

Partie B : Production de silicium pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques

Avec la prise de conscience du réchauffement climatique par effet de serre, l'utilisation d'énergie solaire, énergie propre et inépuisable, s'est accrue et avec elle la production de cellules solaire, production qui atteint une croissance annuelle de 60% dans des pays tels que le Japon. Si l'abondance de cet élément dans la croûte terrestre est grande, la production de silicium pur pour une utilisation solaire (Si-SOG) à un coût et une pureté (99,9999%) raisonnables n'est pas chose aisée. L'étude qui suit envisage, à partir de considérations thermodynamiques, quelques aspects de l'élimination d'impuretés du silicium de qualité métallurgique (Si-MG, pureté 96-99%) en vue de la préparation de silicium Si-SOG.

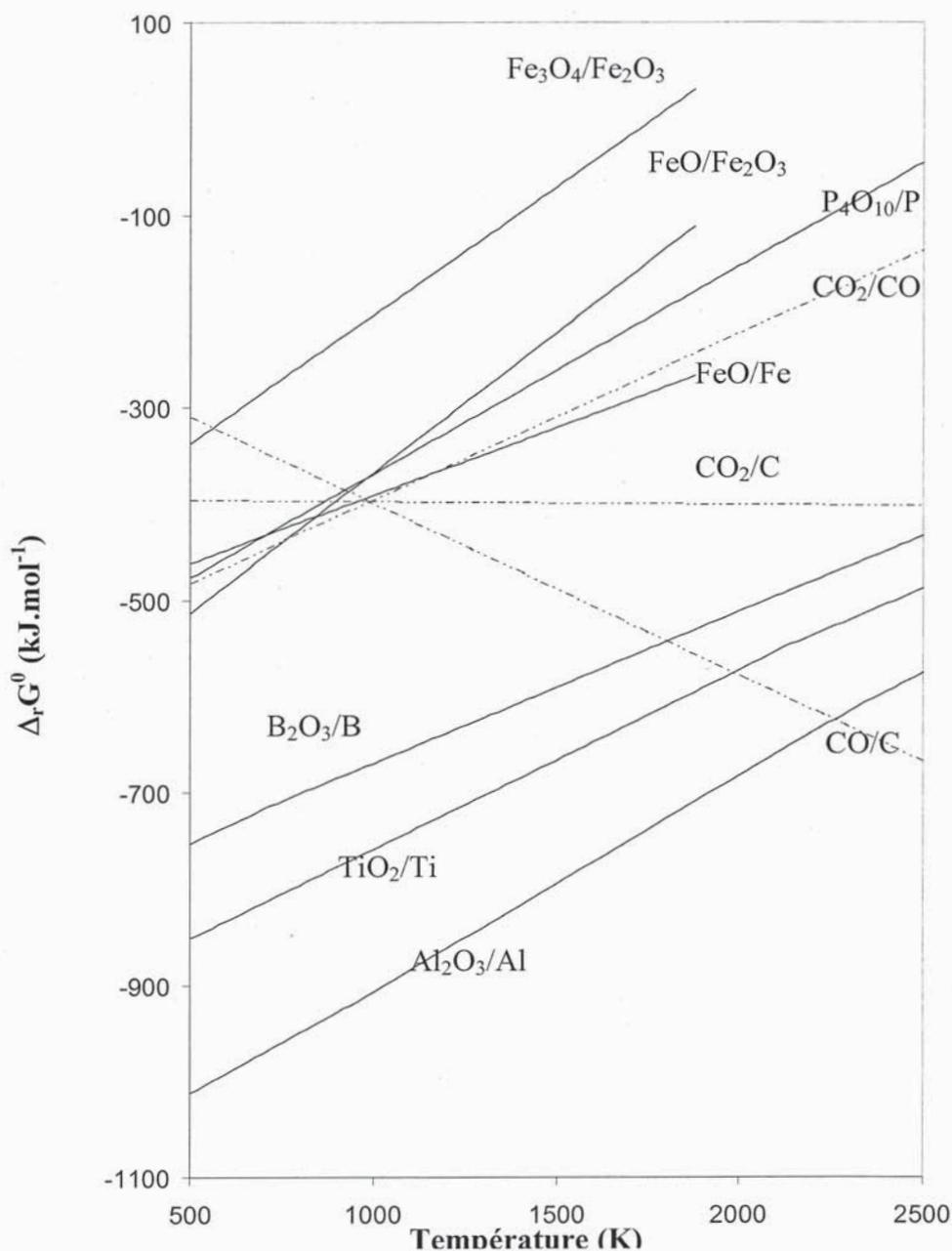


Figure 3 : Diagramme d'Ellingham, rapporté à une mole de dioxygène, pour quelques oxydes

Industriellement, le silicium Si-MG est produit par réduction de silice SiO_2 (introduite sous forme de galets ou de morceaux de quartz filonien) en mélange avec des réducteurs, tels que le bois, le charbon de bois, la houille ou le coke, dans un four à arc électrique où plongent des électrodes de graphite, qui apportent la puissance de 30 MW et la température requises. Le diagramme d'Ellingham ci-dessus permet d'étudier les conditions thermodynamiques de cette réduction dans la plage de température [500 K, 2500 K].

B.1- Obtention du silicium de qualité métallurgique (Si-MG)

- B.1.1-** En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ?
B.1.2- Dans ce diagramme, on observe de légères ruptures de pente pour Ti à 1948 et 2128 K, pour Al à 933 et 2318 K, pour B à 733 et 2313 K. Proposer une interprétation à cette observation. Dans le cas particulier du titane, préciser le sens de variation de la pente.
B.1.3- Pour le silicium, l'équation de la droite d'Ellingham est donnée pour deux domaines de température :

$$\Delta_r G^0 = -910,9 + 0,182T \quad (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad 500 = T (\text{K}) = 1683$$

$$\Delta_r G^0 = -956,9 + 0,209T \quad (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad 1683 = T (\text{K}) = 1883$$

Établir l'équation de la droite d'Ellingham pour le silicium dans le domaine de température $1883 = T (\text{K}) = 2500$.

- B.1.4-** Industriellement, une température de 1700 °C est utilisée pour la carboréduction de la silice par le carbone. Écrire l'équation de carboréduction de la silice dans ces conditions, en précisant l'état physique de chacun des corps considérés.
B.1.5- La silice utilisée comporte souvent, sous formes d'oxydes, des impuretés comprenant les éléments B, P, Al, Fe et Ti. Sous quelle(s) forme(s) physico-chimique(s) se trouve(nt) qualitativement les éléments phosphore et aluminium après l'étape de carboréduction ? Aucun calcul n'est demandé.

B.2- Affinage du silicium par un cycle fusion-solidification

Le silicium de qualité métallurgique (Si-MG) doit être purifié, pour éliminer les impuretés qui endommagent la stabilité des cellules solaires dans le temps. Pour ce faire des cycles de fusion-solidification peuvent être envisagés, pendant lesquels l'impureté se partage entre les phases liquide et solide. On se propose, dans ce qui suit, de déterminer le coefficient de ségrégation du fer, grandeur physique qui permet d'évaluer la performance d'une expérience d'affinage du silicium par un tel cycle.

