

**ECOLES NORMALES SUPERIEURES**

**CONCOURS D'ADMISSION 2024**

**JEUDI 18 AVRIL 2024**

**08h00 - 14h00**

**FILIERE PC - Epreuve n° 7**

**CHIMIE B (U)**

***Durée : 6 heures***

***L'utilisation des calculatrices n'est pas  
autorisée pour cette épreuve***

Le sujet comprend 29 pages numérotées de 1 à 29.

★ ★ ★

Début du sujet

Les parties 1 et 2 sont totalement indépendantes. Si au cours de l'épreuve un·e candidat·e repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il·elle le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il·elle est amené·e à prendre. Une indication du poids relatif de chaque partie dans le barème total est donnée à la suite du titre de chaque partie.

Les questions portant une étoile (\*) demandent l'écriture d'un mécanisme réactionnel. Un soin particulier est attendu dans l'écriture de ces mécanismes; les formules utilisées devront faire apparaître les doublets non liants, les lacunes électroniques et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. L'écriture des mécanismes pourra se faire sous une forme simplifiée (les parties de la molécule non impliquées dans le mécanisme réactionnel seront écrites avec les symboles R, R', R''... en précisant la simplification effectuée).

Des données pertinentes pour les différentes parties sont fournies en annexe à la fin du sujet.

## 1 Première partie : Synthèse totale asymétrique de la (-)-Spirochensilide A

Cette partie représente environ 50% du total des points.

La Spirochensilide A appartient à une classe de produits naturels possédant un noyau spirocyclique (au niveau du carbone 1). Elle a été isolée par Gao et ses collègues à partir de l'*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.

Des documents sont disponibles en annexe pour les réponses aux différentes questions de cette partie. On encourage le candidat à s'appropriier ces documents avant le début de cette partie et à y revenir régulièrement.

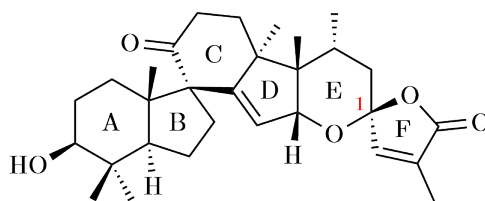


FIGURE 1: Structure de la (-)-Spirochensilide A

**Q. 1.** Donner le nombre de carbones asymétriques de la Spirochensilide A puis indiquer le nombre de stéréoisomères de configuration que cette molécule possède *a priori*.

**Q. 2.** Donner la configuration du carbone asymétrique noté 1 en justifiant la réponse.

### 1.1 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 du composé **1** énantiomériquement pur selon le schéma réactionnel présenté en FIGURE 2.

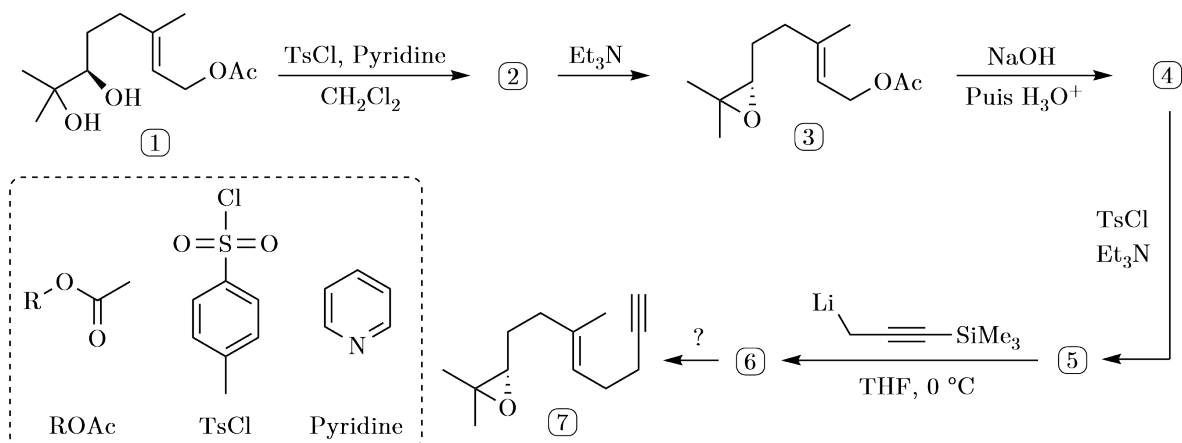


FIGURE 2: Obtention de l'époxyde **7**

**Q. 3.** (\*) Par analogie avec la réaction de formation d'un ester à partir d'un chlorure d'acyle, proposer une structure ainsi qu'un mécanisme réactionnel pour la formation du composé **2**. Justifier la régiosélectivité.

**Q. 4.** (\*) Après avoir rappelé le  $pK_a$  de la triéthylamine, proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention du composé **3**.

Le spectre RMN  $^1H$  du composé **3** est le suivant :  $\delta$  1.34-1.44 (s, 6H), 1.69 (s, 3H), 1.81 (td,  $J = 7.5, 5.4$  Hz, 2H), 2.00 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.05 (s, 3H), 2.81 (t,  $J = 5.4$  Hz, 1H), 4.61 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 5.29 (t,  $J = 6.6$  Hz, 1H).

**Q. 5.** Attribuer chacun de ces signaux aux hydrogènes de la molécule **3** en justifiant la réponse. On présentera la réponse sous la forme d'un tableau présentant les déplacements chimiques par ordre croissant.

**Q. 6.** (\*) Donner la structure ainsi que le mécanisme réactionnel de formation du composé **4**. Comment s'appelle cette réaction ?

**Q. 7.** Donner les structures des composés **5** et **6** (aucun mécanisme réactionnel n'est demandé). Pourquoi a-t-on utilisé ici un organolithien et non un organomagnésien ?

**Q. 8.** Proposer des conditions réactionnelles pour l'obtention de **7** à partir de **6**.

## 1.2 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 d'un des cycles à 6 atomes de carbones permettant l'obtention du cycle B. Le schéma réactionnel correspondant est présenté en FIGURE 3.

**Q. 9.** Donner la structure de Lewis du trichlorure d'aluminium  $AlCl_3$ . Comment nomme-t-on une telle espèce ?

**Q. 10.** (\*) Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention de **8** à partir de **7** sachant que cette transformation se déroule en trois étapes (protonation finale comprise) et que la première étape est la formation d'un carbocation dont on justifiera la régiosélectivité.

**Q. 11.** À quelle grande catégorie de réaction appartient l'étape **8**  $\rightarrow$  **9** ? Quel est le rôle de l'espèce métallique  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  ? Donner le degré d'oxydation du palladium dans ce complexe.

**Q. 12.** (\*) Donner la structure du composé **10** puis proposer un mécanisme réactionnel pour son obtention sachant que le silicium possède une réactivité proche de celle du carbone.

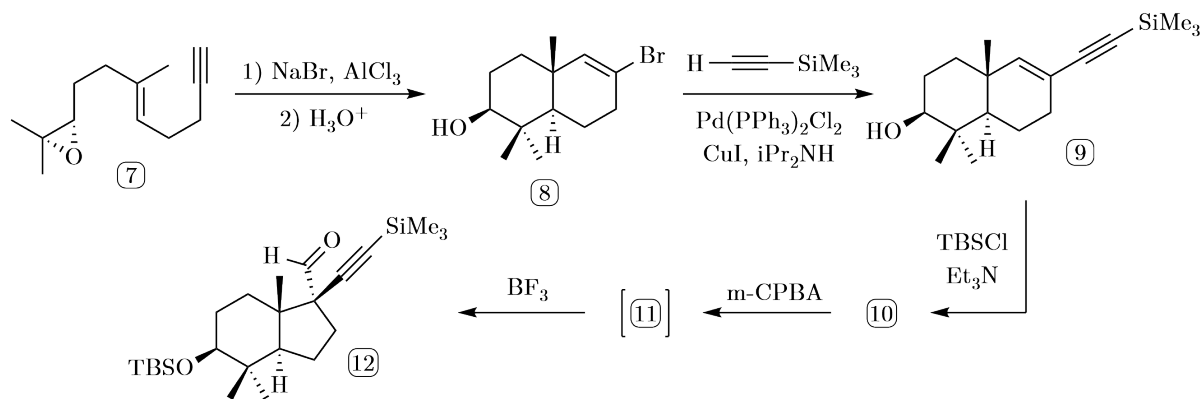


FIGURE 3: Obtention des cycles A et B

**Q. 13.** Donner la structure du m-CPBA ainsi que son couple oxydant/réducteur puis proposer une structure pour le composé **11**. La stéréochimie du composé **11** n'est pas demandée.

Le composé **11** n'est pas isolé : il évolue spontanément en présence de trifluorure de bore  $\text{BF}_3$  dans l'éther diéthylique par un réarrangement vers le composé **12**.

**Q. 14.** Proposer une ou des hypothèse(s) quant à la force motrice de ce réarrangement.

### 1.3 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 du composé **12** de façon asymétrique et réaliser quelques aménagements fonctionnels présentés sur le schéma en FIGURE 4.

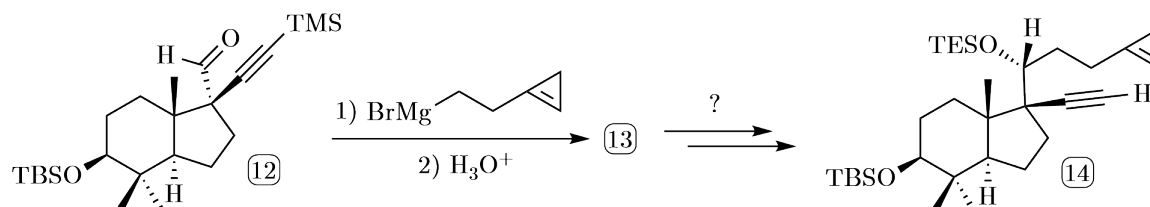


FIGURE 4: Allongement asymétrique de chaîne carbonée et aménagements fonctionnels

**Q. 15.** Comment peut-on fabriquer l'organomagnésien à partir du 1-(2-bromoéthyl)cycloprop-1-ène ? Rappeler les précautions à prendre lors d'une telle synthèse.

**Q. 16.** (\*) Donner la structure ainsi que le mécanisme réactionnel d'obtention du composé **13**. Représenter les deux diastéréoisomères pouvant être formés à l'issue de cette étape.

On se propose maintenant d'expliquer pourquoi l'un de ces diastéréoisomères est obtenu majoritairement. Nous allons pour cela nous servir du modèle de FELKIN-AHN décrit dans le document 3 en annexe.

**Q. 17.** Expliquer pourquoi l'approche représentée en rouge sur le document 2 est l'approche favorisée du nucléophile sur l'aldéhyde par rapport aux trois autres approches.

**Q. 18.** Toujours en vous aidant du document 2, déterminer le diastéréoisomère majoritairement obtenu de **13**. On indique que les alcynes, par leur géométrie linéaire, sont très peu encombrants et donc jouent souvent le rôle du groupe  $R_S$  dans le modèle de FELKIN-AHN.

**Q. 19.** Proposer une voie de synthèse en deux étapes permettant d'obtenir le composé **14** à partir du composé **13**.

La première réaction clef de cette synthèse est celle permettant l'obtention des composés **15a** et **15b** à partir du composé **14**. Le schéma réactionnel associé est présenté en FIGURE 5. C'est la réaction de PAUSON-KHAND qui est utilisée. Des informations générales et son cycle catalytique sont donnés dans le document 4 en annexe.

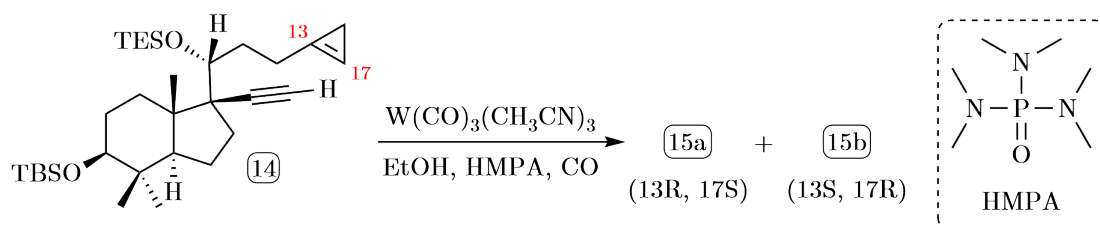


FIGURE 5: Réaction de PAUSON-KHAND pour la construction des cycles C et D

**Q. 20.** L'hexaméthylphosphoramidate HMPA est un solvant possédant une constante diélectrique assez élevée ( $\epsilon_r = 30$ ) mais surtout un moment dipolaire très grand ( $\mu = 5,5 \text{ D}$ !). Quelle est la géométrie autour de l'atome de phosphore? Proposer une explication au moment dipolaire très important du HMPA.

