

Les calculatrices sont autorisées

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les parties A et B sont indépendantes et dans chacune d'elles, un certain nombre de questions peuvent être traitées séparément. Toutes les données nécessaires sont en fin de chaque partie.

Une feuille de papier millimétré doit être rendue avec la copie.

Partie A : Etude de quelques aspects de la chimie de l'uranium et de ses composés

L'uranium, élément radioactif naturel qui tire son nom de la planète Uranus, fut découvert en Allemagne par Martin Heinrich Klaproth en 1789. Cet élément, assez répandu, est notamment présent dans 5 % des minéraux connus et il représente quelques parties par million de la composition de la croûte terrestre. Il est utilisé depuis longtemps par l'homme : il a pu par exemple être employé pendant des siècles comme pigment dans les verres. Cependant, c'est surtout depuis la découverte de la radioactivité à la fin du XIX^{ème} siècle puis la maîtrise par l'homme des réactions nucléaires au cours de la première moitié du XX^{ème} siècle que l'uranium est devenu un élément stratégique, tant du point de vue économique, politique qu'écologique. Ainsi, aujourd'hui, la réaction nucléaire de fission de l'uranium fournit près de 20 % de la production d'électricité dans le monde. Avec plus de 80 % de son électricité produite par voie nucléaire, la France se situe au premier rang mondial. Cette situation résulte de choix économiques faits dans les années 1970 et a contribué à faire de la France l'un des pays phares dans le domaine de la recherche nucléaire.

Le problème qui suit se propose d'explorer certains aspects de la chimie de l'uranium qui se révèle être l'une des plus riches connues.

I- Les principaux minerais d'uranium

L'uranium fait partie des actinides qui constituent le groupe IIIB de la classification périodique. Il est présent à l'état naturel sous deux formes isotopiques, ^{235}U et ^{238}U , dont les abondances sont respectivement 0,72 % et 99,28 %.

L'amont du cycle électronucléaire fait intervenir de nombreuses étapes depuis l'extraction de minerais riches en uranium comme la pechblende $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$, le raffinage de l'uranium, son enrichissement en isotope fissile ^{235}U et sa conversion en combustible uraninite $\text{UO}_2(\text{s})$.

