

ECOLES NORMALES SUPERIEURES

CONCOURS D'ADMISSION 2024

JEUDI 18 AVRIL 2024

08h00 - 14h00

FILIERE PC - Epreuve n° 7

CHIMIE B (U)

ERRATUM

Sur la figure 6, page 4 : changer le numéro **14b** par **15a**, le numéro **15** par **16**, puis le numéro **16** par **17**.

Sur la figure 9, page 6 : changer le numéro **19** par **20**, le numéro **20** par **21**, le numéro **21** par **22**, et le numéro **22** par **23**.

À la question 34, lire : « En observant les conditions expérimentales de formation du composé **23**, ... »

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.

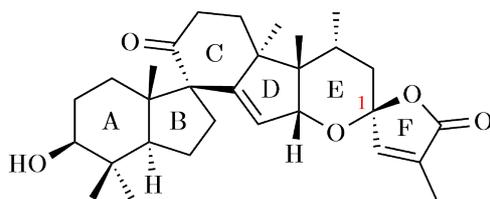


FIGURE 1: Structure de la (-)-Spirochensilide A

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.

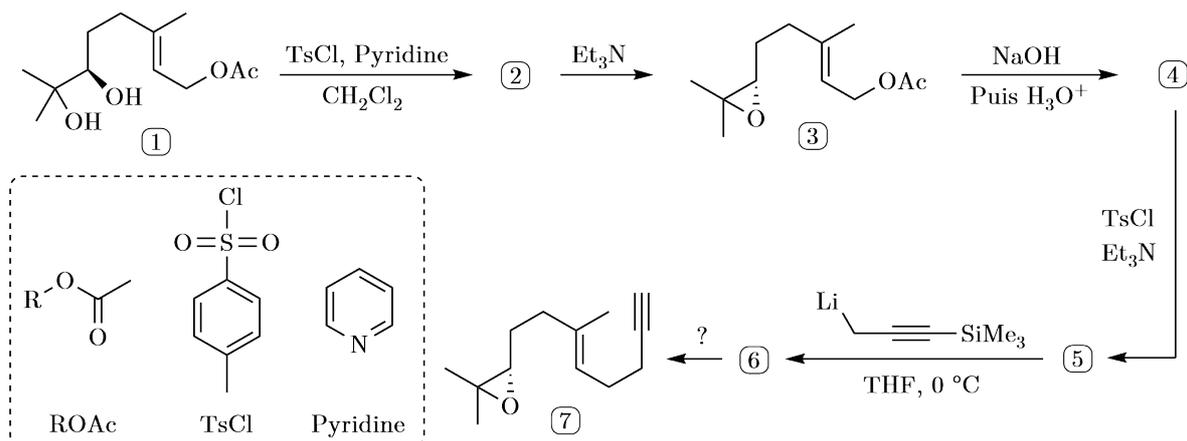


FIGURE 2: Obtention de l'époxyde **7**

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 : δ 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.

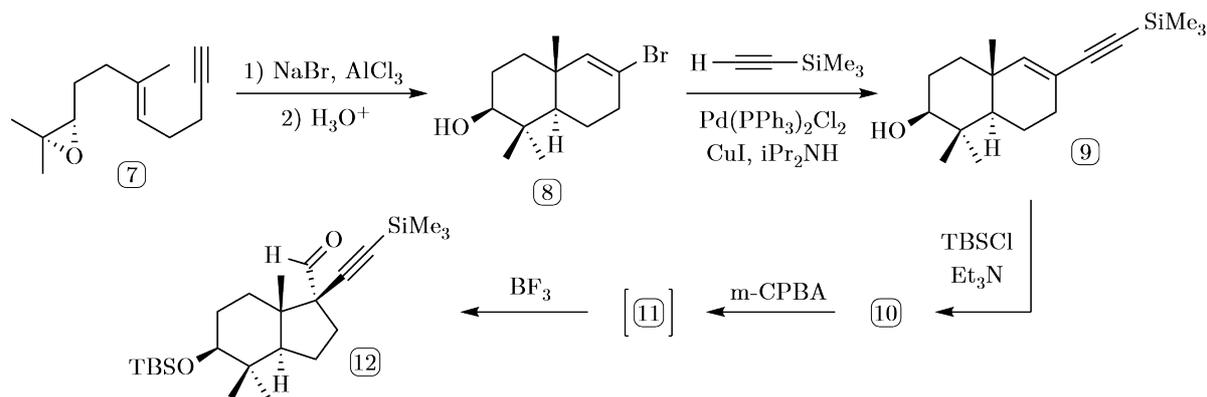


FIGURE 3: Obtention des cycles A et B

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 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.

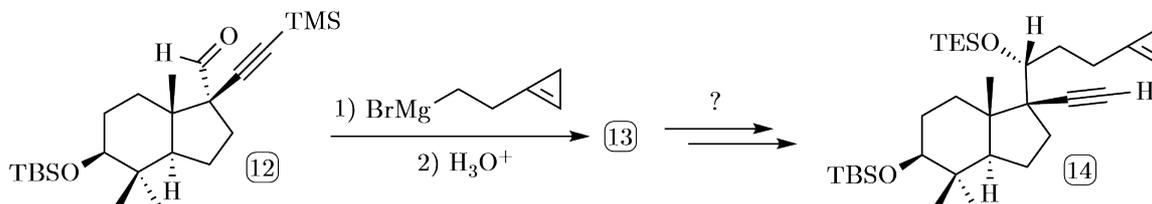


FIGURE 4: Allongement asymétrique de chaîne carbonée et aménagements fonctionnels

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.

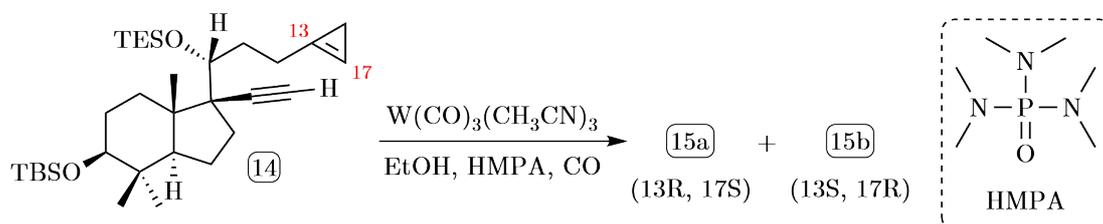


FIGURE 5: Réaction de PAUSON-KHAND pour la construction des cycles C et D

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 15a : 15b
$\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$	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.

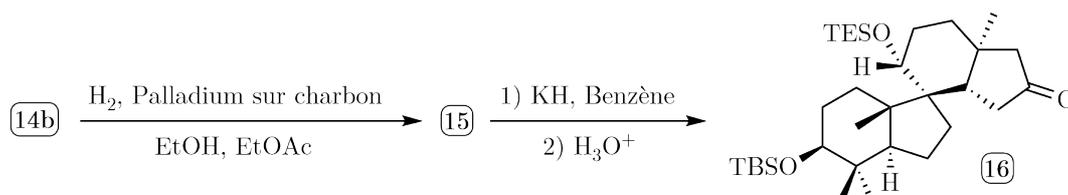


FIGURE 6: Quelques aménagements fonctionnels de **15a**

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.

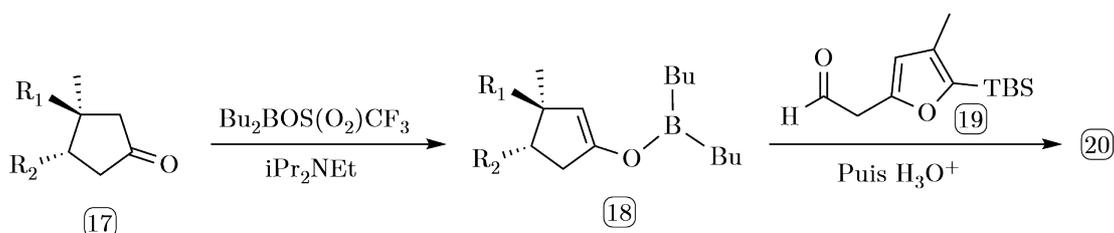


FIGURE 7: Allongement asymétrique de chaîne carbonée de **17**

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.

