

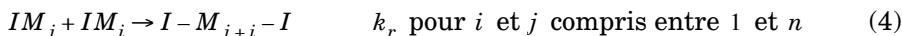
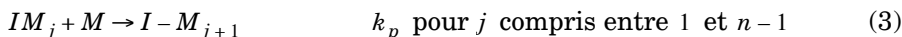
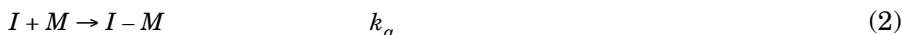
CHIMIE

Partie I - Les polymères. Réactions de polyaddition

C'est dans les années 1920, avec les travaux de Staudinger (prix Nobel 1953), que la notion de polymère a été acceptée. De nombreux polymères actuellement couramment utilisés ont été découverts par ce chercheur, et depuis la fin de la seconde guerre mondiale la production et l'utilisation des polymères comme matériaux de substitution ont connu un essor considérable. L'intérêt de la physico-chimie des polymères est tel que de nombreuses équipes travaillent encore dans ce domaine en pleine expansion.

I.A - Polymérisation radicalaire du chloroéthène ou chlorure de vinyle : $CH_2 = CHCl$

Le polymère obtenu est le polychlorure de vinyle (PVC) utilisé en particulier pour les conduites en plastique et le conditionnement de l'eau. Le PVC peut être obtenu par polymérisation radicalaire du monomère noté M , en solution, en utilisant comme amorceur l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$, noté I_2 , selon le mécanisme :



I.A.1) Écrire un bilan donnant un PVC de degré de polymérisation n à partir du monomère.

I.A.2)

a) Rappeler la structure de Lewis de l'ion sulfate puis donner la structure de Lewis de l'ion peroxodisulfate sachant qu'il existe dans sa structure une seule liaison peroxyde (liaison simple $O-O$ et pas de liaison $S-S$).

b) Proposer une structure de Lewis pour I , radical anion, sachant que la liaison peroxyde est plutôt fragile.

I.A.3) Dans le mécanisme ci-dessus, identifier les étapes caractéristiques d'une réaction en chaîne.

I.A.4) Les IM_j (j de 0 à n) sont des anions radicaux à qui on pourra appliquer le principe de l'état quasi stationnaire.

a) Déterminer l'expression de la vitesse d'amorçage v_a (vitesse d'apparition de IM due à la phase d'armorçage en fonction de k_d et de la concentration de I_2).

Filière PC

b) Dans le stade de terminaison, deux radicaux identiques ou différents réagissent entre eux pour donner une molécule de polymère. L'expérience suggère que les constantes de vitesse des réactions de terminaisons sont reliées par :

$$k_r = k_{ij} = 2\sqrt{(k_{jj}k_{ii})} \text{ soit } k_{jj} = k_{ii} = \frac{k_r}{2}$$

Établir les équations résultant de l'application du principe de l'état quasi stationnaire à l'anion radical IM et à l'anion radical IM_j .

c) Évaluer $\sum_{j=1}^n [IM_j]$ en supposant que le degré de polymérisation n est très grand.

d) Dans le cadre de l'hypothèse des chaînes longues (autrement dit les vitesses v_1 et v_2 sont négligeables par rapport aux vitesses de propagation) montrer que la vitesse de disparition du monomère s'écrit :

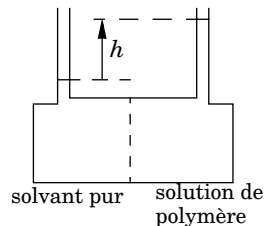
$$v = K[I_2]^{1/2}[M]. \text{ On explicitera } K \text{ en fonction des données.}$$

I.A.5) La polymérisation du méthacrylate de méthyle dans le benzène à 77 °C, en utilisant comme amorceur l'AIBN, obéit au même mécanisme. Montrer que les résultats expérimentaux suivants sont en accord avec ce mécanisme et donner la valeur de K .

