

COMPOSITION DE CHIMIE – (XEULC)

(Durée : 4 heures)

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

Premier problème

Étude de l'efficacité d'une réaction photochrome

Une réaction photochrome est une transformation induite par la lumière entre deux isomères d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption UV-visible différents. Les composés capables de subir ce type de transformation sont qualifiés de composés photochromes et font l'objet de beaucoup d'attention depuis plusieurs années pour leurs applications potentielles dans le domaine du stockage optique de l'information. Nous nous proposons d'étudier cette transformation dans le cas du 5,5'-(perfluorocyclopent-1-ène-1,2-diyl)bis(4-méthyl-2-(pyridin-2-yl)thiazole), entre ses isomères **O** et **F** (*Figure 1A*).

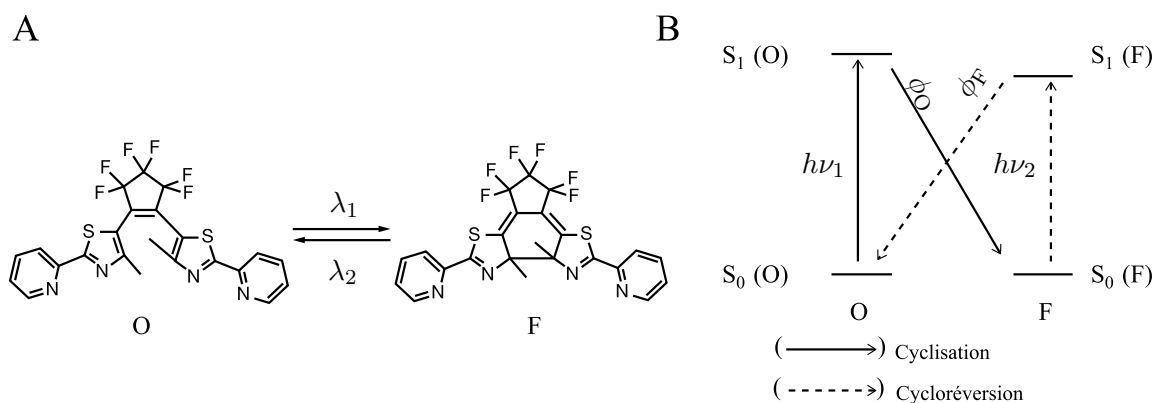


Figure 1

Le passage d'une forme à l'autre résulte de l'absorption d'un rayonnement lumineux de longueur d'onde λ . À partir de son état fondamental S_0 , l'absorption d'un photon par une molécule de **O** (respectivement **F**) conduit au passage par un état excité S_1 puis par désexcitation à la formation de **F** (respectivement **O**) dans son état fondamental (*Figure 1B*). L'absorption a lieu efficacement lorsque l'énergie correspondant au rayonnement lumineux est proche de l'écart

énergétique S_0 - S_1 . La réaction $\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{F}$ est une cyclisation et celle de $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{O}$ est appelée cycloréversion. L'efficacité de la réaction photochrome est alors un critère important en vue des applications, elle est quantifiée par le rendement quantique (ϕ). Pour la réaction $\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{F}$, le rendement quantique $\phi_{\mathbf{O}}$ est donné par l'expression :

$$\phi_{\mathbf{O}} = \frac{\text{nombre de molécules de } \mathbf{F} \text{ formées}}{\text{nombre de photons absorbés par } \mathbf{O}}$$

L'objectif de ce problème consiste, après étude de la structure cristalline de cristaux de \mathbf{O} et de leur solubilité (partie 1), à déterminer les rendements quantiques $\phi_{\mathbf{O}}$ et $\phi_{\mathbf{F}}$ par le suivi de l'évolution de l'absorption lors d'une irradiation à une longueur d'onde bien choisie (partie 2). Ces deux parties sont totalement indépendantes.

Dans la suite, on considérera qu'en solution, seules sont présentes les formes \mathbf{O} et \mathbf{F} . Aucune autre réaction que les réactions photochromes de cyclisation et de cycloréversion ne sera considérée.

Données : $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$; $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; Atome de xénon : Xe ($Z = 54$); Atome de mercure : Hg ($Z = 80$)

Les niveaux d'énergie de l'atome de mercure ont pour valeurs : $E_0 = -10,45 \text{ eV}$; $E_1 = -4,99 \text{ eV}$; $E_2 = -3,75 \text{ eV}$; $E_3 = -2,72 \text{ eV}$.

Tableau de longueurs d'ondes et couleurs

Longueur d'onde absorbée (nm)	Couleur absorbée	Couleur complémentaire
< 380	Ultraviolet	Incolore
380-440	Violet	Jaune-Vert
440-470	Bleu	Jaune
470-490	Bleu-Vert	Orange
490-530	Vert-Bleu	Rouge
530-560	Vert	Rouge-Pourpre
560-590	Jaune-Vert	Pourpre
590-625	Orange	Bleu verdâtre
625-780	Rouge	Vert-Bleu

1. Structure cristalline et processus de solubilisation

1.1 Structure cristalline des cristaux de \mathbf{O}

À l'état solide, la forme \mathbf{O} cristallise selon une structure orthorhombique (prisme droit à bases rectangulaires) à faces centrées. Cette dernière se rapproche de la structure cubique à faces

centrées (c.f.c) à la différence que les paramètres de maille a , b et c possèdent tous des valeurs différentes ($a < b < c$).