- I-1** Préciser ce qui distingue les deux isotopes naturels de l'uranium.
Peut-on les différencier de part leurs propriétés chimiques ?
- I-2** Donner la configuration électronique de l'uranium prévue d'après la règle empirique de Klechkowski.
En déduire le nombre d'électrons de valence et le nombre d'oxydation maximal de l'uranium.
Justifier pourquoi l'uranium est fréquemment rencontré au nombre d'oxydation +VI.
- I-3** Les oxydes d'uranium considérés par la suite sont : $\text{UO}_2(\text{s})$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$ et $\text{UO}_3(\text{s})$
Quel est le nombre d'oxydation de l'uranium dans chacun de ces oxydes ? On considérera $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$ comme un oxyde mixte décrit à partir des deux autres, dont on précisera les proportions.
- I-4** A partir des données thermodynamiques fournies, calculer les droites d'Ellingham relatives aux couples $\text{UO}_3(\text{s})/\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})/\text{UO}_2(\text{s})$ et $\text{UO}_2(\text{s})/\text{U}(\text{s})$ en rapportant les bilans à une mole de dioxygène.
Reproduire sur la copie l'allure du diagramme fourni en **annexe I** en indiquant les domaines d'existence de chaque phase solide.
- I-5** Déduire graphiquement ce qui se passe, en fonction de la température, si on chauffe de l'uraninite $\text{UO}_2(\text{s})$ sous une pression de dioxygène de 1 bar jusqu'à 1100 K.
- I-6** On envisage la possibilité de réduire les oxydes d'uranium par le dihydrogène. Le dihydrogène peut être produit par conversion du méthane selon la réaction :
- $$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \quad \text{avec } \Delta_r G^\circ = 206 - 0,227 T \text{ (kJ.mol}^{-1} \text{ à 1)}$$
- Partant d'un mélange équimolaire de $\text{CH}_4(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, calculer la proportion K de méthane transformée à l'équilibre pour $T = 1000 \text{ K}$ sous une pression P de 1 bar.
- I-7** Calculer la droite d'Ellingham relative au couple $\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$. La placer sur le diagramme reproduit à la question I-4.
En déduire la phase solide obtenue à l'équilibre quand on soumet $\text{UO}_3(\text{s})$ à un mélange $\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ tel que $P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ en excès à 1000 K. Pourquoi la pression partielle de dioxygène n'est-elle alors pas quelconque ?
- I-8** Ecrire l'équation de réduction de l'uraninite $\text{UO}_2(\text{s})$ en uranium métal. Donner l'expression de l'affinité chimique et en déduire quelle doit être la pression maximale de vapeur d'eau contenue dans le dihydrogène à une pression partielle $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ à 1000 K pour permettre cette réduction. Est-ce réalisable ?
- I-9** On souhaite comparer le pouvoir réducteur du dihydrogène à ceux du carbone graphite et du monoxyde de carbone. On rappelle :
- $$2 \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}(\text{g}) \quad \text{avec } \Delta_r G^\circ_1 = -222 - 0,179 T \text{ (kJ.mol}^{-1} \text{ à 1)}$$
- $$2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}_2(\text{g}) \quad \text{avec } \Delta_r G^\circ_2 = -566 + 0,173 T \text{ (kJ.mol}^{-1} \text{ à 1)}$$
- Justifier le signe des pentes des droites d'Ellingham correspondant aux équilibres précédents.
Construire sur **la feuille de papier millimétré fournie**, le diagramme d'Ellingham relatif aux espèces $\text{C}(\text{s})$, $\text{CO}(\text{g})$ et $\text{CO}_2(\text{g})$ à partir des données précédentes sur le domaine de température [900 K ; 1100 K]. Préciser les domaines de prédominance et les couples à considérer en fonction de la température.
- I-10** Reporter sur le diagramme précédent les données relatives au couple $\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ étudié à la question I-7. Utiliser ce diagramme pour comparer le pouvoir réducteur du dihydrogène à ceux du carbone graphite et du monoxyde de carbone.

Est-ce que le carbone graphite ou le monoxyde de carbone présenterait un intérêt supplémentaire au dihydrogène quant aux possibilités de réduction des oxydes d'uranium ?
Leurs voyez-vous un inconvénient ?

II- Cristallographie de l'uraninite UO_2

L'uraninite UO_2 est l'oxyde d'uranium cristallin qui sert de combustible de base à la plupart des centrales électronucléaires actuelles. Les rayons ioniques de l'ion uranium et de l'ion oxygène sont respectivement de 100 pm et 140 pm pour ce solide.

II-1 Dans l'uraninite, les cations forment un réseau cubique faces centrées de paramètre de maille a où les anions occupent l'ensemble des sites interstitiels tétraédriques.

Représenter la maille de l'uraninite.

Donner le nombre de motifs par maille, le type structural de l'uraninite et les coordinences cation/anion et anion/cation.

II-2 Calculer la distance entre deux ions de signes opposés plus proches voisins en fonction du paramètre de maille a , dans le cadre d'un modèle ionique.

En déduire la valeur du paramètre de maille, la compacité de la structure et la masse volumique de l'uraninite UO_2 .

II-3 Déterminer l'inégalité générale que doit *a priori* satisfaire le rapport r^+/r^- des rayons ioniques respectifs du cation et de l'anion pour assurer la stabilité du type de structure adoptée par l'uraninite.

Conclure si la stabilité d'une telle structure était prévisible pour l'uraninite.

II-4 L'uraninite est en réalité un composé non stoechiométrique, c'est-à-dire que sa composition s'écarte de celle idéale de l'uraninite UO_2 . Cet écart à la stoechiométrie peut *a priori* s'interpréter selon deux mécanismes :

- **Mécanisme I** : présence de lacunes d'uranium dans leur disposition cubique faces centrées ayant pour conséquence un défaut d'uranium alors que le sous-réseau des ions oxygène reste intact. Ce mécanisme conduit à une formule chimique du type U_{1-x}O_2 .
- **Mécanisme II** : insertion supplémentaire d'ions oxygène occupant les sites interstitiels disponibles laissés par les ions uranium dont la disposition reste inchangée par rapport à la structure idéale UO_2 étudiée précédemment. Ce mécanisme conduit à une formule chimique du type UO_{2+y} .