- B.2.1-** Étude des propriétés thermodynamiques du fer dans une solution de silicium fondu par la méthode d'effusion de Knudsen

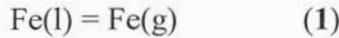
Un alliage Fe-Si de composition connue est introduit dans une cellule de Knudsen. Cette cellule est composée d'une cuve thermostatée à la température T et possède un petit orifice par lequel peut effuser la vapeur produite. En sortie de la cellule de Knudsen, le gaz est ionisé à l'aide d'une énergie de 30 eV et les courants d'ions produits sont mesurés par une méthode de comptage d'impulsions. Cette seconde étape permet de déterminer la pression partielle de gaz régnant dans la cellule de Knudsen, sachant que la relation entre courant d'ions et pression partielle peut s'écrire :

$$P_{\text{gaz}} = A \cdot I_{\text{ion}}(T) \cdot T$$

où A est une constante liée à l'appareil et à la section de mesure, T est la température et $I_{\text{ion}}(T)$ est le courant d'ions à la température T . Dans le cas de l'alliage Fe-Si considéré, seul le fer peut être vaporisé dans la gamme de température étudiée à savoir 1723-1823 K. On considérera que l'alliage Fe-Si fondu est une solution non-idéale de fer dans le silicium

et on notera X_{Fe} la fraction molaire de fer dans l'alliage Fe-Si fondu et γ_{Fe} le coefficient d'activité du fer dans le mélange liquide.

On considère l'équilibre (1) suivant :



- B.2.1.a-** Écrire la relation existant entre la constante K^0_I de cet équilibre et les activités à l'équilibre, que l'on explicitera en fonction de la pression partielle en fer P_{Fe} ainsi que de X_{Fe} et γ_{Fe} .
- B.2.1.b-** Exprimer la constante K^0_I en fonction de l'enthalpie libre standard de vaporisation du fer $\Delta_{vap}G^0_{Fe}(T)$.
- B.2.1.c-** L'équilibre (1) a lieu à pression constante. Déterminer l'expression littérale des enthalpies et entropies standard de vaporisation du fer, $\Delta_{vap}H^0_{Fe}$ et $\Delta_{vap}S^0_{Fe}$ respectivement, en fonction de la température T et des capacités calorifiques à pression constante.
- B.2.1.d-** En déduire une expression littérale de $\Delta_{vap}G^0_{Fe}$ en fonction de la température T .
- B.2.1.e-** En utilisant les relations précédentes, montrer que :

$$\ln \gamma_{Fe}(T) = \ln(I_{Fe}(T).T) - \ln X_{Fe} + \frac{\Delta_{vap}G^0_{Fe}(T)}{RT} + \ln \frac{A}{P^0}$$

- B.2.1.f-** Montrer que si les valeurs de γ_{Fe} et $\Delta_{vap}G^0_{Fe}$ sont connues à 1723 K et que la valeur de I_{Fe} est mesurée à 1723 K, le coefficient d'activité du fer dans l'alliage Fe-Si fondu peut être déterminé à toute température T par une mesure de I_{Fe} à la température T et le calcul de $\Delta_{vap}G^0_{Fe}(T)$.
- B.2.1.g-** Les mesures en cellule de Knudsen sont effectuées à température fixe pour diverses compositions X_{Fe} et les résultats sont ajustés selon l'expression proposée par Wagner :

$$\ln \gamma_{sol} = \ln \gamma_{sol}^0 + \varepsilon_{sol}^{sol} X_{sol}$$

où sol représente le soluté, γ_{sol}^0 le coefficient d'activité du soluté à dilution infinie et ε_{sol}^{sol} le paramètre d'interaction soluté-soluté.

Lorsque cette étude est reproduite, dans le cas du fer, à différentes températures, une loi empirique de dépendance des coefficients γ_{sol}^0 et ε_{sol}^{sol} avec la température est obtenue pour la plage de températures [1723 K, 1823 K].

$$\ln \gamma_{Fe(l)} \text{ dans Si(l)}^0 = -\frac{13200}{T} + 4,10$$

$$\varepsilon_{Fe}^{Fe} = \frac{75600}{T} - 40,7$$

L'utilisation de cette relation est étendue au domaine de température [1650 K, 1850 K]. En déduire le coefficient d'activité du fer liquide infiniment dilué dans une solution de silicium à 1685 K.

B.2.2- Étude des propriétés thermodynamiques du fer dans une solution solide de silicium

On considère un mélange binaire Fe-Si en équilibre entre les phases liquides et solides. Une partie du diagramme de phase correspondant est reproduit Figure 4 ci-dessous et en annexe (à rendre avec la copie).

Les espèces FeSi_A ($x_{Si} = 0,5$) et βFeSi_2 (seule espèce présente dans le domaine VI du diagramme) sont des composés définis à fusion congruente. FeSi_B ($x_{Si} = 0,66$) est un composé défini à fusion non-congruente, c'est-à-dire un composé qui se décompose en

d'autres constituants avant de fondre. Ainsi, par exemple, la lecture du diagramme indique qu'un mélange des composés solides $\text{FeSi}_A(\text{s})$ et $\text{FeSi}_B(\text{s})$, de fraction molaire globale en silicium comprise entre 0,50 et 0,67, se décompose en $\text{FeSi}_A(\text{s})$ et $\beta\text{FeSi}_2(\text{s})$, lorsqu'il est porté à une température supérieure à 962°C .

B.2.2.a- Déterminer la formule brute des composés définis FeSi_A et FeSi_B .

B.2.2.b- Identifier, sur l'annexe à rendre avec la copie, la nature et la composition des phases en présence dans chacun des domaines **I** à **XI**.

B.2.2.c- Donner l'allure de la courbe de refroidissement d'un mélange Fe-Si de fraction molaire en silicium $x_{\text{Si}} = 0,95$ entre 1450 et 900°C . Préciser la nature des phénomènes physiques à l'origine de chaque rupture de pente.

B.2.2.d- Calculer la variance du système dans le domaine **IV**. Interpréter le résultat obtenu.