1.1.1 Donner dans le cas du système orthorhombique les valeurs des angles α , β et γ associés aux 3 directions du repère défini par la maille.

1.1.2 Représenter la maille élémentaire correspondant à la structure des cristaux de **O**. Les molécules de **O** seront représentées par des sphères.

1.1.3 Indiquer le nombre d'unités structurales Z par maille pour cette structure. Donner l'expression de la masse volumique.

1.1.4 Exprimer en fonction de a et b , la distance entre les barycentres de deux molécules de **O** présentes dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , l'une placée sur un sommet et l'autre au milieu de la face.

1.1.5 À quel type de cristaux appartiennent ceux de **O**? Citer deux autres composés dont les cristaux sont du même type.

1.1.6 Quelles sont les propriétés mécaniques, électriques et thermiques de ce type de cristaux?

La forme **O** se trouve être polaire ($\mu = 9,0$ Debye). Le moment dipolaire est dirigé comme indiqué *Figure 2*. Dans la suite, on symbolisera la molécule de **O** par un Λ (*Figure 2*).

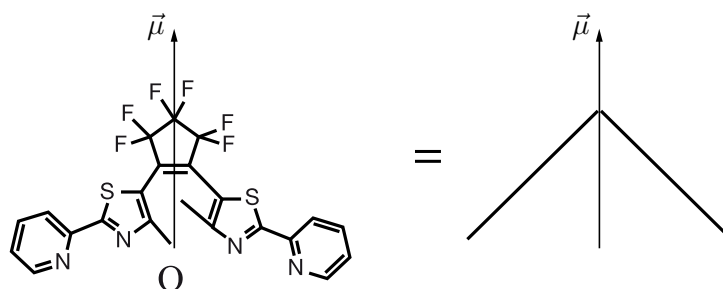


Figure 2

1.1.7 Déterminer le type d'interactions assurant la cohésion du cristal. Quel est l'ordre de grandeur de leur énergie en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$?

1.1.8 Dessiner les orientations privilégiées les plus stables entre deux dipôles. En déduire les deux agencements rencontrés entre deux molécules voisines au sein du cristal de **O** permettant de maximiser l'énergie de cohésion.

1.2 Étude de la solubilité de **O** dans le chloroforme

Soit une solution saturée de **O** dans du chloroforme (CHCl_3), la fraction molaire de **O** est notée x_{O} dans cette solution. Les cristaux de **O** sont en équilibre avec **O** dissous dans le chloroforme. Le mélange **O**-chloroforme est supposé idéal. On se propose de montrer que l'on peut avoir accès à la solubilité théorique connaissant $\Delta_{\text{fus}}\mathbf{H}^{\circ}$. On notera $\mu_{\text{i,cd}}^{\circ}(\mathbf{T})$ le potentiel chimique

de l'état standard d'un constituant i en phase condensée.

1.2.1 Quel est l'état standard d'un constituant en phase condensée ?

1.2.2 Rappeler la définition générale du potentiel chimique pour un constituant i . Comment varie le potentiel chimique avec la pression ?

1.2.3 En utilisant les deux questions précédentes et en effectuant une hypothèse que l'on précisera, donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant i pur en phase condensée $\mu_{i,cd}^*(\mathbf{T}, \mathbf{p})$.

1.2.4 Exprimer le potentiel chimique de \mathbf{O} en phase solide en fonction de $\mu_{\mathbf{O},s}^\circ(\mathbf{T})$, potentiel chimique de l'état standard de \mathbf{O} à l'état solide.

1.2.5 Rappeler la définition d'un mélange idéal en phase condensée. En effectuant la même hypothèse qu'à la question précédente, en déduire le potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange condensé $\mu_{i,l}(\mathbf{T}, \mathbf{p}, \mathbf{x}_i)$.

1.2.6 Exprimer le potentiel chimique de \mathbf{O} dans le mélange en fonction de $\mu_{\mathbf{O},l}^\circ(\mathbf{T})$, potentiel chimique de l'état standard de \mathbf{O} à l'état liquide.

1.2.7 Écrire la condition d'équilibre pour \mathbf{O} entre la solution saturée et les cristaux.

1.2.8 En déduire une expression de l'enthalpie libre molaire standard de fusion $\Delta_{\text{fus}}\mathbf{G}^\circ$ en fonction de $x_{\mathbf{O}}$.

1.2.9 En utilisant la relation de Gibbs-Helmoltz, écrire l'équation reliant $x_{\mathbf{O}}$ à $\Delta_{\text{fus}}\mathbf{H}^\circ$.

1.2.10 Intégrer cette équation entre T et T_{fus} , température de fusion de \mathbf{O} , en supposant $\Delta_{\text{fus}}\mathbf{H}^\circ$ constant sur cet intervalle. En déduire une expression de $x_{\mathbf{O}}$ en fonction de $\Delta_{\text{fus}}\mathbf{H}^\circ$ et T_{fus} .

1.2.11 La question précédente permet d'aboutir à $x_{\mathbf{O}} = 0,051$ et donc $s = 350 \text{ g.L}^{-1}$ dans le chloroforme à 25°C . Comment peut-on qualifier cette solubilité ? Pouvait-t-on s'y attendre ? Justifier votre réponse.