**Q. 21.** 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.

**Q. 22.** Donner la structure des composés **15a** et **15b**. Quelle relation de stéréoisomérisme relie ces deux composés?

**Q. 23.** Quel est l'intérêt de travailler 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 <b>15a</b> : <b>15b</b>
$\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$	61 %	1 : 1
$\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{bipy}$	84 %	1 : 4
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMF})_3$	70 %	1 : 2

**Q. 24.** Quel est le meilleur catalyseur pour la transformation étudiée ici sachant que l'objectif est la synthèse de la Spirochensilide A? Justifier votre réponse.

#### 1.4 Aménagement fonctionnel et nouveaux allongements asymétriques de chaîne carbonée

Deux aménagements fonctionnels sont réalisés dans un premier temps pour l'obtention du composé **17** selon le schéma réactionnel présenté en FIGURE 6.

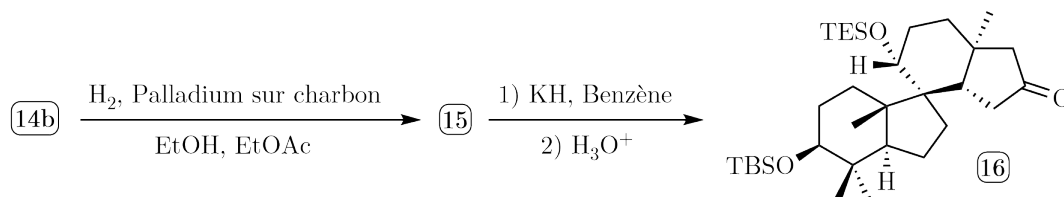


FIGURE 6: Quelques aménagements fonctionnels de **15a**

**Q. 25.** Donner la structure du composé **16**. Justifier la stéréosélectivité de la réaction.

**Q. 26.** En vous aidant de la théorie VSEPR, expliquer pourquoi les cyclopropanes sont des structures plutôt instables.

**Q. 27.** (\*) Montrer que l'ouverture du cyclopropane par un ion hydrure  $H^-$  provenant de l'hydrure de potassium KH permet la formation d'un anion particulièrement stabilisé. En déduire le mécanisme réactionnel complet de formation de **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 le composé **17** et les suivants de la façon simplifiée ci-dessous.

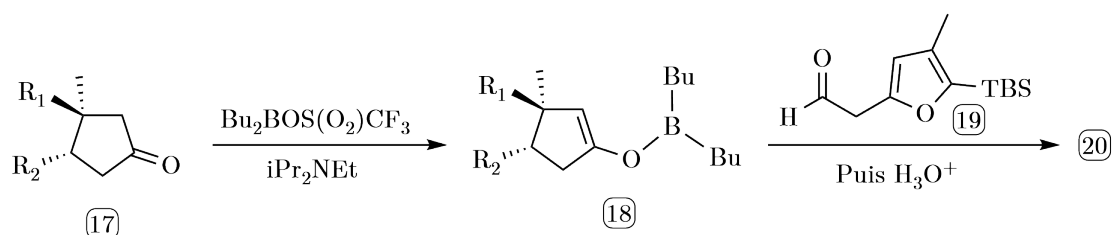


FIGURE 7: Allongement asymétrique de chaîne carbonée de **17**

L'allongement de chaîne carbonée commence par l'activation de la nucléophilie du composé **17** sous la forme d'un énolate de bore **18** à l'aide d'un triflate de bore  $Bu_2BOSO_2CF_3$ . Les énolates de bore possèdent la même réactivité que les énolates communs.

**Q. 28.** L'ion triflate  $^-OSO_2CF_3$  est un excellent groupe partant, encore meilleur que les tosylates. Expliquer pourquoi. Quel est le rôle de la diisopropyléthylamine ?

**Q. 29.** (\*) Quelle est la réaction mise en jeu dans l'étape  $18 \rightarrow 20$  ? Donner 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 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.

On utilise dans cette réaction un énolate de bore car celui-ci peut, grâce à sa lacune électronique, chélater l'atome d'oxygène de l'aldéhyde. Ceci permet alors à la transformation 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  $Z_i$  sont les réactifs associés à chaque chemin réactionnel, les  $TS_i$  sont les états de transitions associés et les  $Z_i$  sont les produits de la réaction pour chaque chemin réactionnel.

**Q. 30.** Indiquer à quoi correspond l'abscisse CR sur un profil réactionnel.

**Q. 31.** Sachant que cette réaction est sous contrôle cinétique, déterminer la structure du diastéréoisomère majoritaire **20** obtenu. On justifiera avec soin la réponse.

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.

**Q. 32.** (\*) Donner la structure ainsi que le mécanisme réactionnel de formation du composé **21**.

**Q. 33.** (\*) Montrer que l'énone du composé **21** présente deux sites électrophiles. En déduire le mécanisme réactionnel de formation de **22** à partir de **21**. On ne cherchera pas à expliquer la stéréosélectivité lors de cette transformation.

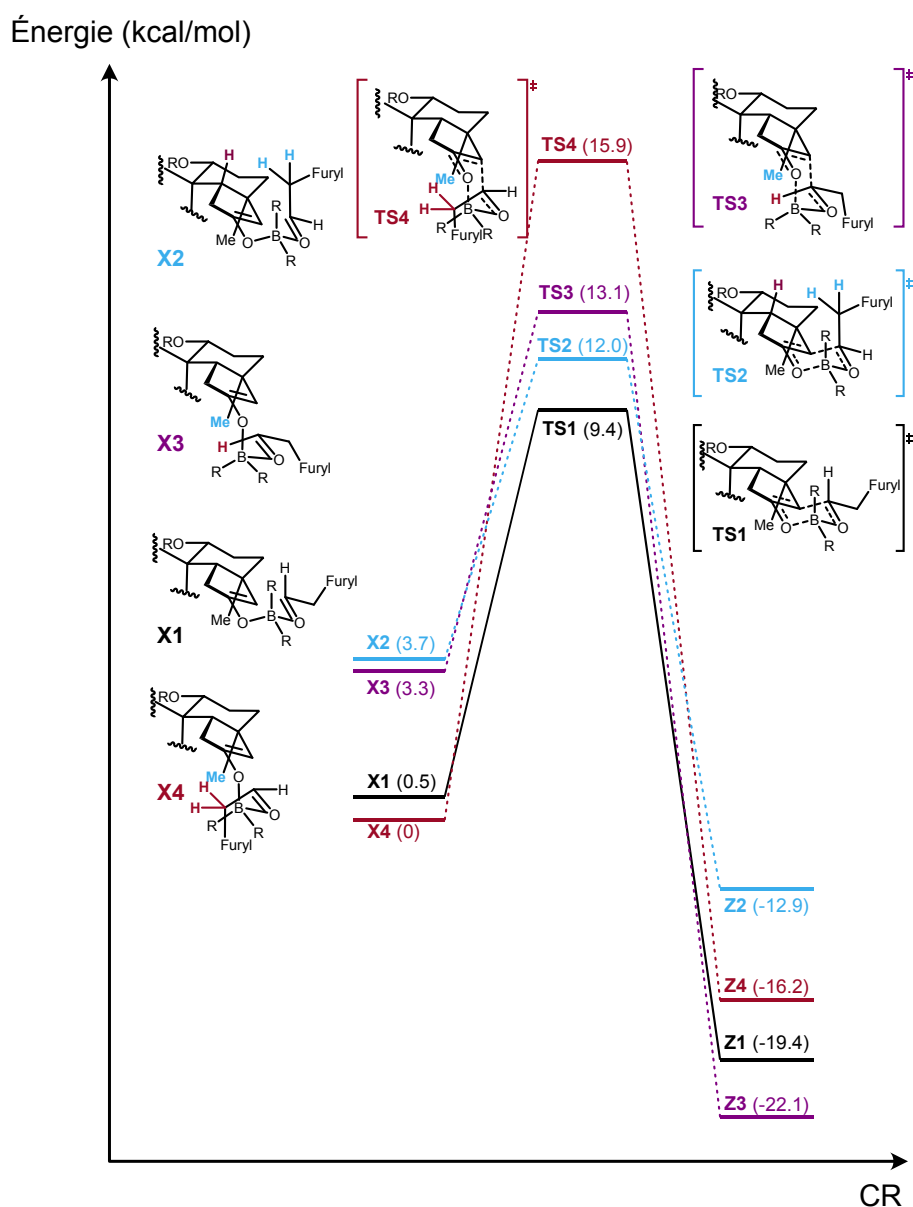


FIGURE 8: Profil réactionnel et états de transitions envisagés

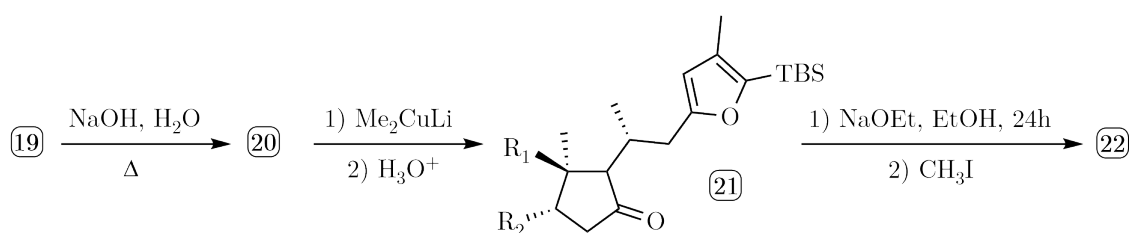


FIGURE 9: Ajout des deux dernières ramifications

**Q. 34.** (\*) En observant les conditions expérimentales de formation du composé **22** et sachant que le  $\text{pK}_a$  du couple cétone/énolate vaut environ 25, que le  $\text{pK}_a$  du couple éthanol/ion éthanoate vaut environ 16, indiquer si la réaction semble se dérouler sous contrôle thermodynamique ou cinétique. En déduire alors la structure ainsi que le mécanisme réactionnel de formation du composé **23**. On ne justifiera pas la stéréosélectivité.

Un dernier aménagement fonctionnel du composé **23** permet l'obtention du composé **25** selon le schéma réactionnel présenté en FIGURE 10, prêt pour la deuxième étape clé de cette synthèse permettant l'obtention de la partie spirocyclique de la Spirochensilide A.

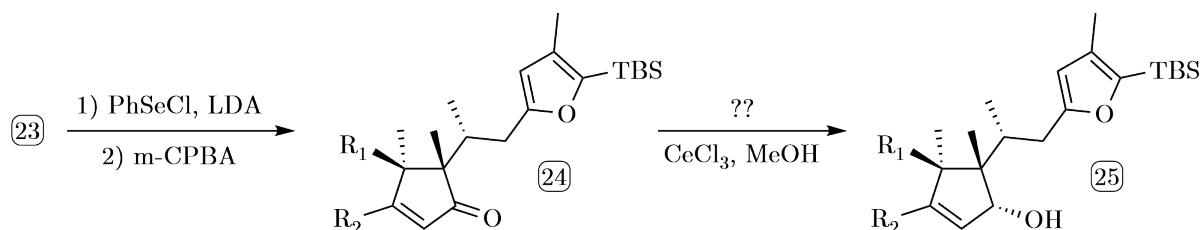


FIGURE 10: Un dernier aménagement fonctionnel

**Q. 35.** Avec quelle(s) technique(s) expérimentale(s) pourrait-on vérifier le bon déroulement de l'étape **23** → **24**? Expliquer comment.

**Q. 36.** Proposer un réactif permettant de compléter les conditions réactionnelles de la transformation **24** → **25**.

### 1.5 La deuxième étape clé de la synthèse : une cyclisation stéréosélective oxydante d'un cycle furanique

Afin de compléter cette synthèse totale, le composé **25** est oxydé 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.

