,9	96,0
$[BPG]_{\text{tot,B}} (\mu\text{mol.L}^{-1})$	3,56	5,85	11,5	22,3	43,5	104

13. Justifier qu'à l'état final, $[BPG]_{\text{libre,B}} = [BPG]_A$. En déduire l'expression permettant de calculer la concentration $[BPG]_{\text{lié,B}}$ du BPG fixé par l'hémoglobine.
14. On note K la constante d'équilibre de la réaction de dissociation du complexe formé entre l'hémoglobine et le BPG :



Montrer qu'à l'équilibre chimique dans le compartiment B, si $n = 1$, les concentrations en BPG libre et en BPG lié vérifient la relation :

$$\frac{[BPG]_{\text{lié}}}{[BPG]_{\text{libre}}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{[Hb]_0}{C^\circ} - \frac{1}{K} \cdot \frac{[BPG]_{\text{lié}}}{C^\circ}$$

15. Par une construction graphique, vérifier si l'hypothèse d'une stœchiométrie 1 : 1 pour le complexe est valable et déterminer la valeur de la constante de dissociation globale du complexe $Hb(BPG)$. Commenter la valeur obtenue.

Effet du BPG sur la fixation du dioxygène sur l'hémoglobine

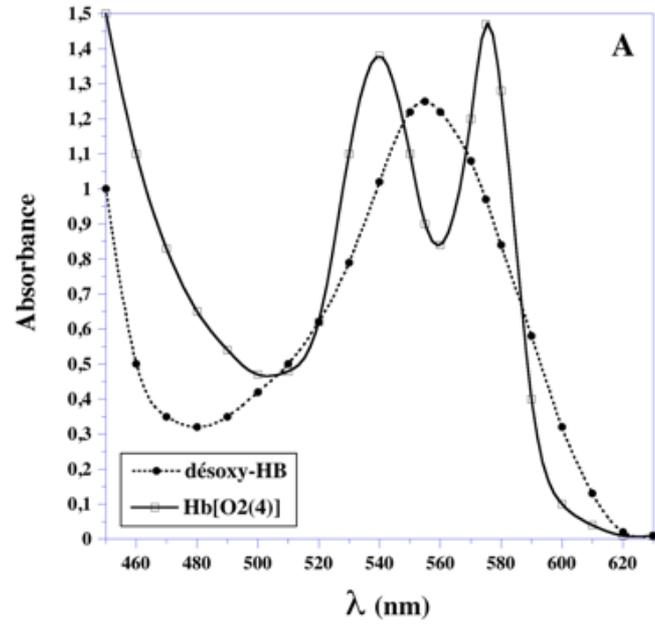
La figure présentée à la page suivante reproduit les spectres d'absorption d'une solution de déoxyhémoglobine Hb et d'une solution d'oxyhémoglobine $Hb(O_2)_4$, la concentration de l'espèce absorbante dans chaque solution vaut $C = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

16. À 560 nm, on note ϵ le coefficient d'absorption molaire de Hb et ϵ' celui de $Hb(O_2)_4$. Calculer la différence entre ces deux coefficients, $\Delta\epsilon_{560} = \epsilon - \epsilon'$, sachant que le trajet optique $\ell = 1 \text{ cm}$.

La fixation du dioxygène sur l'hémoglobine est étudiée expérimentalement, dans deux situations expérimentales : l'une en l'absence de BPG (expérience 1), l'autre en présence de BPG (expérience 2).

Une valeur de pression partielle en dioxygène est imposée au système. Lorsque l'équilibre chimique entre Hb et $Hb(O_2)_4$ est établi, l'absorbance A_{560} de la solution est mesurée à 560 nm, puis comparée à celle d'une solution de déoxyhémoglobine Hb servant de référence (A_{ref}).

Pour toutes les expériences, la concentration totale d'hémoglobine dans chaque cuve est de $C_{tot} = 6.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur est également celle de la solution de désoxyhémoglobine servant de référence.

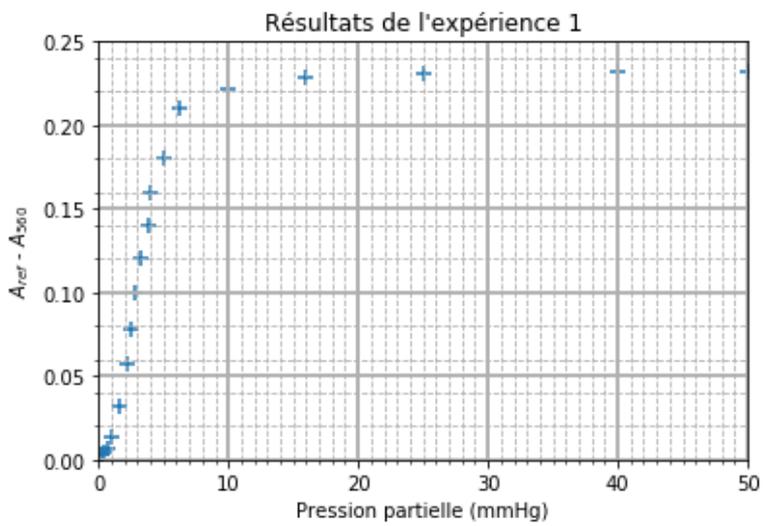


En l'absence de BPG :