Dans le cas du mécanisme II, quelle est la localisation, le nombre par maille et la coordinence des sites interstitiels susceptibles d'être occupés par les ions oxygène excédentaires ?

II-5 On considère en première approximation que le paramètre de maille de l'uraninite non stoechiométrique ne varie pas.

Quel est le mécanisme de non stoechiométrie effectivement adopté par un tel composé sachant que sa densité est égale à 11,0 ? Justifier.

En déduire la formule correspondante de cet oxyde.

II-6 D'après le résultat précédent, quel est le sens d'évolution éventuelle du paramètre de maille a naturellement attendu ? Justifier.

En fait, il se produit une diminution du paramètre de maille de l'uraninite quand son écart à la stoechiométrie augmente.

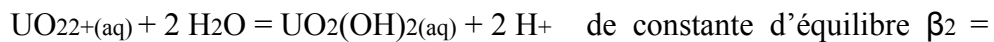
Justifier en quoi cette variation résulte finalement de la nécessité de devoir conserver l'électroneutralité de la structure.

III- L'uranium en solution aqueuse diluée

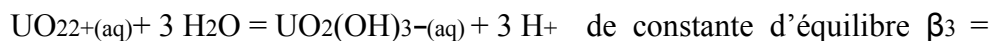
L'évaluation de la radiotoxicité potentielle de l'uranium nécessite de connaître très précisément le comportement de cet élément en solution. En effet, la migration et la mobilité de l'uranium dans la biosphère sont conditionnées d'une part par sa propension à passer en solution, et d'autre part par les espèces qu'il est susceptible de former en fonction de son nombre d'oxydation.

On se propose de décrire dans la suite le comportement en milieu aqueux de l'uranium, en l'absence de ligands complexants autres que les ions hydroxyde, pour une concentration totale en uranium dissous de $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'espèce aqueuse UO_2^{2+} peut former par hydrolyse des complexes solubles selon les équations de réaction :



10^{-11}

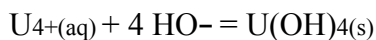
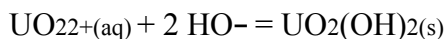


$10^{-19,5}$

De même l'espèce aqueuse $\text{U}^{4+}(\text{aq})$ est sujette à la réaction d'hydrolyse suivante



Les ions $\text{UO}_{22+}(\text{aq})$ et $\text{U}^{4+}(\text{aq})$ peuvent également conduire à des précipités selon les réactions :



Les produits de solubilité associés à ces précipités sont : $\text{pK}_{s2} (\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})) = 24$

$$\text{pK}_{s'4} (\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})) = 49$$

III-1 D'après les données précédentes, l'espèce $\text{U}^{4+}(\text{aq})$ en solution est en équilibre avec le complexe $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$, mais cet hydroxyde est susceptible de précipiter (formation de $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$).

Montrer que ce précipité ne peut pas se former dans le cas où la concentration totale en U(IV) en solution est de $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

