

DS6 – Chimie organique + Complexes + Cycles catalytiques

1 – Synthèse totale asymétrique de la (-)-Spirochensilide A (d'après ENS Chimie B 2024)

La Spirochensilide A appartient à une classe d'espèces chimiques naturelles possédant un noyau spirocyclique (au niveau du carbone 1). Elle a été isolée par Gao et ses collègues à partir d'*abies chensiensis*, une plante chinoise. Les extraits de cette plante présentent diverses activités biologiques, notamment des activités anti-tumorales, anti-microbiennes, anti-ulcérogènes, anti-inflammatoires, anti-hypertensives, anti-tussives et des activités sur le système nerveux central. On se propose dans cette partie d'étudier la synthèse totale asymétrique de cette molécule, réalisée par l'équipe de Gao en 2020.

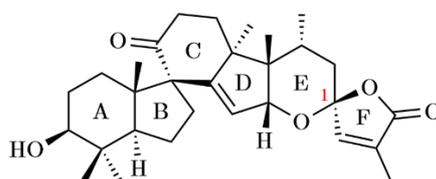
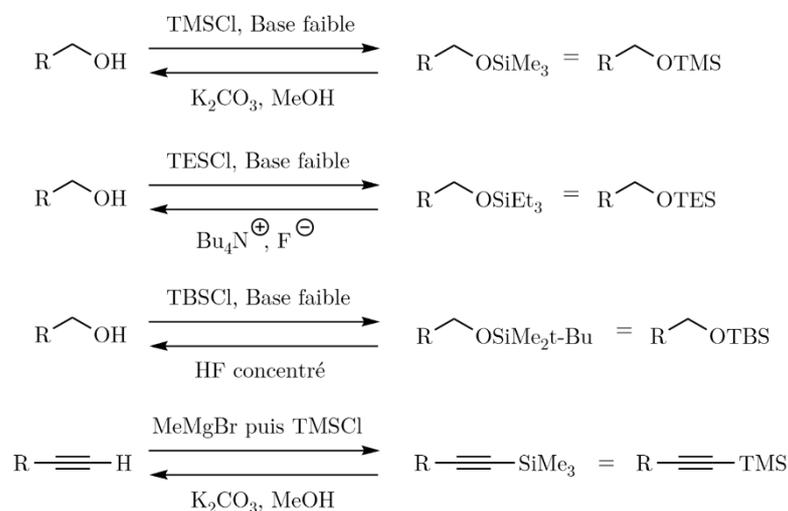


Figure 1 – Structure de la (-)-Spirochensilide A

- Dénombrer les centres stéréogènes de la Spirochensilide A, puis indiquer le nombre de stéréoisomères de configuration que cette molécule possède *a priori*.
- Donner le stéréodescripteur de l'atome de carbone asymétrique noté **1** sur la structure de la **Figure 1**.

Document 1 – Protection et déprotection à l'aide de groupements silylés

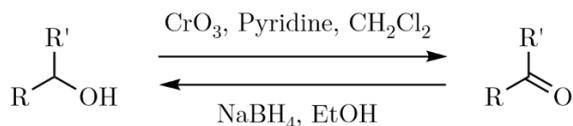
Les groupements silylés font partie des groupements protecteurs les plus utilisés en chimie organiques. De nombreux dérivés sont facilement accessibles et très souvent orthogonaux (*i.e* les conditions opératoires pour la déprotection sont spécifiques à chaque groupe ce qui permet une déprotection sélective). Les dérivés silylés constituent des groupements de choix pour des stratégies de synthèse. On présente ci-dessous plusieurs groupements silylés avec leurs conditions d'installation et de déprotection. Les exemples sont donnés pour la protection et la déprotection d'alcools et d'alcynes vrais *i.e* alcynes terminaux).



Document 2 – Intervernion de groupement fonctionnel

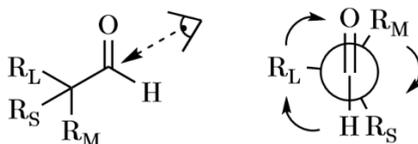
Les alcools sont facilement oxydés en aldéhyde ou cétone par l'utilisation d'oxydants comme le trioxyde de chrome CrO_3 dans le dichlorométhane en présence d'une base faible comme la pyridine.

Inversement, les carbonyles sont réduits en leur alcool correspondant par l'utilisation d'un donneur d'hydrure comme le tétrahydroborate de sodium NaBH_4 dans un solvant polaire protique comme l'éthanol.

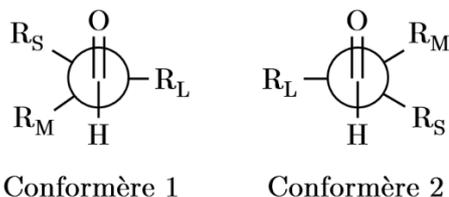


Document 3 – Le modèle de Felkin-Ahn

Les aldéhydes et cétones dans lesquels le groupe carbonyle est voisin d'un atome de carbone portant trois substituants différents R_L , R_M et R_S (respectivement *large* pour le plus volumineux, *medium* pour l'intermédiaire et *small* pour le plus petit) adoptent majoritairement une conformation dans laquelle le groupement R_L appartient au plan perpendiculaire à la liaison π_{CO} (voir schéma ci-dessous).



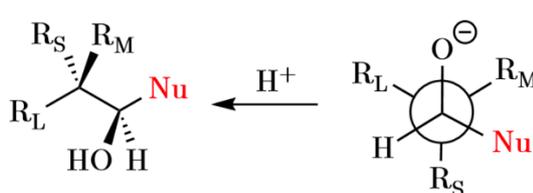
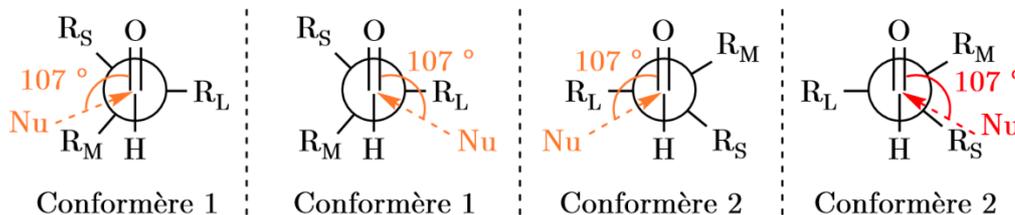
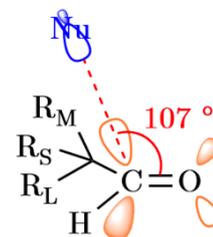
Bien que d'autres conformères existent, les études énergétiques montrent que deux conformères sont particulièrement peuplés :



Conformère 1

Conformère 2

Lorsqu'un nucléophile s'additionne sur le carbonyle, l'approche privilégiée vérifie l'angle de Bürgi-Dunitz (107° environ). En fonction de la conformation du substrat électrophile, quatre situations peuvent être décrites conduisant à des diastéréoisomères différents dont l'un est formé majoritairement.