2. Détermination des rendements quantiques

L'irradiation par une lampe Hg/Xe à une longueur d'onde λ d'une solution de \mathbf{O} seul dissous dans le chloroforme, dans une cuve de longueur l , entraîne l'absorption de photons par des molécules de \mathbf{O} pour donner \mathbf{F} (*Figure 3*).

La concentration initiale en \mathbf{O} est notée C_{tot} . L'intensité de la lampe notée I_0 correspond à la quantité de photons (exprimée en mol) fournie par unité de temps. La quantité de photons absorbée par une solution de \mathbf{O} , dans une cuve de longueur l , par unité de temps est notée $I_{a,\mathbf{O}}(l)$.

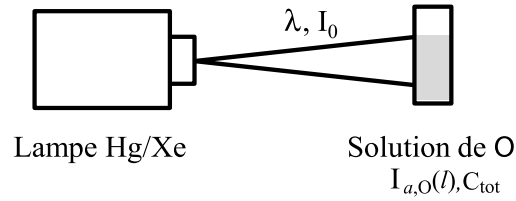


Figure 3

Après un temps t d'irradiation, un mélange de **O** et **F** est obtenu car les réactions de cyclisation (**O** \rightarrow **F**) et cycloréversion (**F** \rightarrow **O**) ont lieu simultanément : c'est l'état photostationnaire (EPS). Les proportions en **O** et **F** à l'EPS dépendent, entre autres, de la longueur d'onde λ (Figure 4).

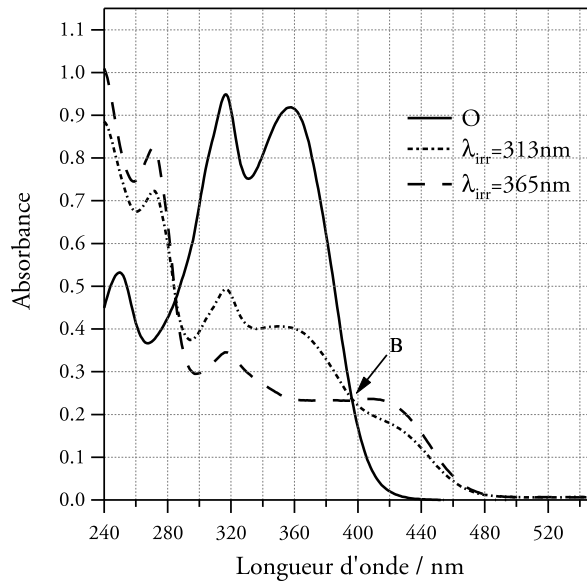


Figure 4 : Spectre d'absorption UV-visible de **O** et des deux états photostationnaires obtenus par irradiation à 313 nm et 365 nm dans le chloroforme.

2.1 Génération d'une lumière monochromatique

Afin d'induire la réaction photochrome, il est nécessaire de posséder une source lumineuse dont les longueurs d'onde sont bien définies. On utilise alors une lampe constituée de vapeurs de mercure (Hg) et de xénon (Xe) qui émet une lumière composée de plusieurs radiations monochromatiques.

2.1.1 Donner la configuration électronique des atomes de mercure (Hg) et de xénon (Xe). Expliquer pourquoi ces éléments sont particulièrement stables.

2.1.2 À quelle famille appartient le xénon ?

2.1.3 Donner une valeur approximative de λ correspondant à la transition du niveau d'énergie E_3 vers le niveau E_1 de Hg. À quel domaine cette radiation appartient-elle ?

2.2 Étude de la réaction photochrome

2.2.1 Quelles sont les couleurs des solutions de **O** et **F** dans le chloroforme?

2.2.2 En analysant la *Figure 1B*, expliquer les différences de propriétés d'absorption pour **O** et **F**.

2.2.3 Dans quel domaine de longueur d'onde la solution doit-elle être irradiée pour effectuer la réaction de cyclisation (**O** → **F**)? De cycloréversion (**F** → **O**)?

2.2.4 Peut-on utiliser la radiation de la transition du niveau d'énergie E_3 vers le niveau E_1 de Hg (question 2.1.3) pour la réaction de cyclisation **O** → **F**? La réaction de cycloréversion **F** → **O**? Justifier votre réponse.

2.3 Détermination de l'intensité absorbée par **O**

On se propose de déterminer l'expression de l'intensité absorbée par l'espèce **O** dans le cas d'une solution constituée d'un mélange de **O** et **F**. La variation d'intensité absorbée par un composé i ($i = \mathbf{O}$ ou \mathbf{F}) de concentration $[i]$ sur tout le volume, par traversée du faisceau incident d'une épaisseur dx de solution, est donnée par :

$$dI_{a,i}(x) = [i]\varepsilon'_i I_t(x).dx$$

où $I_t(x)$ représente l'intensité lumineuse transmise en x et $\varepsilon'_i = \varepsilon_i \times \ln(10)$ (ε_i coefficient d'absorption molaire de i)