pO ₂ (mm Hg)	0,25	0,4	0,65	1	1,6	2,2	2,5	2,8	3,2
A _{ref} - A ₅₆₀	0,003	0,004	0,007	0,014	0,032	0,057	0,078	0,100	0,120
pO ₂ (mm Hg)	3,8	4	5	6,3	10	16	25	40	50
A _{ref} - A ₅₆₀	0,140	0,160	0,180	0,210	0,222	0,228	0,231	0,232	0,232

En présence de BPG :

pO ₂ (mm Hg)	3,5	5	6,5	7,5	8,5	9,5	11	13,6	16	18,5	50
A _{ref} - A ₅₆₀	0,023	0,047	0,076	0,097	0,127	0,137	0,164	0,190	0,207	0,221	0,232



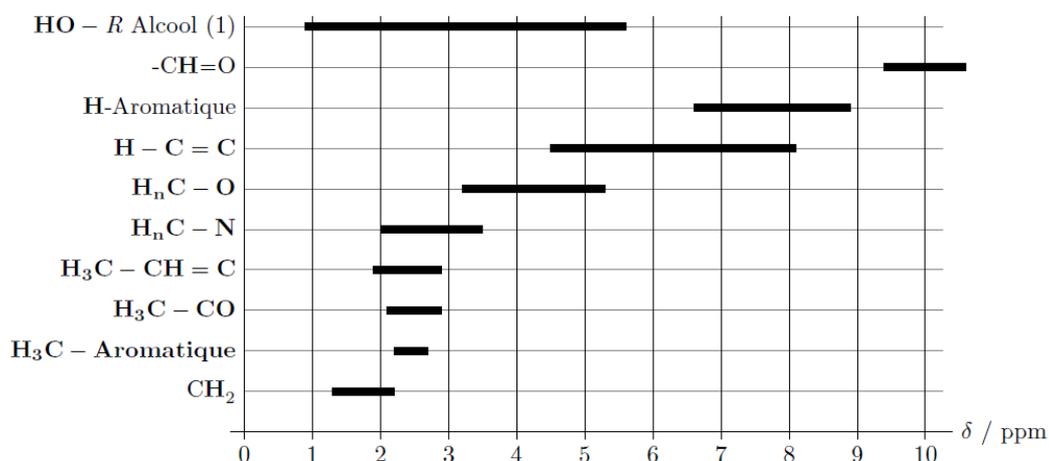
- Montrer que $A_{ref} - A_{560} = \Delta\epsilon \cdot \ell \cdot [Hb(O_2)_4]$. Commenter l'intérêt de cette relation.
- Superposer au graphique de l'expérience 1, la courbe $A_{ref} - A_{560} = f(P_{O_2})$ relative à l'expérience 2. Reproduire l'allure des deux courbes superposées sur votre copie. Quel rôle physiologique du BPG ces résultats mettent-ils en évidence ?

2 – Synthèse du sulcatol

Le sulcatol, 6-méthylhept-5-én-2-ol, est une phéromone d'agrégation de *Gnathotricus retusus*, insecte nuisible des bois du nord-ouest de l'Amérique. Ce sujet s'intéresse à la préparation du seul énantiomère (S)-(+)-sulcatol par synthèse asymétrique.

Données

- Constante d'acidité (à 298 K, sous forme de pKa) :
 - couple alcool/ion alcoolate : $pK_a (ROH/RO^-) \approx 16$;
 - couple alcane/organomagnésien mixte : $pK_a (RH/RMgX) \approx 50$.
- Déplacements chimiques en RMN. du proton



- Banque de réactions (extraite d'un document de M. Prévost)

n°	Équation de réaction	Remarque
1	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl + HO-R' \xrightarrow{\text{pyridine}} R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R' + [H^+] + [Cl]^-$	Estérification (quantitative)
2	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R' + H-O-H \xrightleftharpoons{[H^+]} R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H + HO-R'$	Hydrolyse d'un ester en milieu acide (non quantitative)
3	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R' + ^-O-H \xrightarrow[2) [H^+]{1) \text{ solvant}} R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H + HO-R'$	Hydrolyse d'un ester en milieu basique (quantitative)
4	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R' \xrightarrow[2) [H^+]{1) LiAlH_4} R-CH_2-OH + HO-R'$	Réduction d'un ester
5	$Ph-CH_2-O-R \xrightarrow{H_2 [Pd]} Ph-H + H-O-R'$	Hydrogénolyse d'un éther benzylique

A – Stéréochimie

1. Rappeler la définition d'une molécule chirale. Définir un mélange racémique.
2. Expliquer ce que signifie les notations « (S) » et « (+) » dans « (S)-(+)-sulcatol ».
3. Dessiner une représentation de Cram de la molécule de (S)-(+)-sulcatol.