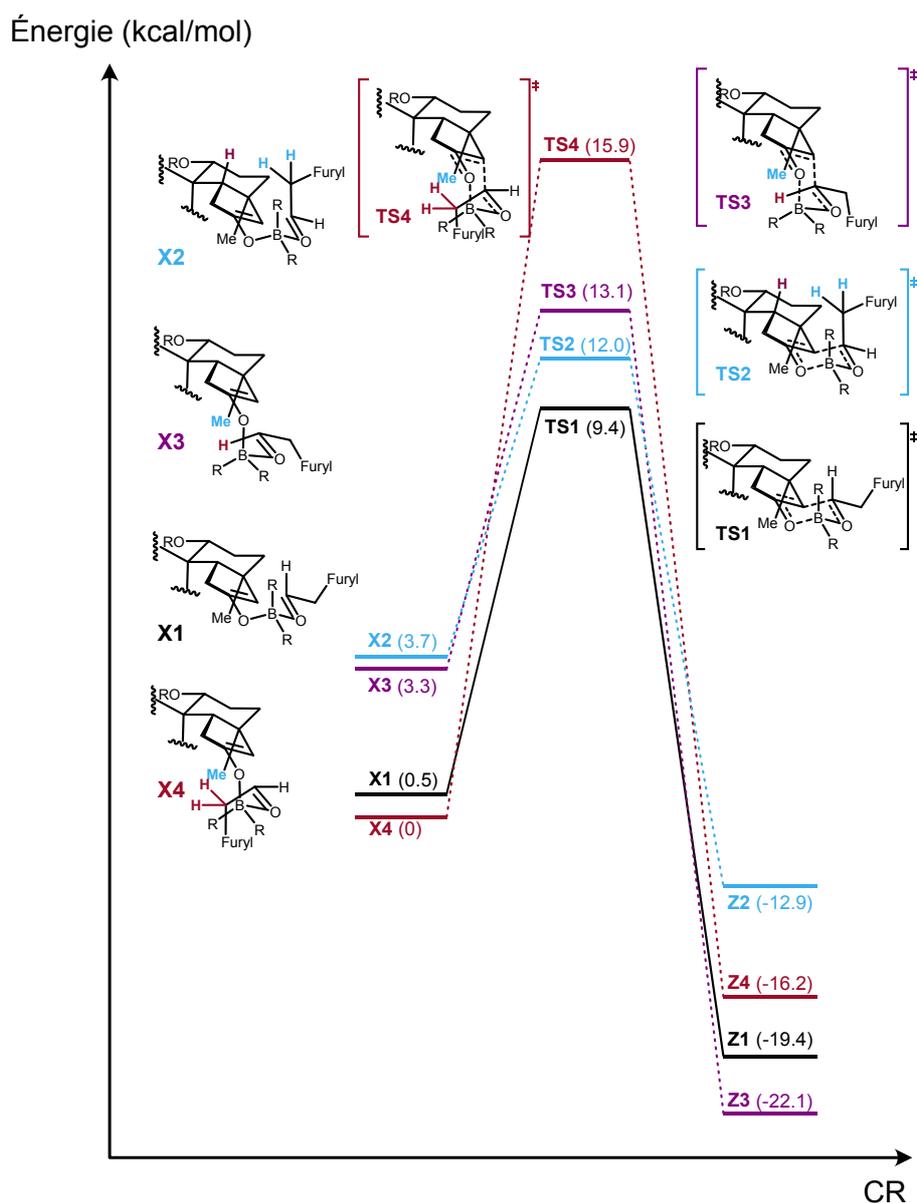


FIGURE 8: Profil réactionnel et états de transitions envisagés

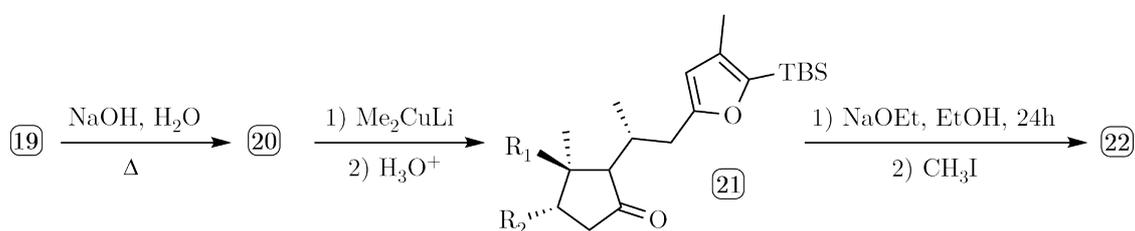


FIGURE 9: Ajout des deux dernières ramifications

Q. 34. (*) En observant les conditions expérimentales de formation du composé **22** et sachant que le pK_a du couple cétone/énolate vaut environ 25, que le 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.

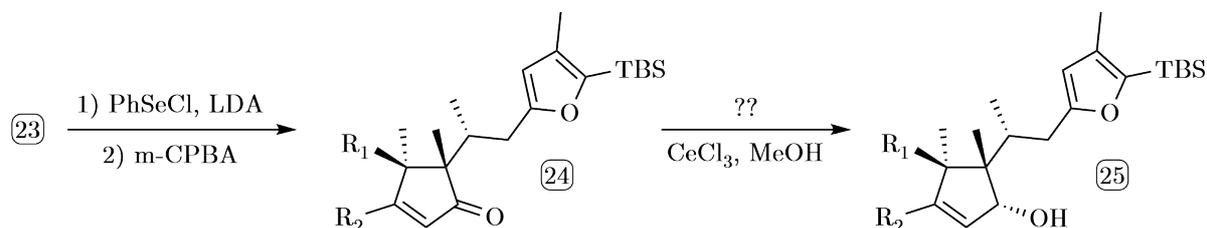


FIGURE 10: Un dernier aménagement fonctionnel

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.

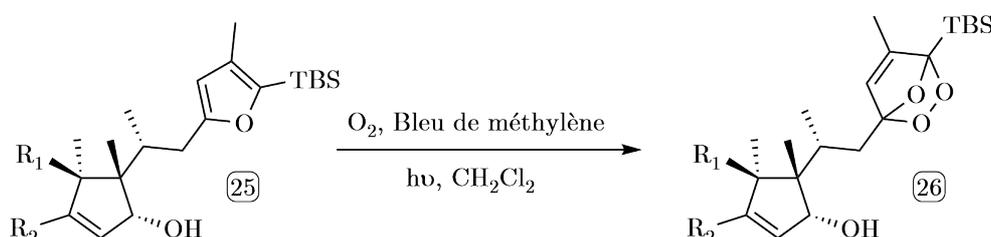


FIGURE 11: Cyclisation oxydante du cycle furanique

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

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 H_3O^+ . 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.

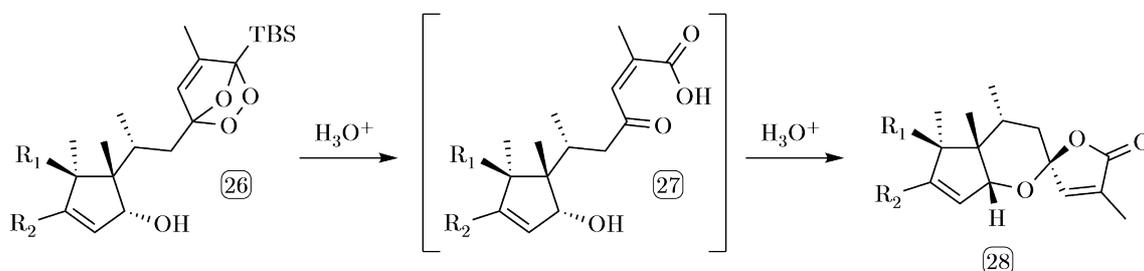


FIGURE 13: Formation du motif spirocyclique

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.