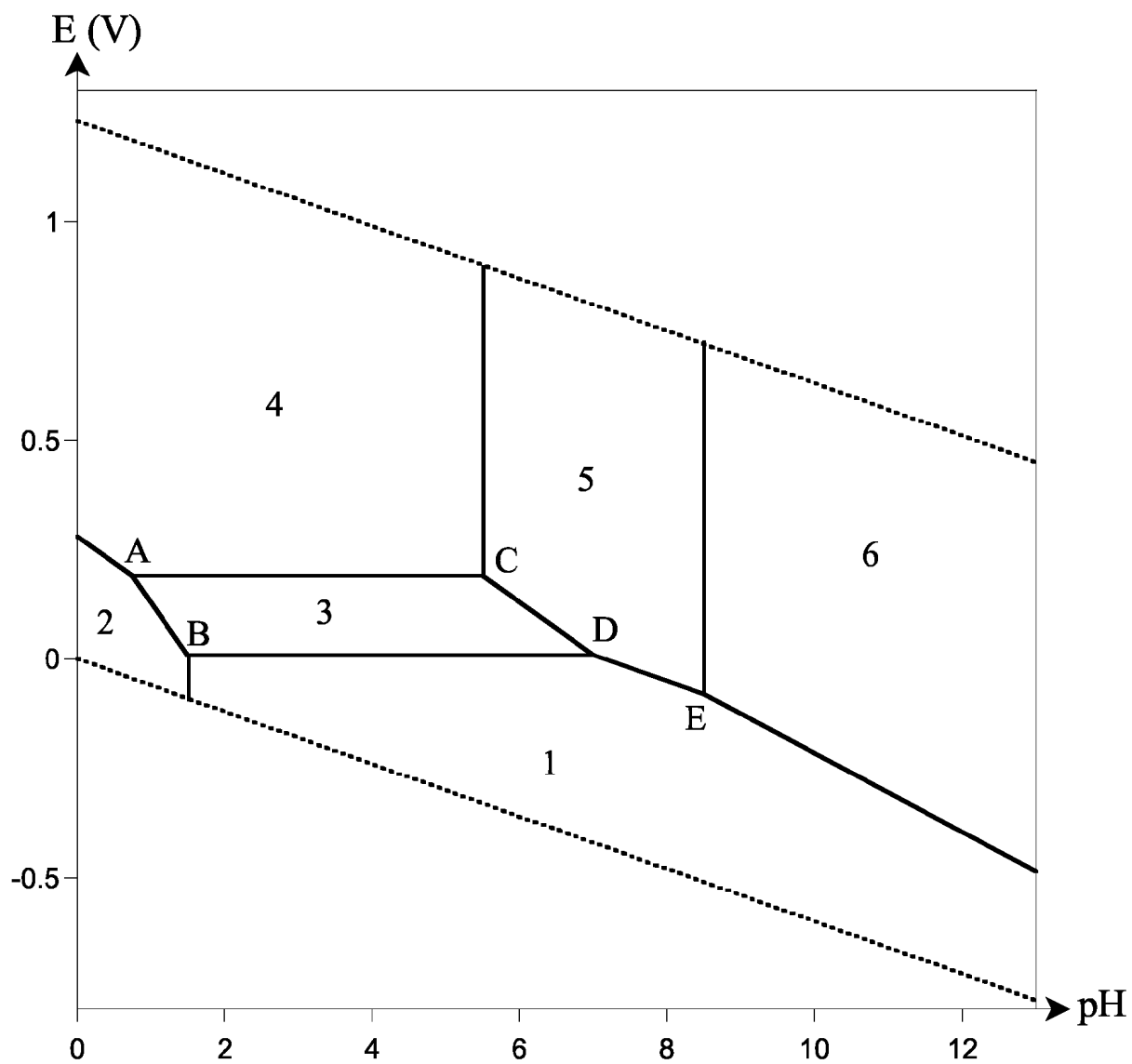
Un résultat identique est obtenu pour U(VI), concernant la précipitation de l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_2$.

III-2 On se propose d'établir le diagramme potentiel-pH de l'uranium en se limitant au domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Pour cela, on considérera une concentration totale en espèces dissoutes égale à c_0 et, selon le pH et le potentiel, on se limitera toujours à deux formes présentes uniquement.