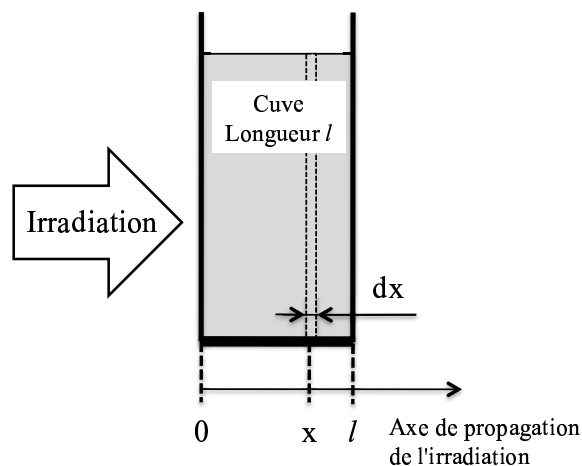


Figure 5

2.3.1 Énoncer la loi de Beer-Lambert et ses conditions de validité.

2.3.2 Exprimer l'absorbance A en fonction de l'intensité transmise $I_t(x)$ et de l'intensité incidente I_0 .

2.3.3 En déduire une expression de $I_t(x)$ pour une solution contenant à la fois **O** et **F** en fonction de x , $[\mathbf{O}]$, $[\mathbf{F}]$, $\varepsilon'_\mathbf{O}$, $\varepsilon'_\mathbf{F}$ et I_0 .

2.3.4 En déduire l'expression de $dI_{a,O}(x)$ en fonction de $[O]$, $[F]$, ε'_O , ε'_F et I_0 .

2.3.5 En intégrant l'expression précédente entre $x = 0$ et $x = l$, montrer que $I_{a,O}(l)$, correspondant à l'intensité totale absorbée par le composé **O** pour une cuve de longueur l , s'écrit sous la forme :

$$I_{a,O}(l) = \alpha'_O(1 - \exp(-A'))$$

Exprimer α'_O et A' en fonction de l , $[O]$, $[F]$, ε'_O , ε'_F et I_0 .

2.3.6 Remplacer ε'_O et ε'_F par ε_O et ε_F et montrer que :

$$I_{a,O}(l) = \alpha_O(1 - 10^{-A})$$

où A est l'absorbance à la longueur d'onde λ . Exprimer α_O en fonction de $[O]$, $[F]$, ε_O , ε_F et I_0 . Par analogie, donner l'expression de $I_{a,F}(l)$.

2.4 Obtention d'un état photostationnaire

Dans le cas d'un composé **i** seul à absorber à la longueur d'onde d'irradiation λ , la variation de la concentration de l'espèce **i** est exprimée par :

$$\frac{d[i]}{dt} = -\frac{I_{a,i}(l) \times \phi_i}{V}$$

où V , volume de la solution, est supposé invariable.

2.4.1 D'après la définition donnée en introduction, donner l'expression de ϕ_F .

2.4.2 À 365 nm, les espèces **O** et **F** absorbent. Quelle(s) réaction(s) photochrome(s) peu(ven)t avoir lieu ?

2.4.3 Exprimer $d[O]/dt$ dans le cas d'une irradiation à 365 nm en fonction de V , ϕ_O , ϕ_F , $I_{a,O}(l)$ et $I_{a,F}(l)$.

2.4.4 Que devient cette expression à l'EPS (temps d'irradiation long) ? Montrer que l'on a alors :

$$\left(\frac{[O]}{[F]} \right)_{\text{EPS}} = \frac{\varepsilon_F \phi_F}{\varepsilon_O \phi_O}$$

2.4.5 La proportion relative de **O** et **F** à l'EPS peut être définie par la valeur du taux de conversion de la réaction de cyclisation, noté X_F . Donner l'expression de X_F en fonction de $[O]$ et $[F]$.

2.4.6 Exprimer X_F en fonction de ε_O , ε_F , ϕ_O et ϕ_F à l'EPS.

2.4.7 L'irradiation à 313 et 365 nm conduit aux deux états photostationnaires décrits en *Figure 4*. Comparer X_F (365 nm) et X_F (313 nm).

2.4.8 Comparer ε_O (313 nm) et ε_O (365 nm). En considérant que ϕ_O et ϕ_F ne dépendent pas de λ , comparer alors ε_F (313 nm) et ε_F (365 nm).

2.4.9 Dans le cas où $\phi_O = \phi_F$, déterminer la valeur maximale que peut atteindre X_F si $\varepsilon_O = 2\varepsilon_F$.

2.4.10 Dans l'hypothèse où $\phi_O = \phi_F$, à quelle condition sur ε_O et ε_F peut-on obtenir une solution uniquement constituée de **F** à l'EPS?

2.5 Étude cinétique de la réaction photochrome **O** → **F**

La dernière étape consiste à déterminer les rendements quantiques des réactions photochromes par un suivi cinétique du taux de conversion X_F au cours d'une irradiation à la longueur d'onde du point B que l'on notera λ_B (*Figure 4*).

2.5.1 Comment se nomme le point B, intersection des courbes de la *Figure 4*? Trouver la relation qui lie les coefficients d'absorption molaire des composés **O** et **F** en ce point.

2.5.2 En reprenant l'expression de la question 2.3.6, montrer que, pour une irradiation à la longueur d'onde λ_B , $I_{a,O}(l)$ s'écrit :

$$I_{a,O}(l) = \frac{[\mathbf{O}]I_0}{C_{\text{tot}}}(1 - 10^{-A})$$

où A est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ_B .