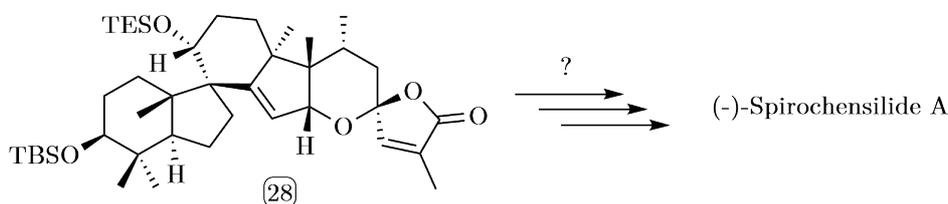


FIGURE 14: Dernières étapes de synthèse

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 ;

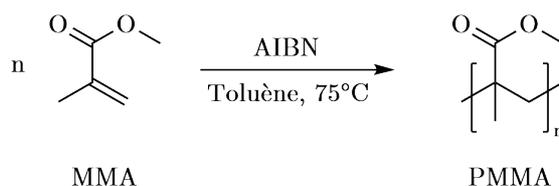


FIGURE 15: Synthèse radicalaire du PMMA

- 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.

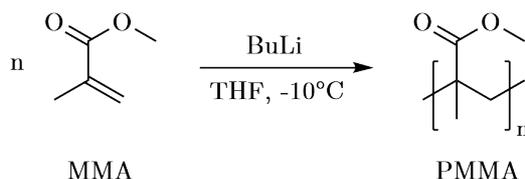


FIGURE 16: Synthèse anionique du PMMA

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 ^1H 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 ^1H mais à haut champ (500 MHz). On obtient en zoomant sur la partie [1,0 ; 2,5 ppm] le spectre présenté en FIGURE 17 :

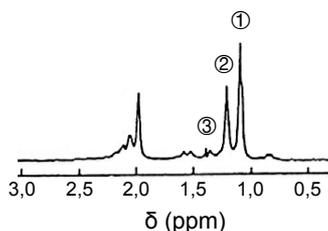


FIGURE 17: Spectre RMN ^1H à 500 MHz du PMMA synthétisé

On indique que les constantes de couplage J sur un spectre RMN ^1H 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 ^1H utilisé et γ 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 :

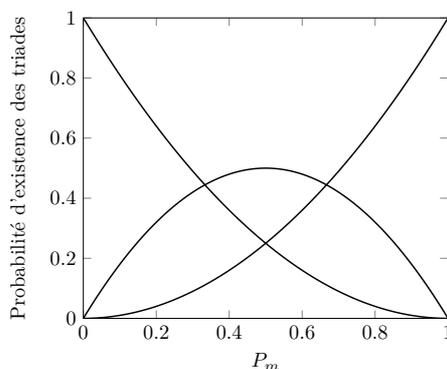


FIGURE 18: Représentation graphique des probabilités P_{mm} , P_{mr+rm} et P_{rr}

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.

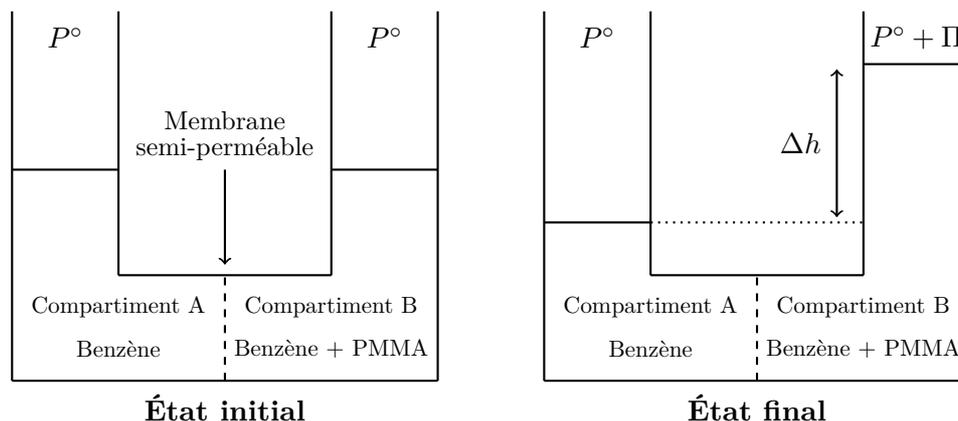


FIGURE 19: Expérience d'osmométrie

On appelle pression osmotique Π 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° est la pression standard égale à 1 bar.

Dans le cas d'un mélange idéal, on admettra que le potentiel chimique μ_i de l'espèce i se déduit de son potentiel chimique μ_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 :

$$\Pi = \frac{RT}{M_n} \cdot C_m$$

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 :

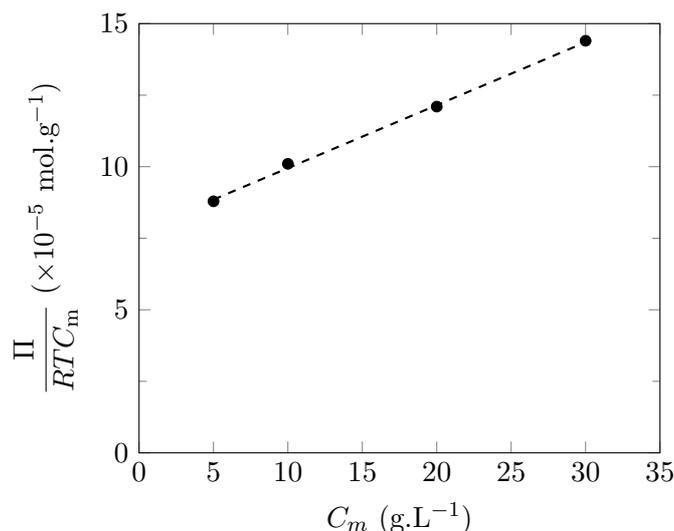
C_m (g.L ⁻¹)	5	10	20	30
Π (×10 ⁻⁴ Pa)	1,09	2,49	6,02	10,7

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 :

$$\frac{\Pi}{RTC_m} = \frac{1}{M_n} + A \cdot C_m$$

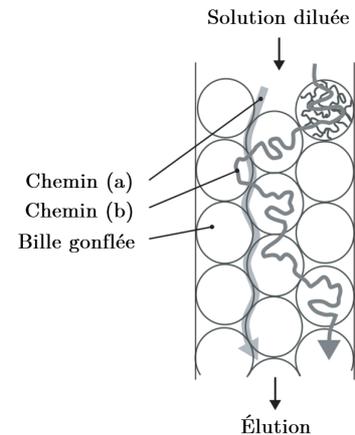
Où A est un coefficient de correction permettant de prendre en compte l'écart à l'idéalité de la solution. On obtient alors un tracé plus exploitable présenté sur la figure ci-dessous :



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 μm), 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.



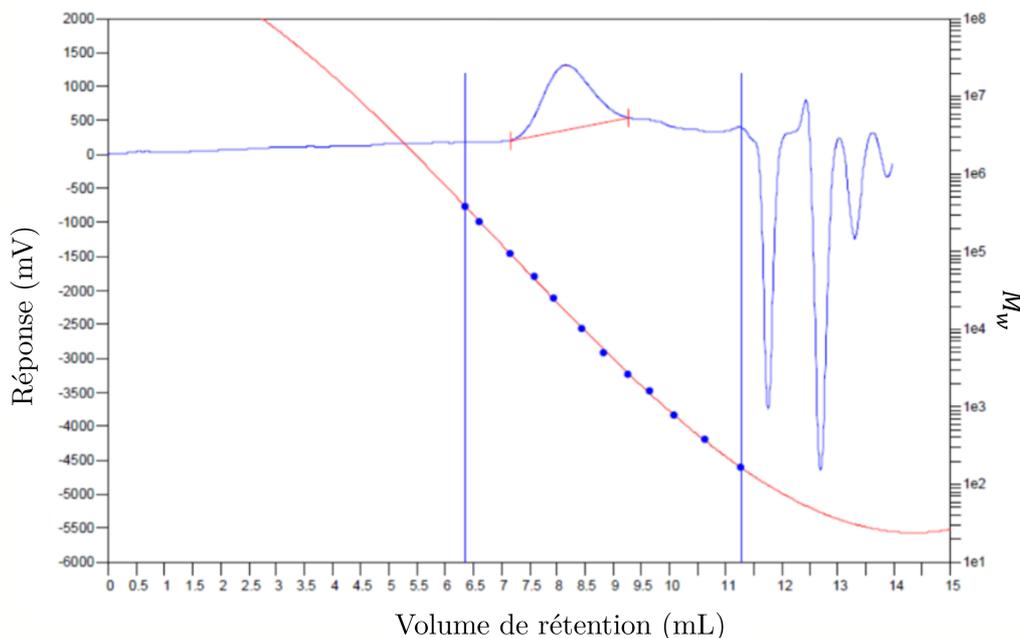
Q. 60. Expliquer comment la chromatographie d'exclusion stérique permet de séparer les PMMA en fonction de leur taille. Indiquer sur la figure ci-dessus le chemin suivi par les polymères de grande masse molaire puis celui suivi par les polymères de petite masse molaire en justifiant la réponse.