B – Voie de synthèse partant d'un réactif achiral

Cette première voie de synthèse utilise un réactif achiral pour obtenir le (S)-(+)-sulcatol.

Transformation de 1

L'acétylacétate d'éthyle **1** est traité par un mélange de levure de boulanger et de saccharose pour conduire à l'espèce **2** avec la configuration indiquée **figure 1**.

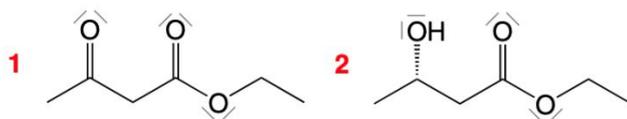


Figure 1 – Formules topologiques des espèces **1** et **2** en représentation de CRAM

4. Nommer le grand type de réaction chimique auquel s'apparente la transformation de **1** en **2**.
5. Donner la formule, le nom d'un réactif « classique » et un solvant pour effectuer cette transformation dans un laboratoire scolaire. Préciser le nombre de stéréoisomères de configuration qui seraient alors obtenus, leur lien stéréochimique et leurs proportions relatives. Justifier l'intérêt d'une utilisation de levures.

Transformation de 2

L'alcool **2** est traité par de l'hydruide de sodium NaH : il se produit un dégagement gazeux. Du chlorophénylméthane (chlorure de benzyle, $Ph-CH_2-Cl$) est ensuite ajouté au mélange réactionnel et l'espèce **3** est isolée, et son spectre I.R. ne montre pas la présence de liaison O–H.

6. Écrire l'équation de la réaction de transformation de **2** en **3**.
7. Écrire un mécanisme probable pour la formation de **3**.

Transformation de 4

L'alcool **4** est traité par du chlorure de tosyle en présence de pyridine (**figure 3**) pour conduire à l'espèce **5**.

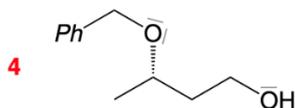


Figure 2 – Formule topologique de l'espèce **4** en projection de CRAM

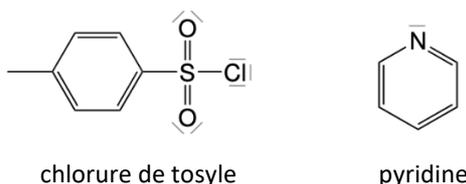


Figure 3 – Formules topologiques du chlorure de tosyle et de la pyridine

8. Écrire la formule topologique de l'espèce chimique **5** et citer à quelles familles fonctionnelles elle appartient.
9. Le mécanisme de la réaction est le suivant :
 - addition nucléophile de l'alcool sur l'atome de soufre du chlorure de tosyle;
 - élimination de l'ion chlorure;
 - déprotonation.

Écrire ce mécanisme précisant les flèches courbes adéquates.

Transformation de 5

Par réaction de **5** avec l'organomagnésien issu du 1-bromo-2-méthylprop-1-ène, l'espèce **6** est formée (**figure 4**).

10. Identifier le mécanisme de cette réaction. Justifier.

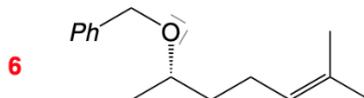


Figure 4 – Formule topologique de l'espèce **6**

11. Expliquer l'intérêt de transformer l'alcool **4** en espèce **5** à l'étape précédente.

L'étheroxyde benzylique **6** est ensuite transformé en (S)-(+)-sulcatol.

C – Voie de synthèse partant d'un réactif chiral

Cette seconde voie de synthèse utilise un réactif chiral peu coûteux, le L-fucose **7** (représenté **figure 5**).

Transformation de **7** en **9**

Traitée par du méthanol, en présence d'acide chlorhydrique, l'espèce **7** est transformée en **9** (**figure 7**). Au cours de cette transformation, l'espèce chimique **8**, en équilibre avec l'espèce **7**, est un intermédiaire réactionnel très probable (**figure 6**).