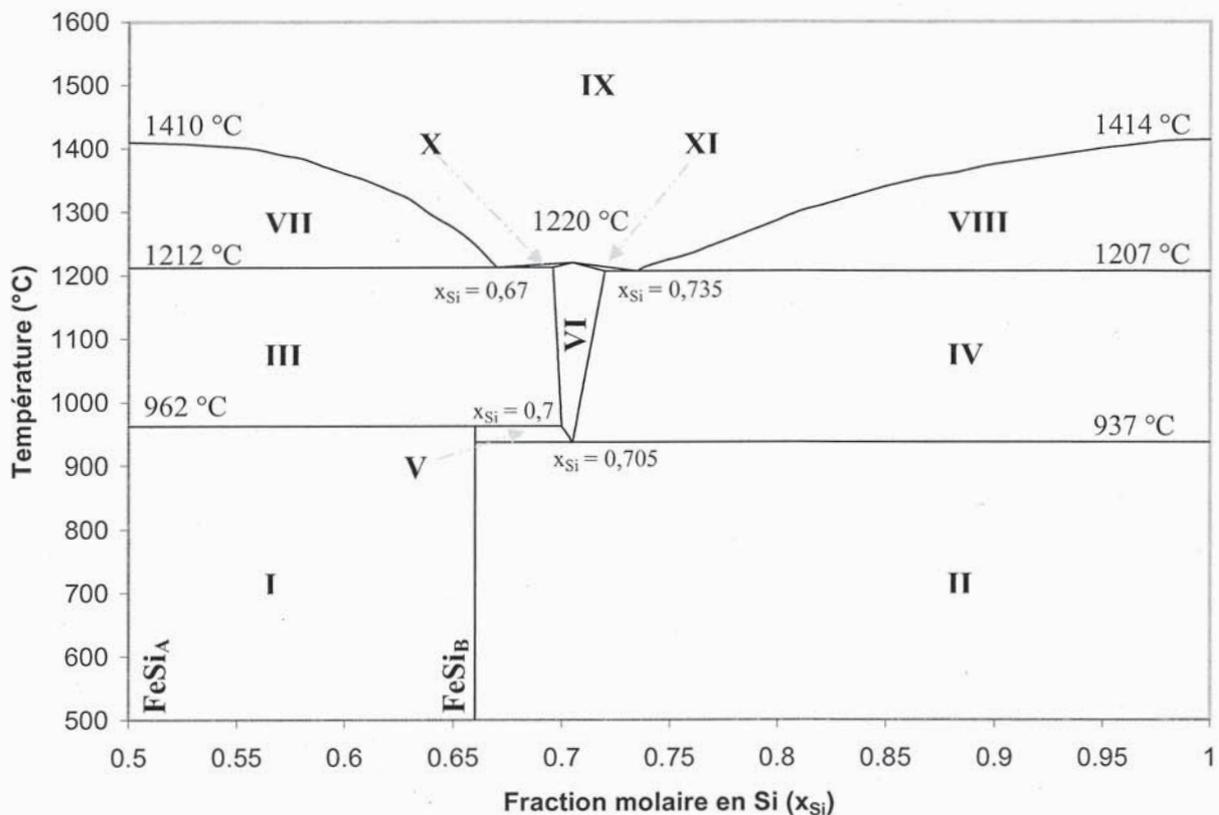
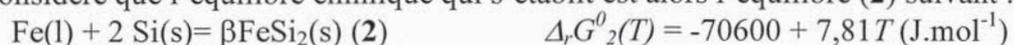


Figure 4 : Partie du diagramme binaire solide-liquide Fe-Si

B.2.2.e- Weber a mesuré la solubilité du fer dans le silicium solide pour des températures allant de 1223 K à 1473 K par analyse d'activation de neutrons. Pour ce faire, il a mélangé du fer liquide et du silicium solide aux températures requises. Il considère que l'équilibre chimique qui s'établit est alors l'équilibre (2) suivant :



En vous aidant du diagramme binaire précédent et sachant que la solubilité du fer dans le silicium solide est faible, justifier l'hypothèse de Weber selon laquelle le fer se trouve sous la forme βFeSi_2 à l'état solide.

B.2.2.f- En supposant que l'activité des solides $\text{Si}(\text{s})$ et $\beta\text{FeSi}_2(\text{s})$ est égale à 1, établir une relation entre l'activité $a_{\text{Fe}(\text{eq})}$ du fer liquide à l'équilibre à la température T et $\Delta_r G_2^0(T)$.

B.2.2.g- En déduire une expression reliant $\ln a_{\text{Fe}(\text{eq})}$ et T , où $a_{\text{Fe}(\text{eq})}$ désigne l'activité du fer liquide en équilibre avec $\text{Si}(\text{s})$ et $\beta\text{FeSi}_2(\text{s})$.

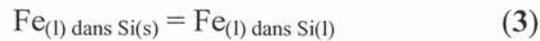
B.2.2.h- En reliant activité et solubilité du fer liquide dans le silicium solide, Weber a obtenu la relation empirique suivante :

$$\ln \gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)} = \frac{27900}{T} - 8,34 \text{ où } T \text{ est en Kelvin}$$

En déduire le coefficient $\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}$ à la température de 1685 K.

B.2.3- Détermination du coefficient de ségrégation du fer dans les mélanges fer-silicium

On considère une solution de fer dans le silicium infiniment diluée à 1723 K. Dans ces conditions, l'équilibre suivant s'établit :



B.2.3.a- Établir une relation entre les potentiels chimiques du fer dans chacune des deux phases.

B.2.3.b- En déduire une relation entre $\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}$, $\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}$, $X_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}$, $X_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}$.

B.2.3.c- Sachant que le coefficient de ségrégation k est défini comme le rapport de la quantité de fer soluble dans le silicium solide ($X_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}$) sur la quantité

de fer soluble dans le silicium liquide, montrer que $k = \frac{\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}}{\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}}$.

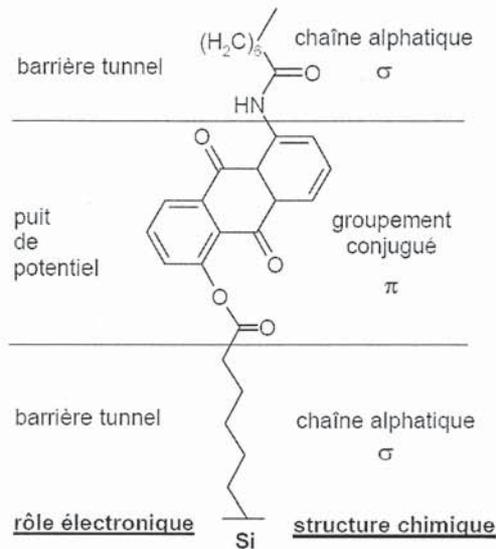
B.2.3.d- Calculer la valeur du coefficient de ségrégation pour le fer à 1685 K.

B.2.3.e- Le fer est présent à 1300 ppma (1 ppma représente 10^{-6} mol d'impureté par mole de silicium) dans le silicium de grade métallurgique (Si-MG). La concentration admissible pour utilisation dans les cellules photovoltaïques (Si-SOG) est de $5,0 \cdot 10^{-4}$ ppma. Combien de cycles de liquéfaction-solidification seront nécessaires pour obtenir du silicium Si-SOG à partir de Si-MG ? Justifier la réponse par un calcul approprié et commenter l'efficacité de cette méthode pour une utilisation industrielle.

Partie C : Fabrication d'une diode moléculaire sur une surface de silicium hydrogénée

Connu pour ses propriétés semi-conductrices, le silicium s'est imposé dans les années 1950 comme l'élément essentiel de l'industrie des microprocesseurs et a envahi notre quotidien dans les ordinateurs, la téléphonie... Aujourd'hui, il est également un composant essentiel des biopuces ou autres outils de diagnostic biologique à haut débit. L'implication du silicium dans des applications à venir est à prévoir dans un futur proche compte-tenu de l'explosion actuelle des nanosciences, domaine de recherche scientifique où l'élément silicium occupe une place de choix.