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 $I_p = 1$?

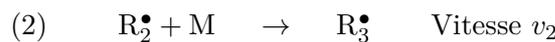
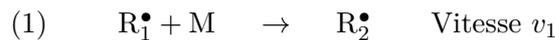
2.4 Étude de la cinétique de polymérisation radicalaire et optimisation

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

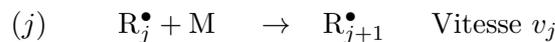
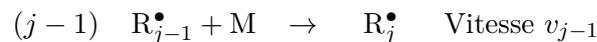
- Amorçage : l'amorceur de radicaux, noté A, ici l'AIBN, se dissocie pour donner deux radicaux I^\bullet qui vont permettre de former le premier carboradical R^\bullet et lancer la polymérisation.



- 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 $j \in [1, +\infty[$.



⋮



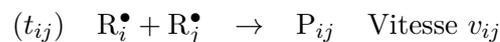
On note $[R^\bullet]$ la concentration totale en radicaux R_j^\bullet :

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

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⁻¹ et en monomère de 1,0 mol.L⁻¹.

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 τ d'un radical. Conclure sur une des autres hypothèses effectuées précédemment.

Q. 70. Calculer, à l'instant initial, la longueur cinétique de chaîne λ 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⁻¹ et $\Delta_p S^\circ = -117,0$ J.K⁻¹.mol⁻¹. 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⁻¹ et $E_{C=C} = 600$ kJ.mol⁻¹.

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.

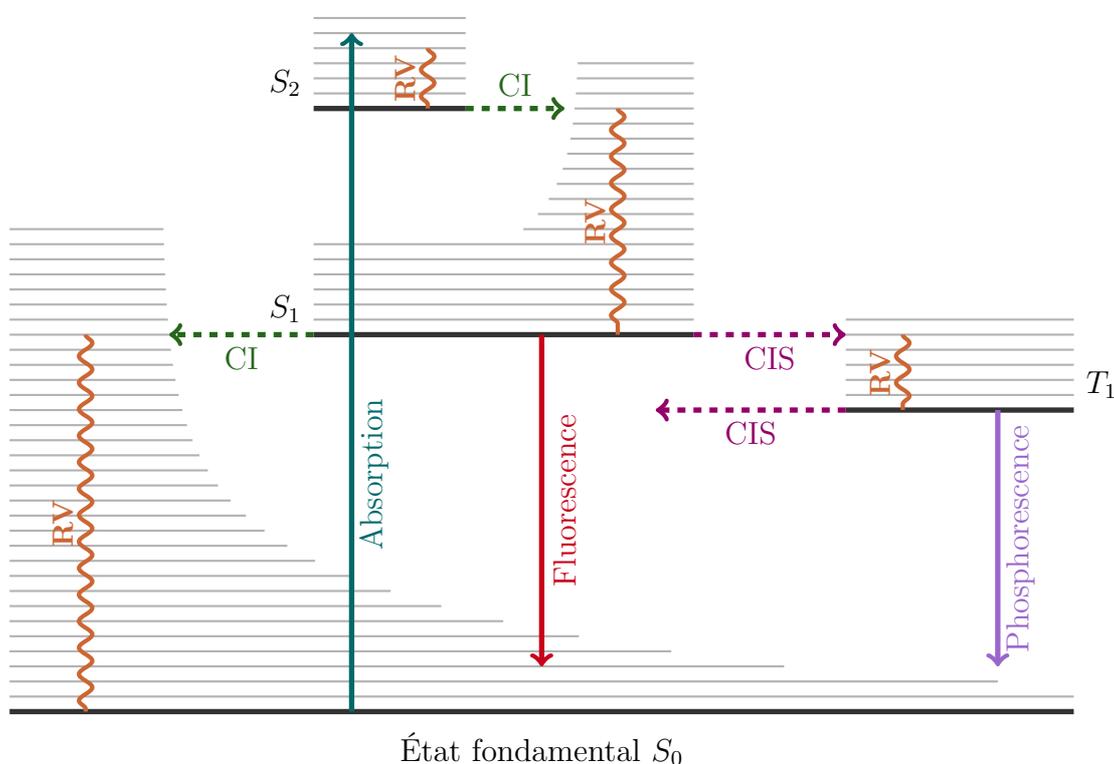
2.6 Théorie sur la fluorescence et la phosphorescence

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.

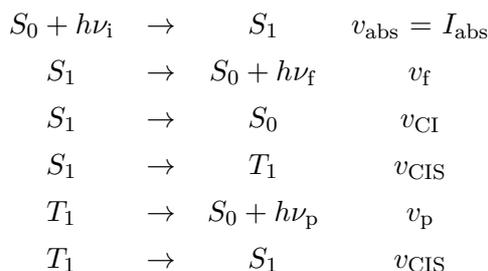
FIGURE 20: Diagramme de PERRIN-JABLONSKI

Le rendement quantique ϕ_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 τ_f en fonction des constantes de vitesses k_f , k_{CI} et k_{CIS} des différentes étapes du mécanisme réactionnel. Donner enfin l'expression de $[S_1](t)$ en fonction de $[S_1]_0$ et de τ_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 ϕ_f en fonction de k_f , k_{CI} et k_{CIS} puis celle du rendement quantique de phosphorescence ϕ_p en fonction de k_p et de k_{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.