$[M]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	9,04	6,13	3,26	2,07
$10^4 [I_2]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2,35	2,28	2,45	2,11
$10^5 v$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	19,35	12,92	7,15	4,15

I.B - Masse molaire moyenne en nombre d'un PVC :

La masse molaire moyenne en nombre M_p d'un polymère peut être déterminée par osmométrie. Dans cette technique, deux compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant et non les chaînes de polymère beaucoup plus grosses. Dans l'un des compartiments du cyclohexane (solvant) pur est introduit et dans l'autre une solution de PVC dans le cyclohexane.



Pour ces deux liquides, on considérera une masse volumique moyenne identique $\rho = 980 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Il s'établit au bout d'un certain temps un équilibre présentant une dénivellation h entre les surfaces des liquides des deux compartiments comme indiqué sur le schéma ci-contre : ($g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)

I.B.1)

- a) Dans un mélange, pour le constituant B_j , donner l'expression de $\left(\frac{\partial u_j}{\partial p}\right)_{T, n_i}$.
- b) En supposant le mélange idéal, donner l'expression du potentiel chimique du solvant S , dans le compartiment de droite, à la pression P , en fonction de la fraction molaire du polymère x_p , de la température, du potentiel standard du solvant et du volume molaire du solvant V_{mS} (indépendant de la pression).

I.B.2) Écrire la condition d'équilibre chimique pour le solvant dans les deux compartiments de l'osmomètre à une même altitude à la température T et en déduire une relation entre les variables : R, T, g, V_{mS}, x_p, h et ρ .

I.B.3) Si c est la concentration du polymère en masse par unité de volume montrer que si la solution est suffisamment diluée :

$$c = x_p \frac{M_p}{V_{mS}}$$

I.B.4) En déduire que si la solution est suffisamment diluée la pression osmotique Π vaut :

$$\Pi = \rho g h = RT \frac{c}{M_p} \text{ (loi colligative de van't Hoff).}$$

I.B.5) Les valeurs de h , pour différentes concentrations c , à 25°C sont données ci-dessous :

$c(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$h(\text{cm})$	0,47	0,92	1,78	2,94	3,63

Tracer sur papier millimétré (donné en annexe) Π/c en fonction de c et en déduire la masse moyenne en nombre M_p du PVC ($R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

I.B.6) Les masses atomiques molaires de H , C et Cl valant respectivement en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 1, 12 et 35,5, calculer le degré de polymérisation moyen (nombre moyen de monomère par chaîne) DP_n de ce PVC.

I.C - Existence d'une « température plafond » pour les polyadditions

On s'intéresse ici à l'étude thermodynamique de la polymérisation radicalaire de l' α -méthylstyrène $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph}$, dont le mécanisme est identique à celui de la polymérisation du chlorure de vinyle.

I.C.1) Rappeler la condition thermodynamique pour qu'une réaction se produise.

I.C.2)

a) Donner l'expression de l'enthalpie de polymérisation par unité monomère $\Delta_p H$ en fonction de $\Delta_a H$, enthalpie de la phase d'amorçage (formation d'un $I-M$), $\Delta_{pr} H$ enthalpie de la réaction de propagation, $\Delta_r H$ enthalpie de la réaction de rupture, et i degré de polymérisation de la chaîne obtenue.

b) À quoi se réduit $\Delta_p H$ lorsque le degré de polymérisation i est très grand ?

I.C.3) Écrire une étape de propagation et en déduire l'ordre de grandeur de $\Delta_p H$ sachant que les enthalpies de dissociation de liaison sont : $D_{C-C} = 347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $D_{C=C} = 610 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

I.C.4) Prévoir le signe de l'entropie de polymérisation par unité monomère. Justifier.