Toutefois, que l'application envisagée concerne l'électronique moléculaire ou les biopuces, les étapes clés suivantes figurent dans les processus de fabrication : préparation de surfaces de silicium, fonctionnalisation de ces surfaces et greffage de substrats organiques. La présente partie propose, sur l'exemple de la fabrication de la diode moléculaire de type σ - π - σ ci-dessous (qui mime une diode à effet tunnel résonant tout silicium), d'étudier quelques unes de ces étapes.



C.1- Éléments d'atomistique

- C.1.1-** Donner la configuration électronique fondamentale du carbone et du silicium.
C.1.2- En déduire la position relative de ces deux éléments dans la classification périodique.
C.1.3- Dans les atomes polyélectroniques, la charge effective ressentie par les électrons périphériques de la part du noyau est notée Z^* et peut être calculée à partir de la constante d'écran σ par la relation :

$$Z^* = Z - \sigma$$

Cette constante σ dépend de l'orbitale dans laquelle se trouvent les électrons considérés et résulte de la somme des effets d'écran exercés par les électrons occupant les différentes orbitales atomiques du même groupe et des groupes inférieurs. L'effet d'écran individuel σ_i de chaque électron peut être calculé à l'aide des règles de Slater. Pour un électron occupant une orbitale atomique ns ou np ($n > 1$), l'écrantage dû à un électron situé dans une orbitale atomique de nombre quantique principal n' est :

	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
σ_i	1	0,85	0,35	0

Table 5 : Constantes d'écran en fonction du nombre quantique principal

Déterminer la charge effective pour un électron de valence du silicium.

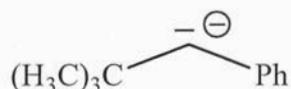
- C.1.4-** Slater a proposé une formulation analogue à celle des atomes hydrogénoïdes pour calculer l'énergie d'une orbitale atomique :

$$E_n = -\frac{Z^{*2}}{n^2} E_1$$

où $E_1 = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}$ sachant que $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$ et que m_e , q_e , ϵ_0 et h sont respectivement

la masse de l'électron, la charge de l'électron, la permittivité du vide et la constante de Planck. Calculer l'énergie de la (ou des) orbitale(s) occupée(s) par les électrons de valence pour le silicium et préciser à quel paramètre physique correspond E_1 .

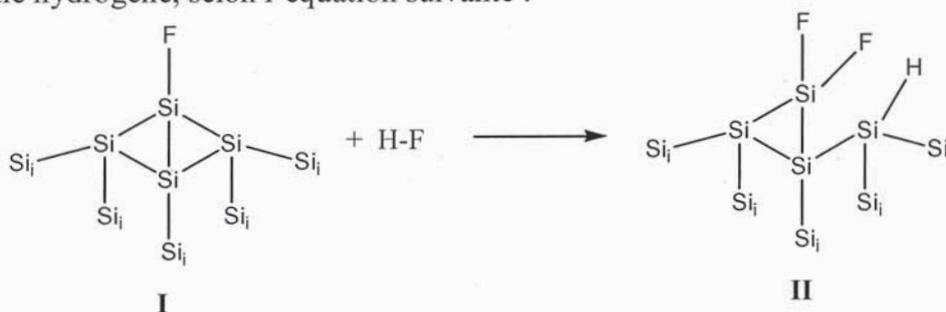
- C.1.5-** La règle de Koopmans énonce que l'énergie de première ionisation d'un atome est égale à l'opposé de l'énergie de l'orbitale qu'occupait l'électron arraché. En déduire l'énergie de première ionisation du silicium. On exprimera le résultat numérique en eV.
- C.1.6-** En réalité, l'énergie de première ionisation du silicium vaut 8,2 eV. Quelle est l'origine de la différence observée ?
- C.1.7-** Donner la définition de l'électronégativité selon Mulliken.
- C.1.8-** Sachant que l'affinité électronique du silicium vaut 1,39 eV, déterminer l'électronégativité du silicium dans l'échelle de Mulliken.
- C.1.9-** En règle générale, les chimistes utilisent l'échelle d'électronégativité de Pauling plutôt que celle de Mulliken. En utilisant les données de l'énoncé, discuter la polarité des liaisons Si-H, C-H et Si-C.
- C.1.10-** En présence de *n*-butyllithium, le tri-(méthyl),(phénylméthyl)-silane conduit à un carbanion stable. Donner la formule développée de ce carbanion et montrer qu'il est plus stable que le carbanion suivant :



C.2- Préparation du silicium hydrogéné

Des cristaux de silicium de type n peu dopé au phosphore (5-15 O.cm) sont dégraissés dans du trichloréthylène bouillant durant 15 minutes puis rincés avec de l'acétone et de l'eau ultra-pure (18,2 O.cm) avant d'être nettoyés 30 minutes dans un mélange composé d'un volume d'eau oxygénée à 33% pour trois volumes d'acide sulfurique concentré (la molécule active est l'acide peroxymonosulfurique ou acide de Caro) et maintenu à chaud. Le cristal de silicium est ensuite abondamment rincé à l'eau ultra-pure avant d'être immergé dans une solution concentrée contenant des ions fluorure.

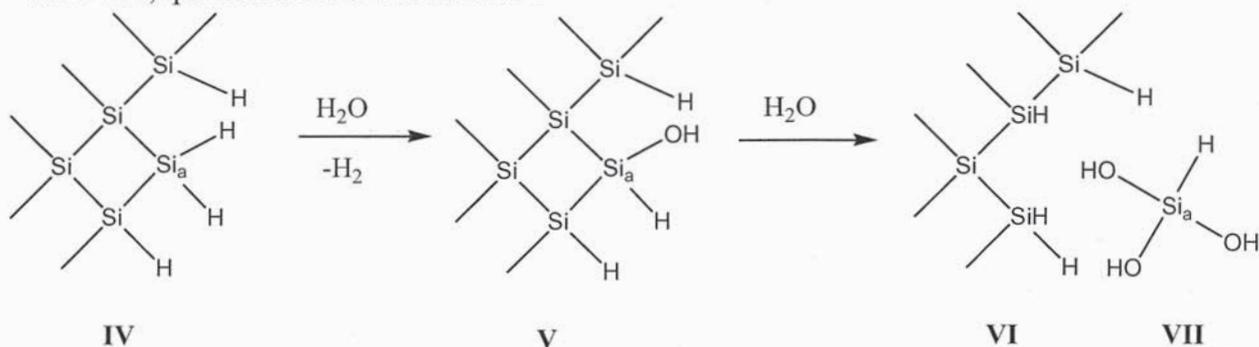
- C.2.1-** Lorsque le silicium est traité avec une solution d'acide fluorhydrique, des liaisons Si-F se forment en surface, conduisant à des espèces modélisées par le composé **I** (la sphère de valence des atomes de silicium Si_i des couches internes n'est pas représentée). Une molécule de HF peut alors s'insérer dans la liaison Si-Si pour donner un composé **II** en partie hydrogéné, selon l'équation suivante :



Par des considérations sur l'électronégativité et à l'aide d'un mécanisme concerté, proposer une explication à la régiosélectivité observée pour l'addition de HF.