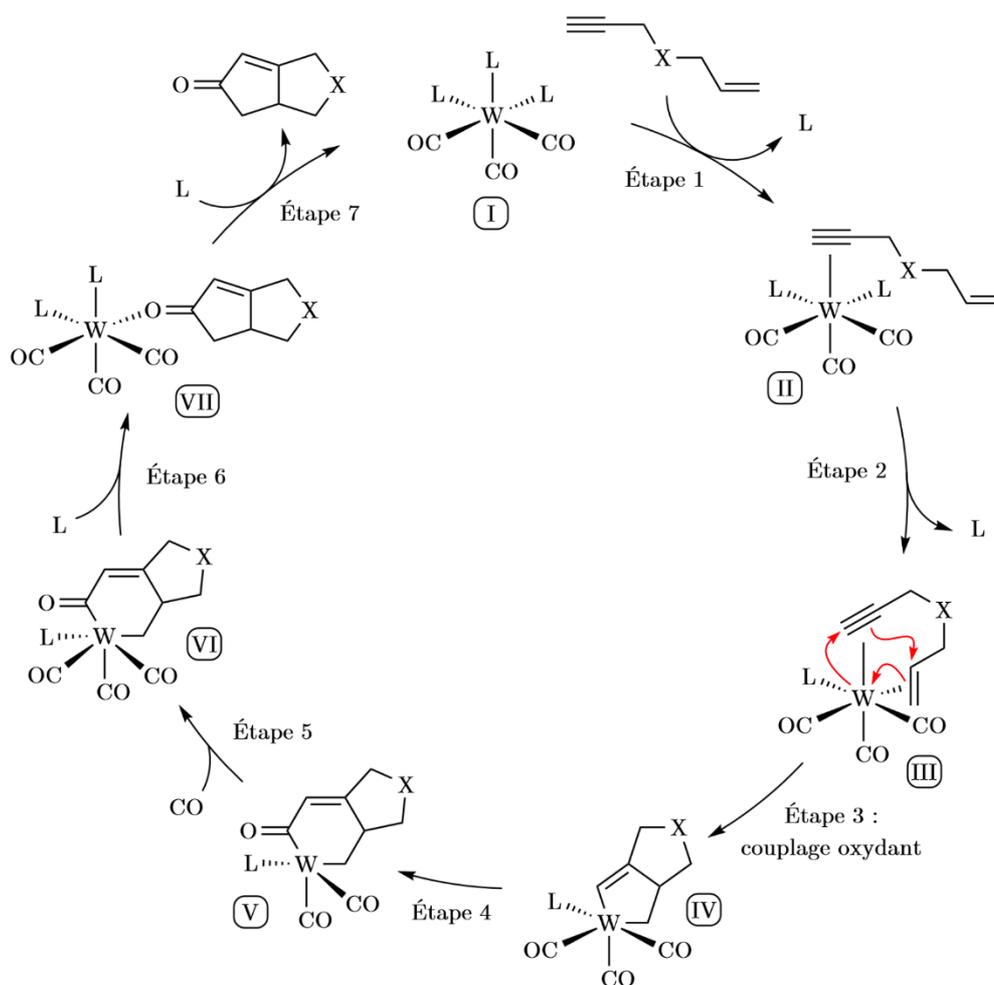
Diastéréoisomère
majoritaire

Document 4 – La réaction de Pausan-Khand

La réaction de Pausan-Khand est une cycloaddition [2+2+1] faisant intervenir un alcyne, un alcène et du monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur métallique. Le produit obtenu est une cyclopentènone.

Cette réaction a d'abord été découverte en version intermoléculaire mais elle présente peu de sélectivité et conduit à la formation de nombreux produits différents. La majorité des nouvelles applications de cette réaction sont des versions intramoléculaires, beaucoup plus sélectives et efficaces.

Le catalyseur traditionnellement utilisé est l'octacarbonyle de dicobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mais on doit l'utiliser en quantités stœchiométriques. L'utilisation de certains métaux de transition comme le tungstène W permet cependant d'utiliser des quantités catalytiques du catalyseur. Bien que le mécanisme ne soit pas encore élucidé et bien souvent dépendant du catalyseur utilisé, le cycle catalytique représenté ci-dessous est généralement privilégié.



A – Préparation d'un époxyde fonctionnalisé pour l'obtention des cycles A et B

La synthèse débute par l'obtention de l'époxyde **7** à partir de l'espèce chimique **1** énantiomériquement pur selon le schéma réactionnel présenté en **Figure 2**.

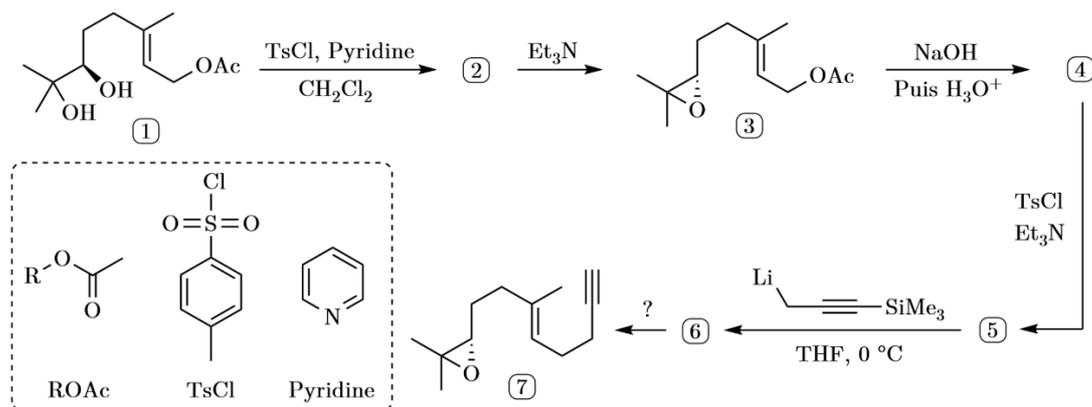


Figure 2 – Obtention de l'époxyde **7**

- Par analogie avec la formation d'un ester à partir d'un chlorure d'acyle, proposer une structure ainsi qu'un mécanisme réactionnel pour la formation de l'espèce chimique **2**. Proposer une justification à la régiosélectivité de la transformation.
- Après avoir rappelé un ordre de grandeur du pK_a du couple acide-base formé par la triéthylamine et son ammonium conjugué, proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention de l'espèce chimique **3**.

Le spectre de RMN 1H de l'espèce chimique **3** présente les signaux suivants :

Étiquette	δ (ppm)	Multiplicité	Couplage	Intégration
<i>a</i>	1,34	s		3H
<i>b</i>	1,44	s		3H
<i>c</i>	1,69	s		3H
<i>d</i>	1,81	td	$J = 7,5$ et $5,4$ Hz	2H
<i>e</i>	2,00	t	$J = 7,5$ Hz	2H
<i>f</i>	2,05	s		3H
<i>g</i>	2,81	t	$J = 5,4$ Hz	1H
<i>h</i>	4,61	d	$J = 6,6$ Hz	2H
<i>i</i>	5,29	t	$J = 6,6$ Hz	1H

- Attribuer chacun de ces signaux aux atomes d'hydrogène de la molécule **3** en justifiant sous la forme d'un tableau présentant les déplacements chimiques par ordre croissant et respectant les étiquettes mentionnées ci-dessus. Expliquer pourquoi les groupes d'atomes d'hydrogène associés aux étiquettes *a* et *b* ne sont pas équivalents.
- Représenter la structure ainsi que le mécanisme réactionnel de formation de l'espèce chimique **4**. Nommer la réaction correspondante.
- Représenter les structures des espèces chimiques **5** et **6** (aucun mécanisme réactionnel n'est demandé). Proposer une justification à l'utilisation d'un organolithien préférentiellement à celle d'un organomagnésien.
- Proposer des conditions réactionnelles pour l'obtention de l'espèce **7** à partir de l'espèce **6**.