Annexe I : Diagramme d'Ellingham de l'uranium

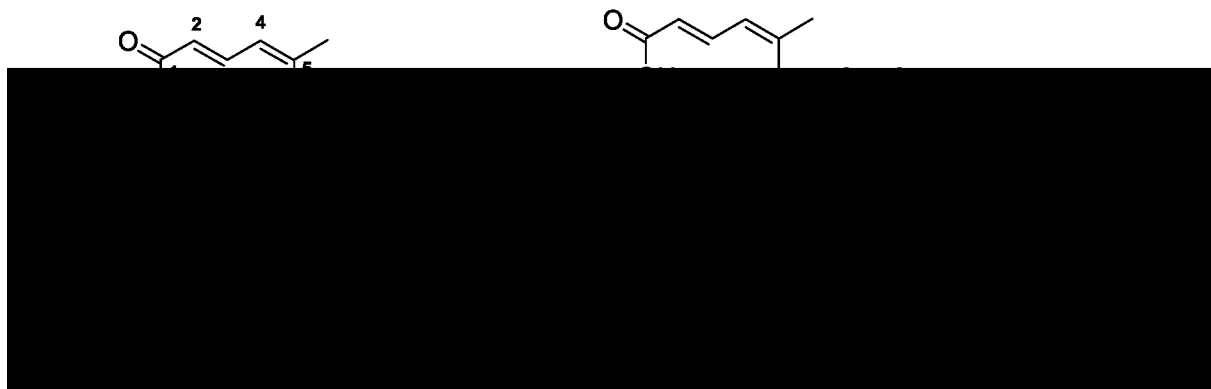


Annexe II : Diagramme potentiel-pH de l'uranium

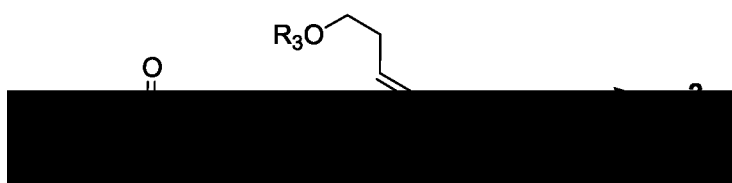


Partie B : Synthèse totale du (-)-dactylolide

Le dactylolide **1** a été isolé en 2001 d'une éponge marine trouvée sur la côte du Vanuatu. Il présente une activité cytotoxique contre certaines tumeurs. Ce composé est un macrocycle contenant un motif tétrahydropyranique disubstitué en 2,6. Une synthèse totale récemment décrite (*Org. Lett.* **2006**, 8, 1117) met en jeu les fragments **2** et **3**.



Nous nous intéresserons tout d'abord à la synthèse du motif tétrahydropyranique **2** puis à la formation de la chaîne latérale. L'aldéhyde **2** est formé à partir des deux composés **4** et **5**. Les groupes R₁, R₂ et R₃ représentent des groupes protecteurs des fonctions hydroxyle. En effet en synthèse totale, il est souvent nécessaire de protéger cette fonction et une protection classique consiste à transformer l'alcool en éther. Une grande variété d'éthers sont décrits, notamment benzylique Ph-CH₂, *p*-méthoxybenzylique *p*-MeO-Ph-CH₂ et surtout silylé R'₃Si (R' = TBS = *t*butyldiméthylsilyl, ou TES = triéthylsilyl).



I- Synthèse du fragment **5**

Le composé **5** est préparé en cinq étapes à partir de l'alcool éthylénique **6** selon le **Schéma 1**.