2.5.3 Montrer, en s'appuyant sur l'équation de la question 2.4.3 que l'on obtient une équation différentielle du premier ordre de la forme :

$$d[\mathbf{O}]/dt = -K(\phi_O + \phi_F)[\mathbf{O}] + K'$$

2.5.4 Exprimer K et K'.

2.5.5 Résoudre l'équation différentielle précédente. On rappelle qu'à $t = 0$, $[\mathbf{O}] = C_{\text{tot}}$.

2.5.6 En déduire l'évolution du taux de conversion X_F en fonction du temps. Quelle valeur prend X_F à l'EPS?

2.5.7 Proposer une méthode pour avoir accès à la valeur de $\phi_O + \phi_F$.

2.5.8 En s'appuyant sur les résultats obtenus en 2.5.6 et 2.5.7, montrer qu'il est possible de déterminer ϕ_O et ϕ_F .

2.5.9 Sachant qu'une irradiation à la longueur d'onde λ_B d'une solution de **O** conduit à l'obtention d'un EPS constitué de 33% de **F** et que $\phi_O + \phi_F = 0,95$, calculer ϕ_O et ϕ_F .

Deuxième problème

La Chimie Click : étude et applications de la réaction de Huisgen

La « Chimie Click » est un concept introduit par K.B. Sharpless en 2001 pour décrire une chimie qui s'applique à synthétiser des produits de manière rapide et efficace en assemblant de petites unités entre elles par des liaisons avec des hétéroatomes (C-X-C). Cette approche est directement inspirée des réactions mises en jeu dans la nature. Pour être considérées comme appartenant à la Chimie Click, les réactions chimiques doivent répondre à plusieurs critères : rendement élevé, utilisation de solvants non toxiques, stéréospécificité, facilité de mise en œuvre, absence d'utilisation de technique de chromatographie. La Chimie Click constitue aujourd'hui un outil innovant et précieux en synthèse organique avec des applications dans divers domaines : chimie pharmaceutique, biologie, chimie supramoléculaire et des polymères, nanotechnologies...

Données de spectroscopie RMN 1H , déplacement chimique δ en ppm (R = groupe alkyle) :
R-CO₂H et PhOH : 12,0-8,0 ; R-CHO : 11,0-9,0 ; CH aromatique : 8,0-6,0 ; R₂C=CHR : 7,0-5,0 ;
CH₃-C=O : 2,5-2,0 ; CH₃-C=C- : 2,0-1,5 ; CH₃-C : 1,5-0,5, CH₃-Si : 0,5-0,0.

1. La réaction de Huisgen

1.1 Étude du mécanisme

La réaction de Huisgen consiste en une cycloaddition dipolaire-1,3 impliquant un dipôle-1,3 (espèce chimique possédant un enchaînement de 3 atomes avec une charge positive sur un atome et une charge négative sur un autre, soit 4 électrons π délocalisés sur 3 atomes) et un alcène (Schéma 1).

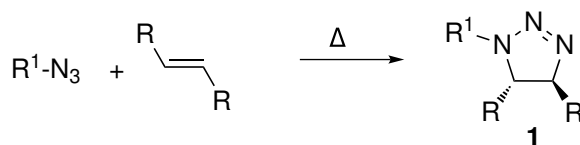


Schéma 1

On considère tout d'abord la réaction entre l'azidométhane ($R^1 = CH_3$) et le propène.

1.1.1 Décrire l'azidométhane (CH_3-N_3) dans le formalisme de Lewis et donner les formes mésomères principales.

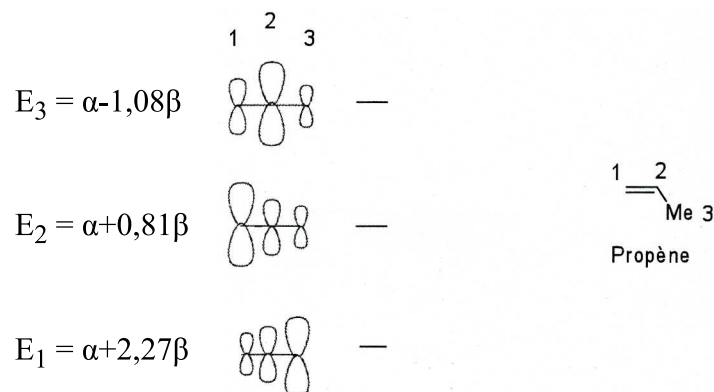
1.1.2 Donner la structure des produits susceptibles d'être formés lors de la réaction entre l'azidométhane et le propène. Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre eux ?

1.1.3 Par analogie avec la réaction de Diels-Alder, proposer un mécanisme de formation de ces produits.

1.2 Étude de la réaction

La réaction de Huisgen est une cycloaddition qui peut être considérée sous contrôle cinétique

et frontalière. Elle peut donc être modélisée par l'interaction entre les orbitales frontalières des deux réactifs mis en jeu. Le diagramme d'orbitales moléculaires du système π du propène est donné ci-après.