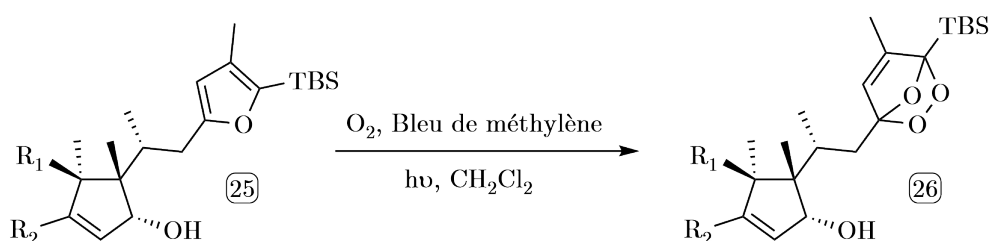


FIGURE 11: Cyclisation oxydante du cycle furanique

**Q. 37.** À quelle réaction du programme s'apparente la transformation **25** → **26**?

**Q. 38.** Donner le diagramme complet des orbitales moléculaires du dioxygène avec la représentation schématique de chacune de ses orbitales.

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



HO du furane,  $E_{HO} = -9,31 \text{ eV}$     BV du furane,  $E_{BV} = 0,72 \text{ eV}$

FIGURE 12: Représentation et énergie des orbitales frontières du furane



On indique de plus que l'énergie des SOMO du dioxygène (les orbitales occupées par un électron célibataire) et de sa BV sont  $E_{\text{SOMO}} = -12,7 \text{ eV}$  et  $E_{\text{BV}} = 4,2 \text{ eV}$ .

**Q. 39.** Montrer qu'une interaction orbitalaire est géométriquement possible entre une orbitale moléculaire (OM) du composé **25** modélisé par le furane et l'une de celles du dioxygène. Indiquer combien d'électrons sont mis en jeu puis justifier que l'interaction est énergétiquement favorable.

**Q. 40.** Afin de favoriser d'autant plus cette interaction, on irradie le milieu réactionnel avec une lampe au tungstène dont la longueur d'onde est sélectionnée autour de 650 nm. Indiquer si cette lumière permet la promotion d'un électron d'une OM occupée vers une OM vacante.

**Q. 41.** Sachant que c'est le dioxygène qui absorbe cette lumière, indiquer la nouvelle configuration électronique excitée dans laquelle se trouve le dioxygène après absorption. Expliquer pourquoi l'interaction avec la molécule **25**, toujours modélisée, par le furane est alors favorisée.

**Q. 42.** Quel pourrait-être le rôle du bleu de méthylène ?

Le composé **26** est ensuite traité par de l'acide 2-chloroéthanoïque modélisé par un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Ce traitement permet l'ouverture du bicyclic oxygéné et la formation de l'intermédiaire **27** qui évolue ensuite spontanément vers la forme spiroacétal du composé **28**. Le schéma réactionnel est présenté en FIGURE 13.

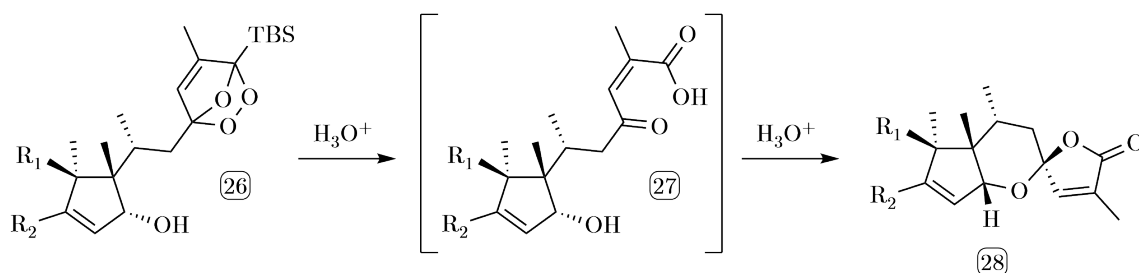


FIGURE 13: Formation du motif spirocyclique

**Q. 43.** (\*) Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du composé **28** à partir de l'intermédiaire **27**.

## 1.6 Finalisation de la synthèse

Il ne reste plus que quelques étapes pour obtenir la (-)-Spirochensilide à partir du composé **28**, représenté complètement sur la FIGURE 14.

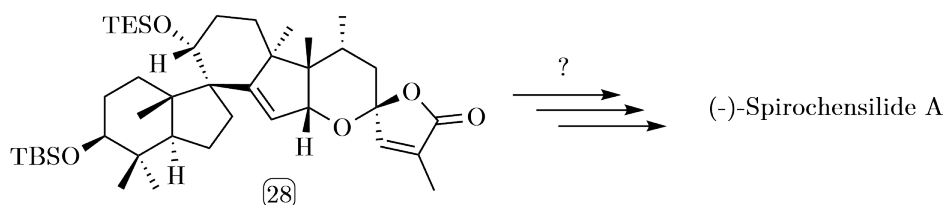


FIGURE 14: Dernières étapes de synthèse

**Q. 44.** Proposer une séquence réactionnelle multi-étapes permettant l'obtention de la (-)-Spirochensilide A à partir du composé **28**.

## 2 Deuxième partie : Les Luminlays

*Cette partie représente environ 50% du total des points.*

Les LUMINLAYS sont des incrustations lumineuses utilisées principalement pour les guitares et basses électriques. Elles sont fabriquées à partir d'un polymère, le polyméthacrylate de méthyle acrylique (abrégié PMMA) dans lequel on a introduit lors de la polymérisation des molécules de coumarine fluorescentes. Cela lui permet d'être ainsi capable de stocker et d'émettre de la lumière.

Les LUMINLAYS sont disponibles dans une variété de formes, de tailles et de couleurs (vert, bleu, rouge ou blanc). On installe généralement les LUMINLAYS soit sur la touche de la guitare, soit sur le manche où ils servent de repères pour les doigts du guitariste. Elles sont particulièrement utiles pour les musiciens qui jouent dans des environnements sombres ou peu éclairés, en particulier les musiciens qui jouent régulièrement en live.



### 2.1 Le polymère PMMA et sa synthèse

Le PMMA présente de nombreuses propriétés intéressantes. Tout d'abord c'est un thermoplastique, il est plus déformable que les fibres mais moins que les élastomères. Sa température de transition vitreuse est faible mais dépend de sa tacticité (étudiée plus loin) qui décrit l'enchaînement stéréochimique des carbones asymétriques du PMMA. Même avec une épaisseur de 33 cm, il est toujours transparent ! Il est très léger avec une masse volumique de  $1,19 \text{ g.cm}^{-3}$ . Il est également résistant aux rayons UV et à la corrosion.

Le PMMA est un thermoplastique, c'est-à-dire qu'il se ramollit au-dessus d'une certaine température, appelée température de transition vitreuse  $T_g$ , sans se dégrader, mais qu'en-dessous il reste dur. Cette propriété lui permet donc d'être fondu puis modelé indéfiniment, et notamment d'être théoriquement recyclable.

Deux voies de synthèses sont réalisables afin d'obtenir le PMMA :

- La polymérisation radicalaire est une polymérisation en chaîne qui fait intervenir comme espèce active des radicaux. Elle se caractérise par des réactions d'amorçage, de propagation, de terminaison et de transfert de chaîne. L'AIBN est un amorceur de radicaux, c'est-à-dire qu'il permet de lancer la formation des radicaux dans le milieu réactionnel ;

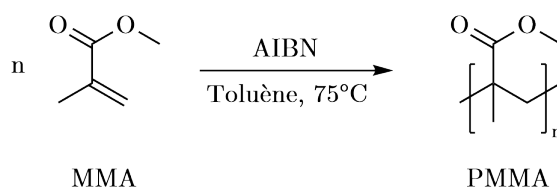


FIGURE 15: Synthèse radicalaire du PMMA

- La polymérisation anionique est une polymérisation dans laquelle le centre actif est de nature anionique. Elle se caractérise par des réactions d'amorçage, de propagation et de terminaison.

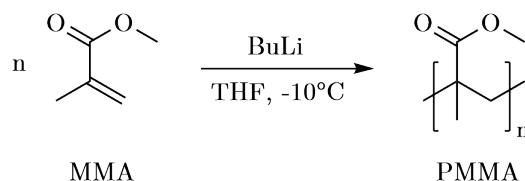


FIGURE 16: Synthèse anionique du PMMA

On appelle *diade* la séquence de deux unités monomères ( $n = 2$ ) et *triade* la séquence de trois unités monomères ( $n = 3$ ).

**Q. 45.** Représenter les deux diades stéréoisomères et les quatre triades stéréoisomères pouvant être obtenues par polymérisation.

On peut différencier des polymères par la configuration (R) ou (S) des carbones asymétriques qui s'enchaînent. Un polymère peut alors être atactique, c'est-à-dire avec un enchaînement aléatoire de configurations (R) ou (S), syndiotactique avec un enchaînement alterné (R)(S)(R)(S) ou bien encore isotactique avec un enchaînement (R)(R)(R)(R) ou (S)(S)(S)(S). Ces enchaînements peuvent donner aux polymères des propriétés distinctes. La plupart des synthèses de polymère donnent un mélange des différentes tacticités mais on peut cependant obtenir l'une d'entre elles majoritairement, ce qui permet d'orienter les propriétés du polymère obtenu. Les deux méthodes de synthèses envisagées donnent les résultats suivants :

Type de polymérisation	% Syndiotactique	% Atactique	% Isotactique
Anionique	11	9,2	79,8
Anionique (2,5 % THF)	20,3	11,6	68,1
Anionique (5 % THF)	12,2	22,9	64,9
Anionique (10 % THF)	9,6	28,9	61,5
Radicalaire	55,5	28,6	15,9

L'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  pour le PMMA en fonction de sa tacticité est proposée ci-dessous :

Tacticité	Syndiotactique	Atactique	Isotactique
$T_g$ (°C)	160	105	43

**Q. 46.** En étudiant les interactions de Van der Waals mises en jeu, proposer une explication au fait que les polymères syndiotactiques soient généralement plus rigides que les polymères isotactiques ou atactiques. En déduire la méthode de synthèse la plus adaptée pour l'obtention d'un PMMA utilisé dans la fabrication de LUMINLAYS. Quel est cependant l'inconvénient d'avoir une température de transition vitreuse élevée ?

On réalise la synthèse du PMMA en suivant le protocole suivant : Dans un tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant, le tout préalablement séché sous vide et placé sous atmosphère inerte avec un ballon d'argon, sont ajoutés 50 mL de benzène, 5 mL de MMA ( $\rho = 0,93 \text{ g.mL}^{-1}$ ,  $M_1 = 100 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et 60,0 g d'AIBN ( $M_2 = 164 \text{ g.mol}^{-1}$ ). La solution est dégazée à l'argon pendant 30 min à l'aide d'une seringue surmontée d'un ballon d'argon qui plonge dans la solution. Puis la solution est chauffée à 75°C pendant 41 heures. Une fois refroidi à température ambiante, le mélange est versé dans 200 mL de pentane : le polymère précipite.

Le polymère est alors filtré sur du verre fritté et lavé avec 2 fois 15 mL d'eau. Le solide obtenu est ensuite séché sous vide.

**Q. 47.** Pourquoi réalise-t-on la filtration avec 2 fois 15 mL d'eau et pas une fois 30 mL d'eau ?

On souhaite vérifier que la synthèse du PMMA s'est bien déroulée. On réalise pour cela les spectres RMN  $^1\text{H}$  du MMA et du PMMA ainsi que leur spectre infrarouge. Ces spectres sont disponibles en annexe (documents 5 et 6).

**Q. 48.** Indiquer, en justifiant précisément votre réponse, si la synthèse a bien permis l'obtention de PMMA.

La vérification de la tacticité du PMMA obtenu peut se faire elle aussi par RMN  $^1\text{H}$  mais à haut champ (500 MHz). On obtient en zoomant sur la partie [1,0 ; 2,5 ppm] le spectre présenté en FIGURE 17 :

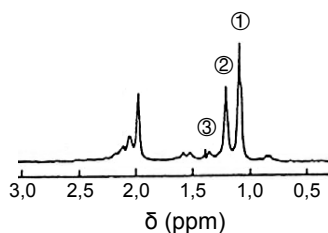


FIGURE 17: Spectre RMN  $^1\text{H}$  à 500 MHz du PMMA synthétisé

On indique que les constantes de couplage  $J$  sur un spectre RMN  $^1\text{H}$  vérifient la relation suivante où  $\Delta\delta$  est l'écart constant en ppm entre les deux pics des hydrogènes couplés,  $B_0$  est le champ magnétique de fonctionnement du spectromètre RMN  $^1\text{H}$  utilisé et  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du noyau de l'atome d'hydrogène :

$$\Delta\delta = 2\pi \cdot 10^6 \cdot \frac{J}{\gamma \cdot B_0}$$

**Q. 49.** Expliquer pourquoi de la RMN à haut champ est nécessaire pour déterminer la tacticité du PMMA.

**Q. 50.** Prédire l'allure du spectre RMN d'un polymère PMMA isotactique entre 1,0 et 2,5 ppm. Est-ce cohérent avec le spectre obtenu ? Conclure.