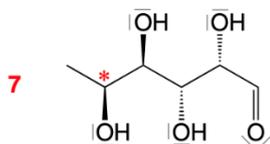


Figure 5 – Représentation de CRAM de l'espèce **7**

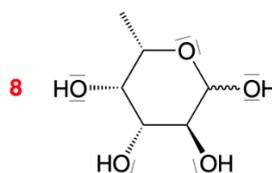


Figure 6 – Représentation de CRAM de l'espèce **8**

12. Nommer les familles de fonctions des espèces **8** et **9**. Écrire un mécanisme probable pour la transformation de **7** en **9**.

Séquence de transformation de **9** en **12**

L'espèce chimique **9** est d'abord convertie en **10**, qui traitée par le chlorure de benzoyle, conduit à l'espèce chimique **11** (**figure 7**). **11** est enfin transformée en milieu acide grâce à l'utilisation d'un excès d'éthylèneglycol (ou éthane-1,2-diol). L'espèce chimique **12** est isolée. Du point de vue de la stratégie de synthèse, l'étape de transformation de **9** en **10** a un rôle de protection de fonction, alors que l'étape de transformation de **11** en **12** retire cette protection.

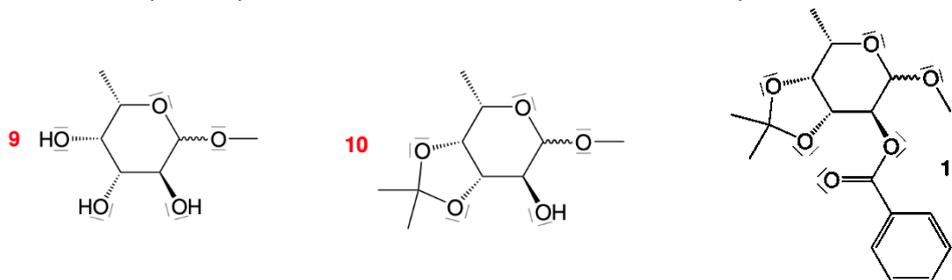


Figure 7 – Espèces chimiques **9**, **10** et **11**

13. Justifier la nécessité de mise en œuvre d'une séquence protection/déprotection.

14. Représenter l'espèce **12** et le co-produit de cette étape. En vous appuyant sur la banque de réactions fournie au début de l'énoncé, justifier l'utilisation d'éthylèneglycol à la place de l'eau pour retirer la protection.

Analyse spectroscopique de l'espèce **13**

La transformation de l'espèce **12** en espèce **13** (**figure 8**) n'est pas étudiée ici.

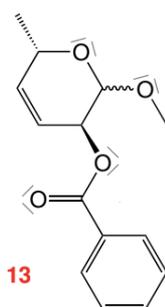


Figure 8 – Espèce **13**

Le spectre de RMN. du proton de **13** fait apparaître, entre autres, les signaux suivants :

- un doublet intégrant pour 3H de déplacement chimique $\delta_a = 1,30\text{ppm}$ (noté *a*);
- un singulet intégrant pour 3H de déplacement chimique $\delta_b = 3,50\text{ppm}$ (noté *b*);
- un doublet intégrant pour 1H de déplacement chimique $\delta_c = 4,90\text{ppm}$ (noté *c*);
- un multiplet mal résolu intégrant pour 2H de déplacement chimique $\delta_d = 5,82\text{ppm}$ (noté *d*);
- un massif intégrant pour 5H de déplacement chimique δ_e entre 7,3 et 8,2ppm (noté *e*).

15. Recopier la molécule **13** sur votre copie et identifier les protons responsables de chacun des signaux en faisant clairement apparaître son étiquette (*a, b, c, d, e*) sur la représentation de la molécule.

Formation du sulcatol

La transformation de l'espèce **13** en espèce **16** (figure 9) n'est pas abordée ici. L'espèce **16** est traitée par un organomagnésien de formule générale R-MgBr.

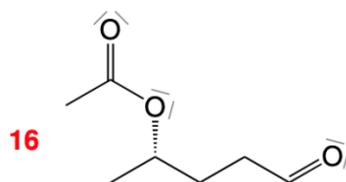


Figure 9 – Espèce **16**

16. Justifier qu'un aldéhyde est plus réactif qu'un ester vis-à-vis d'un nucléophile.
17. Rappeler les critères de choix du solvant pour la préparation d'un organomagnésien mixte.
18. Représenter le mécanisme réactionnel de l'action d'un organomagnésien mixte noté R-MgBr sur l'espèce chimique **16**. Représenter le produit obtenu après hydrolyse acide modérée.
19. En s'appuyant éventuellement sur la banque de réactions fournie au début de l'énoncé, proposer une séquence de transformations utilisant les réactifs de votre choix pour transformer l'espèce chimique **16** en (S)-(+)-sulcatol.