I.C.5)

a) Lors de la croissance d'une chaîne, en considérant que les activités de IM_j et IM_{j+1} sont sensiblement identiques, donner l'expression de $\Delta_p G$ en fonction de $\Delta_p H^\circ$, $\Delta_p S^\circ$ et de l'activité du monomère.

b) En déduire l'existence d'une « température plafond » T_{pf} dont on donnera l'expression, température en-dessous de laquelle il faut travailler pour que la polymérisation ait lieu, sachant que $\Delta_p S^\circ + R \ln a_M$ et $\Delta_p H^\circ$ sont négatifs.

c) Donner la valeur de cette température pour la polymérisation en masse (sans solvant) de l' α -méthylstyrène avec les données publiées dans Journal of Polymer Science $\Delta_p H^\circ = -29,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_p S^\circ = -103,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $a_M = 7,57$ et $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

I.D - Exemple de polymérisation cationique

Le 2-méthylprop-1-ène ou isobutène peut être polymérisé par voie cationique en utilisant, pour amorcer la réaction, le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ et des quantités infimes d'eau en solution dans un hydrocarbure halogéné comme $CHCl_3$.

I.D.1)

a) Rappeler les formules de Lewis du chlorure d'aluminium et de l'eau ($Z : H(1), O(8), Al(13)$). Quelle(s) propriété(s) possède(nt) ces deux molécules leur permettant de réagir ensemble ?

Donner le bilan de cette réaction. Que dire de l'acidité de l'eau en présence du chlorure d'aluminium par rapport à celle de l'eau pure ?

b) En déduire l'étape d'amorçage de la polymérisation cationique.

c) Expliquer pourquoi la polymérisation cationique est bien adaptée pour ce monomère.

I.D.2)

a) Proposer un mécanisme pour l'étape de propagation à partir d'une chaîne en croissance à j monomères.

b) Sachant que la réaction de rupture régénère un proton proposer un mécanisme pour cette étape et une structure pour l'extrémité du polymère ainsi obtenu.

I.D.3)

a) On peut réaliser des spectres RMN de polymères dans lesquels les singularités liées aux extrémités de chaîne et aux « erreurs » de polymérisation ne sont pas visibles. Proposer alors une allure (nombre de pics, multiplicité, rapports d'intégration) pour le spectre RMN 1H du polyisobutène dans le cas où l'on ne considère que les couplages 3J .

b) Le spectre RMN 1H permet-il de faire la distinction entre le polymère à enchaînements tête-à-tête (liaison formée entre deux carbones 1 du monomère ou deux carbones 2 du monomère) et celui à enchaînement tête-queue (liaison formée entre un carbone 1 du monomère et un carbone 2 du monomère) ?

Partie II - Étude de la synthèse du furanéol

Cette partie étudie les réactions de brunissement non enzymatiques qui interviennent dans les traitements subits par les aliments : cuisson, torréfaction, grillage... Ces réactions sont connues sous le nom de réaction de Maillard. Par exemple, ce sont elles qui sont responsables du goût du pain. Cette étude sera réalisée sur le passage d'un mélange de rhamnose (un sucre) et de valine (un acide aminé) au furanéol, composé hétérocyclique (cycle comportant un hétéroatome) qui développe une note de caramel. Cette transformation a été obtenue par chauffage en milieu aqueux légèrement acide. Le furanéol est également présent dans les fraises et les ananas.

II.A - Étude de l'acide aminé

La valine naturelle est l'acide (2S)(+) 3-méthyl-2-amino-butanoïque. On notera AH_2^+ la forme la plus acide de la valine.

II.A.1) Représenter cette molécule en convention de Cram.

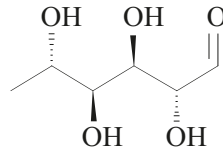
II.A.2) Que signifie le préfixe (+) ?