**Q. 51.** Chacun des pics 1, 2 et 3 est associé à l'une des triades déterminées à la question 45. On note  $mm$  la triade isotactique obtenue lorsque que les trois unités monomères se sont additionnées avec la même configuration que celle de l'unité qui la précède,  $rr$  la triade syndiotactique où les unités monomères s'additionnent avec des configuration alternatives et enfin  $mr$  (ou  $rm$ ) les triades hétérotactiques obtenues lorsque les configurations sont aléatoires. Attribuer chacun des pics à la triade qui lui correspond en justifiant la réponse. On indique de plus que la multiplicité du pic ① est un singulet et celle du pic ② un doublet.

**Q. 52.** On note  $P_m$  la probabilité qu'une unité monomère s'additionne à la chaîne avec la même configuration que celle de l'unité qui la précède. En supposant que  $P_m$  suit un schéma de Bernouilli, déterminer l'expression des probabilités de former chacune des triades  $P_{mm}$ ,  $P_{mr+rm}$  et  $P_{rr}$ .

La représentation graphique de ces probabilités est proposée sur la figure ci-dessous :

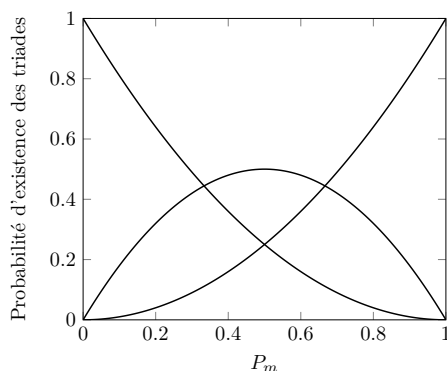


FIGURE 18: Représentation graphique des probabilités  $P_{mm}$ ,  $P_{mr+rm}$  et  $P_{rr}$

**Q. 53.** Attribuer chacune des courbes à sa probabilité. Sachant que l'intégration relative des pics ①, ② et ③ est de 5/4/1, estimer si l'hypothèse d'un schéma de Bernoulli pour la croissance de la chaîne polymère du PMMA est envisageable. Si oui, donner une valeur approchée de  $P_m$ .

## 2.2 Détermination de la masse molaire moyenne en nombre par osmométrie

Pour un polymère constitué de  $n_i$  chaînes de masse molaire  $M_i$ , on définit :

- La masse molaire moyenne en nombre, notée  $\overline{M}_n$ , est le rapport de la masse de l'échantillon sur le nombre de moles de macromolécules constituant cet échantillon. C'est la moyenne des masses molaires des polymères pondérées par leur fraction molaire :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i M_i$$

- La masse molaire moyenne en masse, notée  $\overline{M}_w$ , est la moyenne des masses molaires des polymères pondérées par leur fraction massique :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

Afin de déterminer la masse molaire moyenne en nombre du PMMA synthétisé, on réalise une expérience d'osmométrie. On place dans un compartiment A un solvant pur, ici du benzène, séparé d'un compartiment B contenant lui aussi du benzène et le soluté (le PMMA), par une membrane semi-perméable ne permettant que le passage du benzène. On observe alors un passage spontané de benzène du compartiment A vers le compartiment B. C'est ce qu'on appelle le phénomène d'osmose.

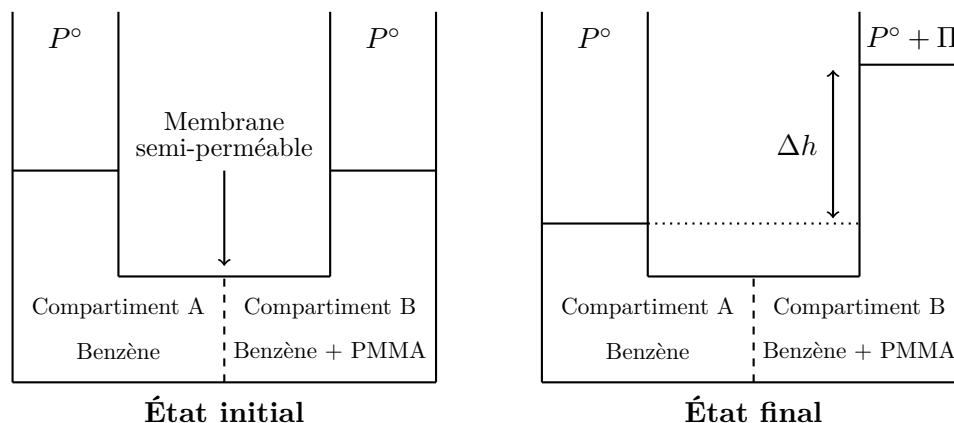


FIGURE 19: Expérience d'osmométrie

On appelle pression osmotique  $\Pi$  la pression qu'il faut appliquer à la solution du compartiment B afin d'empêcher le flux de benzène du compartiment A vers le compartiment B. On note la fraction molaire du benzène  $x_1$  et  $x_2$  la fraction molaire du PMMA.  $P^\circ$  est la pression standard égale à 1 bar.

Dans le cas d'un mélange idéal, on admettra que le potentiel chimique  $\mu_i$  de l'espèce  $i$  se déduit de son potentiel chimique  $\mu_i^*$  lorsqu'elle est pure, par la relation :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \cdot \ln x_i$$

**Q. 54.** Expliquer pourquoi à l'état initial, le système n'est pas à l'équilibre et que l'on observe le passage du solvant du compartiment A vers le compartiment B.

**Q. 55.** Établir que le volume molaire  $V_{m_i}$  du constituant  $i$  s'exprime par la dérivée partielle :

$$V_{m_i} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_j}$$

**Q. 56.** Montrer alors, en utilisant quelques hypothèses que l'on précisera, que la pression osmotique vérifie la loi de VAN'T HOFF suivante :

$$\Pi = RT \cdot C$$

Où  $C$  est la concentration molaire en polymère PMMA dans la solution.

**Q. 57.** En déduire alors la relation suivante :

$$\Pi = \frac{RT}{\overline{M}_n} \cdot C_m$$

Expliquer pourquoi cette expérience permet de mesurer la masse molaire moyenne en nombre du PMMA et non sa masse molaire en masse.

L'analyse par osmométrie du PMMA synthétisé dans le benzène ont conduit aux résultats suivants en fonction de la concentration massique  $C_m$  en PMMA :

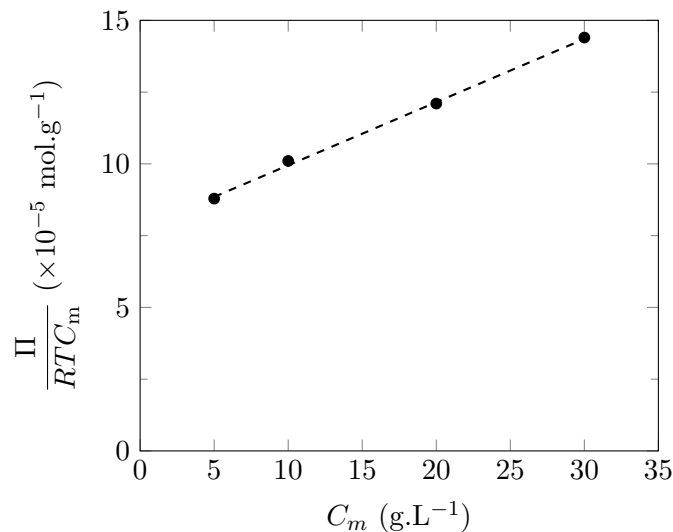
$C_m$ (g.L <sup>-1</sup> )	5	10	20	30
$\Pi$ (×10 <sup>-4</sup> Pa)	1,09	2,49	6,02	10,7

**Q. 58.** Expliquer si ces résultats expérimentaux sont en accord avec la formule déterminée à la question précédente.

Afin d'exploiter ces résultats, on utilise une expression corrigée de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{\Pi}{RTC_m} = \frac{1}{\overline{M}_n} + A \cdot C_m$$

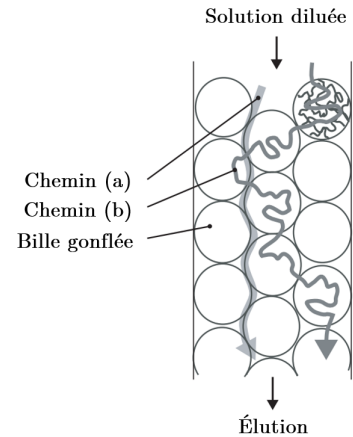
Où  $A$  est un coefficient de correction permettant de prendre en compte l'écart à l'idéalité de la solution. On obtient alors un tracé plus exploitable présenté sur la figure ci-dessous :



**Q. 59.** Déterminer la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  du PMMA synthétisé. En déduire le degré de polymérisation moyen  $\overline{DP}_n$  du PMMA, c'est-à-dire le nombre moyen de monomère constituant chaque polymère.

### 2.3 Détermination de la masse molaire moyenne en masse par chromatographie d'exclusion stérique

L'accès à la masses molaire moyenne en masse du PMMA peut se faire par chromatographie d'exclusion stérique. La chromatographie par exclusion stérique (ou gel permeation chromatography, GPC) est une technique particulière de chromatographie en phase liquide. La phase stationnaire est un gel chimique poreux, constitué, par exemple, de billes de polystyrène sphériques à distribution de tailles étroite (entre 3 et 20  $\mu\text{m}$ ), et gonflé par le solvant organique de la phase mobile. Chaque bille contient des pores de *volume variable*. La phase mobile est une solution très diluée du polymère à analyser. L'expérience consiste à éluer la solution macromoléculaire au travers de ce gel. Pour un polymère de structure chimique donnée, le temps de rétention et le volume de rétention dépendent de la masse molaire de chaque macromolécule.



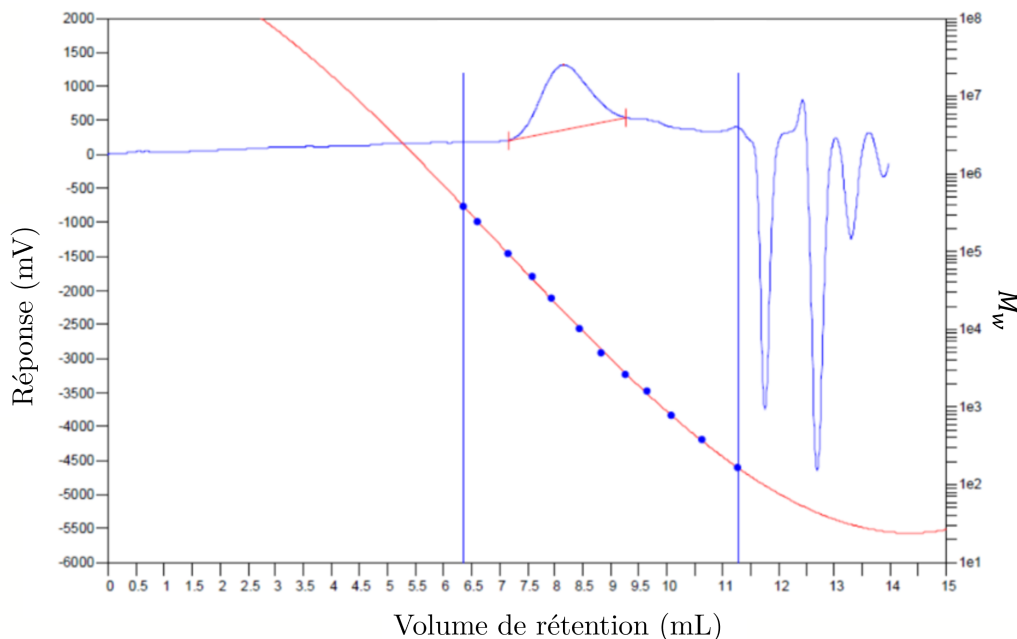
**Q. 60.** Expliquer comment la chromatographie d'exclusion stérique permet de séparer les PMMA en fonction de leur taille. Indiquer sur la figure ci-dessus le chemin suivi par les polymères de grande masse molaire puis celui suivi par les polymères de petite masse molaire en justifiant la réponse.