B – Cyclisation et réarrangement pour l'obtention des cycles A et B

La synthèse se poursuit par la fermeture du cycle A suivie du réarrangement permettant la contraction de l'un des cycles à 6 atomes de carbone permettant la formation du cycle B. Le schéma réactionnel est présenté en **Figure 3**.

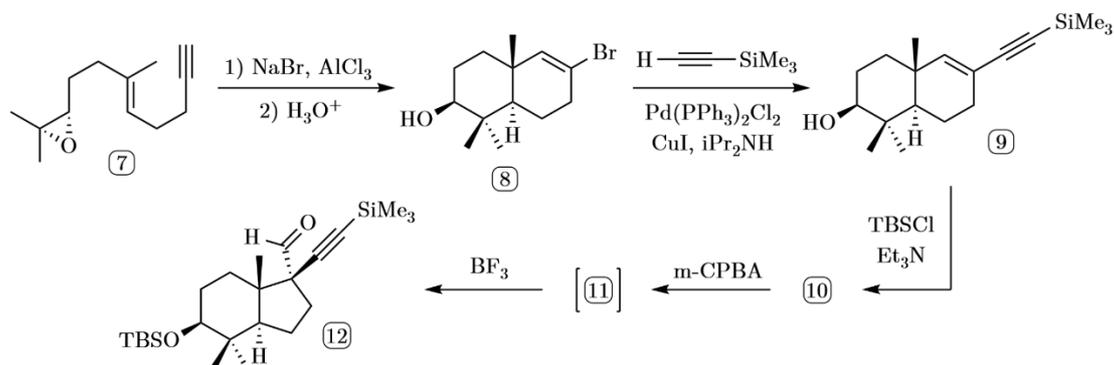


Figure 3 – Obtention des cycles A et B

- Donner un schéma de Lewis du chlorure d'aluminium AlCl_3 (numéros atomiques Al : 13 ; Cl : 17). Qualifier l'espèce.
- Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention de l'espèce **8** à partir de l'espèce **7** sachant que cette transformation se déroule en quatre étapes (protonation finale comprise) et que la première étape est une complexation et que la seconde étape est la formation d'un carbocation dont on justifiera la régiosélectivité.
- Qualifier la transformation **8** → **9**. Indiquer le rôle de l'espèce $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$. Déterminer le nombre d'oxydation du palladium dans ce complexe.
- Donner la structure de l'espèce chimique **10** puis proposer un mécanisme réactionnel pour son obtention sachant que le silicium possède une réactivité proche de celle du carbone.
- Rappeler la structure du *m*-CPBA (acide *meta*-chloroperbenzoïque) ainsi que son couple oxydant/réducteur. Proposer une structure pour l'espèce chimique **11** (la stéréochimie n'est pas demandée).

L'espèce chimique **11** n'est pas isolée : elle évolue spontanément en présence de trifluorure de bore BF_3 dans l'éther diéthylique par un réarrangement vers l'espèce chimique **12**.

- Proposer les grandes lignes d'un mécanisme réactionnel conduisant à la formation de l'espèce chimique **12**.

C – Construction des cycles C et D à travers l'une des deux étapes clés de la synthèse

Avant de passer à la première étape-clé de la synthèse, il faut allonger la chaîne carbonée de l'espèce chimique **12** de façon asymétrique et réaliser quelques aménagements fonctionnels présentés sur le schéma en **Figure 4**.

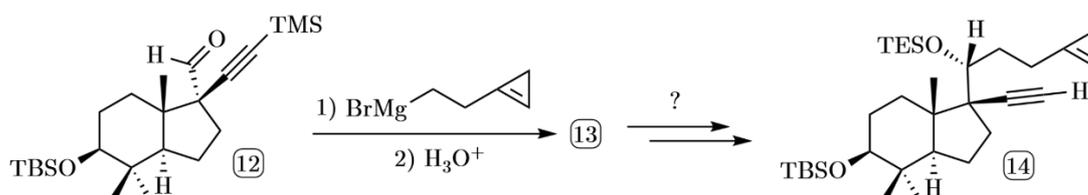


Figure 4 – Allongement asymétrique de chaîne carbonée et aménagements fonctionnels

- Rappeler comment préparer l'organomagnésien issu du 1-(2-bromoéthyl)cycloprop-1-ène. Citer les précautions à prendre lors d'une telle synthèse.
- Donner la structure ainsi que le mécanisme réactionnel d'obtention de l'espèce chimique **13**. Représenter les stéréoisomères formés à l'issue de cette étape. Qualifier leur relation stéréochimique.

On se propose maintenant d'expliquer pourquoi l'un de ces stéréoisomères est obtenu majoritairement. Nous allons pour cela nous servir du modèle de Felkin-Ahn décrit dans le **Document 3**.

- Expliquer pourquoi l'approche conduisant au stéréoisomère majoritaire est favorisée par rapport aux trois autres approches.
- Toujours en vous aidant du **Document 3**, déterminer le diastéréoisomère majoritairement obtenu pour l'espèce chimique **13**. On indique que les alcynes, par leur géométrie linéaire, sont très peu encombrants et jouent souvent le rôle du groupe R_3 dans le modèle de Felkin-Ahn.
- Proposer une voie de synthèse en deux étapes permettant d'obtenir l'espèce chimique **14** à partir de l'espèce chimique **13**.

La première réaction-clé de cette synthèse est celle permettant l'obtention des espèces chimiques **15a** et **15b** à partir de l'espèce chimique **14**. Le schéma réactionnel associé est présenté en **Figure 5**. Des informations générales sur la réaction de Pauson-Khand et son cycle catalytique sont donnés dans le **Document 4**.

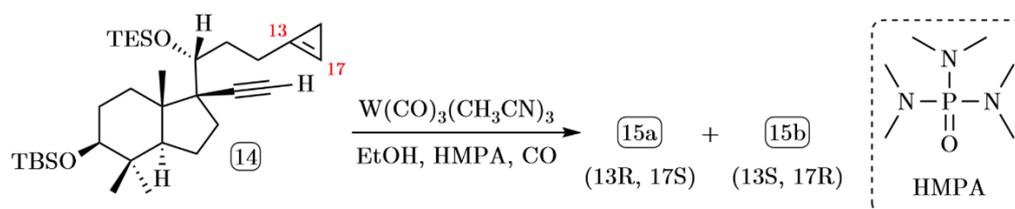


Figure 5 – Réaction de Pauson-Khand pour la construction des cycles C et D

- L'hexaméthylphosphoramidate HMPA est un solvant possédant une constante diélectrique assez élevée ($\epsilon_r = 30$) mais surtout un moment dipolaire très grand ($\mu = 5,5$ D). Indiquer la géométrie autour de l'atome de phosphore. Proposer une explication au moment dipolaire très important du HMPA.
- Nommer chacune des étapes intervenant dans le cycle catalytique de la réaction de Pauson-Khand à l'exception de l'étape 3, déjà nommée sur le cycle.
- Donner la structure des espèces chimiques **15a** et **15b** et indiquer leur relation de stéréoisomérisie.
- Proposer une explication au travail sous atmosphère de monoxyde de carbone.