II.A.3) La valine possède deux pKa : $pKa_1 = 2,3$ et $pKa_2 = 9,7$. Attribuer les pKa aux fonctions présentes et représenter le diagramme de prédominance des espèces acido-basique issues de la valine pour un pH compris entre 0 et 14. Indiquer la structure des espèces prédominantes dans chaque domaine.

II.A.4)

- a) Déterminer, avec le moins de calculs possible, le pH d'une solution de valine à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'eau.
- b) Sur quelles hypothèses le calcul précédent est-il fondé ? A quelles conditions sont-elles valables ?

II.B - Étude du sucre - Le rhamnose naturel est représenté ainsi :



II.B.1) Donner le nom systématique du rhamnose en précisant la configuration de chaque carbone asymétrique.

II.B.2) Combien cette molécule possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ?

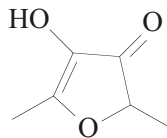
II.B.3) Comme tous les sucres, le rhamnose n'est pas stable en chaîne ouverte et se referme pour former un héli-acétal cyclique à 6 maillons.

- a) Représenter cet héli-acétal en représentation topologique sans indiquer la stéréochimie.
- b) Indiquer combien de stéréoisomères de configuration peuvent se former.
- c) Représenter l'un d'eux en représentation topologique.
- d) Représenter en perspective un conformère stable du composé dessiné au II.B.3-c).

Pour la suite du problème, on considérera la forme linéaire du rhamnose.

II.C - Étude de la formation du furanéol

Le furanéol est le composé ci-contre :



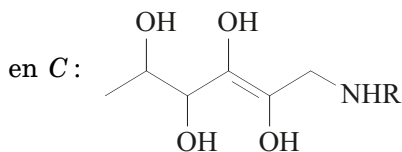
II.C.1) La synthèse commence par une condensation de la valine RNH_2 sur le rhamnose ($R'CHO$). La fonction carbonyle est remplacée par une fonction imine $R'HC = N - R$. On obtient le composé noté A .

- a) Donner le bilan de la transformation.
- b) Imaginer un mécanisme pour cette transformation en milieu acide sachant que la valine intervient sous la forme RNH_2 comme nucléophile.

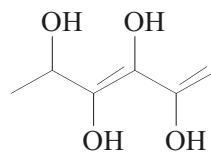
II.C.2) L'étape suivante est appelée réarrangement d'Amadori. On obtient une cétone sur le carbone N°2 et une amine secondaire sur le carbone N°1 du squelette du rhamnose qui n'est pas modifié. Soit B le composé formé.

- a) Représenter B en représentation topologique.
- b) Imaginer un mécanisme pour le passage de A à B en milieu acide. On traitera la fonction imine par analogie avec la fonction carbonyle. Pour simplifier l'écriture, le composé A sera noté : $R''CH(OH)CH = N - R$.

II.C.3) Le composé *B* est transformé



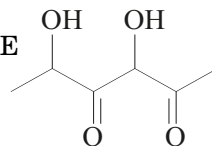
puis en *D* :



- Quelle relation a-t-on entre les composés *B* et *C* ?
- Donner le bilan pour la transformation de *C* en *D*.
- Proposer un mécanisme intramoléculaire concerté pour le passage de *C* à *D*.

II.C.4) Le composé *D* évolue spontanément en *E* :

a) À combien de stéréoisomères de configuration la formule plane de *E* correspond-elle ?



b) Le composé *E* provient du rhamnose naturel présenté à la question II.B. Combien de stéréoisomères de configuration peut-on attendre pour *E* ? Relation entre ces stéréoisomères ?

II.C.5) Proposer sans détailler une suite de transformations permettant le passage de *E* au furanéol. On s'attachera à préciser la stéréochimie des carbones asymétriques.

II.C.6) Le furanéol possède-t-il des stéréoisomères de configuration ? On constate que le furanéol formé est toujours optiquement inactif. Comment peut-on expliquer ce résultat ?