1.2.1 Construire le déterminant séculaire associé au système π du propène sachant que le groupement méthyle (-Me) est considéré comme un hétéroatome apportant 2 électrons ($\alpha_{\text{Me}} = \alpha + 2\beta$ et $\beta_{\text{C-Me}} = 0,7\beta$).

1.2.2 En déduire l'équation qui permet de déterminer l'énergie des orbitales moléculaires π du propène.

1.2.3 Compléter le diagramme d'orbitales moléculaires en indiquant le signe des fonctions d'onde et le remplissage électronique.

1.2.4 Rappeler l'approximation des orbitales frontalières et les identifier dans le cas du propène.

On considère maintenant des réactions de Huisgen impliquant l'azidobenzène.

On donne les énergies et les coefficients normalisés des orbitales Hautes Occupées (HO) et Basses Vacantes (BV) de l'azidobenzène, du méthoxyéthène, du propénoate de méthyle.

Molécule	Ph-N ₃ Azidobenzène	
	HO	BV
Energie (eV)	-11,1	3,1
N(1) N terminal	0,42	-0,50
N(2)	0	0,53
N(3) N lié au phényle	-0,60	-0,17

Tableau 1

Molécules	méthoxyéthène		propénoate de méthyle	
	HO	BV	HO	BV
Energie (eV)	-13,6	5,5	-13,9	2,7
C(1)	0,58	-0,68	0,33	0,61
C(2)	0,37	0,72	0,26	-0,41

Tableau 2

1.2.5 Sachant que les orbitales frontières du propène ont des énergies de -13,6 eV et 4,9 eV, indiquer l'interaction principale dans le cas d'une réaction entre le propène et l'azidobenzène.

1.2.6 En justifiant votre réponse, donner la structure du produit formé majoritairement.

1.2.7 Classer les trois alcènes (propène, méthoxyéthène et propénoate de méthyle) par ordre de réactivité croissante vis-à-vis de l'azidobenzène. Donner la structure des produits majoritaires formés dans chaque cas en discutant la sélectivité de la réaction.

1.3 Extension à d'autres dipolarophiles

Par la suite, on admet que les alcynes réagissent suivant une réaction analogue pour former les produits comme indiqué *Schéma 2* :

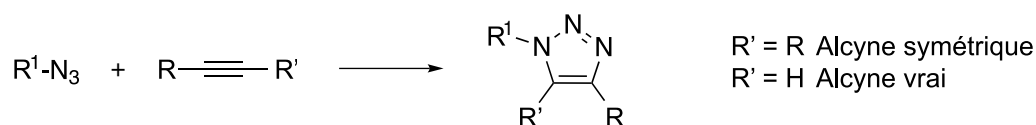


Schéma 2

En 2002, il a été démontré que la sélectivité et la vitesse de cette réaction peuvent être accrues par l'utilisation de sels de Cu(I) comme catalyseur (*Schéma 3*). La cycloaddition de Huisgen catalysée par le Cu(I) est ainsi qualifiée de Chimie Click.

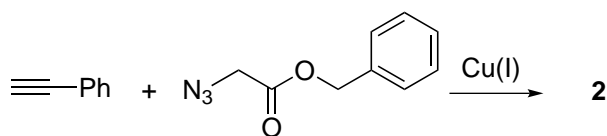


Schéma 3

Proposer une structure pour le produit **2**.

2. Synthèse d'un composé polycyclique par Chimie Click

La synthèse de composés de structures complexes peut être effectuée en peu d'étapes en utilisant des réactions appartenant à la Chimie Click.

2.1 Synthèse stéréosélective du composé **4a**

La première étape de la synthèse consiste en la formation du diépoxyde **4** à partir du cyclohexa-1,4-diène (*Schéma 4*). Ce dernier, traité par un excès de dibrome dans l'eau, conduit à deux isomères de constitution **3a** et **3b**, transformés respectivement en **4a** et **4b** par action de la soude.

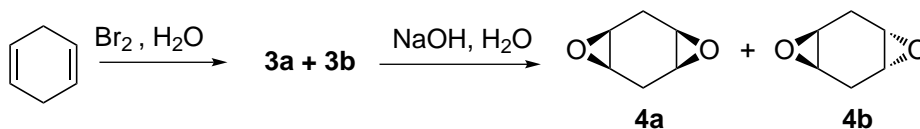


Schéma 4

2.1.1 Sans tenir compte de la stéréochimie, donner les structures possibles pour **3a** et **3b** sachant que ces deux composés présentent un signal d'absorption infra-rouge (IR) large à 3300 cm^{-1} , et préciser la relation d'isomérisie qui existe entre eux. Aucune attribution de l'une ou l'autre des structures à **3a** ou **3b** n'est demandée.

2.1.2 En tenant compte de la stéréochimie de la réaction, représenter la structure des deux ions pontés intermédiaires conduisant à **3a** et **3b** (les additions sur les doubles liaisons étant supposées simultanées). Préciser la relation de stéréochimie existant entre les 2 ions pontés.

2.1.3 Représenter tous les stéréoisomères de **3a** et **3b** obtenus à la fin de la réaction en utilisant le formalisme de Cram (comme présenté Schéma 4), et préciser ceux qui sont chiraux.

2.1.4 Proposer un mécanisme de formation du 2,5-dibromocyclohexane-1,4-diol dont tous les centres stéréogènes ont un descripteur stéréochimique *R*.