Plusieurs catalyseurs métalliques ont été testés pour la réalisation de cette transformation. Les résultats obtenus sont proposés dans le tableau ci-dessous.

Catalyseur	Rendement	Proportions 15a : 15b
$W(CO)_3(CH_3CN)_3$	61 %	1 : 1
$Ni(COD)_2/bipy$	84 %	1 : 4
$Mo(CO)_3(DMF)_3$	70 %	1 : 2

- Identifier le meilleur catalyseur dans le cas de la synthèse de la Spirochensilide A. Justifier votre réponse.

D – Aménagement fonctionnel et nouveaux allongements asymétriques de chaîne carbonée

Deux aménagements fonctionnels sont réalisés dans un premier temps pour l'obtention de l'espèce chimique **17** selon le schéma réactionnel présenté en **Figure 6**.

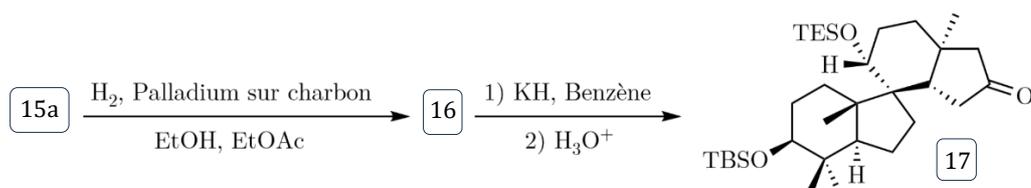


Figure 6 – Quelques aménagements fonctionnels de **15a**

25. Donner la structure de l'espèce chimique **16**. Justifier la stéréosélectivité de la transformation.
26. En vous aidant du modèle VSEPR, expliquer pourquoi les cyclopropanes sont des structures plutôt instables.
27. Montrer que l'ouverture du cyclopropane par un ion hydruure H^- permet la formation d'un anion particulièrement stabilisé. En déduire le mécanisme réactionnel complet de formation de l'espèce **17**.

La synthèse se poursuit alors par l'allongement de chaîne carbonée asymétrique présenté en **Figure 7**. De façon à rendre les schémas et les mécanismes réactionnels plus lisibles, on représentera à partir de maintenant l'espèce chimique **17** et les suivantes de la façon simplifiée ci-dessous.

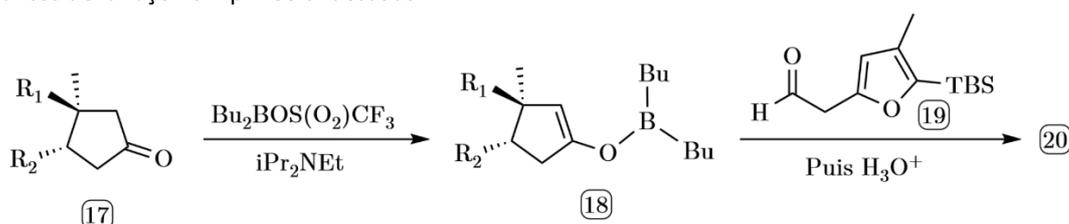


Figure 7 – Allongement asymétrique de chaîne carbonée de **17**

L'allongement de chaîne carbonée commence par l'activation de la nucléophilie de l'espèce chimique **17** sous la forme d'un énolate de bore **18** à l'aide d'un triflate de bore $\text{Bu}_2\text{BOSO}_2\text{CF}_3$. Les énolates de bore possèdent la même réactivité que les énolates décrits dans les programmes de CPGE.

28. L'ion triflate F_3CSO_3^- est un excellent groupe partant, encore meilleur que les tosylates. Proposer une explication à cette propriété et préciser le rôle de la diisopropyléthylamine.
29. Nommer la réaction mise en jeu dans l'étape **18** \rightarrow **20**. Écrire son mécanisme réactionnel ainsi que la structure des quatre diastéréoisomères **20a**, **20b**, **20c** et **20d** que l'on pourrait *a priori* obtenir lors de cette réaction. Il est possible dans cette question de représenter l'énolate de bore **18** par un énolate plus simple afin de faciliter l'écriture du mécanisme réactionnel.

L'un de ces quatre stéréoisomères est formé largement majoritairement par rapport aux trois autres. On se propose d'essayer de déterminer lequel et pourquoi. Les énolates de bore peuvent, grâce à sa lacune électronique portée par l'atome de bore, chélater l'atome d'oxygène de l'aldéhyde. Ceci permet de procéder selon des états de transition cycliques à 6 centres appelés états de transition Zimmerman-Traxler. Les quatre états de transition envisagés pour cette réaction sont représentés ci-dessous sur la **Figure 8** (Furyl correspond à l'hétérocycle oxygéné) ainsi que le profil réactionnel associé. Les composés *Xi* sont les réactifs associés à chaque chemin réactionnel, les *TSi* correspondent aux complexes activés associés et les *Zi* aux produits pour chaque chemin réactionnel.

30. Sachant que cette transformation est menée sous contrôle cinétique, déterminer la structure du diastéréoisomère majoritaire obtenu. Justifier avec soin la réponse.