- C.2.2-** Cette réaction se poursuit avec formation d'une molécule de tétrafluorure de silicium. Quelle est alors la formule du composé silylé **III** obtenu ?
- C.2.3-** La réaction chimique correspondant à la formation du composé **III** à partir du composé **I** est-elle endo- ou exothermique ? Justifier la réponse par un calcul de l'enthalpie standard de réaction à 298 K.
- C.2.4-** En supposant que la contribution enthalpique domine toute autre contribution que l'on précisera, cette réaction est-elle favorable ?

C.2.5- Pour une fonctionnalisation ultérieure efficace de la surface de silicium, il est essentiel d'obtenir une surface hydrogénée plane. Cependant la réaction chimique suivante peut avoir lieu, qui tend à creuser la surface :



L'étude qui suit a pour but de trouver des conditions expérimentales qui visent à limiter cette réaction parasite, sachant que l'étape cinétiquement déterminante est la formation du silanol V. Il a été montré que cette étape peut être décomposée en une réaction acido-basique au sens de Brønsted où l'atome Si_a perd l'un de ses protons (réaction 1), suivie d'une oxydation de Si_a pour former le silanol V (réaction 2).

- C.2.5.a-** Écrire l'équation-bilan correspondant à la réaction acido-basique 1, où l'atome Si_a perd l'un de ses protons sous forme H^+ (ou H_3O^+).
- C.2.5.b-** Proposer une demi-équation redox correspondant à la réaction 2 d'oxydation de l'atome Si_a et conduisant à la formation du composé V.
- C.2.5.c-** Un montage à trois électrodes est réalisé pour enregistrer les courbes intensité-potential correspondant à la réaction 2. Le substrat de silicium est choisi comme électrode de travail, la contre-électrode est en platine et l'électrode de référence est une électrode au sulfate mercureux ($\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$) saturée en sulfate (notée ESS). L'électrolyte contient une solution de fluorure d'ammonium à 40% en masse. Faire le schéma d'un tel montage en précisant entre quelles électrodes se font respectivement la mesure de la tension et la mesure du courant.
- C.2.5.d-** Montrer que l'électrode au sulfate mercureux saturée en K_2SO_4 est une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode de potentiel fixe, dont on précisera la valeur à 25 °C.
- C.2.5.e-** Calculer le pH d'une solution de fluorure d'ammonium à 40% en masse. Quelles caractéristiques présentent cette solution ?
- C.2.5.f-** L'électrode de silicium est plongée dans une solution électrolytique de fluorure d'ammonium de pH 8,0 et la courbe intensité-potential est enregistrée successivement (a) en absence et (b) en présence d'air. Les courbes correspondantes sont reproduites sur la Figure 5 ci-dessous.
Lorsque la densité de courant mesurée sur l'électrode au silicium est négative, on constate la formation de :
- (a) dihydrogène lorsque l'enregistrement est fait en absence de dioxygène
 - (b) peroxyde d'hydrogène lorsque l'enregistrement est fait en présence de dioxygène.
- Proposer des demi-équations redox permettant d'expliquer ces observations expérimentales.

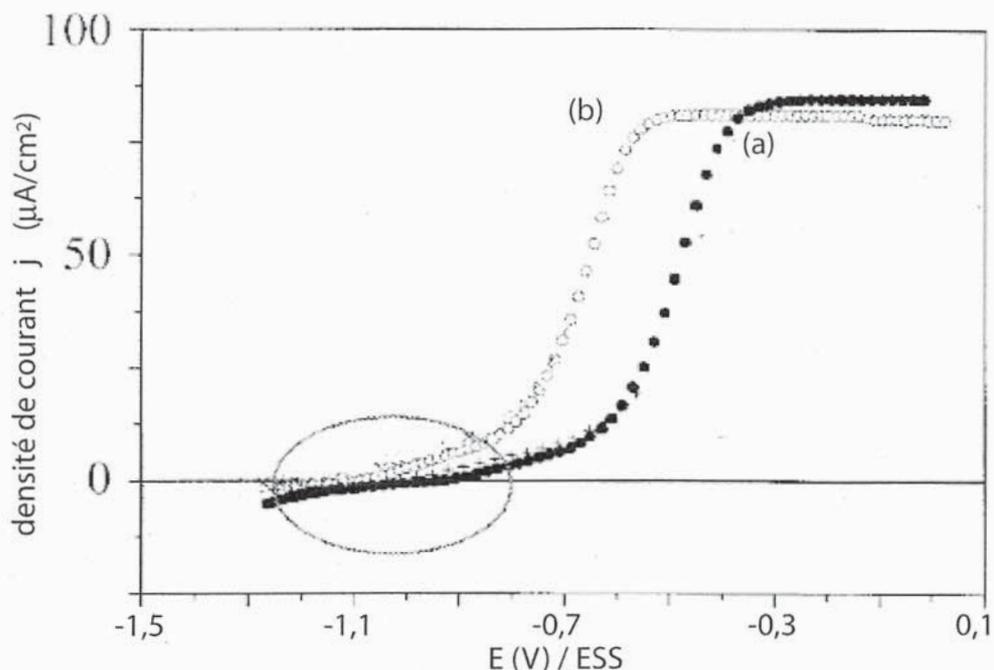


Figure 5 : Courbe intensité-potentielle de l'électrode de silicium dans l'électrolyte NH_4F enregistrée (a) en absence et (b) en présence de dioxygène

- C.2.5.g-** Pour des densités de courant positives, la formation de silanol **V** a lieu, quelles que soient les conditions expérimentales. A quel phénomène physico-chimique correspondent alors les paliers observés sachant que le milieu est légèrement basique ($\text{pH} = 8,0$) ?
- C.2.5.h-** On immerge une plaque de silicium dans une solution électrolytique de fluorure d'ammonium préalablement désoxygénée, selon le schéma 1 ci-dessous. Après réaction, les deux faces sont analysées. L'une d'entre elle présente des creux alors que l'autre est une surface hydrogénée plane. Laquelle ? Expliquer en précisant les parties anodiques et cathodiques de la plaque de silicium (qui sera considérée comme un matériau conducteur) ainsi que la nature des réactions chimiques mises en jeu dans chaque partie.