Afin de déterminer la masse molaire des macromolécules éluées, il est nécessaire d'effectuer une courbe d'étalonnage au préalable. Pour cela, on élue des échantillons étalons dont les masses molaires moyennes en nombre et en masse sont connues. Les PMMA de différentes tailles sont détectés en sortie de colonne entre le volume d'exclusion  $V_0$  et le volume  $V_t$  qui correspond à la somme du volume d'exclusion et de celui des pores.

On appelle  $K_d$  le coefficient de distribution qui représente une fraction volumique des pores disponibles pour des molécules d'une taille moléculaire donnée. Dans des conditions idéales, sans interaction,  $0 \leq K_d \leq 1$ .

**Q. 61.** Donner l'expression du volume d'élution  $V_e$  d'un PMMA de taille donnée, en fonction du volume d'exclusion  $V_0$ , du volume  $V_t$  et de  $K_d$ . Indiquer à quel volume sont élués les PMMA de très petites tailles et les PMMA de très grande taille.

Le chromatogramme obtenu pour le PMMA synthétisé est proposé ci-dessous :



**Q. 62.** Déterminer la masse molaire moyenne en masse  $\overline{M_w}$  du PMMA synthétisé. En déduire l'indice de polydispersité  $I_p$  du PMMA synthétisé défini comme :

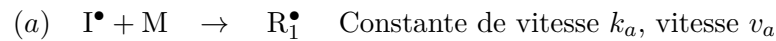
$$I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$$

**Q. 63.** Expliquer pourquoi lors des synthèses de polymère l'indice de polydispersité  $I_p$  est toujours supérieur à 1. À quel cas de figure correspond  $I_p = 1$  ?

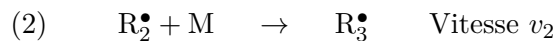
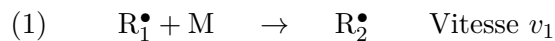
## 2.4 Étude de la cinétique de polymérisation radicalaire et optimisation

On propose le mécanisme réactionnel général suivant pour la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle acrylique :

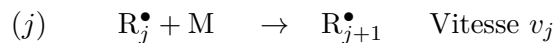
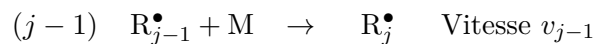
- Amorçage : l'amorceur de radicaux, noté A, ici l'AIBN, se dissocie pour donner deux radicaux  $I^\bullet$  qui vont permettre de former le premier carboradical  $R^\bullet$  et lancer la polymérisation.



- Propagation : on admet que la réactivité d'un carboradical est indépendante de la longueur de la chaîne qui le porte ; les constantes de vitesse  $k_p$  de toutes les étapes de propagation sont identiques pour tout  $j \in [1, +\infty[$ .



⋮



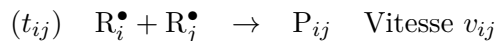
On note  $[R^\bullet]$  la concentration totale en radicaux  $R_j^\bullet$  :

$$[R^\bullet] = \sum_j [R_j^\bullet]$$

Et on appelle vitesse de propagation  $v_p$  la vitesse :

$$v_p = \sum_j v_j$$

- Terminaison :



On appelle vitesse de terminaison  $v_t$  la vitesse :

$$v_t = k_t \cdot \sum_i [R_i^\bullet] \cdot \sum_j [R_j^\bullet]$$

On donne de plus les valeurs numériques suivantes :

$$k_d = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} ; \quad k_p = 700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; \quad k_t = 3,5 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

**Q. 64.** Exprimer les vitesses  $v_p$  et  $v_t$  en fonction de  $k_p$ ,  $k_t$ ,  $[R^\bullet]$  et  $[M]$ .

**Q. 65.** Montrer, en utilisant une approximation que l'on justifiera, que la concentration totale en radicaux  $[R^\bullet]$  s'écrit :

$$[R^\bullet] = \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} \cdot [A]$$



**Q. 66.** En supposant l'hypothèse des chaînes longues, c'est-à-dire que la vitesse d'amorçage  $v_a$  est négligeable devant la vitesse de propagation  $v_p$ , déterminer la loi de vitesse de disparition du monomère M sous la forme :

$$v = k \cdot [M]^\alpha \cdot [A]^\beta$$

Donner les ordres partiels par rapport à M et à A ainsi que l'ordre global de la réaction. Préciser l'expression de la constante de vitesse globale  $k$ .

**Q. 67.** À quelle condition cette loi de vitesse devient-elle d'ordre global 1 ?

La réaction est réalisée à 75 °C avec des concentrations initiales en amorceur de  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> et en monomère de 1,0 mol.L<sup>-1</sup>.

**Q. 68.** Déterminer puis calculer le temps au bout duquel la moitié de la quantité d'amorceur a été consommée. Conclure sur l'une des hypothèses effectuée précédemment si la durée de réaction est d'environ 1 h.

**Q. 69.** Calculer la concentration totale en radicaux  $[R^\bullet]$  ainsi que la durée de vie  $\tau$  d'un radical. Conclure sur une des autres hypothèses effectuées précédemment.

**Q. 70.** Calculer, à l'instant initial, la longueur cinétique de chaîne  $\lambda$  définie comme le rapport de la vitesse de propagation par la vitesse d'amorçage. Donner une interprétation physique de cette grandeur. Comment varie-t-elle au cours du temps ?

## 2.5 Recyclage du PMMA

On s'intéresse dans cette partie à l'étude thermodynamique de polymérisation du PMMA dont le mécanisme réactionnel est celui étudié précédemment.

**Q. 71.** Rappeler à quelle condition une réaction est thermodynamiquement favorable.

**Q. 72.** Donner l'expression de l'enthalpie standard de polymérisation par unité monomère  $\Delta_p H^\circ$  en fonction de  $\Delta_a H^\circ$ , l'enthalpie standard de la phase d'amorçage, de  $\Delta_{pr} H^\circ$ , enthalpie standard de la réaction de propagation, de  $\Delta_t H^\circ$  enthalpie standard de rupture et de  $i$  degré de polymérisation de la chaîne obtenue. À quoi se réduit l'expression de  $\Delta_p H^\circ$  lorsque le degré de polymérisation est très grand ?

**Q. 73.** On donne pour la synthèse du PMMA les valeurs d'énergie suivantes :  $\Delta_{pr} H^\circ = -56$  kJ.mol<sup>-1</sup> et  $\Delta_p S^\circ = -117,0$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. Expliquer la valeur négative de  $\Delta_p S^\circ$  puis vérifier la cohérence de  $\Delta_{pr} H^\circ$  avec les valeurs d'énergie de liaisons carbone-carbone suivantes :  $E_{C-C} = 350$  kJ.mol<sup>-1</sup> et  $E_{C=C} = 600$  kJ.mol<sup>-1</sup>.

**Q. 74.** Lors de la croissance d'une chaîne, en considérant que les activités de  $R_i^\bullet$  et de  $R_{i+1}^\bullet$  sont sensiblement identiques, montrer qu'il existe une température  $T_p$  appelée température *plafond* en-dessous de laquelle il faut travailler pour que la polymérisation ait lieu. Discuter d'une méthode de recyclage du PMMA.

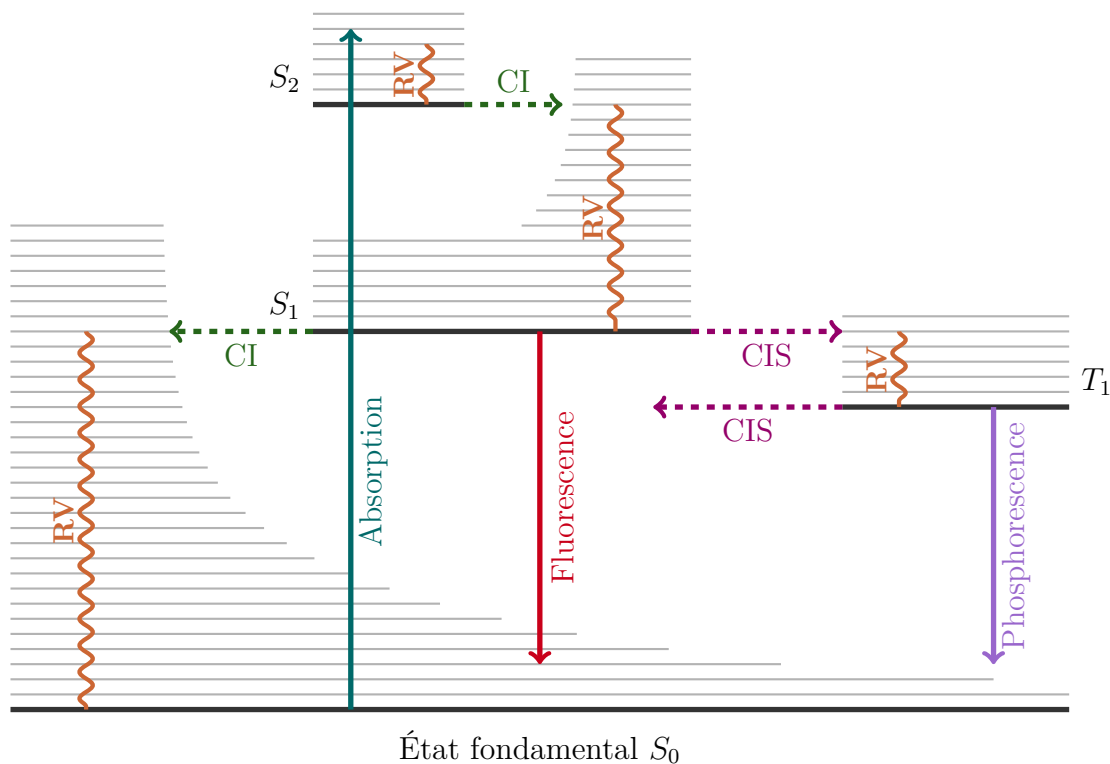
## 2.6 Théorie sur la fluorescence et la phosphorescence

Les propriétés de fluorescence des LUMINILAYS lui sont conférés par l'ajout, pendant la synthèse du polymère, des molécules fluorescentes. On se propose dans cette partie d'étudier quelques candidates pour cette utilisation.

La FIGURE 20 présente le diagramme de PERRIN-JABLONSKI, illustrant les états électroniques d'une molécule et les transitions entre ces états. Sur l'axe vertical, les niveaux d'énergie sont représentés, tandis que les états sont regroupés horizontalement en fonction de leur multiplicité de spin. En appelant  $S$  le spin résultant des électrons d'une molécule, la multiplicité de spin vaut  $2S + 1$ . Ainsi, lorsque le spin total est nul, on obtient une multiplicité de spin valant 1, définissant un état appelé *singulet*, noté  $S_i$ . Lorsque le spin total vaut 1, on obtient alors une multiplicité de spin valant 3, définissant un état appelé *triplet*, noté  $T_i$ . On ne s'intéressera ici qu'à ces deux états.

Les transitions non-radiatives sont symbolisées par des flèches ondulées, tandis que les transitions radiatives le sont par des flèches droites. Chaque état électronique est caractérisé par une ligne épaisse représentant son état vibrationnel fondamental, et les autres états vibrationnels sont indiqués par des lignes fines.

Une transition radiative implique l'absorption ou l'émission d'un photon lors du passage d'un état à un autre, comme observé dans les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence. En revanche, une transition non-radiative n'implique pas l'émission de photons, et divers mécanismes de ce type sont représentés de manière distincte sur ce diagramme. La relaxation d'un état vibrationnel excité vers un état vibrationnel plus stable est désignée par RV. Ce processus implique la dissipation d'énergie de la molécule vers ses voisines. Un deuxième type de transition non-radiative, appelé conversion interne (CI), se produit lorsque l'état vibrationnel peut se coupler avec un état vibrationnel d'un état de spin de plus basse énergie. Enfin, le troisième type de transition non-radiative, la conversion intersystème (CIS), se produit lors d'une transition vers un état de nombre de spin différent, pouvant conduire à la phosphorescence.



### Légende

- État fondamental.
- État vibrationnel.
- CI → Conversion Interne,  $S_i \rightarrow S_j$  transition non radiative.
- CIS → Conversion InterSystème,  $S_i \rightarrow T_j$  transition non radiative.
- RV → Relaxation Vibrationnelle, transition non radiative.