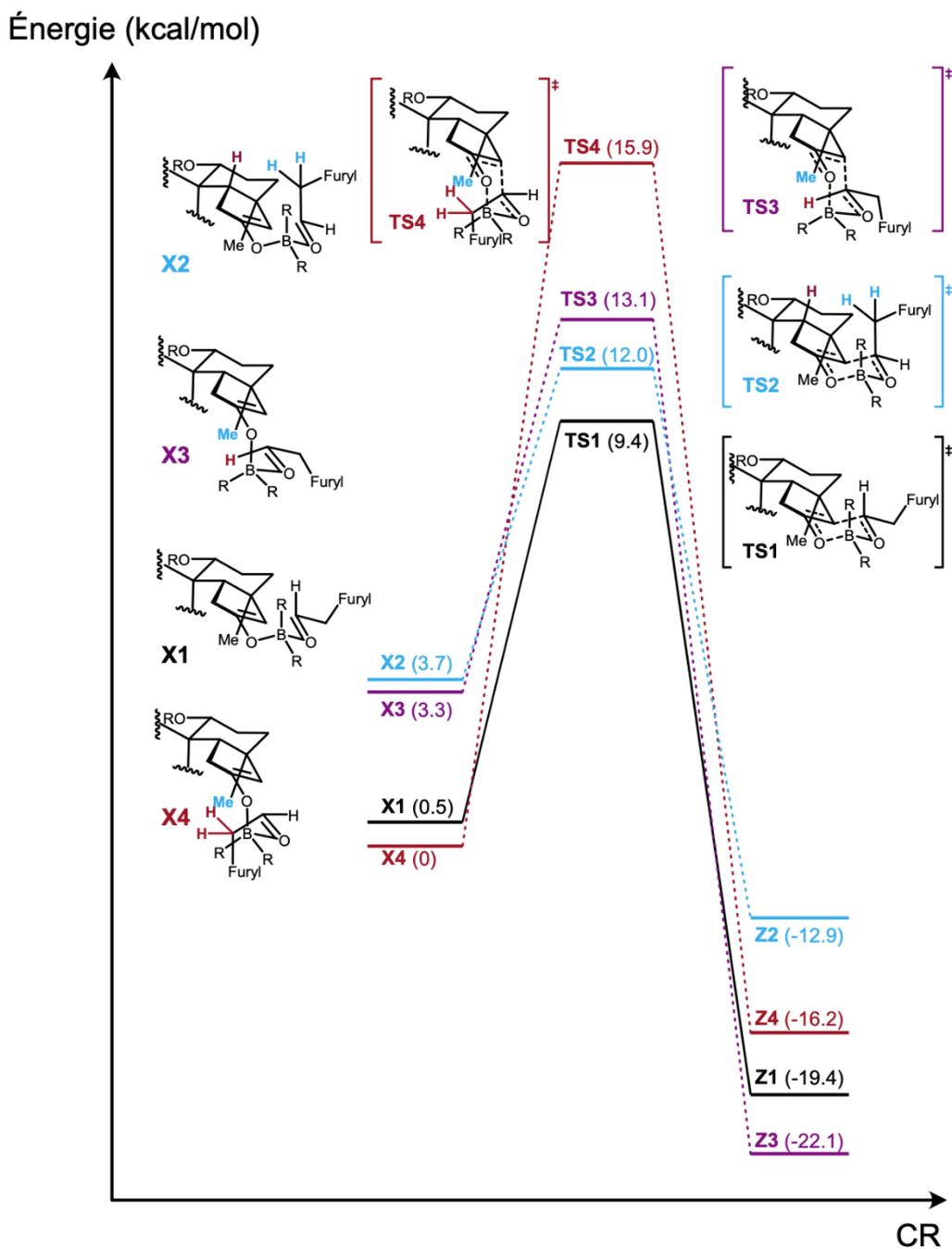


Figure 8 – Profil réactionnel et états de transitions envisagés

Il faut maintenant introduire les deux derniers groupements méthyles pour compléter le squelette de la Spirochensilide A. Ceux-ci sont ajoutés selon le schéma réactionnel présenté en Figure 9.

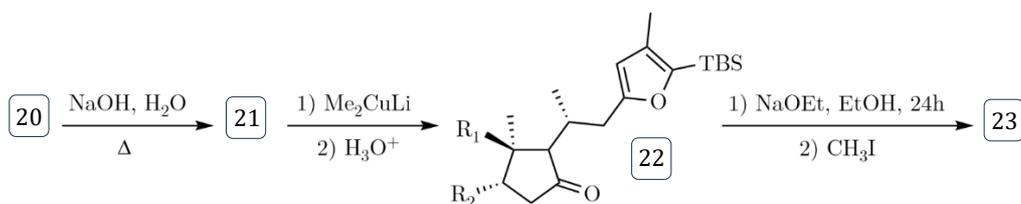


Figure 9 – Ajout des deux dernières ramifications

31. Donner la structure ainsi que le mécanisme réactionnel de formation de l'espèce chimique **21**.
32. Montrer que l'énone de l'espèce chimique **21** présente deux sites électrophiles. En déduire le type de mécanisme réactionnel conduisant à la formation de l'espèce **22** à partir de l'espèce **21**. On ne cherchera pas à expliquer la stéréosélectivité lors de cette transformation.
33. En observant les conditions expérimentales de formation de l'espèce chimique **23** et sachant que le pK_a du couple cétone/énolate vaut environ 25, que le pK_a du couple éthanol/ion éthanolate vaut environ 16, indiquer si la transformation semble se dérouler sous contrôle thermodynamique ou cinétique. En déduire la structure ainsi que le mécanisme réactionnel de formation de l'espèce chimique **23** sans justifier la stéréosélectivité.

Un dernier aménagement fonctionnel de l'espèce chimique **23** permet l'obtention de l'espèce chimique **25** selon le schéma réactionnel présenté en **Figure 10**.

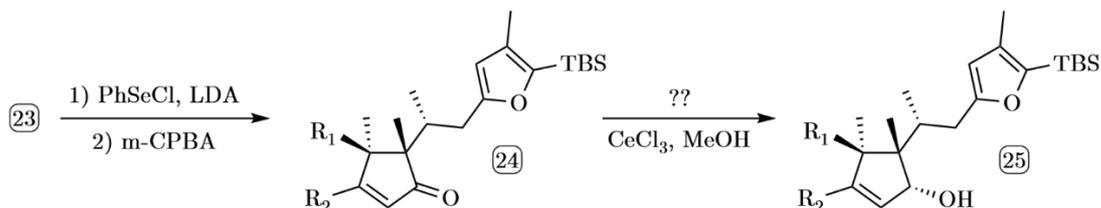


Figure 10 – Un dernier aménagement fonctionnel

34. Citer une technique expérimentale permettant de suivre l'avancement de l'étape **23** → **24**.
35. Proposer un réactif permettant de compléter les conditions réactionnelles de la transformation **24** → **25**.

E – Deuxième étape clé de la synthèse : cyclisation stéréosélective oxydante d'un cycle furanique

Afin de compléter cette synthèse totale, l'espèce chimique **25** est oxydée par de l'oxygène singulet (généralisé par irradiation de dioxygène avec une lampe au tungstène en présence de bleu de méthylène) selon le schéma réactionnel présenté en **Figure 11**.

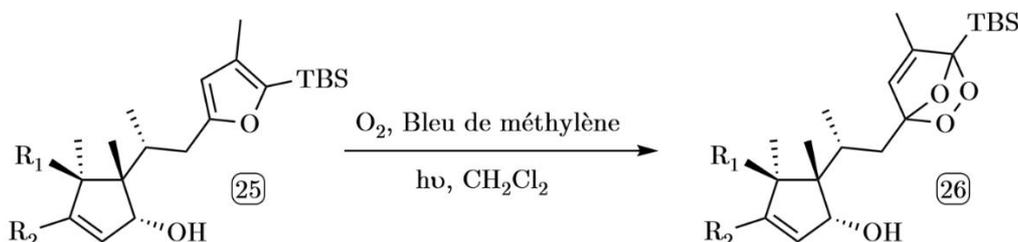


Figure 11 – Cyclisation oxydante du cycle furanique

36. Nommer la réaction du programme à laquelle s'apparente la transformation **25** → **26**.
37. Rappeler l'allure complète du diagramme des orbitales moléculaires du dioxygène et fournir une représentation conventionnelle de chacune des orbitales moléculaires. On indique de plus que l'énergie des SOMO du dioxygène (orbitales occupées par un unique électron) et de sa BV sont $E_{SOMO} = -12,7$ eV et $E_{BV} = 4,2$ eV.

On modélise la réactivité de l'espèce chimique **25** par celle du furane, hétérocycle oxygéné C_4H_4O équivalent à 5 chaînons sans substituants. Ses orbitales moléculaires haute occupée (HO) et basse vacante (BV) ainsi que leurs énergies sont proposées en **Figure 12**.



Figure 12 – Représentation et énergie des orbitales frontières du furane

38. Donner une représentation conventionnelle des orbitales frontières du furane. Montrer qu'une interaction orbitale est géométriquement possible entre une orbitale frontière de l'espèce chimique **25** modélisée par le furane et l'une des OM suivantes du dioxygène : les SOMO et la BV. Indiquer combien d'électrons sont mis en jeu puis préciser à quelle condition l'interaction est énergétiquement favorable.