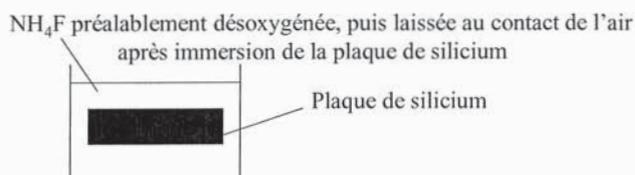


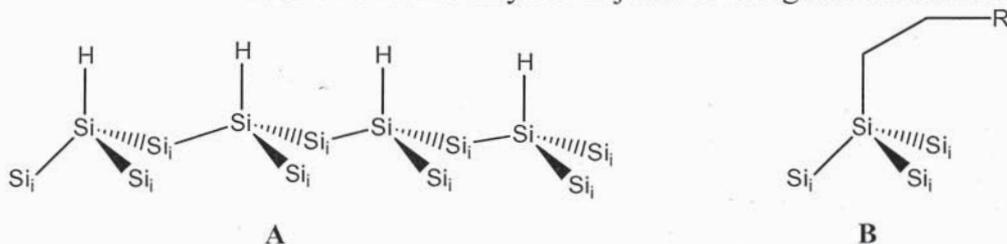
Schéma 1

C.3- Fonctionnalisation du silicium hydrogéné

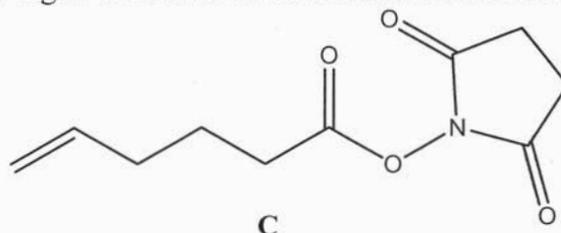
L'obtention de monocouches alkyles à partir de silicium hydrogéné peut être réalisée par réaction avec un alcène $\text{RCH}=\text{CH}_2$ maintenu à 100°C pendant une heure en présence de peroxyde de benzoyle. Du point de vue mécanistique, cette réaction présente des ressemblances avec la polymérisation radicalaire du styrène.

- C.3.1-** L'initiateur de cette réaction est le peroxyde de benzoyle et conduit à la formation d'un radical silyle. Proposer une suite de réactions chimiques permettant d'expliquer sa formation.

- C.3.2-** En modélisant la surface de silicium par une architecture analogue à celle du composé **A** ci-dessous (ou la sphère de valence des atomes internes de silicium Si_i n'est que partiellement représentée), expliciter le mécanisme de l'(des) étape(s) de propagation conduisant à la formation du substrat alkylé **B** et justifier la régiosélectivité observée.

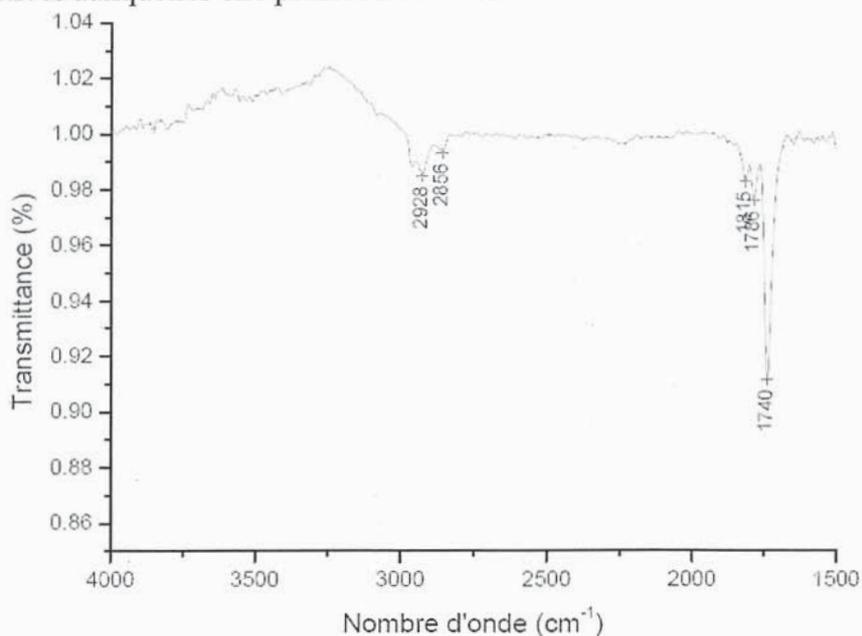


- C.3.3-** En quoi consiste l'étape de terminaison ? Expliciter sur un exemple.
- C.3.4-** En réalité, dans bien des cas, la présence de peroxyde n'est pas indispensable. La réaction peut en effet se produire dans un solvant organique tel que le toluène entre 50 et 100°C par simple effet thermique. En commentant les propriétés diélectriques et la polarité du solvant, un mécanisme cationique, anionique ou radicalaire peut-il être raisonnablement envisagé dans ces conditions ?
- C.3.5-** Une surface de silicium hydrogéné fraîchement préparée est introduite dans un tube rodé contenant 100 mg de composé **C** dans 20 mL de toluène. Après dégazage, le milieu est placé une nuit sous argon dans un bain thermostaté chauffant à 90°C.



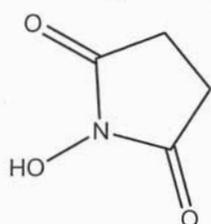
Représenter la structure chimique **D** de la surface après réaction. On pourra utiliser une représentation analogue à celle des composés **A** ou **B** ci-dessus.

- C.3.6-** Après réaction, la surface de silicium est analysée par spectrométrie infrarouge. Exposer brièvement le principe de cette spectroscopie et la nature des informations qualitatives et quantitatives auxquelles elle permet d'accéder.

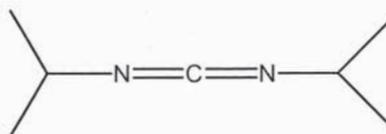


C.3.7- Le spectre infrarouge de la surface de silicium après traitement par le composé **C** est reproduit dans la figure ci-dessus. Interpréter ce spectre en précisant l'origine des bandes détectées à 1740 et 2928 cm^{-1} . Est-il en accord avec la structure proposée à la question **C.3.5** ?

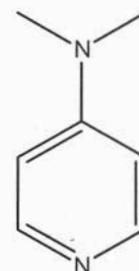
C.3.8- Le composé **C** est synthétisé par couplage entre l'acide 5-hexénoïque **E** et le N-hydroxysuccinimide **F** en présence de diisopropyl-carbodiimide (DCI) et de N,N-diméthylaminopyridine (DMAP).



F

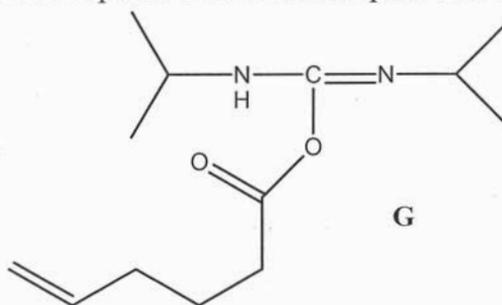


DCI



DMAP

Au cours de la synthèse l'intermédiaire **G** est formé par réaction entre l'acide 5-hexénoïque **E** et le DCI. Proposer un mécanisme pour cette étape.



G

C.3.9- Le composé **G** réagit ensuite avec le N-hydroxysuccinimide **F** en présence de DMAP. Proposer un mécanisme pour cette seconde étape.

C.3.10- Quel est le rôle du DCI au cours de cette synthèse ?