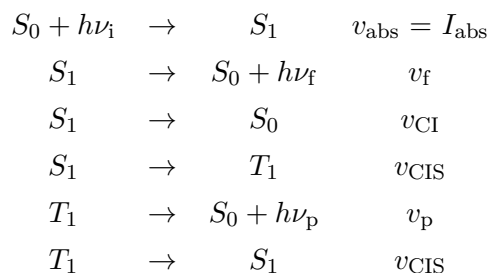
FIGURE 20: Diagramme de PERRIN-JABLONSKI

Le rendement quantique  $\phi_i$  d'un processus induit par un rayonnement est égal au nombre de fois qu'une réaction donnée se produit divisé par le nombre de photons absorbé par le système :

$$\phi_i = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons absorbés}} = \frac{I_{\text{émis}}}{I_{\text{abs}}} = \frac{v_i}{\sum v_i}$$

Où  $\sum v_i$  correspond à la somme des vitesses associés à chacun des processus possibles d'évolution de l'état considéré.

On considère le mécanisme réactionnel suivant pour l'évolution temporelle du singulet  $S_1$  et celle du triplet  $T_1$  :



**Q. 75.** Montrer que la concentration en espèce excitée  $[S_1]$ , après extinction de la lumière d'excitation, vérifie une équation différentielle du premier ordre de la forme :

$$\frac{d[S_1]}{dt} + \frac{1}{\tau_f}[S_1] = 0$$

Préciser l'expression de  $\tau_f$  en fonction des constantes de vitesses  $k_f$ ,  $k_{\text{CI}}$  et  $k_{\text{CIS}}$  des différentes étapes du mécanisme réactionnel. Donner enfin l'expression de  $[S_1](t)$  en fonction de  $[S_1]_0$  et de  $\tau_f$ .

**Q. 76.** En déduire que l'expression de la concentration en espèce excitée  $[T_1]$  peut s'écrire selon :

$$[T_1](t) = k_{\text{CIS}}[S_1]_0 \cdot \frac{\tau_f \tau_p}{\tau_f - \tau_p} \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \right]$$

Où  $\tau_p = 1/k_p$  est la constante de temps associée au phénomène de phosphorescence.

**Q. 77.** Comment se simplifient les expressions de  $[S_1](t)$  et de  $[T_1](t)$  lorsque  $\tau_f \ll \tau_p$ ? À quel cas de figure cela correspond-il?

**Q. 78.** Déterminer l'expression du rendement quantique de fluorescence  $\phi_f$  en fonction de  $k_f$ ,  $k_{\text{CI}}$  et  $k_{\text{CIS}}$  puis celle du rendement quantique de phosphorescence  $\phi_p$  en fonction de  $k_p$  et de  $k_{\text{CIS}}$ .

## 2.7 Caractéristiques des fluorophores

Les fluorophores utilisés généralement dans les LUMINLAYS sont la coumarine 6 et la coumarine 314 dont les structures sont présentées sur la figure FIGURE 21. Le motif coumarine est représenté en rouge.

Les coumarines s'obtiennent très facilement par synthèse à partir du 2-hydroxybenzaldéhyde et de l'acide malonique dont les structures sont présentés sur la figure FIGURE 22.

**Q. 79.** Proposer une synthèse de la coumarine modèle à partir du 2-hydroxybenzaldéhyde, de l'acide malonique et de tout autre réactif organique ou minéral nécessaire.

**Q. 80.** Identifier sur les spectres des FIGURE 23 et FIGURE 24, les spectres d'absorption et d'émission de chacune des coumarines en justifiant votre réponse. En déduire les couleurs de fluorescence de chacune de ces coumarines et conclure vis-à-vis de l'utilisation pour les LUMINLAYS.

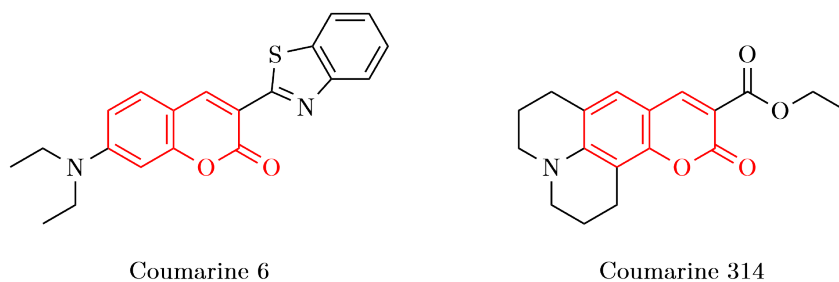


FIGURE 21: Structures des coumarines utilisées

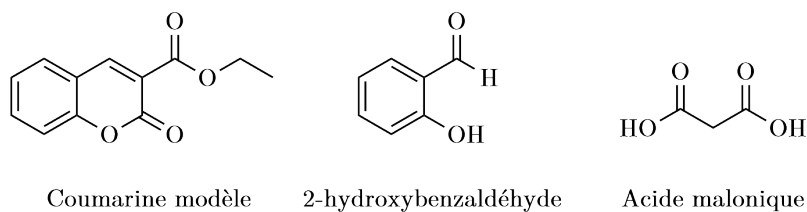


FIGURE 22: Structure des espèces étudiées

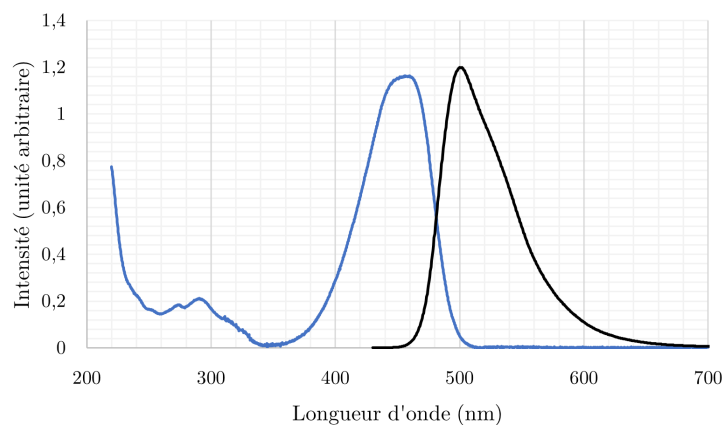


FIGURE 23: Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de la coumarine 6

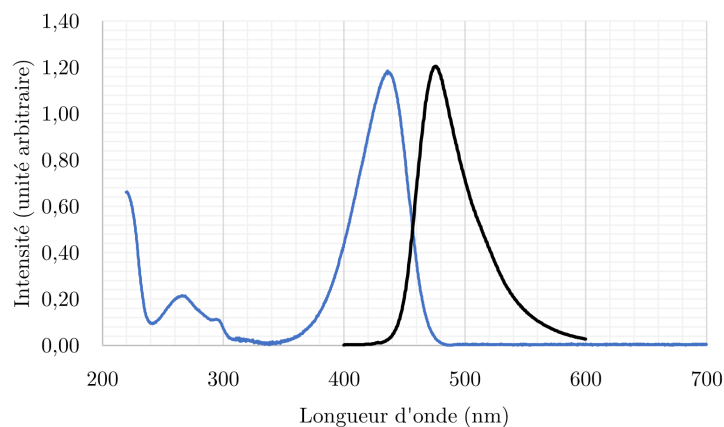


FIGURE 24: Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de la coumarine 314

**Q. 81.** Le déplacement de STOKES est la différence entre la position du pic du spectre d'absorption et celle du pic du spectre de fluorescence de la même molécule. Expliquer pourquoi il est préférable d'avoir un déplacement de Stokes grand pour l'utilisation de ces molécules fluorescentes.

On rappelle l'expression de l'absorbance  $A$  en fonction de l'intensité du rayonnement incident  $I_0$  et de l'intensité du rayonnement transmis  $I_t$  :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I_t} \right)$$

**Q. 82.** Déterminer une relation entre  $I_f$  l'intensité de fluorescence,  $I_0$ ,  $A$  et  $\phi_f$  le rendement quantique de fluorescence.

On suppose que l'on travaille en solution suffisamment diluée, ce qui permet de réaliser un développement limité au premier ordre de  $10^{-A} \approx 1 - 2,3A$ .

**Q. 83.** En vous aidant notamment de la question 78, montrer alors que l'intensité de fluorescence  $I_f$  est proportionnelle à la concentration en fluorophore  $c$  :

$$I_f = k \cdot c$$

Préciser l'expression de la constante de proportionnalité en fonction de  $\phi_f$ ,  $\ell$ ,  $I_0$  et de  $\varepsilon$  le coefficient d'absorption molaire du fluorophore.

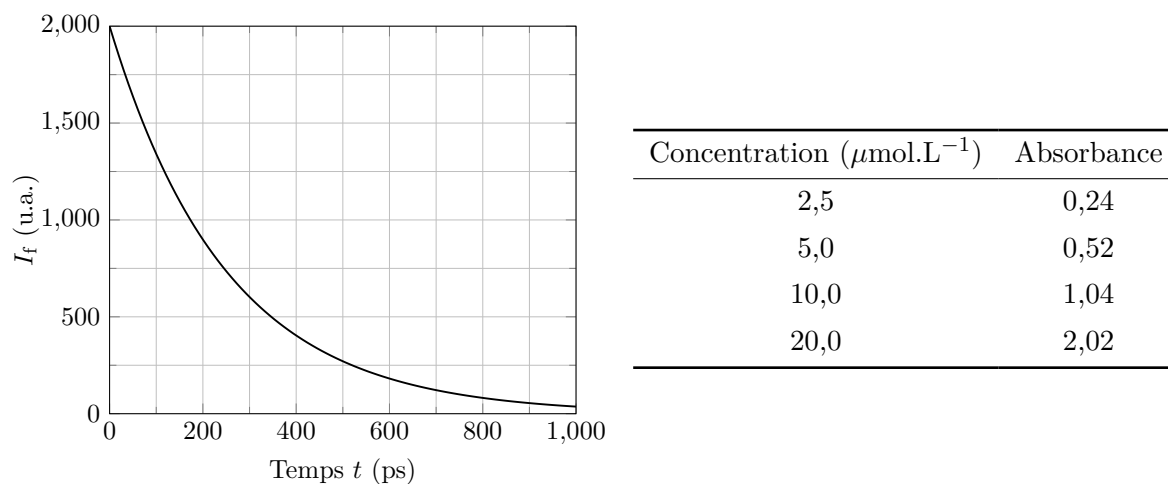


FIGURE 25: Évolution de l'intensité de fluorescence de la coumarine 6 en fonction du temps (à gauche) et évolution de l'absorbance en fonction de la concentration avec une longueur de cuve  $\ell = 2$  cm (à droite).

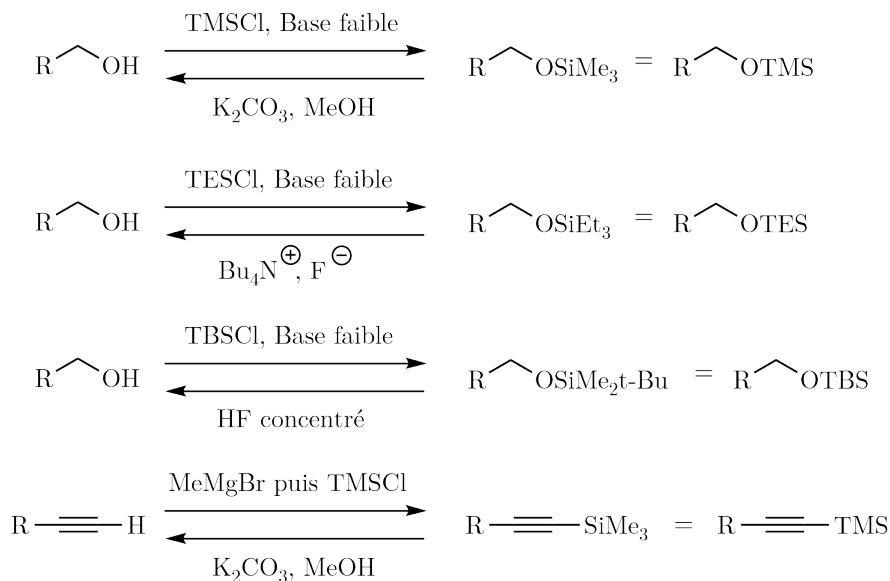
**Q. 84.** Sachant que la constante de vitesse  $k_f$  associée au phénomène de fluorescence est estimée à  $2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ , évaluer le rendement quantique de fluorescence  $\phi_f$  de la coumarine 6.

**Q. 85.** Proposer une longueur d'onde appropriée pour la réalisation des mesures d'absorbance de la coumarine 6 en justifiant votre réponse. Déterminer son coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$ . Commenter la valeur obtenue au regard de l'utilisation pour les LUMINLAYS.