L'espèce chimique **26** est ensuite traitée par de l'acide 2-chloroéthanoïque modélisé par un ion H_3O^+ . Ce traitement permet l'ouverture du bicyclic oxygéné et la formation de l'intermédiaire **27** qui évolue spontanément vers la forme spiroacétal de l'espèce chimique **28**. Le schéma réactionnel est présenté en **Figure 13**.

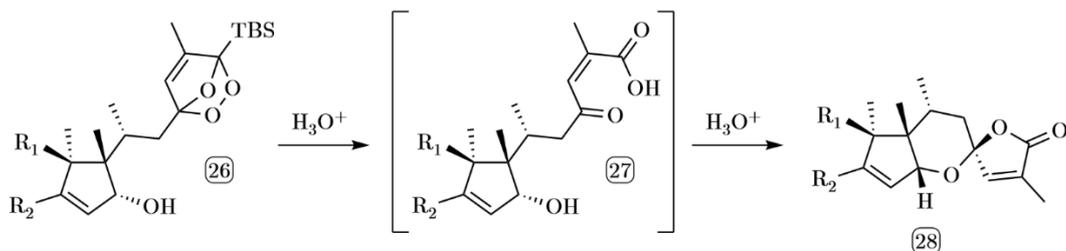


Figure 13 – Formation du motif spirocyclique

39. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation de l'espèce chimique **28** à partir de l'intermédiaire **27**.

F – Finalisation de la synthèse

Il ne reste plus que quelques étapes pour obtenir la (-)-Spirochensilide à partir de l'espèce chimique **28**, représenté complètement sur la **Figure 14**.

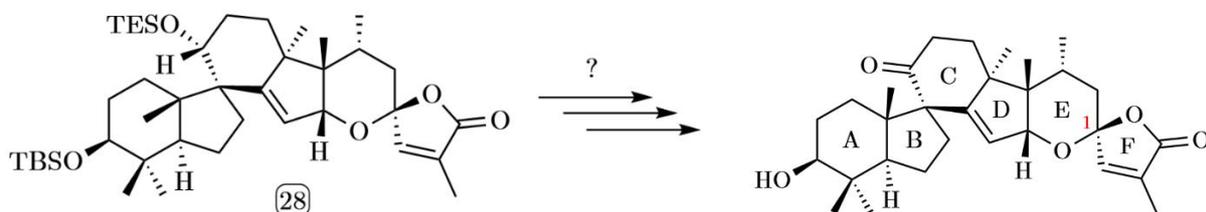


Figure 14 – Dernières étapes de synthèse

40. Proposer une séquence réactionnelle multi-étapes permettant l'obtention de la (-)-Spirochensilide A à partir de l'espèce chimique **28**.

2 – Chimie sous-marine : études cinétiques (d'après X/ENS/ESPCI Chimie A 2024)

La première sous-partie présente quelques généralités sur l'étude de la cinétique des réactions de précipitation de carbonate comme dans la formation des squelettes de récifs coralliens océaniques. La seconde sous-partie s'intéresse à la dégradation du ligand DTPA en présence du cation calcium.

Les deux sous-parties sont indépendantes.

A – Cinétique de précipitation

Le carbonate de calcium a pour formule CaCO_3 . Une manière d'obtenir une solution sursaturée en carbonate de calcium consiste à introduire un excès de ce sel dans un volume d'eau, puis de chauffer le mélange pour faciliter la dissolution avant de laisser le système refroidir très lentement. La solution est dite sursaturée si, à une température donnée, la concentration de l'ion Ca^{2+} est supérieure à la concentration de cet ion à l'équilibre chimique dans la solution saturée.

Pour décrire quantitativement le processus de cristallisation dans une solution sursaturée, on introduit le degré de cristallisation α d'un solide à l'instant t , rapport dans lequel c_0 et $c(t)$ représentent les concentrations de l'ion Ca^{2+} respectivement à l'instant initial et à l'instant t , et s sa solubilité.

$$\alpha(t) = \frac{c_0 - c(t)}{c_0 - s} \quad \text{(équation 1)}$$

41. Justifier l'expression du degré de cristallisation en commentant en particulier le comportement aux limites.
42. Montrer que, sous des hypothèses à détailler, le degré de cristallisation peut s'écrire sous la forme suivante dans laquelle $r(t)$ est une dimension caractéristique d'un cristal à l'instant t et r_{fin} la valeur de ce paramètre à la fin de la croissance cristalline.

$$\alpha(t) = \left(\frac{r(t)}{r_{\text{fin}}} \right)^3 \quad \text{(équation 2)}$$

La précipitation se fait à partir de germes de cristallisation autour desquels s'organise la croissance cristalline. Ainsi, plusieurs phénomènes sont impliqués dans la cinétique de formation du cristal dont les principaux sont la vitesse de la réaction de précipitation à la surface du cristal déjà formé et la vitesse de diffusion du soluté vers la surface du cristal. On négligera les autres phénomènes dans cette étude.

43. Citer un troisième phénomène pouvant influencer de manière importante la cinétique de formation du cristal.

En fonction des importances relatives de ces phénomènes, le profil de concentration en soluté d'une solution au voisinage du cristal en cours de formation varie. On s'intéresse en général à trois situations :

- le cas où la diffusion est le phénomène limitant ;
- le cas où la réaction de croissance cristalline est le phénomène limitant ;
- le cas intermédiaire où les deux phénomènes interviennent.

La **Figure 15** représente, pour une solution de concentration initiale en soluté c_0 , les profils de concentration schématisés pour les situations b) et c).

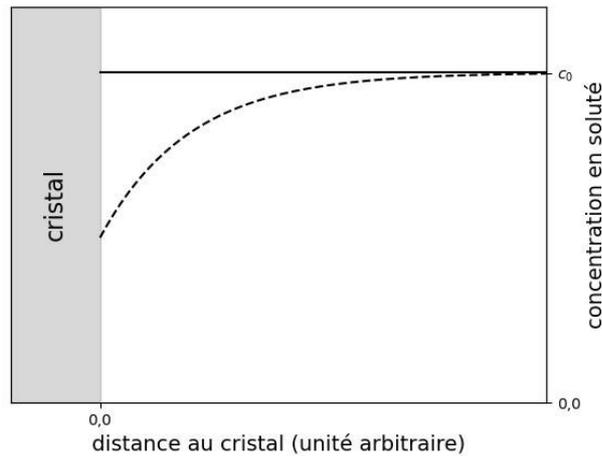


Figure 15 – Deux profils de concentration pour une concentration initiale c_0 particulière à un instant t (respectivement en pointillés et en trait plein)

44. Attribuer les deux profils de concentration (traits pointillés ou trait plein) à chacune des situations b) et c). Tracer schématiquement le profil de concentration dans le cas de la situation a) en insistant en particulier sur les valeurs prises aux limites.
45. Décrire l'évolution temporelle du profil correspondant à la courbe pleine. Pour ce faire, représenter l'allure du profil à deux dates : à un date t quelconque et au bout d'une durée infinie.

Dans une situation dominée par la diffusion, on admet que la croissance du cristal est régie par l'équation :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{v D (c - s)}{r} \quad \text{(équation 3)}$$

où v est le volume à l'état solide de la plus petite entité cristallisable,
 D est le coefficient de diffusion de l'espèce en solution.
 les grandeurs r , c et s sont celles introduites précédemment.