II.C.7) Le spectre de RMN du proton du furanéol présente les caractéristiques suivantes :

singulet large à 7,24 ppm (1 *H*), quadruplet à 4,33 ppm (1 *H*, $J = 7$ Hz),
singulet à 2,19 ppm (3 *H*) et doublet à 1,4 ppm (3 *H*, $J = 7$ Hz).

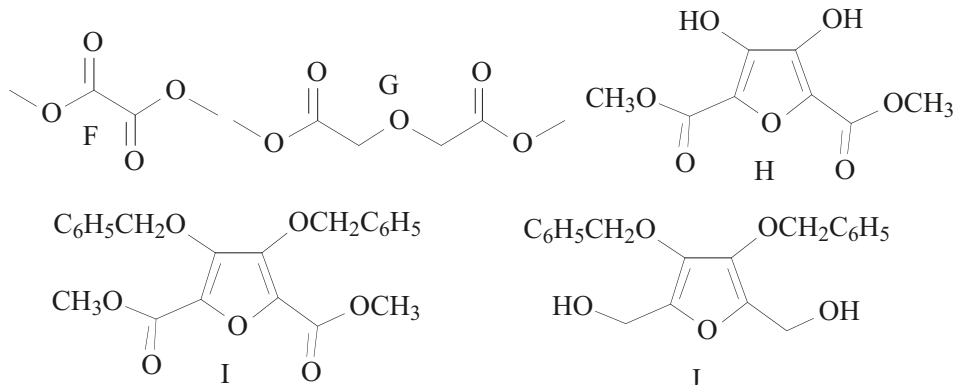
- À l'aide des couplages, attribuer chaque signal aux protons du furanéol.
- Le furanéol présente une forme tautomère aromatique dans laquelle un des doublets libres de l'hétéroatome est impliqué. À l'aide du spectre RMN indiqué ci-dessus, que peut-on conclure quant à la présence de cette forme dans l'échantillon analysé ?

II.D - Synthèse classique du furanéol

Une synthèse du furanéol a été réalisée en 1966 par David W. Henry et R.M. Silverstein. Cette synthèse part des composés *F* et *G*, passe par les intermédiaires *H*, *I*, *J* et *K* pour aboutir au furanéol par hydrogénation catalytique de *K*.

Le passage de *F* et *G* à *H* se fait dans un solvant aprotique dipolaire (diméthyl formamide). On y introduit 0,17 mole de *F* et de *G* en présence de 0,36 mole d'hydrure de sodium. On observe une élévation spontanée de la température du

milieu et un dégagement de dihydrogène. On recueille, après hydrolyse acide et extraction, 15,3 g du composé *H*.



II.D.1) Donner le bilan de la synthèse de *H* avant l'hydrolyse acide.

Quel est le rendement de cette synthèse ?

Données : masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $H = 1$; $C = 12$; $O = 16$.

II.D.2) Le composé *H* possède une stabilité particulière, pourquoi ?

II.D.3) Sachant que la réaction commence par l'arrachement d'un proton d'un groupe CH_2 de *G*, imaginer un mécanisme pour la formation de *H*.

II.D.4) La conversion de *H* en *I* est réalisée dans le même solvant que la réaction précédente, en présence d'un excès d'hydrure de sodium et de chlorophényl méthane (chlorure de benzyle). Proposer un bilan et un mécanisme pour le passage de *H* à *I*.

II.D.5) À quel type de réaction correspond le passage de *I* à *J* ? Par analogie avec la chimie des carbonyles, proposer un réactif et un solvant pour ce passage.

II.D.6) *J* est alors traité par le chlorure de l'acide benzoïque en excès dans la pyridine et conduit à *K*.

a) Donner la représentation topologique de *K*.

b) Donner le bilan et le mécanisme de la transformation de *J* en *K*.

II.D.7) Sachant que l'hydrogénation de *K* en furanéol consomme 4 moles de dihydrogène par mole de *K*, donner le bilan de cette réaction.

••• FIN •••