## Annexes

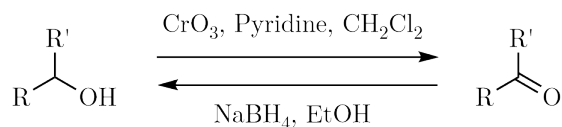
### Document 1 – Protection et déprotection à l'aide de groupements silylés

Les groupements silylés font partie des groupements protecteurs les plus utilisés en chimie organiques. De nombreux dérivés sont facilement accessibles et très souvent orthogonaux les uns aux autres, ce qui en fait des groupements de choix pour des stratégies de synthèse utilisant des protections et déprotections. On présente ci-dessous plusieurs groupements silylés ainsi que leurs conditions d'installation et de déprotection. Les exemples sont donnés pour la protection et la déprotection de groupements hydroxyles ou d'alcynes.



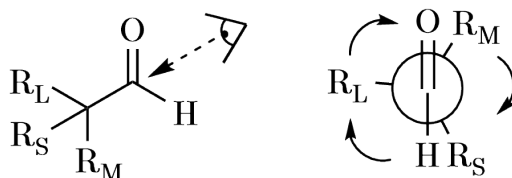
### Document 2 – Interconversion de groupement fonctionnel

Les alcools peuvent être facilement oxydés en leur carbonyle correspondant par l'utilisation de composés métalliques comme le trioxyde de chrome  $\text{CrO}_3$  dans le dichlorométhane en présence d'une base faible comme la pyridine. Inversement, les composés carbonylés peuvent être réduits en leur homologue hydroxyle par l'utilisation d'un donneur d'hydrure comme le tétrahydruroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$  dans un solvant polaire protique comme l'éthanol.

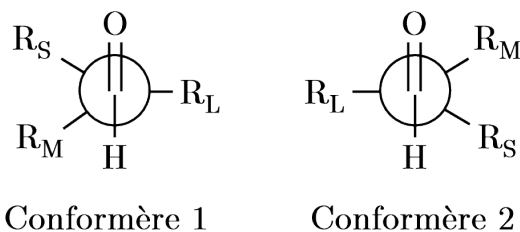


### Document 3 – Le modèle de Felkin-Ahn

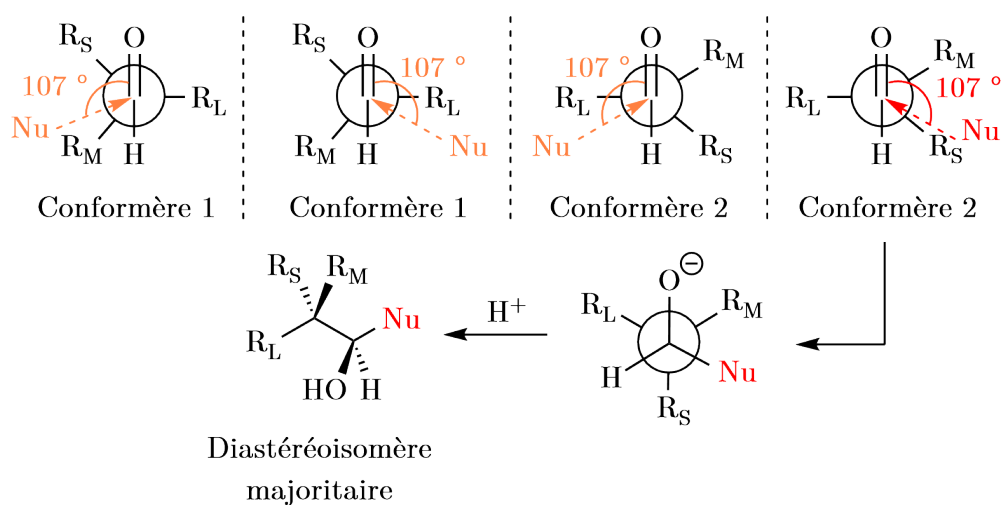
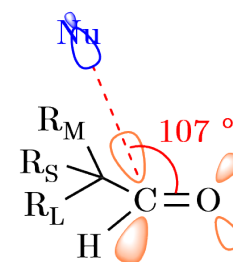
Les groupes carbonyles voisins de carbones dont les trois substituants sont différents adoptent une conformation dans laquelle le groupement le plus volumineux se place perpendiculairement à la liaison  $\pi_{CO}$ . On note  $R_L$  le groupement le plus volumineux (*large*),  $R_M$  le groupement de taille intermédiaire (*medium*) et  $R_S$  le groupement le plus petit (*small*). Les trois groupements  $R_L$ ,  $R_M$  et  $R_S$  pouvant tourner autour de liaison carbone-carbone, plusieurs conformères existent.



Cependant, les études énergétiques montrent que deux conformères sont particulièrement peuplés :



Les nucléophiles vont ensuite s'additionner sur les groupements carbonyles selon l'angle de BÜRGI-DUNITZ ( $107^\circ$ ). Les quatre approches possibles selon l'angle de BÜRGI-DUNITZ sont représentées sur chacun des conformères ainsi que l'approche favorisée et le diastéréoisomère majoritaire résultant.



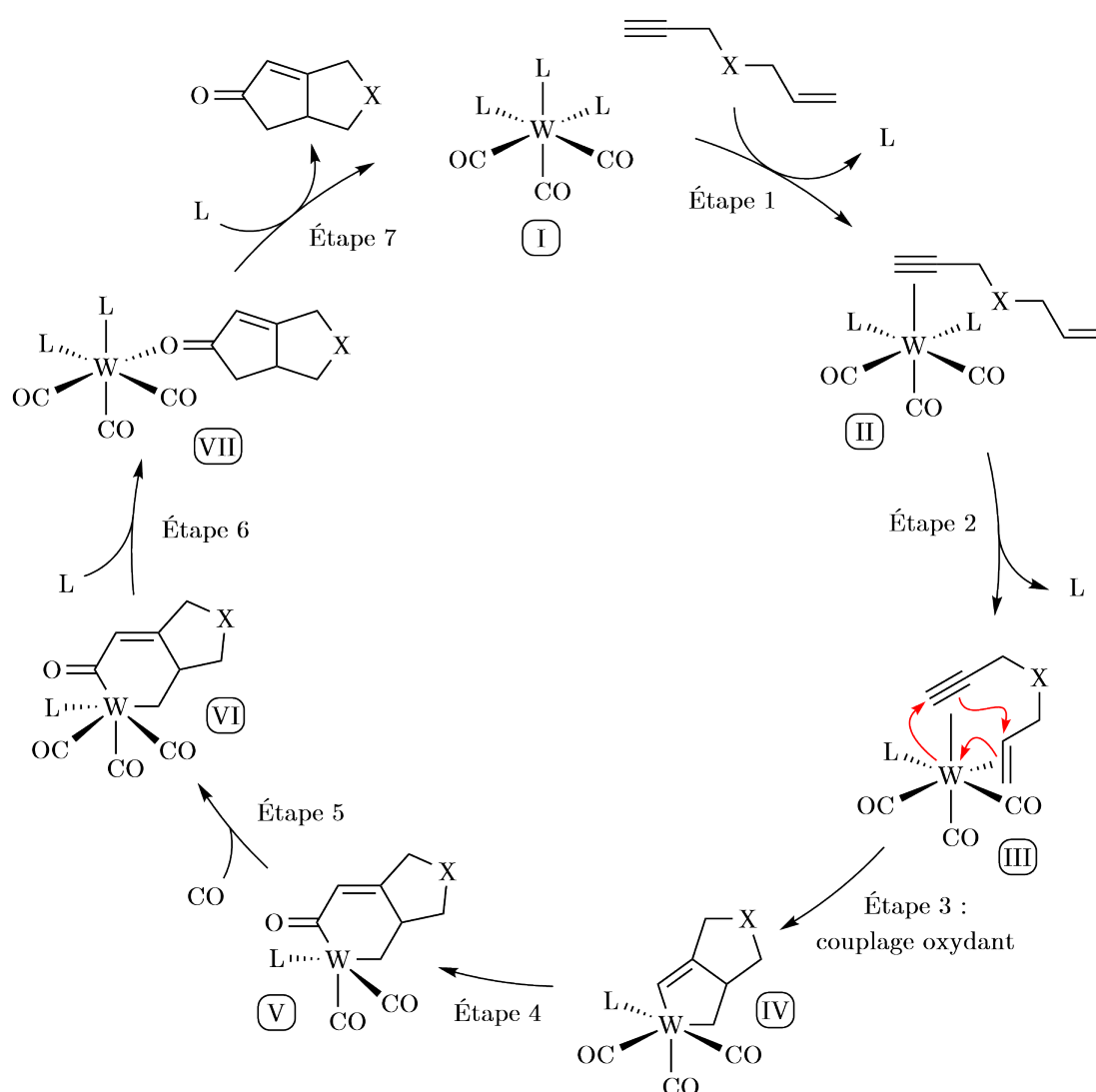
## Document 4 – La réaction de Pausan-Khand

La réaction de PAUSAN-KHAND est une réaction chimique, formellement 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 formations de nombreux produits différents. La majorité des nouvelles applications de cette réaction sont des versions intramoléculaires, beaucoup plus sélectives et efficaces.

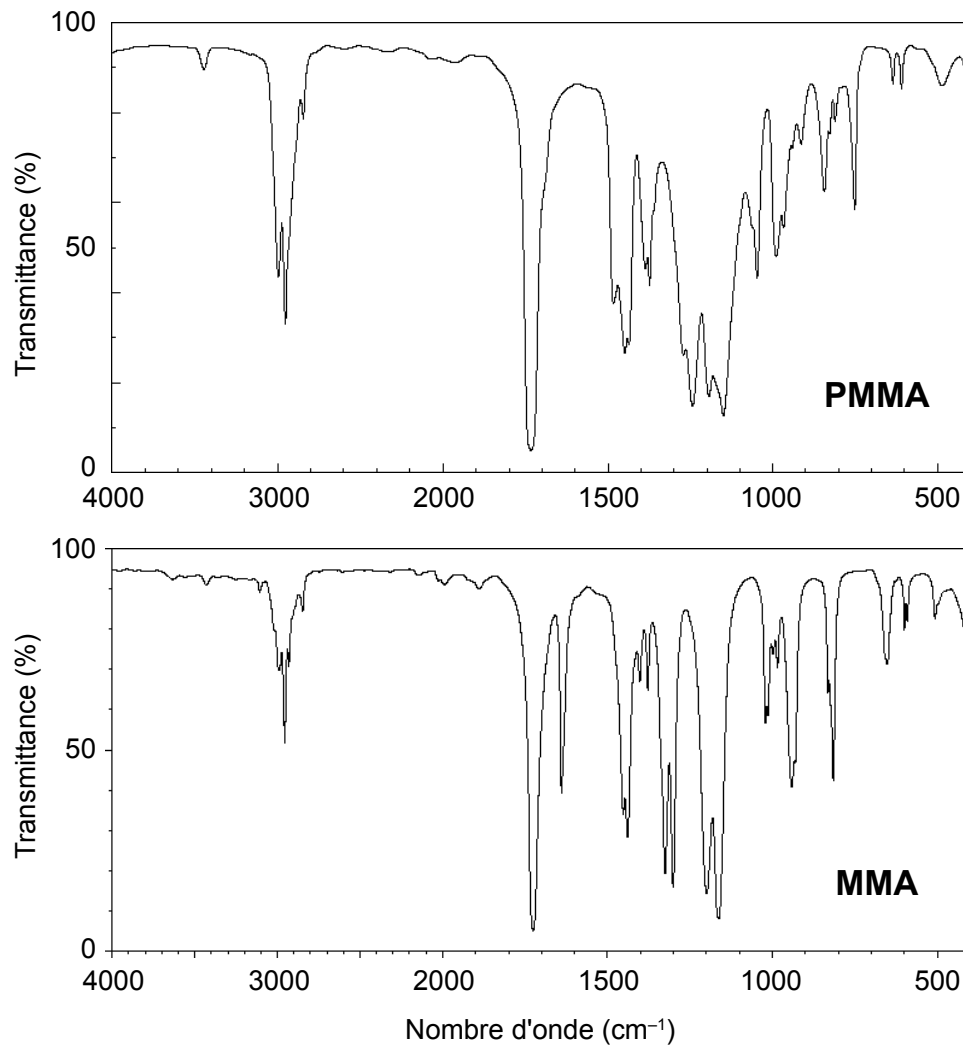
Le catalyseur traditionnellement utilisé est l'octacarbonyle de dicobalt  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mais on doit l'utiliser en quantités stœchiométriques. L'utilisation de certains métaux de transition comme le tungstène W permet cependant d'utiliser des quantités catalytiques du catalyseur.