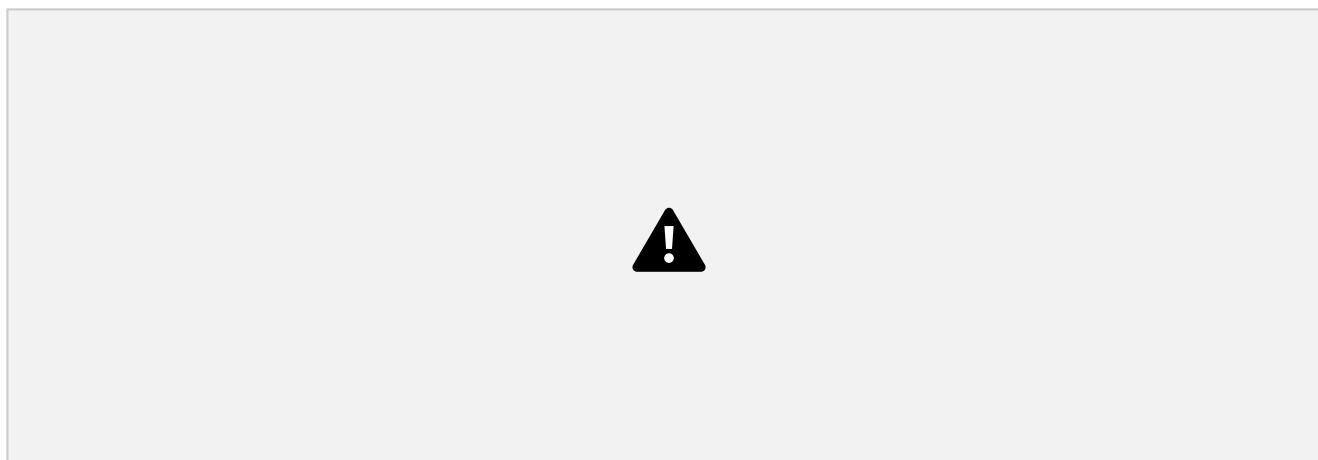


Schéma 1

I-1 Préciser la stéréochimie des liaisons dans la molécule **1** en justifiant (utiliser **impérativement** la numérotation de la molécule **1**). Donner la configuration absolue des carbones asymétriques de la molécule **1** en justifiant et dessiner son énantiomère.

I-2 Comment déterminer l'activité optique d'une molécule ?

La première étape de la synthèse est la protection de la fonction alcool du but-3-èn-1-ol **6** par le groupe *p*-méthoxybenzyle noté PMB.

I-3 Quels sont les effets électroniques des groupements –OMe et –CH₂Cl dans la molécule de chlorure de *p*-méthoxybenzyle. En déduire où se positionnerait un groupe électrophile lors d'une nouvelle substitution sur le cycle ? Justifier clairement la réponse.

I-4 À quel type de réaction appartient l'étape 1 de la synthèse ? Représenter le mécanisme de la réaction en justifiant.

Pour accélérer la première étape de la synthèse, un sel, l'iodure de tétrabutylammonium est additionné en quantité catalytique au milieu réactionnel.

I-5 Prévoir à l'aide de la méthode VSEPR la géométrie du cation tétrabutylammonium.

I-6 Quel est le produit formé intermédiairement ? Pourquoi observe-t-on une accélération de la réaction ? Justifier le rôle de catalyseur de Bu₄N⁺I⁻.

I-7 Pourquoi est-il nécessaire de protéger la fonction alcool dans le composé **6** ? Illustrer cette notion de groupe protecteur avec une fonction différente de la fonction alcool et préciser dans quelles conditions cette protection peut être employée. Ecrire l'équation de réaction sur un exemple.

L'alcool protégé **7** est soumis à l'action du tétraoxyde d'osmium dans un milieu acétone-eau. Le tétraoxyde d'osmium étant un composé très toxique, il est utilisé en quantité catalytique en présence d'un co-oxydant tel que le *N*-oxyde de *N*-méthylmorpholine (NMO). La réaction conduit au composé **8** qui, par un traitement convenable, fournit l'aldéhyde **9**.

I-8 Proposer une structure de Lewis pour OsO₄. Quel est le nombre d'oxydation de l'osmium dans cet oxyde ?

I-9 Donner la structure du composé **8**. Pourquoi est-il nécessaire d'utiliser un mélange de solvant dans cette étape ?

I-10 Proposer un réactif permettant d'obtenir l'aldéhyde **9**.

L'aldéhyde **9** est transformé en composé **10** par action d'un sel de phosphonium **P**.

I-11 Écrire la formule de l'intermédiaire **P'** formé par action d'une base sur le réactif **P**. Citer une base pouvant être utilisée. Écrire l'équation de réaction de l'aldéhyde **9** avec l'intermédiaire **P'**. Quel est le nom de cette réaction ?

I-12 Représenter les stéréoisomères du produit **10**. Quel est le stéréoisomère le plus stable ? À quelle famille chimique appartient-il ?

I-13 Écrire l'équilibre céto-énolique du composé **10**.

L'action du trifluoroacétate de triéthylsilyle CF₃COOSiEt₃ sur l'énol de **10** permet la protection du groupe hydroxyle et l'obtention du fragment **5**.