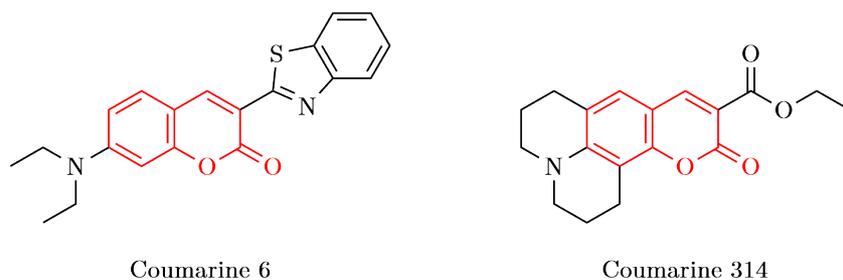


FIGURE 21: Structures des coumarines utilisées

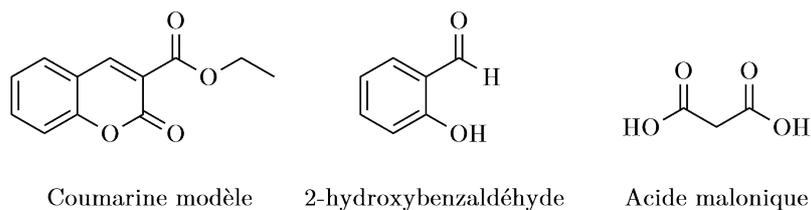


FIGURE 22: Structure des espèces étudiées

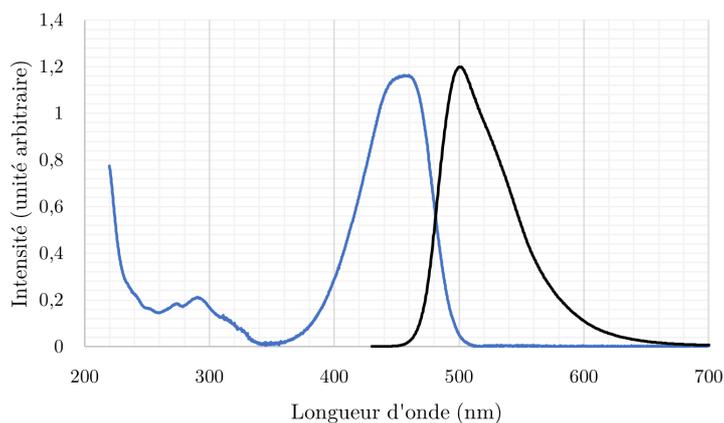


FIGURE 23: Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de la coumarine 6

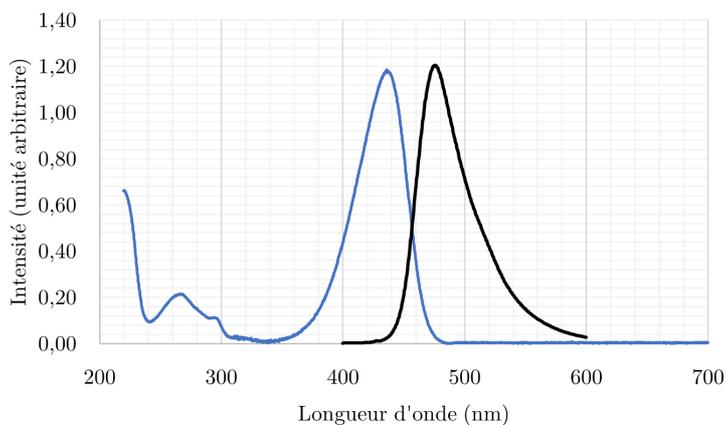


FIGURE 24: Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de la coumarine 314

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 ϕ_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 ϕ_f , ℓ , I_0 et de ε le coefficient d'absorption molaire du fluorophore.

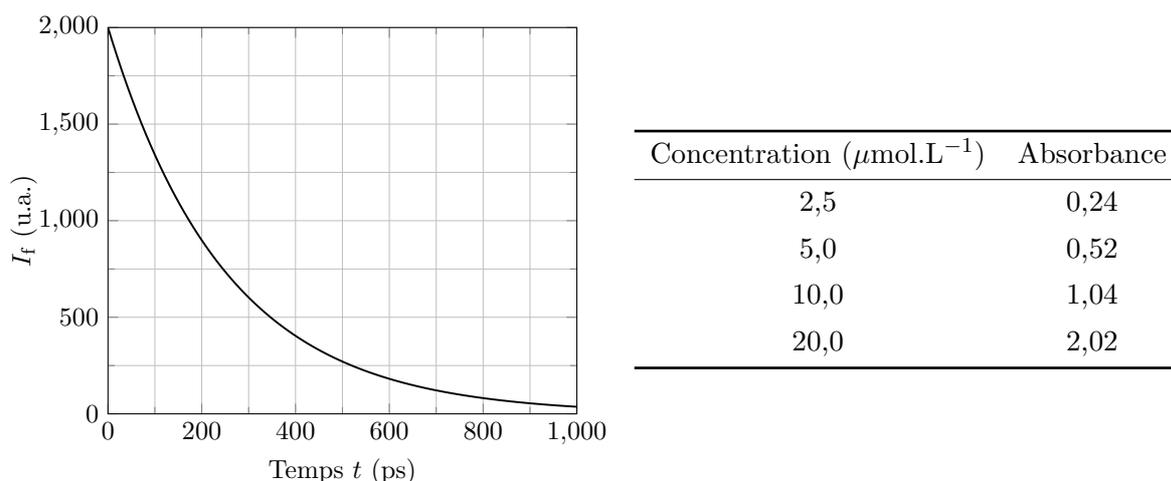


FIGURE 25: Évolution de l'intensité de fluorescence de la coumarine 6 en fonction du temps (à gauche) et évolution de l'absorbance en fonction de la concentration avec une longueur de cuve $\ell = 2$ cm (à droite).

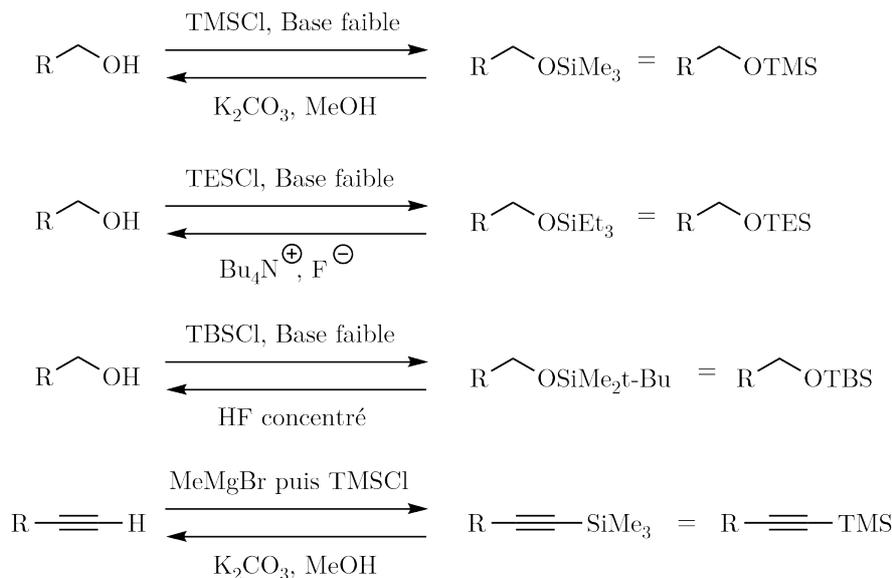
Q. 84. Sachant que la constante de vitesse k_f associée au phénomène de fluorescence est estimée à $2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, évaluer le rendement quantique de fluorescence ϕ_f de la coumarine 6.

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 ε . Commenter la valeur obtenue au regard de l'utilisation pour les LUMINLAYS.

Annexes

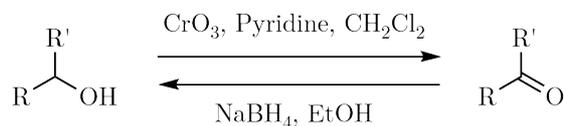
Document 1 – Protection et déprotection à l'aide de groupements silylés

Les groupements silylés font partie des groupements protecteurs les plus utilisés en chimie organique. 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.



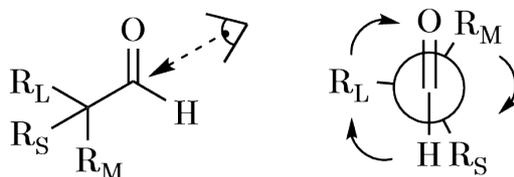
Document 2 – Interconversion de groupement fonctionnel

Les alcools peuvent être facilement oxydés en leur carbonyle correspondant par l'utilisation de composés métalliques comme le trioxyde de chrome 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 tétrahydroborate de sodium NaBH_4 dans un solvant polaire protique comme l'éthanol.