Bien que le mécanisme ne soit pas encore élucidé et bien souvent dépendant du catalyseur utilisé, le cycle catalytique généralement présenté est celui ci-dessous.

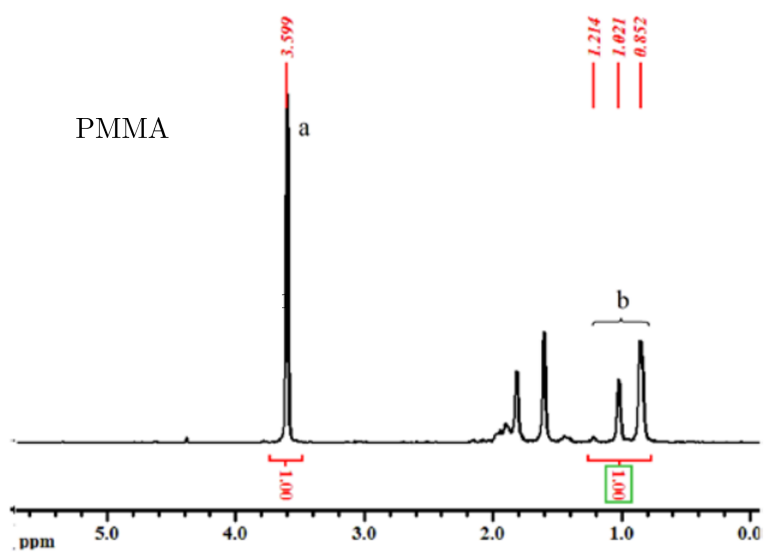
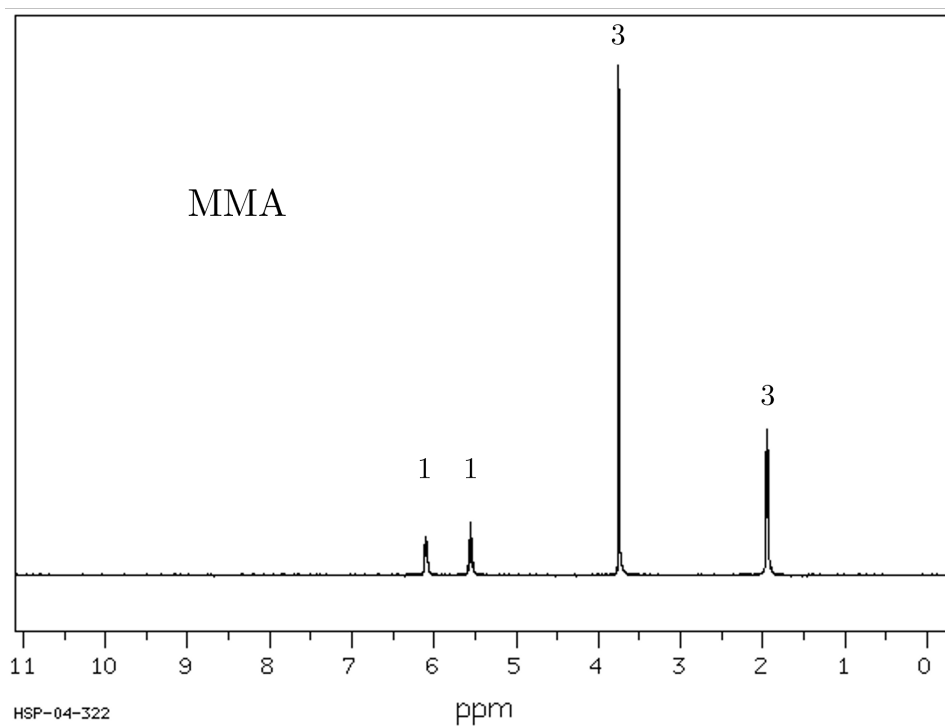




Document 5 – Spectres infrarouge du MMA et du PMMA



Document 6 – Spectres RMN <sup>1</sup>H du MMA et du PMMA



Constantes fondamentales et données chimiques :

- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Charge élémentaire :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Constante de Planck :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Célérité de la lumière dans le vide :  $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Cercle chromatique :

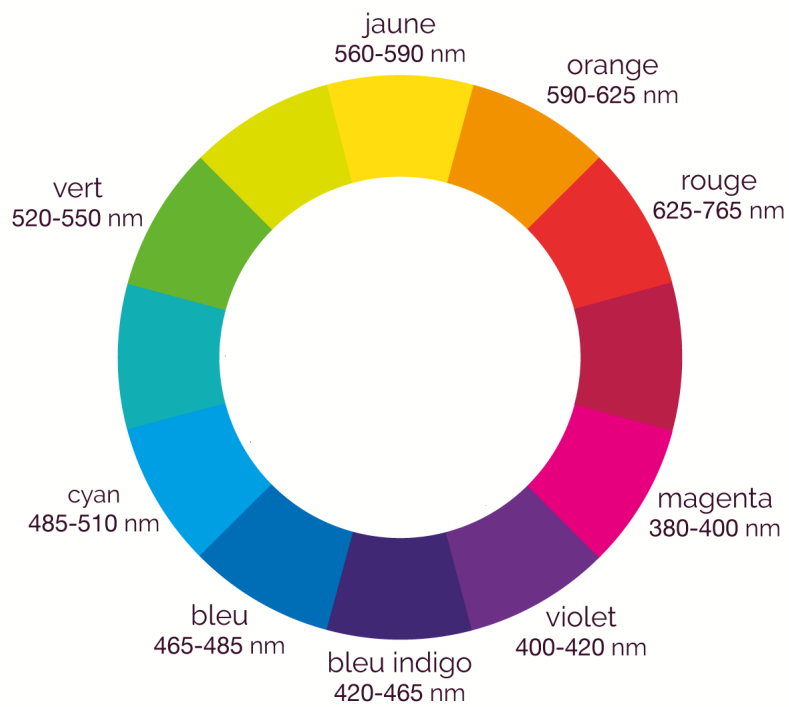
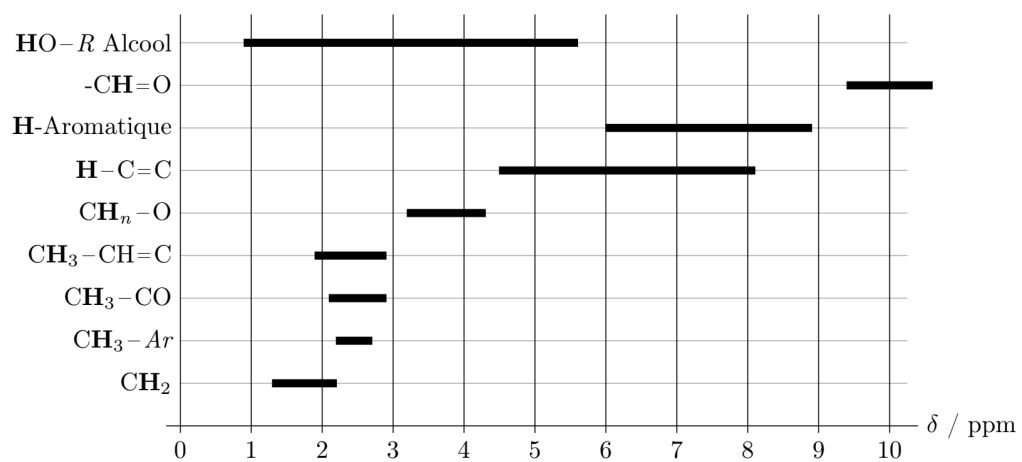


Table infrarouge :

liaison	nature	nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	intensité
O-H alcool libre	élongation	3580-3670	forte (fine)
O-H alcool lié	élongation	3200-3600	forte (large)
N-H amine	élongation	3300-3500	moyenne
N-H amide	élongation	3100-3500	forte
C <sub>di</sub> -H	élongation	$\approx 3300$	forte
C <sub>tri</sub> -H	élongation	3030-3100	moyenne
C <sub>tri</sub> -H aromatique	élongation	3000-3100	moyenne
C <sub>tet</sub> -H	élongation	2850-2970	forte
C <sub>tri</sub> -H aldéhyde	élongation	2700-2900	moyenne ; 2 bandes
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	moyenne
C $\equiv$ C ; C $\equiv$ N	élongation	2100-2250	forte à moyenne (large)
C=O anhydride	élongation	1700-1840	forte ou moyenne
C=O chlorure d'acyle	élongation	1770-1820	forte ; 2 bandes
C=O ester	élongation	1700-1740	forte
C=O aldéhyde ou cétone	élongation	1650-1730	forte
C=O acide	élongation	1680-1710	forte
C=C	élongation	1625-1685	forte
C=C aromatique	élongation	1450-1600	moyenne ; 3 ou 4 bandes
N=O	élongation	1510-1580	forte ; 2 bandes
N-H amine ou amide	déformation	1560-1640	forte ou moyenne
C-N	élongation	1020-1220	forte ou moyenne
C <sub>tet</sub> -Cl	élongation	600-800	forte
C <sub>tet</sub> -Br	élongation	500-750	forte
C <sub>tet</sub> -I	élongation	$\approx 500$	forte

Table de valeurs de déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  :



**Classification périodique des éléments**

1	1 IA	1 1.0079 <b>H</b>	2	2 IIA	2 4.0025 <b>He</b>
2		3 6.941 <b>Li</b>	4	9.0122 <b>Be</b>	10 20.180 <b>Ne</b>
3		11 22.990 <b>Na</b>	12 24.305 <b>Mg</b>	17 35.453 <b>Cl</b>	18 39.948 <b>Ar</b>
4	3 IIIA	19 39.098 <b>K</b>	20 40.078 <b>Ca</b>	31 69.723 <b>Ga</b>	36 79.904 <b>Kr</b>
5	4 IVB	37 85.468 <b>Rb</b>	38 87.62 <b>Sr</b>	49 114.82 <b>In</b>	54 131.29 <b>Xe</b>
6	5 VB	55 132.91 <b>Cs</b>	56 137.33 <b>Ba</b>	81 204.38 <b>Tl</b>	86 222 <b>Rn</b>
7	6 VIB	87 223 <b>Fr</b>	88 226 <b>Ra</b>	113 284 <b>Nh</b>	118 294 <b>Og</b>
	7 VIIA			5 10.811 <b>B</b>	6 12.011 <b>C</b>
	8 VIIIB			13 26.982 <b>Al</b>	14 28.086 <b>Si</b>
	9 VIIIB			13 26.982 <b>Al</b>	14 28.086 <b>Si</b>
	10 VIIIB			13 26.982 <b>Al</b>	14 28.086 <b>Si</b>
	11 IB			13 26.982 <b>Al</b>	14 28.086 <b>Si</b>
	12 IIB			13 26.982 <b>Al</b>	14 28.086 <b>Si</b>
	13 IIIA			13 26.982 <b>Al</b>	14 28.086 <b>Si</b>
	14 IVA			13 26.982 <b>Al</b>	14 28.086 <b>Si</b>
	15 VA			13 26.982 <b>Al</b>	14 28.086 <b>Si</b>
	16 VIA			13 26.982 <b>Al</b>	14 28.086 <b>Si</b>
	17 VIIA			13 26.982 <b>Al</b>	14 28.086 <b>Si</b>
	18 VIIIA			13 26.982 <b>Al</b>	14 28.086 <b>Si</b>

57	138.91 <b>La</b>	58	140.12 <b>Ce</b>	59	140.91 <b>Pr</b>	60	144.24 <b>Nd</b>	61	145 <b>Pm</b>	62	150.36 <b>Sm</b>	63	151.96 <b>Eu</b>	64	157.25 <b>Gd</b>	65	158.93 <b>Tb</b>	66	162.50 <b>Dy</b>	67	164.93 <b>Ho</b>	68	167.26 <b>Er</b>	69	168.93 <b>Tm</b>	70	173.04 <b>Yb</b>	71	174.97 <b>Lu</b>
89	227 <b>Ac</b>	90	232.04 <b>Th</b>	91	231.04 <b>Pa</b>	92	238.03 <b>U</b>	93	237 <b>Np</b>	94	244 <b>Pu</b>	95	243 <b>Am</b>	96	247 <b>Cm</b>	97	247 <b>Bk</b>	98	251 <b>Cf</b>	99	252 <b>Es</b>	100	257 <b>Fm</b>	101	258 <b>Md</b>	102	259 <b>No</b>	103	262 <b>Lr</b>

Z  
m<sub>masse</sub>  
**Symbole**

\* \* \*

*Fin du sujet*