

## Autour du méthacrylate de méthyle

Le marché mondial de méthacrylate de méthyle (noté MMA par la suite) est estimé à plus de 3 millions de tonnes pour l'année 2017. L'industrie automobile et le domaine de la construction et de la rénovation immobilières sont les principaux utilisateurs de MMA (plus de 80%), mais la demande croît très fortement dans le secteur de l'électronique en particulier pour le développement des écrans plats. En France, le principal producteur de MMA est Arkema. La plateforme de Carling/Saint-Avoid, située dans l'est de la France, regroupe le centre de recherche et procédés acryliques et les unités de production d'acide acrylique et de monomères acryliques.

Ce problème comporte quatre parties indépendantes :

- la partie I étudie quelques aspects d'un procédé de production en continu du méthacrylate de méthyle exploitant le procédé « Elf-Atochem » ;
- la partie II s'intéresse à une seconde voie de synthèse du méthacrylate de méthyle mettant en jeu un catalyseur organométallique ;
- la partie III examine quelques caractéristiques du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), principale utilisation du MMA ;
- enfin, la partie IV traite de la synthèse d'une hormone juvénile dont une des voies de synthèse utilise un dérivé du MMA.

Ce texte est accompagné d'un document réponse à rendre avec la copie. Les données sont regroupées en fin d'énoncé.

### I Procédé de production en continu de méthacrylate de méthyle

Le schéma de l'unité de production en continu du méthacrylate de méthyle est reproduit figure C du document réponse ; y figurent l'implantation des différents appareils et quelques informations sur les débits entrants et sortants, les compositions des différentes phases (notées  $\omega$ ,  $\omega$  représentant les fractions massiques) et les températures.

Trois unités seront étudiées successivement :

- l'unité de synthèse du méthacrylate de méthyle où les trois étapes de la synthèse s'effectuent dans trois réacteurs successifs  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  ;
- l'unité de purification du méthacrylate de méthyle où une extraction liquide-liquide a lieu dans une colonne  $C_1$  et deux distillations fractionnées dans deux colonnes de rectification  $D_1$  et  $D_2$  ;
- l'unité de traitement des acides résiduels qui comporte un réacteur  $R_4$ , une colonne d'extraction  $C_2$ , un évaporateur  $E$  et un dispositif de cristallisation-filtration  $F$ .

#### I.A – Unité de synthèse du méthacrylate de méthyle

Le schéma de synthèse du procédé est représenté figure 1.

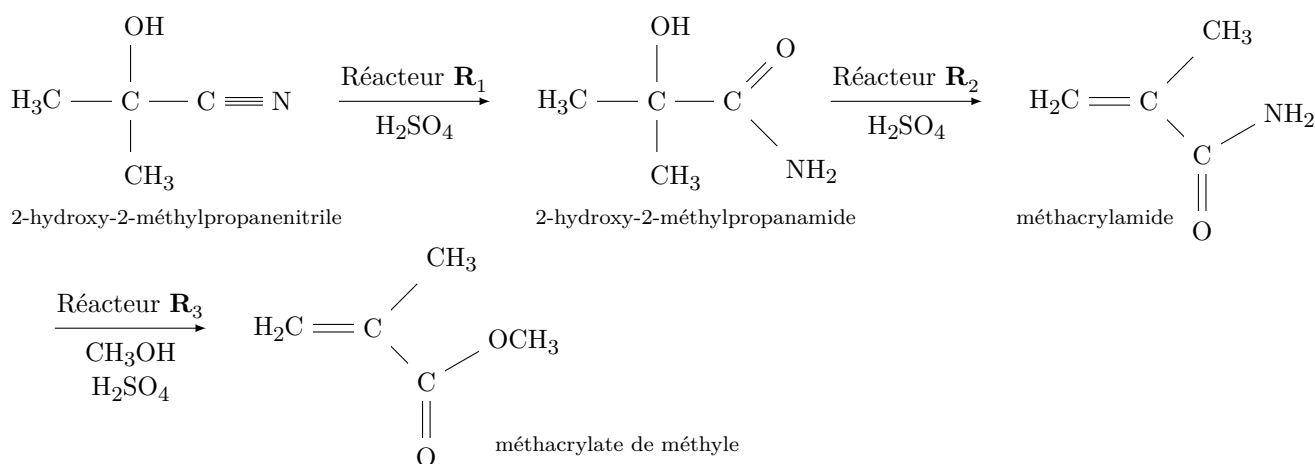


Figure 1 Schéma de synthèse du méthacrylate de méthyle (MMA)