46. À partir des équations (1) à (3), établir l'équation différentielle régissant le comportement de α en fonction du temps (en plus de α et de t , cette équation fait intervenir les paramètres constants c_0 , D , r_{fin} , s et v).

On introduit la grandeur $I_D(\alpha)$, paramètre dit *chronomal* car proportionnel au temps tout en étant adimensionné. On ne cherchera pas à calculer cette intégrale.

$$I_D(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{du}{(1-u)u^{1/3}} \quad \text{(équation 4)}$$

47. Montrer que l'on peut alors exprimer t sous la forme suivante, K_D étant une constante homogène à un temps, regroupant les constantes physiques, dont on donnera explicitement l'expression.

$$t = K_D I_D(\alpha) \quad \text{(équation 5)}$$

Des expériences de cristallisation du carbonate de calcium ont été effectuées à partir de solutions sursaturées, à des concentrations initiales de $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les évolutions temporelles de α (valeur mesurée) et de $I_D(\alpha)$ (valeur calculée à partir de α) ont ainsi été obtenues et sont représentées sur la **Figure 16**. Les sous-figures 16-1a et 16-1b correspondent à l'une des concentrations, les sous-figures 16-2a et 16-2b à l'autre.

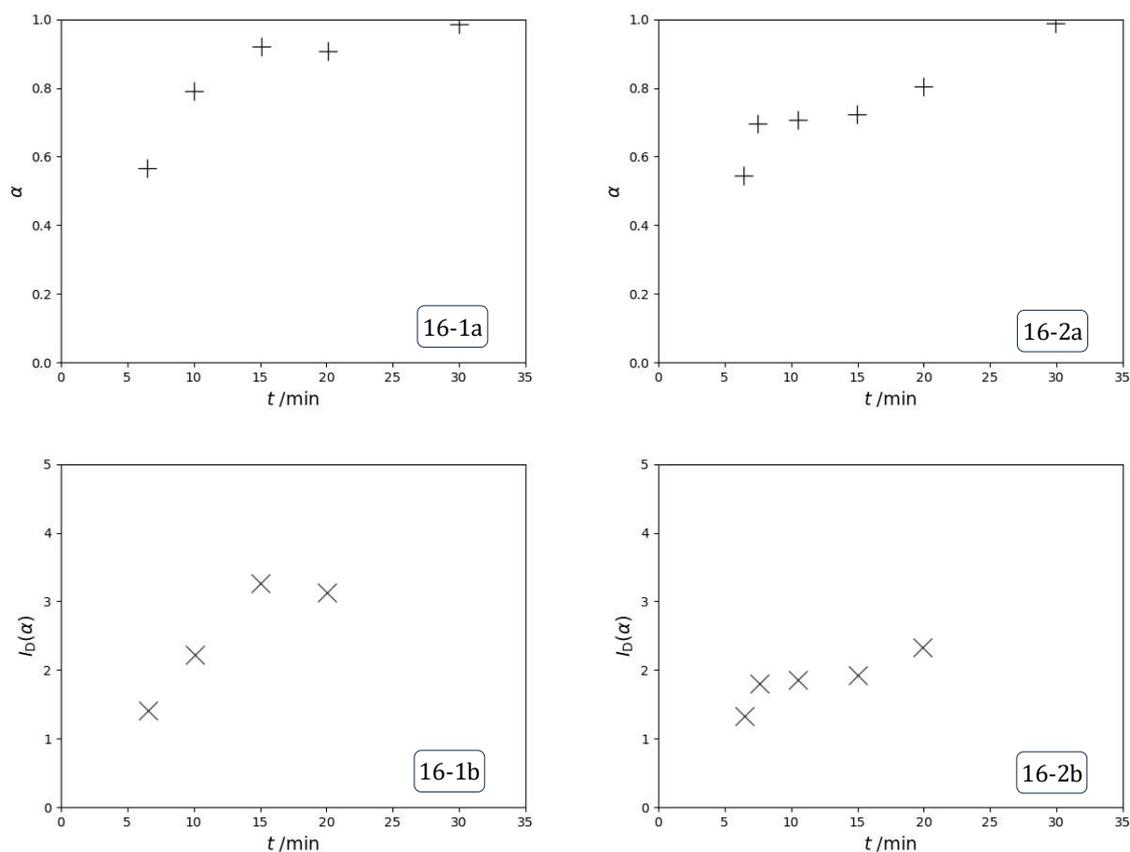


Figure 16 – Évolution du degré de cristallisation $\alpha(t)$ et du paramètre chromosomal $I_D(\alpha)$ en fonction du temps pour deux concentrations de travail initiales différentes

48. Attribuer à chacune de ces expériences une concentration de travail : $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pour les questions suivantes, on ne s'intéressera qu'à l'expérience correspondant aux courbes 1a et 1b.

49. Déterminer le domaine temporel pour lequel la loi établie précédemment est valable. En déduire le domaine de degré de cristallisation pour lequel il est possible de considérer que la cristallisation est contrôlée par la diffusion.
50. Déterminer, à l'aide d'une exploitation du graphique, la valeur de K_D (à 10 % près) et montrer comment l'expression établie à la question 47 permet de déterminer le coefficient de diffusion (on se limitera à une expression littérale).

B – Cinétique de dégradation du DTPA

Le ligand DTPA (acide diéthylènetriaminepentaacétique, **Figure 17**) est utilisé dans de nombreux secteurs industriels dont le traitement de l'eau, la papeterie et l'agrochimie.

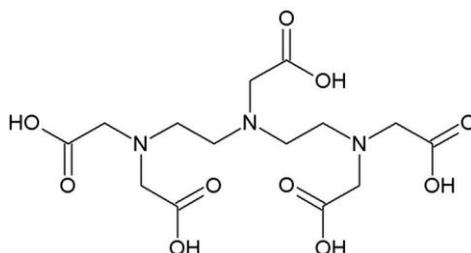


Figure 17 – Structure du ligand DTPA

Le DTPA est un ligand fortement chélatant qui peut avoir une influence sur les organismes vivants. Les eaux usées qui le contiennent sont donc traitées pour éliminer le DTPA autant que possible. Dans cette étude, ce traitement est effectué par l’ozone. L’objectif est de déterminer si l’ozone (O_3) est directement responsable de l’élimination, ou si l’un de ses produits de dégradation, le radical hydroxyle (HO^\bullet), en est responsable ; cette question est complexe du fait que la concentration en radicaux hydroxyle en solution est difficile à mesurer directement.

Dans les conditions de l’étude, le DTPA est lié à un cation, couramment calcium(II), zinc(II) ou fer(III). Les résultats présentés dans la suite du problème concernent le fer, même si des résultats similaires sont obtenus avec les autres cations. On notera le complexe formé DTPA-Fe indépendamment de sa charge.

Une manière de mesurer indirectement la concentration en radicaux hydroxyle consiste à introduire une sonde, l’acide para-chlorobenzoïque, dont l’étude de la dégradation permet de remonter à la concentration en radical hydroxyle. La mesure de l’évolution de sa concentration au cours du temps est effectuée par chromatographie en phase liquide. Le suivi de la concentration en ozone est effectué par spectroscopie UV-visible.

Une expérience préliminaire, non étudiée ici, permet de déterminer la constante cinétique de dégradation du complexe DTPA-Fe par le radical hydroxyle.