2.1.5 Proposer un mécanisme de formation de **4a** à partir du stéréoisomère précédent. La réaction est-elle stéréosélective, stéréospécifique? Justifier.

2.1.6 Proposer des conditions réactionnelles permettant d'obtenir les composés **4** en une seule étape à partir du cyclohexa-1,4-diène.

2.2 Synthèse du composé 7

Le composé **4a** est ensuite engagé dans la séquence réactionnelle suivante pour aboutir à la formation de **7** (Schéma 5) :

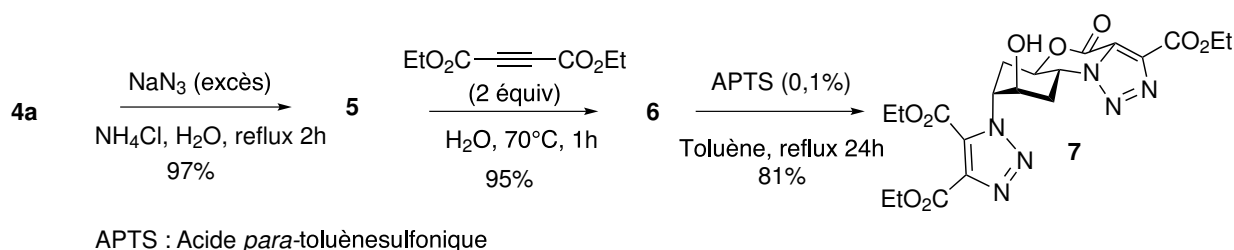


Schéma 5

Le composé **5** est le stéréoisomère du 2,5-diazidocyclohexane-1,4-diol dont tous les descripteurs stéréochimiques sont *R*.

2.2.1 Représenter le composé **5** en utilisant le formalisme de Cram (selon Schéma 4).

2.2.2 Proposer un mécanisme pour la formation de **5** à partir de **4a**. Quel autre composé se

forme en plus de **5** ?

2.2.3 Représenter le composé **6** en utilisant le formalisme de Cram (selon *Schéma 4*).

2.2.4 La dernière étape consiste en une réaction de cyclisation réalisée en milieu acide. Représenter le conformère de **6** permettant d'expliquer la formation de **7**. S'agit-il du conformère le plus stable ?

2.2.5 Proposer un mécanisme pour la transformation de **6** en **7**, et justifier l'obtention du seul composé **7**.

3. Utilisations de diazides

3.1 Synthèse de polymère par Chimie Click

En 2011, une équipe chinoise a mis à profit la réaction de Huisgen pour synthétiser un polymère à l'aide de la Chimie Click.

Le chlorure d'alcynylmagnésium **8** se comporte comme un chlorure d'alkylmagnésium vis-à-vis d'halogénoalcanes ou d'halogénosilanes. L'action du chlorotriméthylsilane **9** sur l'organomagnésien mixte **8** conduit à la formation du composé **10**. Ce dernier réagit ensuite avec **11** (1 équivalent) par une réaction de Huisgen à température ambiante dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) en présence de Cu(I) (0,01 équivalent) pour obtenir **12**.

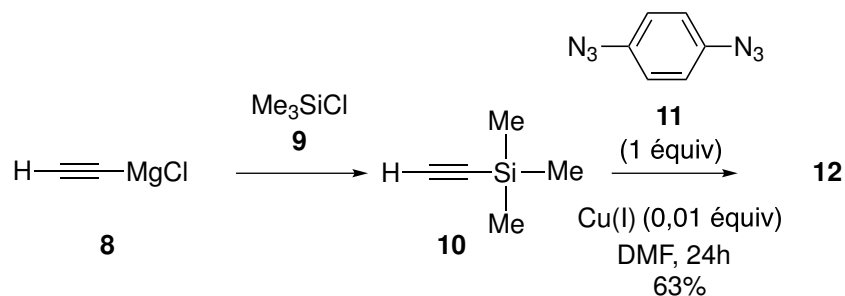


Schéma 6

3.1.1 Proposer une voie de synthèse de **8** à partir du 1-chlorobutane et d'acétylène (éthyne). On précisera le type de réaction mise en jeu ainsi que les conditions expérimentales pour chacune des étapes.

3.1.2 Le spectre RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 250 MHz) du composé **12** présente un singulet à 0,32 ppm (9H), un doublet à 7,34 ppm (2H, $J = 9,0$ Hz), un doublet à 7,95 ppm (2H, $J = 9,0$ Hz) et un singulet à 8,84 ppm (1H). Proposer une structure pour **12** et interpréter au mieux les signaux RMN.