L'obtention d'une tonne de MMA requiert, environ, 970 kg de 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile, 380 kg de méthanol et 1700 kg d'acide sulfurique concentré. On obtient comme sous-produits environ 2700 kg d'acides résiduels composés essentiellement d'hydrogénosulfate d'ammonium  $\text{NH}_4(\text{HSO}_4)$  et d'acide sulfurique.

**I.A.1)** Évaluer le rendement de la synthèse.

Deux réacteurs en série  $\mathbf{R}_1$  et  $\mathbf{R}_2$  permettent l'obtention du méthacrylamide.

**I.A.2)** Écrire les équations des réactions modélisant les transformations chimiques intervenant dans chacun des deux réacteurs  $\mathbf{R}_1$  et  $\mathbf{R}_2$ .

**I.A.3)** Le contenu du réacteur  $\mathbf{R}_1$  doit-il être chauffé ou refroidi afin de maintenir sa température constante, voisine de  $90^\circ\text{C}$  ?

**I.A.4)** Pourquoi utiliser deux réacteurs successifs  $\mathbf{R}_1$  et  $\mathbf{R}_2$  dans cette unité de synthèse ?

**I.A.5)** Justifier la nature des espèces chimiques sortant du réacteur  $\mathbf{R}_3$ .

**I.A.6)** Déterminer la valeur du débit massique du méthanol entrant dans le réacteur  $\mathbf{R}_3$ .

### **I.B – Unité de purification du méthacrylate de méthyle**

Dans l'unité de purification, on cherche à obtenir du MMA pur à partir du mélange eau–MMA–méthanol sortant du réacteur  $\mathbf{R}_3$ . Ce mélange entre dans une colonne d'extraction liquide-liquide  $\mathbf{C}_1$  afin d'extraire l'eau et une grande partie du méthanol du MMA. Le raffinat sortant en tête de colonne  $\mathbf{C}_1$  comportant le MMA et quelques traces de méthanol est envoyé dans une colonne à distiller  $\mathbf{D}_1$  afin d'obtenir du MMA pur en pied de colonne.

#### **I.B.1) Extraction de l'eau et du méthanol dans la colonne $\mathbf{C}_1$**

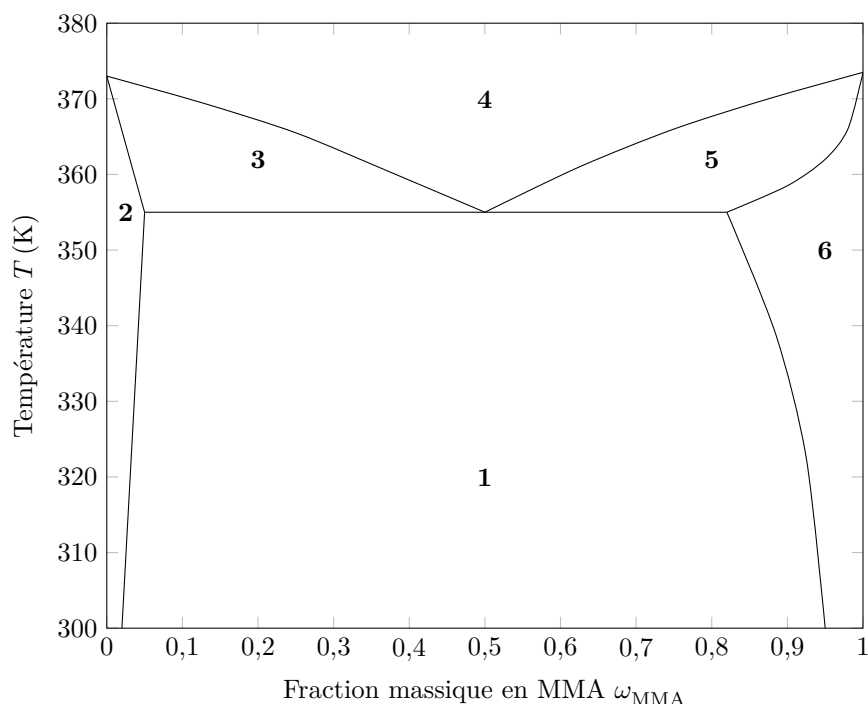
La colonne  $\mathbf{C}_1$  fonctionne à  $27^\circ\text{C}$  sous 1 bar. De l'eau est injectée en haut de la colonne. L'extrait sortant contient uniquement de l'eau et du méthanol ; le raffinat sortant contient le MMA et quelques traces de méthanol.