On donne les constantes cinétiques du deuxième ordre (on suppose que la première étape de la dégradation est un acte élémentaire cinétiquement déterminant) associées aux réactions de dégradation présentées :



51. Montrer que, lors d’une réaction de dégradation, l’évolution de la concentration en sonde peut être décrite par l’équation :

$$\ln\left(\frac{[\text{sonde}]}{[\text{sonde}]_0}\right) \approx -k_{HO,1} \int_0^t [HO^\bullet] dt \quad \text{(équation 6)}$$

Le terme intégral dans cette expression est appelé *exposition totale aux radicaux hydroxyle*. De la même manière, on peut définir l’exposition totale à l’ozone.

Pour comparer les deux types d’exposition, on définit le rapport $R(t)$:

$$R(t) = \frac{\int_0^t [HO^\bullet] dt}{\int_0^t [O_3] dt} \quad \text{(équation 7)}$$

Contrairement à ce que laisse penser sa définition, le rapport $R(t)$ est constant. Les questions suivantes permettent de montrer ce résultat sur un grand domaine temporel. Ainsi, par mesure de l’exposition totale à l’ozone, il est facile d’obtenir l’exposition totale au radical hydroxyle.

52. Expliquer comment l’exposition totale à l’ozone peut être déterminée par un traitement approprié de données expérimentales dont la nature est à préciser.

Le tracé de $\ln([\text{sonde}]/[\text{sonde}]_0)$ pour deux échantillons d'eau d'origines différentes en fonction de l'exposition totale à l'ozone est représenté **Figure 18**.

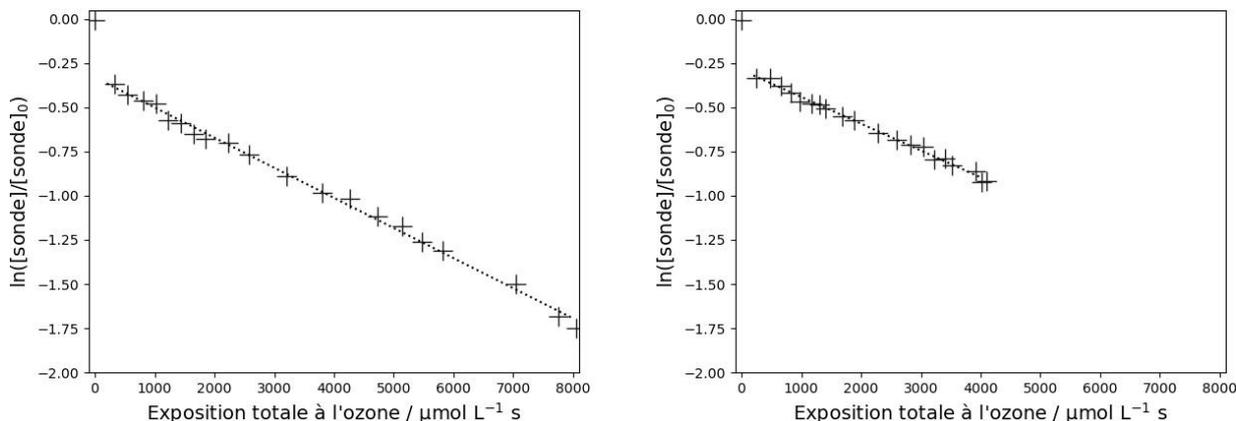


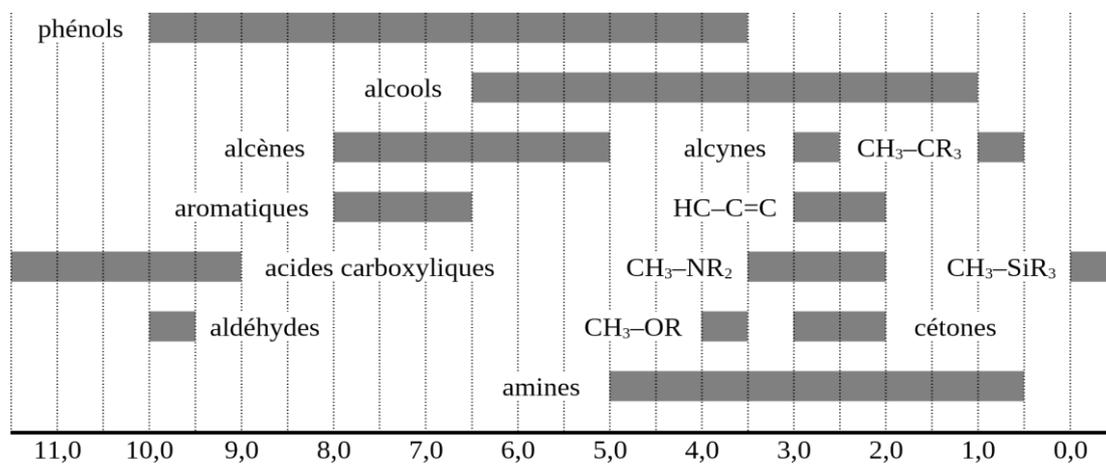
Figure 18 – Évolution de $\ln([\text{sonde}]/[\text{sonde}]_0)$ en fonction de l'exposition totale à l'ozone pour un échantillon prélevé dans le lac de Zurich (gauche) et pour un échantillon prélevé dans la Seine au niveau de Paris (droite).

53. Dédurre des courbes que, sur un grand domaine temporel, les concentrations $[\text{HO}^*]$ et $[\text{O}_3]$ sont proportionnelles.
54. Montrer, en exprimant la vitesse de dégradation d'une espèce d'intérêt en présence d'une sonde, que le fait d'étudier simultanément ces deux dégradations permet de se ramener à l'étude d'une cinétique d'ordre 2.
55. Montrer que cette méthode permet de déterminer la valeur de la constante de vitesse $k_{\text{O}_3,2}$ (la valeur $k_{\text{O}_3,2} = 500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ n'a pas à être déterminée par le candidat).
56. Estimer la proportion de dégradation due à l'ozone et celle due au radical hydroxyle.

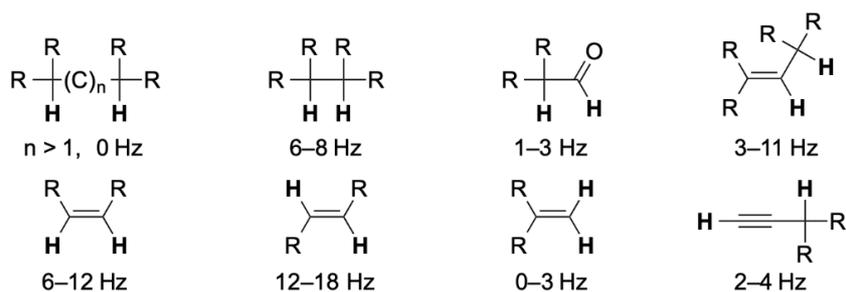
Annexes

Tables de données de RMN 1H

Déplacements chimiques (en ppm par rapport au signal du TMS)



Couplages $^3J_{HH}$



Données de spectroscopie infrarouge

Liaison	Nombre d'onde σ (cm ⁻¹)
O-H	3200-3600
C-H	2850-3100
C≡N	2200-2300
C≡C	2050-2300
C=O	1650-1820
C=C	1500-1650
C-O	1100-1300