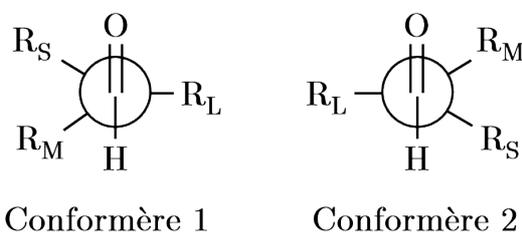


Document 3 – Le modèle de Felkin-Ahn

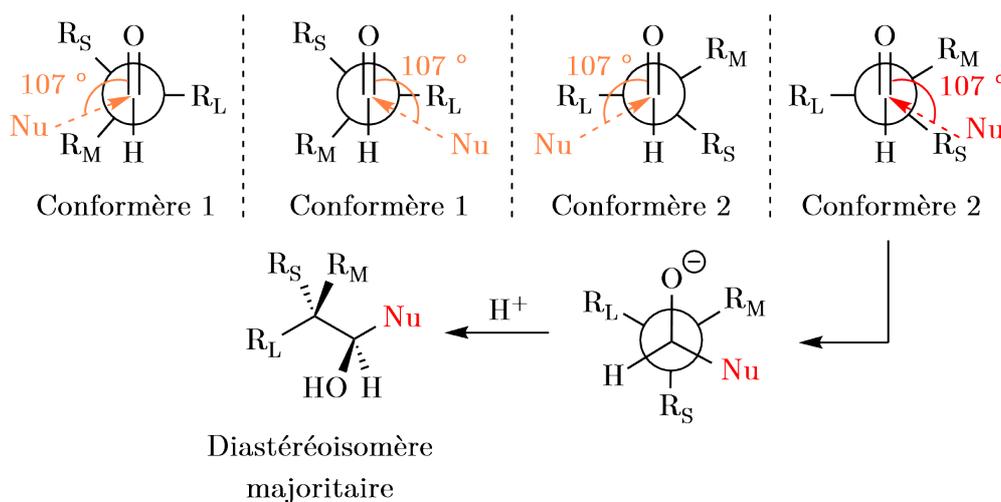
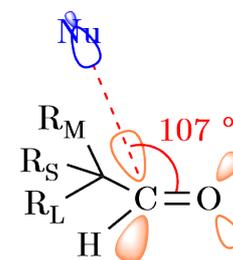
Les groupes carbonyles voisins de carbones dont les trois substituants sont différents adoptent une conformation dans laquelle le groupement le plus volumineux se place perpendiculairement à la liaison π_{CO} . On note R_L le groupement le plus volumineux (*large*), R_M le groupement de taille intermédiaire (*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°). 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.



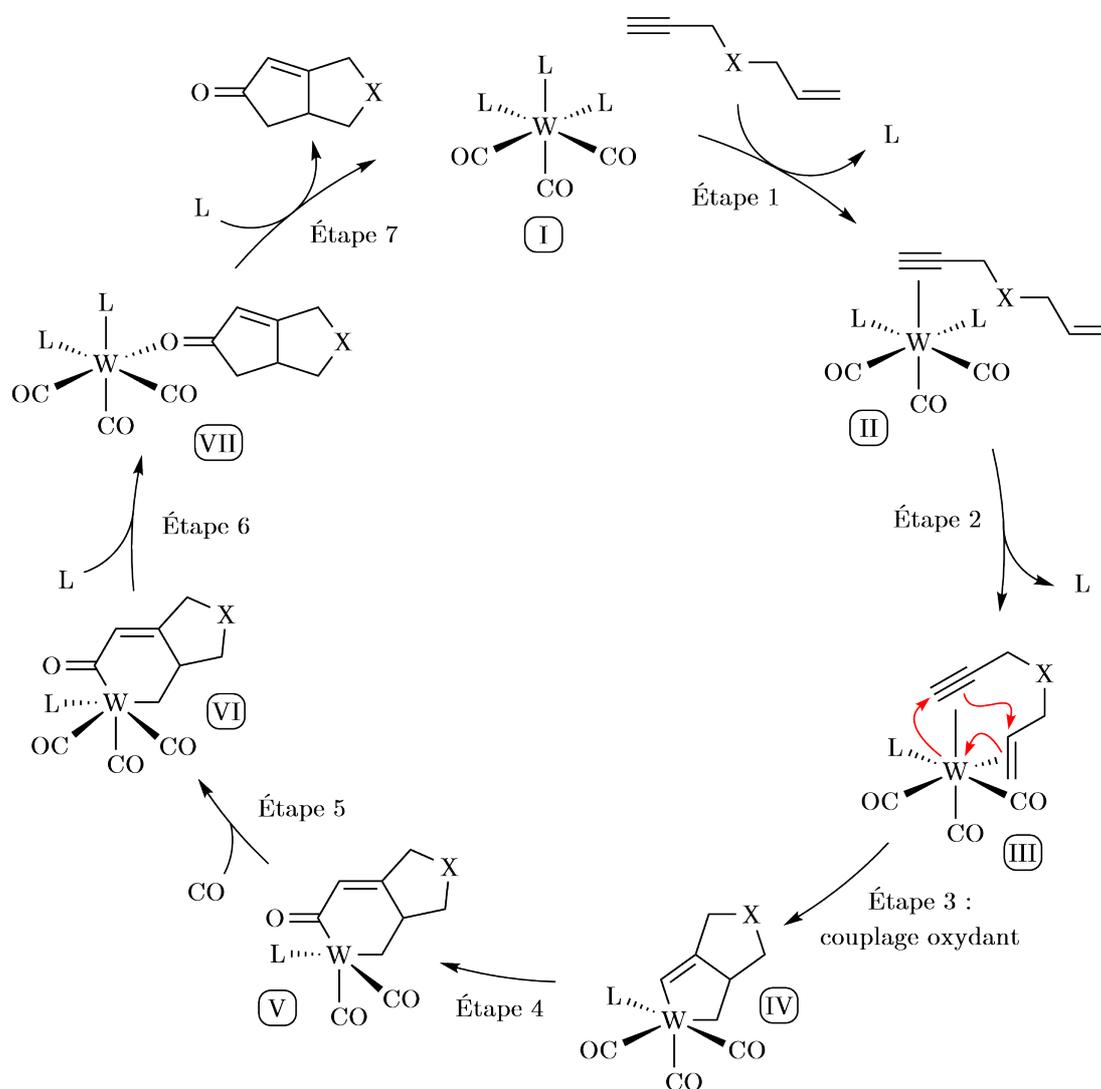
Document 4 – La réaction de Pausan-Khand

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.

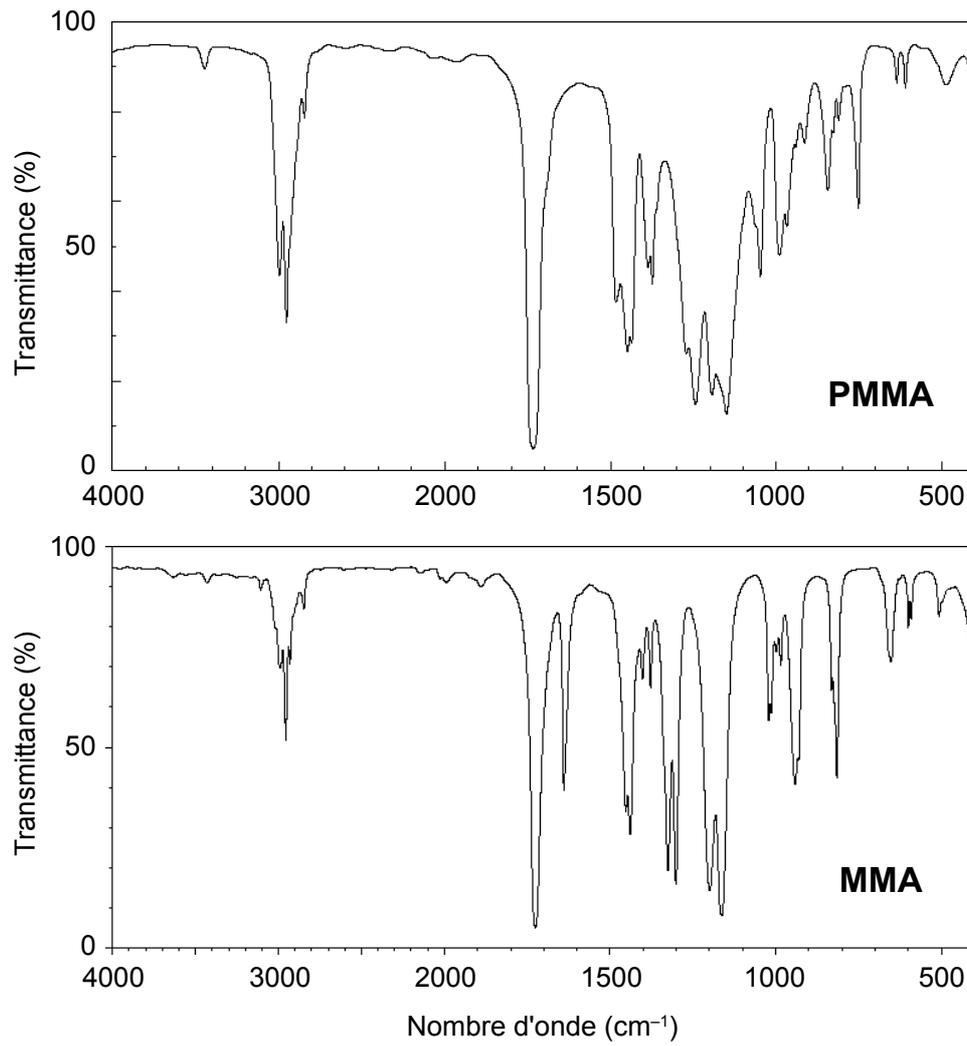
Cette réaction a d'abord été découverte en version intermoléculaire mais elle présente peu de sélectivité et conduit à la formations de nombreux produits différents. La majorité des nouvelles applications de cette réaction sont des versions intramoléculaires, beaucoup plus sélectives et efficaces.