a) Décrire le principe d'une extraction liquide-liquide.

b) Sur un exemple de votre choix, proposer un protocole pour réaliser une extraction liquide-liquide en salle de travaux pratiques.

c) Dans les conditions de fonctionnement de la colonne  $\mathbf{C}_1$ , quelles hypothèses peut-on émettre sur les miscibilités respectives du méthanol avec l'eau d'une part et du MMA avec l'eau d'autre part ? Justifier à partir des relations structure-propriété des entités chimiques mises en jeu.

d) Le diagramme isobare liquide-vapeur du mélange binaire eau–MMA est représenté figure 2. Indiquer la nature des phases présentes dans les domaines **1** à **6**.



**Figure 2** Diagramme isobare (1 bar) d'équilibre liquide-vapeur du système eau–MMA

e) Compte tenu des conditions de fonctionnement de la colonne  $\mathbf{C}_1$ , on considère un mélange eau–MMA de fraction massique  $\omega_{\text{MMA}} = 0,20$ . A-t-on plus de 1% de la masse initiale de MMA dans la phase aqueuse ?

f) Une distillation du mélange eau–MMA aurait-elle permis l'obtention de MMA avec une pureté satisfaisante ? Justifier le choix industriel du procédé.

g) Compte tenu des données indiquées sur le schéma du procédé, comment régler le débit de raffinat  $D_R$  afin d'avoir une fraction massique en méthanol inférieure à 3% dans ce dernier ?

### I.B.2) Purification du MMA par distillation fractionnée dans la colonne D<sub>1</sub>

- Compte tenu des informations indiquées sur le schéma du procédé et des données fournies, tracer, le plus précisément possible, l'allure du diagramme binaire isobare d'équilibre liquide-vapeur du système MMA-méthanol.
- Rendre compte, à l'aide du diagramme, de l'obtention du résidu et du distillat avec les compositions données.

### I.C – Unité de traitement des acides résiduaires

Les acides résiduaires (solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium) sont envoyés dans un réacteur **R**<sub>4</sub> afin d'être neutralisés à l'aide d'ammoniac gazeux en excès. La solution neutralisée subit ensuite une évaporation (évaporateur **E**) puis une cristallisation et une filtration (dispositif **F**). On récupère ainsi des cristaux de sulfate d'ammonium. Par ailleurs, l'ammoniac en excès est extrait de l'air par de l'eau dans la colonne **C**<sub>2</sub>.

#### I.C.1) Neutralisation de la solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium

- Écrire la (ou les) équation(s) de réaction modélisant la (ou les) transformation(s) chimique(s) se déroulant dans le réacteur **R**<sub>4</sub> qui fonctionne à température ambiante.
- La (ou les) transformation(s) intervenant dans le réacteur **R**<sub>4</sub> est (ou sont)-elle(s) quantitative(s) ? Justifier.

#### I.C.2) Évaporation de l'eau et cristallisation du sulfate d'ammonium

La solution de sulfate d'ammonium, de fraction massique  $\omega_2$ , issue du réacteur **R**<sub>4</sub> est mélangée avec le filtrat obtenu lors des opérations de cristallisation-filtration à la sortie du dispositif **F**. L'ensemble est concentré par évaporation de l'eau dans l'évaporateur **E** pour obtenir une solution de fraction massique  $\omega_3$  en sulfate d'ammonium.

Cette solution est refroidie à 10 °C dans le dispositif **F** afin d'obtenir des cristaux de sulfate d'ammonium. Lors de la filtration, le filtrat est recyclé en continu et des cristaux de sulfate d'ammonium sont collectés.

- Évaporer à 104 °C puis abaisser la température de 104 °C à 10 °C à un coût. Justifier la nécessité de ces deux opérations dans le procédé industriel.