I-14 Représenter la formule semi-développée de CF₃COOSiEt₃. Écrire le déplacement des électrons dans la liaison Si-O. Proposer un mécanisme pour la réaction de l'énol avec CF₃COOSiEt₃ en supposant que le silicium possède une réactivité analogue au carbone. Écrire la formule du composé **5**.

II- Elaboration du cycle pyranique et de la chaîne latérale

La synthèse du cycle pyranique **12** et de la chaîne latérale se fait en 9 étapes selon le **Schéma 2**.

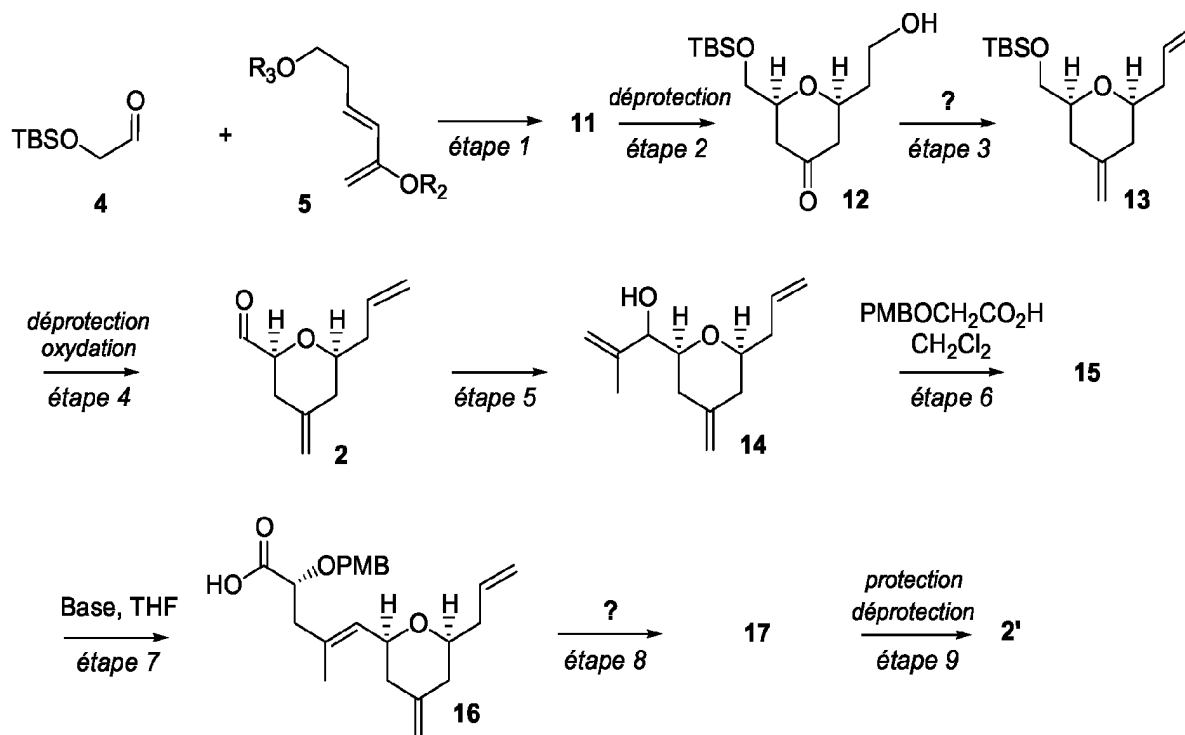


Schéma 2

La réaction de l'aldéhyde **4** avec l'énol protégé **5** en présence de catalyseur chiral, conduit à la formation du cycle pyranique (étape 1).

Les signaux observés sur le spectre RMN ¹H de l'énol **5** enregistré en solution dans le chloroforme deutéré à la fréquence de 250 MHz sont présentés dans le **Tableau 1**.

δ (ppm)	Intégration	Allure du signal	Constantes de couplage en Hz
0,73	6H	quadruplet	8,2
1,00*	9H	triplet	8,2
2,41	2H	quadruplet élargi	6,8 ; 6,4
3,51*	2H	triplet	6,8
3,80*	3H	singulet	
4,20 ; 4,26	1H ; 1H	singulet large, singulet large	
4,45*	2H	singulet	
5,94*	1H	doublet large	15,3
6,04*	1H	doublet de triplet	15,3 ; 6,4
6,87	2H	doublet	8,6
7,25	2H	doublet	8,6

Tableau 1

II-1 Attribuer les **signaux marqués d'une étoile** aux protons correspondants (présenter sous forme de tableau). Justifier leur multiplicité.