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.

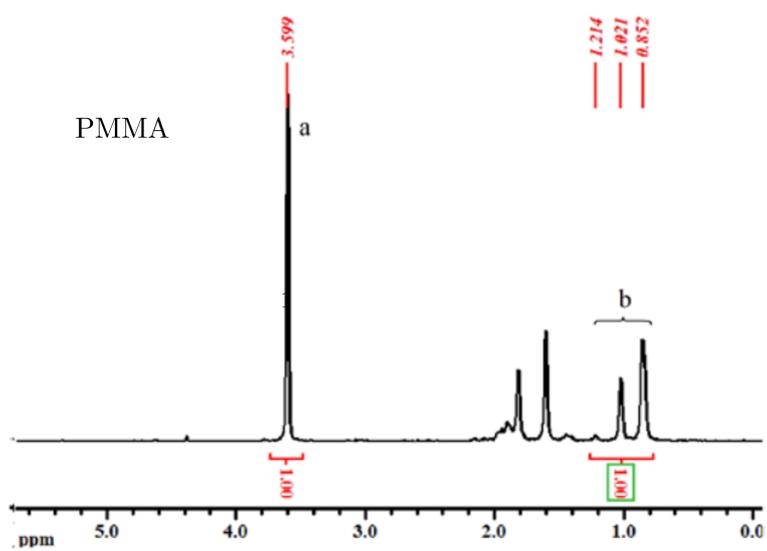
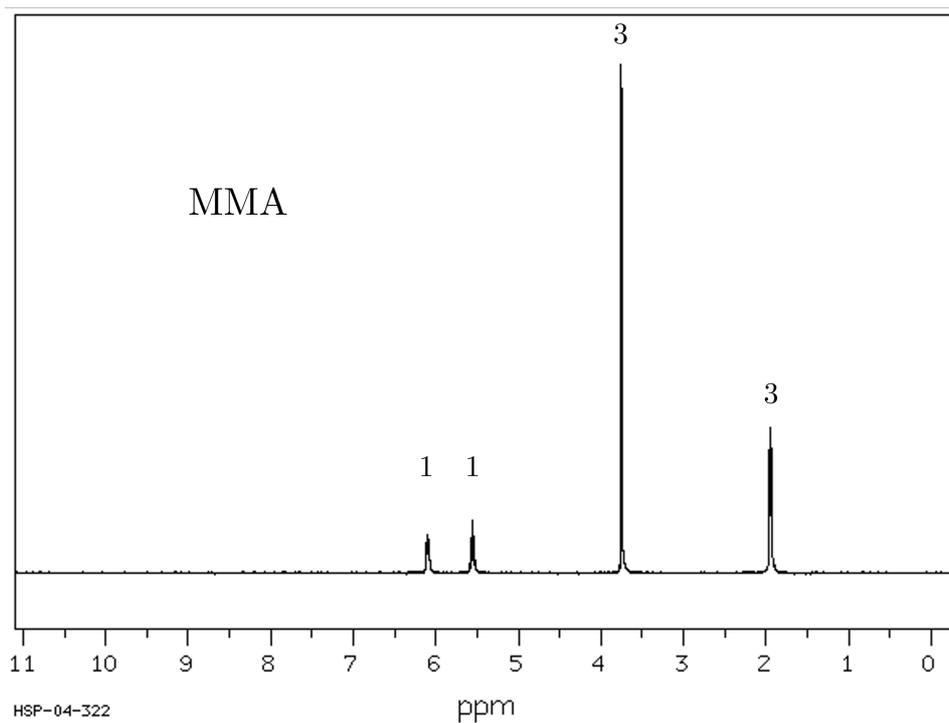
Bien que le mécanisme ne soit pas encore élucidé et bien souvent dépendant du catalyseur utilisé, le cycle catalytique généralement présenté est celui ci-dessous.



Document 5 – Spectres infrarouge du MMA et du PMMA



Document 6 – Spectres RMN ¹H 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 :

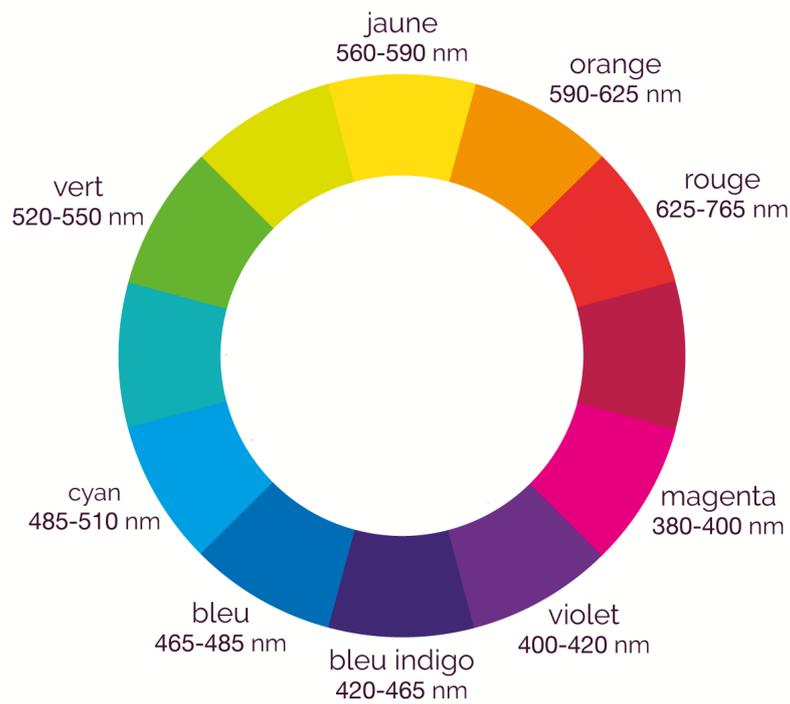
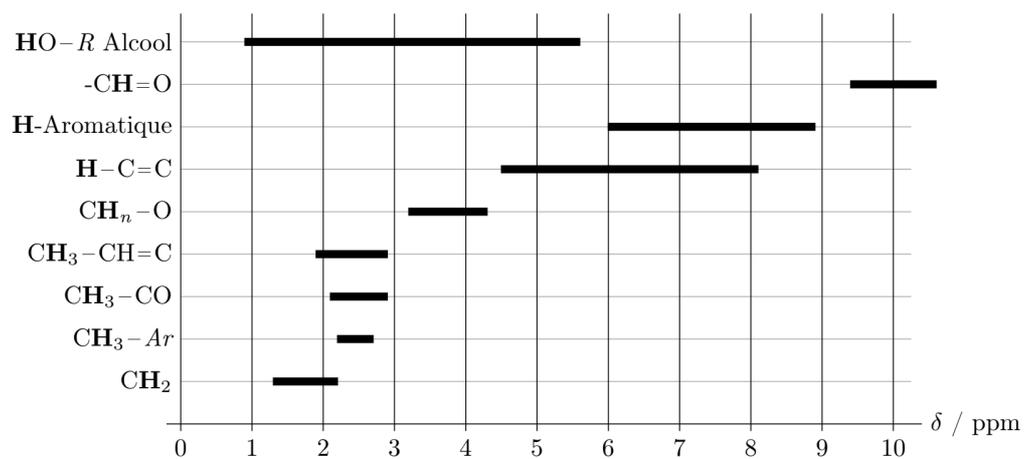