C.3.11- Une masse de 3,327 g de N-hydroxysuccinimide (masse molaire : 115,09 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est introduite dans un ballon de 250 mL et placée dans un bain de glace sous atmosphère inerte. Une solution de 3,0 g d'acide 5-hexénoïque (masse molaire : 114,14 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), préalablement purifié par distillation, dilué dans 25 mL de THF anhydre est ensuite ajoutée ; le mélange est agité pendant 30 minutes à 0°C. Est ensuite ajouté goutte à goutte un mélange de 3,649 g de DCI (masse molaire : 126,20 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et de 0,353 g de DMAP (masse molaire : 122,17 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en solution dans 25 mL de THF anhydre. Le milieu réactionnel est maintenu à 0°C, sous agitation et pression d'argon durant 30 minutes, puis laissé 24 heures à température ambiante. Un précipité blanc se forme qui est éliminé par filtration sur verre fritté. Le filtrat est ensuite placé sur un évaporateur rotatif pour donner après élimination du solvant 4 g d'une huile de couleur brune qui est ensuite purifiée par chromatographie sur colonne de silice. Plusieurs éluants sont envisagés pour cette purification : le cyclohexane, l'éthanol et le dichlorométhane. En analysant les propriétés du support (la silice), des éluants et du composé à purifier que l'on modélisera par un mélange des composés **E**, **F** et **C**, faire le choix de l'éluant le plus approprié pour cette purification.

C.3.12- Le produit **C** de la réaction est isolé sous la forme de 3,2 g d'un solide blanc après évaporation de l'éluant. Calculer le rendement final de la réaction précédente.

C.3.13- Les résonances du spectre RMN du produit **C** dans l'acétonitrile sont répertoriées dans la Table 6. Identifier chacune de ces résonances. Ces caractéristiques spectrales sont-elles en accord avec l'obtention du produit **C** ?

δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale
5,80	Multiplet	0,9
5,04	Multiplet	1,7
2,75	Singulet	4
2,61	Triplet	2
2,14	Multiplet	2
1,80	Quintuplet	2,1

Table 6 : Données RMN ^1H sur le composé **C**

C.4- Préparation de l'assemblage moléculaire π - σ

La préparation de l'assemblage moléculaire π - σ est présentée sur la Figure 7 ci-dessous.

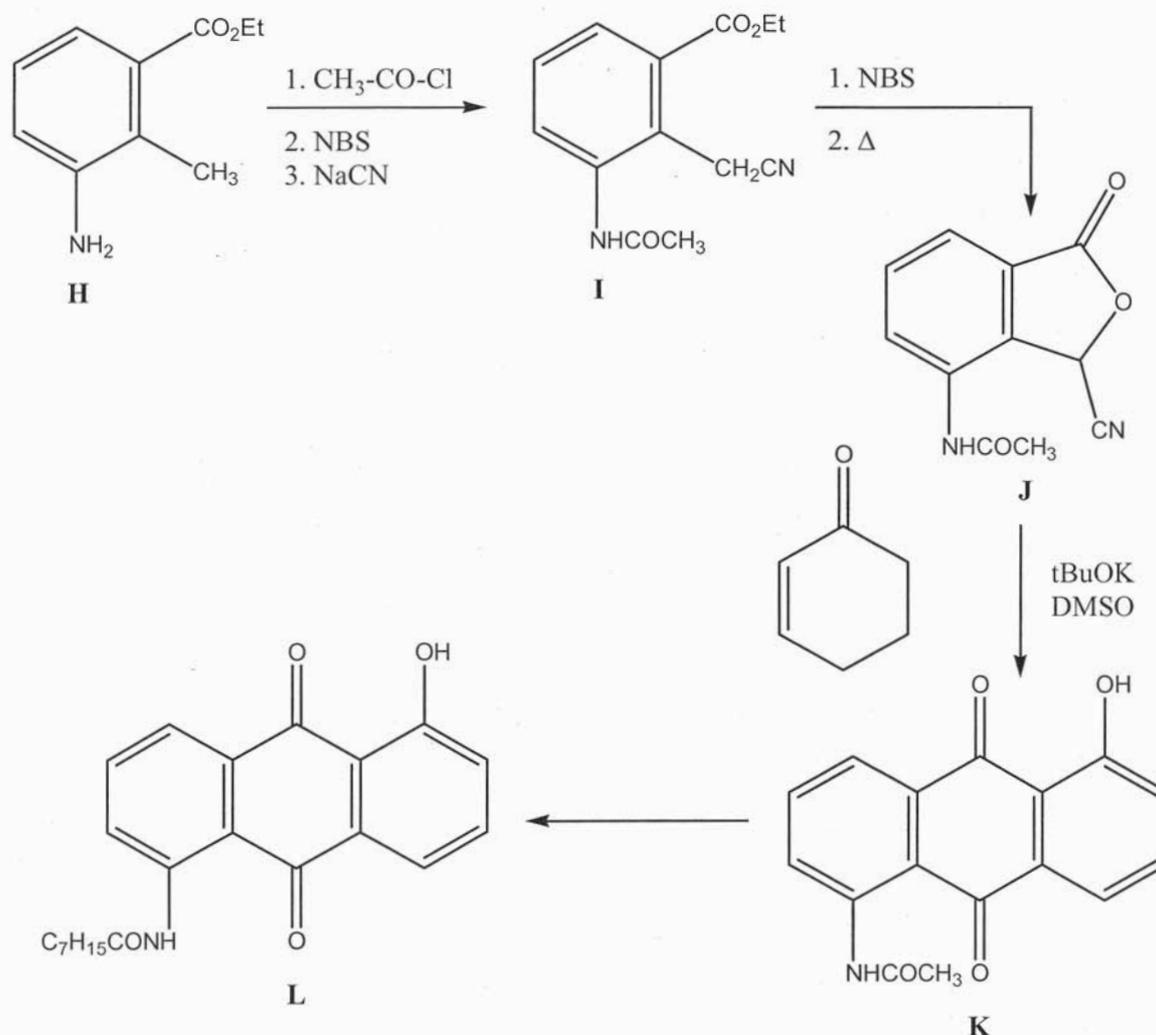


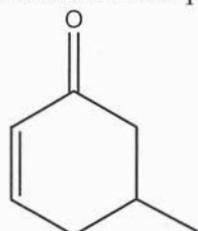
Figure 7 : Préparation de l'assemblage moléculaire π - σ

- C.4.1-** On s'intéresse dans un premier temps à la transformation de **H** en **I**.
- C.4.1.a-** Identifier le produit **H1** de la première étape de cette transformation, après action du chlorure d'éthanoyle.
- C.4.1.b-** Nommer les fonctions organiques présentes dans la molécule **H1**.
- C.4.1.c-** Justifier le choix du chlorure d'éthanoyle parmi les acides carboxyliques et dérivés pour cette réaction.

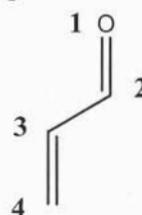
- C.4.1.d-** Quelles conditions expérimentales doivent être contrôlées pour la synthèse de **H1** avec un bon rendement ?
- C.4.1.e-** Le N-bromosuccinimide (NBS) utilisé dans la seconde étape est un agent de bromation radicalaire. En déduire la formule développée de l'intermédiaire **H2** obtenu à l'issue de la seconde étape.
- C.4.1.f-** A quelle grande famille de réaction appartient la troisième étape qui permet d'obtenir le composé **I**.
- C.4.1.g-** Proposer un mécanisme pour cette troisième étape.

C.4.2- Dans un second temps, on considère le passage de **J** à **K**.