3.1.3 A quelle condition l'emploi d'un diazide pourrait conduire à la synthèse d'un polymère ?

3.2 Synthèse de macrocycles par Chimie Click

La Chimie Click est également très utilisée dans la synthèse de macrocycles tels que les

caténanes qui sont des composés à anneaux entrelacés. La première étape consiste en la synthèse de l'anneau **19** à partir de l'*ortho*-phénanthroline **13** (*o*-phen) selon la séquence réactionnelle suivante (Schéma 7) :

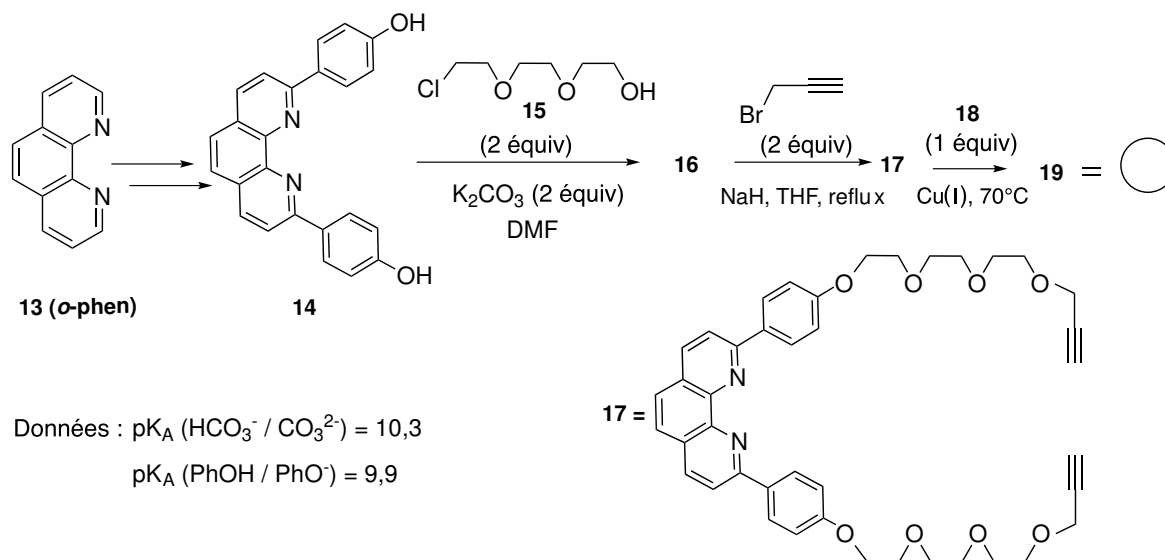


Schéma 7

3.2.1 Proposer une structure pour le composé **16** et préciser le mécanisme de sa formation. Comment se nomme cette réaction ?

La réaction du 3,5-dibromobenzaldéhyde avec un composé **A** en milieu acide conduit à la formation d'un composé **B** précurseur de **18** (Schéma 8).

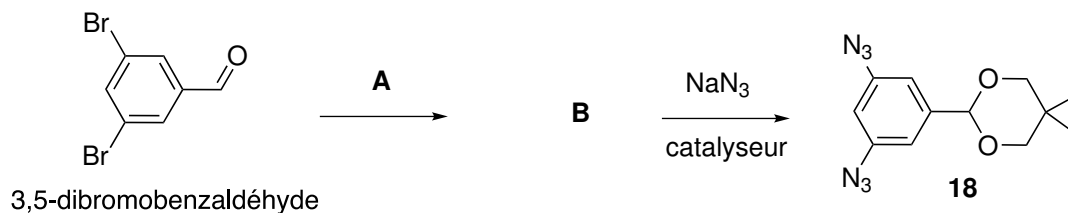


Schéma 8

3.2.2 Le benzaldéhyde ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$) traité par un excès de dibrome et de tribromure de fer (FeBr_3) conduit à la formation majoritaire d'un produit monobromé et de traces de produit de polybromation.

a) Donner la structure du produit monobromé majoritaire ainsi que le mécanisme de sa formation.

b) Justifier la régiosélectivité de la réaction.

c) Expliquer pourquoi, dans ces conditions, il est impossible d'obtenir le 3,5-dibromobenzaldéhyde.

3.2.3 Proposer une structure pour **A** et **B**.

3.2.4 Proposer un mécanisme de formation de **B**. De quel type de réaction s'agit-il ?

3.2.5 Proposer une structure pour **19** (symbolisé par un cercle).

La deuxième étape consiste à entrelacer les anneaux pour former le composé **22**. La réaction à partir de deux anneaux **19** n'étant pas possible, une technique consiste à utiliser un sel de cuivre et à procéder selon la séquence réactionnelle suivante :

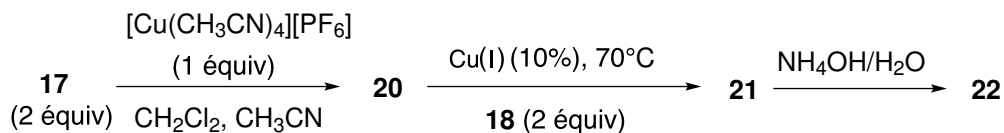


Schéma 9

3.2.6 Combien de sites coordinants possèdent **13** et **17** ?

3.2.7 Lors de la réaction entre le composé **17** et $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$, il se forme un complexe impliquant seulement les sites de coordination communs à **13** et **17**. Expliquer pourquoi la formation de ce complexe est thermodynamiquement favorisée.

3.2.8 Proposer une structure spatiale de **20**. Ce complexe est-il chiral ? Justifier votre réponse.

3.2.9 Quel est l'intérêt de la dernière étape (**21** \rightarrow **22**) ? Proposer d'autres réactifs permettant de réaliser cette étape.

3.2.10 En considérant que **19** peut être symbolisé par un cercle, proposer une représentation schématique du caténane **22** résultant de cette séquence.

* *
*