Table infrarouge :

liaison	nature	nombre d'onde (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 _{di} -H	élongation	≈3300	forte
C _{tri} -H	élongation	3030-3100	moyenne
C _{tri} -H aromatique	élongation	3000-3100	moyenne
C _{tet} -H	élongation	2850-2970	forte
C _{tri} -H aldéhyde	élongation	2700-2900	moyenne ; 2 bandes
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	moyenne
C≡C ; C≡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 _{tet} -Cl	élongation	600-800	forte
C _{tet} -Br	élongation	500-750	forte
C _{tet} -I	élongation	≈500	forte

Table de valeurs de déplacements chimiques en RMN ^1H :



Classification périodique des éléments

1	1 IA	1	1.0079	H	2	4.0025	He
2	2 IIA	3	6.941	Li	4	9.0122	Be
3	3 IIIA	11	22.990	Na	12	24.305	Mg
4	4 IVA	19	39.098	K	20	40.078	Ca
5	5 VA	37	85.468	Rb	38	87.62	Sr
6	6 VIA	55	132.91	Cs	56	137.33	Ba
7	7 VIIA	87	223	Fr	88	226	Ra
		21	44.956	Sc	22	47.867	Ti
		29	63.546	Cu	30	65.39	Zn
		39	88.906	Y	40	91.224	Zr
		47	107.87	Ag	48	112.41	Cd
		57-71		La-Lu	72	178.49	Hf
		79	196.97	Au	80	200.59	Hg
		89-103		Ac-Lr	104	261	Rf
		23	50.942	V	24	51.996	Cr
		31	69.723	Ga	32	72.64	Ge
		41	92.906	Nb	42	95.94	Mo
		49	114.82	In	50	118.71	Sn
		59	132.91	Eu	60	140.91	Gd
		67	162.50	Dy	68	167.26	Er
		75	186.21	Re	76	190.23	Os
		83	208.98	Bi	84	209	Po
		91	231.04	Pa	92	238.03	U
		99	251	Cf	100	257	Fm
		107	268	Lv	108	277	Hs
		115	288	Mc	116	293	Ts
		123	304	Uu	124	311	Og
		131	320	Uts	132	327	Og
		139	337	Uub	140	344	Og
		147	352	Uuq	148	360	Og
		155	367	Uup	156	374	Og
		163	380	Uuq	164	394	Og
		171	393	Uuq	172	404	Og
		179	405	Uuq	180	414	Og
		187	416	Uuq	188	426	Og
		195	426	Uuq	196	438	Og
		203	437	Uuq	204	450	Og
		211	447	Uuq	212	460	Og
		219	457	Uuq	220	470	Og
		227	467	Uuq	228	480	Og
		235	477	Uuq	236	490	Og
		243	487	Uuq	244	500	Og
		251	497	Uuq	252	510	Og
		259	507	Uuq	260	520	Og
		267	517	Uuq	268	530	Og
		275	527	Uuq	276	540	Og
		283	537	Uuq	284	550	Og
		291	547	Uuq	292	560	Og
		299	557	Uuq	300	570	Og
		307	567	Uuq	308	580	Og
		315	577	Uuq	316	590	Og
		323	587	Uuq	324	600	Og
		331	597	Uuq	332	610	Og
		339	607	Uuq	340	620	Og
		347	617	Uuq	348	630	Og
		355	627	Uuq	356	640	Og
		363	637	Uuq	364	650	Og
		371	647	Uuq	372	660	Og
		379	657	Uuq	380	670	Og
		387	667	Uuq	388	680	Og
		395	677	Uuq	396	690	Og
		403	687	Uuq	404	700	Og
		411	697	Uuq	412	710	Og
		419	707	Uuq	420	720	Og
		427	717	Uuq	428	730	Og
		435	727	Uuq	436	740	Og
		443	737	Uuq	444	750	Og
		451	747	Uuq	452	760	Og
		459	757	Uuq	460	770	Og
		467	767	Uuq	468	780	Og
		475	777	Uuq	476	790	Og
		483	787	Uuq	484	800	Og
		491	797	Uuq	492	810	Og
		499	807	Uuq	500	820	Og
		507	817	Uuq	508	830	Og
		515	827	Uuq	516	840	Og
		523	837	Uuq	524	850	Og
		531	847	Uuq	532	860	Og
		539	857	Uuq	540	870	Og
		547	867	Uuq	548	880	Og
		555	877	Uuq	556	890	Og
		563	887	Uuq	564	900	Og
		571	897	Uuq	572	910	Og
		579	907	Uuq	580	920	Og
		587	917	Uuq	588	930	Og
		595	927	Uuq	596	940	Og
		603	937	Uuq	604	950	Og
		611	947	Uuq	612	960	Og
		619	957	Uuq	620	970	Og
		627	967	Uuq	628	980	Og
		635	977	Uuq	636	990	Og
		643	987	Uuq	644	1000	Og
		651	997	Uuq	652	1010	Og
		659	1007	Uuq	660	1020	Og
		667	1017	Uuq	668	1030	Og
		675	1027	Uuq	676	1040	Og
		683	1037	Uuq	684	1050	Og
		691	1047	Uuq	692	1060	Og
		699	1057	Uuq	700	1070	Og
		707	1067	Uuq	708	1080	Og
		715	1077	Uuq	716	1090	Og
		723	1087	Uuq	724	1100	Og
		731	1097	Uuq	732	1110	Og
		739	1107	Uuq	740	1120	Og
		747	1117	Uuq	748	1130	Og
		755	1127	Uuq	756	1140	Og
		763	1137	Uuq	764	1150	Og
		771	1147	Uuq	772	1160	Og
		779	1157	Uuq	780	1170	Og
		787	1167	Uuq	788	1180	Og
		795	1177	Uuq	796	1190	Og
		803	1187	Uuq	804	1200	Og
		811	1197	Uuq	812	1210	Og
		819	1207	Uuq	820	1220	Og
		827	1217	Uuq	828	1230	Og
		835	1227	Uuq	836	1240	Og
		843	1237	Uuq	844	1250	Og
		851	1247	Uuq	852	1260	Og
		859	1257	Uuq	860	1270	Og
		867	1267	Uuq	868	1280	Og
		875	1277	Uuq	876	1290	Og
		883	1287	Uuq	884	1300	Og
		891	1297	Uuq	892	1310	Og
		899	1307	Uuq	900	1320	Og
		907	1317	Uuq	908	1330	Og
		915	1327	Uuq	916	1340	Og
		923	1337	Uuq	924	1350	Og
		931	1347	Uuq	932	1360	Og
		939	1357	Uuq	940	1370	Og
		947	1367	Uuq	948	1380	Og
		955	1377	Uuq	956	1390	Og
		963	1387	Uuq	964	1400	Og
		971	1397	Uuq	972	1410	Og
		979	1407	Uuq	980	1420	Og
		987	1417	Uuq	988	1430	Og
		995	1427	Uuq	996	1440	Og
		1003	1437	Uuq	1004	1450	Og
		1011	1447	Uuq	1012	1460	Og
		1019	1457	Uuq	1020	1470	Og
		1027	1467	Uuq	1028	1480	Og
		1035	1477	Uuq	1036	1490	Og
		1043	1487	Uuq	1044	1500	Og
		1051	1497	Uuq	1052	1510	Og
		1059	1507	Uuq	1060	1520	Og
		1067	1517	Uuq	1068	1530	Og
		1075	1527	Uuq	1076	1540	Og
		1083	1537	Uuq	1084	1550	Og
		1091	1547	Uuq	1092	1560	Og
		1099	1557	Uuq	1100	1570	Og
		1107	1567	Uuq	1108	1580	Og
		1115	1577	Uuq	1116	1590	Og
		1123	1587	Uuq	1124	1600	Og
		1131	1597	Uuq	1132	1610	Og
		1139	1607	Uuq	1140	1620	Og
		1147	1617	Uuq	1148	1630	Og
		1155	1627	Uuq	1156	1640	Og
		1163	1637	Uuq	1164	1650	Og
		1171					