II-2 Par analogie avec la réaction de Diels et Alder, identifier le diène et le diénophile. Donner la structure du composé **11**. Représenter l'approche des réactifs et justifier la stéréochimie obtenue.

L'étape 2 est une étape de coupure sélective des éthers *p*-méthoxybenzyle et triéthylsilyle (ou déprotection des fonctions hydroxyle).

II-3 Quel produit est obtenu après déprotection ? Expliquer la formation du composé **12**.

II-4 Par analogie avec le cyclohexane, représenter la conformation privilégiée du composé **12** en indiquant clairement la position des groupes substituants. Justifier la réponse.

II-5 Proposer une synthèse (en une ou plusieurs étapes) du diène **13** à partir de l'alcool **12**. Préciser les réactifs nécessaires à chaque étape.

Après déprotection de la dernière fonction alcool par le fluorure de tétrabutylammonium, l'alcool obtenu est oxydé en aldéhyde **2** (étape 4).

II-6 Ecrire la structure du réactif permettant de transformer **2** en alcool **14**. Rappeler les conditions opératoires et le schéma mécanistique de la réaction.

II-7 Un mélange de stéréoisomères est formé. Préciser la relation qui les relie. Proposer une méthode physico-chimique permettant d'obtenir l'isomère ayant la bonne stéréochimie.

II-8 Ecrire l'équation de réaction conduisant au composé **15**. Quelle(s) méthode(s) permettrai(en)t d'augmenter le rendement ?

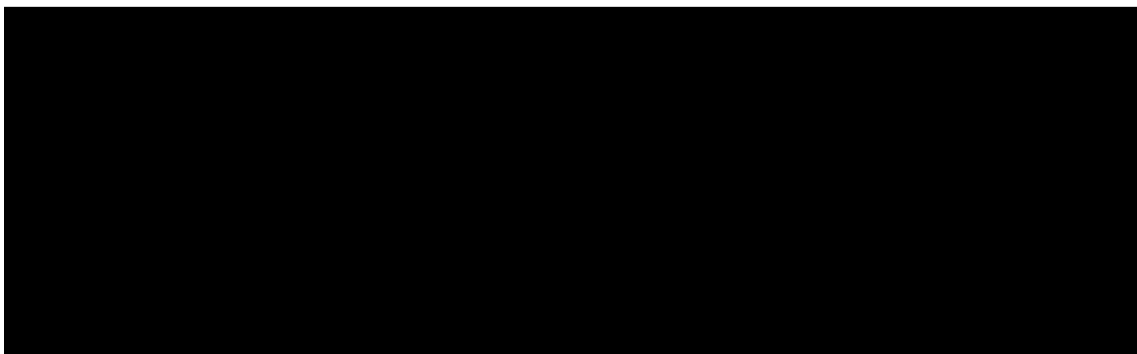
II-9 Quel est l'atome d'hydrogène le plus acide dans le composé **15** ? Justifier. Proposer un mécanisme pour la transformation du composé **15** en composé **16** dans les conditions de la réaction.

II-10 Rappeler le réactif et les conditions opératoires pour transformer un ester en alcool. Dans les mêmes conditions, l'acide **16** conduit à l'alcool **17**. Donner la structure du composé **17**.

Le fragment **2'** est obtenu après protection de l'alcool primaire et coupure du groupe *p*-méthoxybenzyle. L'étape finale de la synthèse du (-)-dactylolide met en jeu le couplage des fragments **2'** et **3** avec une inversion de configuration en C19.

DONNEES

RMN ¹H : gamme des déplacements chimiques et constantes de couplage proton-proton :



Electronégativité (Echelle de Pauling) : **Si** **O**
 1,8 3,5

Numéros atomiques : **Os** : $Z = 76$

O : $Z = 8$

Fin de l'énoncé