- C.4.2.a-** Dans quelle(s) catégorie(s) peut-on classer le réactif tBuOK en solution dans le DMSO parmi les catégories suivantes : acide, base, électrophile, nucléophile ?
- C.4.2.b-** En présence de **J**, tBuOK conduit à la formation d'un carbanion intermédiaire **J1**. Donner la structure de **J1**.
- C.4.2.c-** Représenter la (ou les) formule(s) mésomère(s) de la molécule de cyclohexénone.
- C.4.2.d-** Le système conjugué de la molécule de cyclohexénone peut être modélisé par celui du propenal. Les énergies et les coefficients des orbitales atomiques $2p_z$ sont indiqués dans la Table 7 ci-dessous pour chacune des orbitales moléculaires (on rappelle que les intégrales coulombienne α et d'échange β sont des grandeurs négatives). Quelles orbitales représentent respectivement la HO et la BV ?



cyclohexénone

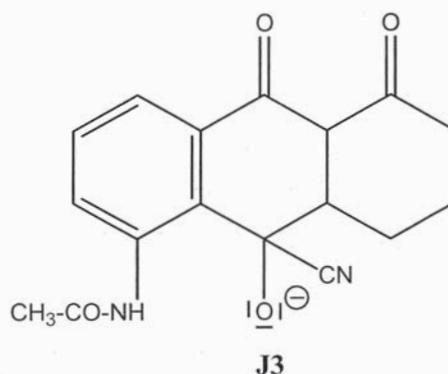


propenal

Energie	O1	C2	C3	C4
$\alpha + 1,88 \beta$	0,67	0,58	0,43	0,23
$\alpha + \beta$	-0,58	0	0,58	0,58
$\alpha - 0,35 \beta$	0,43	-0,58	-0,23	0,67
$\alpha - 1,53 \beta$	0,23	-0,58	0,67	-0,43

Table 7 : Énergies et coefficients des orbitales moléculaires du propenal

- C.4.2.e-** La molécule de cyclohexénone réagit avec le carbanion **J1**. En supposant un contrôle orbitalaire, identifier l'orbitale frontière de la molécule de cyclohexénone impliquée dans cette réaction.
- C.4.2.f-** En déduire la régiosélectivité de cette réaction et proposer une structure pour l'intermédiaire **J2** ainsi formé.
- C.4.2.g-** L'intermédiaire **J2** se réarrange par voie intramoléculaire pour donner le composé **J3** ci-dessous, qui évolue ensuite pour donner **K**. Expliquer la formation de **J3**.



C.4.3- Proposer une méthode permettant de synthétiser **L** à partir de **K**.

C.5- Greffage de l'assemblage moléculaire π - σ sur la surface de silicium fonctionnalisée

Le substrat **L** est ensuite greffé sur la surface de silicium **D** portant la chaîne aliphatique σ dérivée du composé **C** pour donner la diode moléculaire.

C.5.1- A quelle grande famille de réactions organiques appartient cette réaction de couplage ?

C.5.2- Proposer des conditions expérimentales favorables au couplage.

C.5.3- Quels sont les autres produits de la réaction ?

L'édifice moléculaire ainsi préparé doit ensuite être intégré dans un dispositif nanoélectronique pour que ces performances puissent être évaluées et comparées aux microprocesseurs actuels.

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

Académie : _____ Session : _____

Concours : _____

Spécialité/option : _____ Repère de l'épreuve : _____

Intitulé de l'épreuve : _____

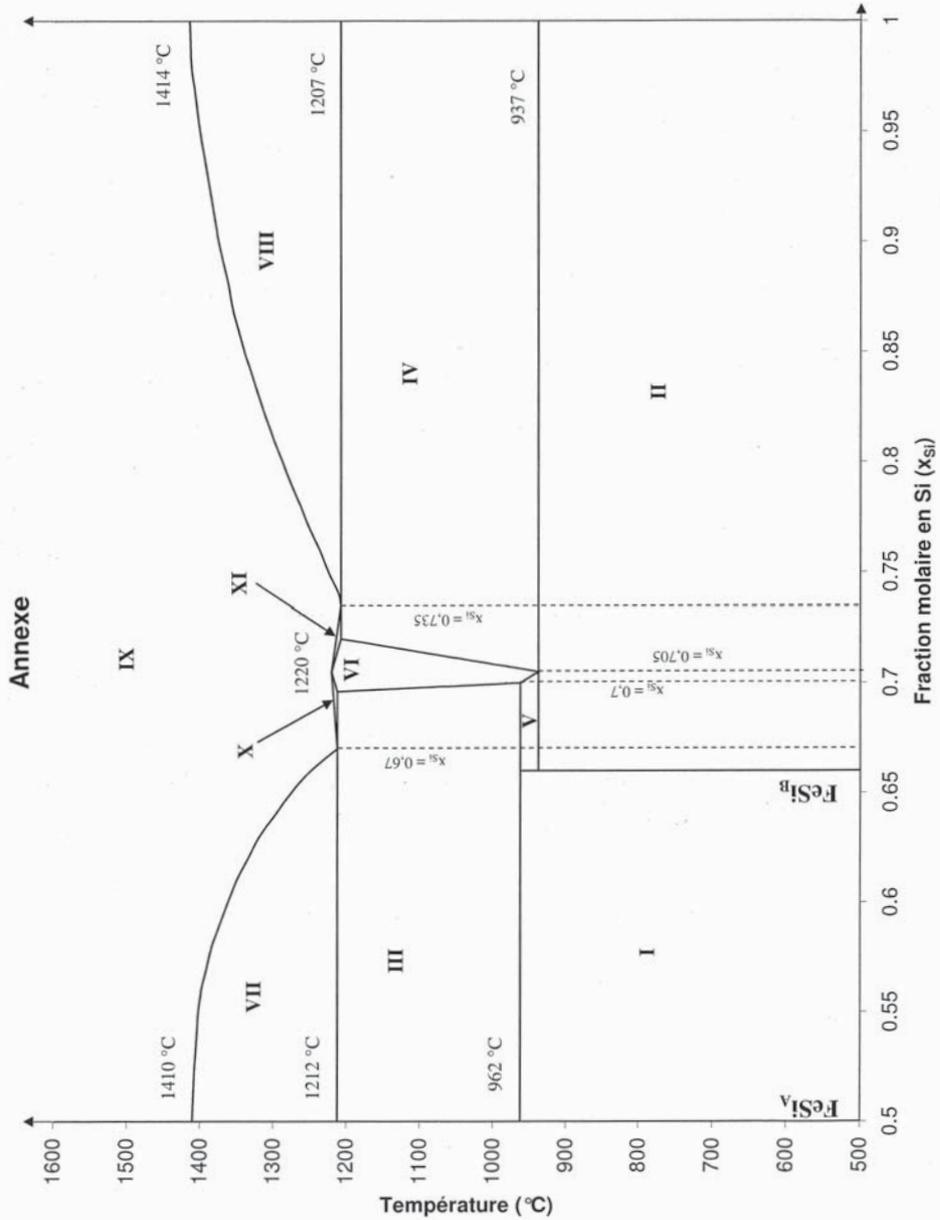
NOM : _____

Prénoms : _____

N° du candidat

(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

EAE SPA 2



Ⓒ