Les cristaux de sulfate d'ammonium obtenus sont humides. Ils sont envoyés au laboratoire d'analyse afin de déterminer leur taux d'humidité  $\tau$  défini par  $\tau = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse de produit sec}}$ .

Le technicien prélève 90,2 mg de cristaux humides qu'il dissout dans un grand volume d'eau. Il titre la solution ainsi obtenue par une solution de chlorure de baryum de concentration molaire égale à  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le suivi de ce titrage dont la réaction support est une réaction de précipitation conduit à un volume à l'équivalence de 12,7 mL.

- Indiquer une méthode de suivi de ce titrage et de repérage de l'équivalence.
- Déterminer la valeur du taux d'humidité des cristaux de sulfate d'ammonium obtenus dans ce procédé.
- Proposer une autre méthode pour déterminer le taux d'humidité de ces cristaux au laboratoire.
- On considère qu'en régime permanent la *totalité* du sulfate d'ammonium présent dans la solution issue de **R**<sub>4</sub> se retrouve dans les cristaux. Donner l'expression littérale reliant  $D_6$  à  $D_2$ ,  $\omega_2$  et  $\tau$ . La valeur du débit  $D_6$  indiquée sur le schéma du procédé est-elle en accord avec le taux d'humidité déterminé par le laboratoire d'analyse ?
- Estimer la valeur de la puissance thermique totale nécessaire à l'ensemble du procédé de traitement depuis la sortie du réacteur **R**<sub>4</sub> jusqu'à l'obtention des cristaux de sulfate d'ammonium.

*La résolution de cette question nécessite des prises d'initiative de la part des candidats. Toute démarche engagée, même si elle n'est pas aboutie, sera valorisée.*

## II Voie de synthèse du méthacrylate de méthyle par catalyse homogène

La deuxième voie de synthèse du méthacrylate de méthyle propose le passage par un produit intermédiaire, le propanoate de méthyle. Ce dernier est obtenu par méthyoxycarbonylation de l'éthène avec un bon rendement (> 90%) et une excellente sélectivité grâce à un catalyseur organométallique.

Le schéma de cette voie de synthèse du MMA est représenté figure 3.

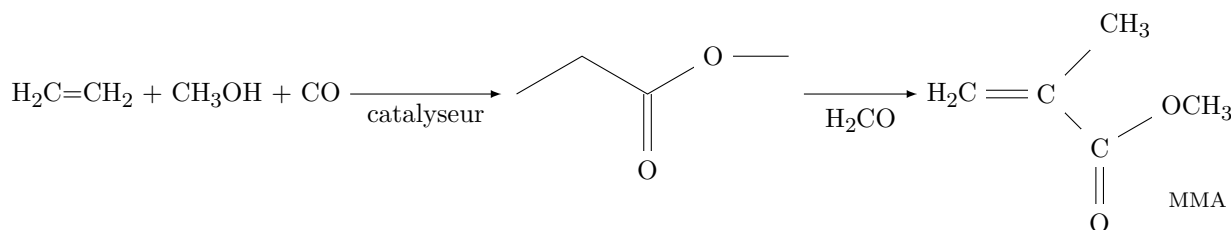


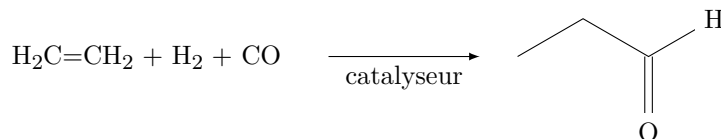
Figure 3 Synthèse du MMA par catalyse homogène

La première étape de cette synthèse met en œuvre un catalyseur organométallique s'inspirant de ceux utilisés dans l'hydroformylation des alcènes (procédé oxo).

### II.A – De l'hydroformylation de l'éthène à sa méthoxycarbonylation

L'hydroformylation de l'éthène consiste à faire réagir l'éthène avec du dihydrogène et du monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur organométallique pour obtenir du propanal.

L'équation de réaction modélisant l'hydroformylation de l'éthène est écrite figure 4.



**Figure 4** Hydroformylation de l'éthène

Le cycle catalytique de la réaction d'hydroformylation est partiellement représenté sur la figure A du document réponse (à rendre avec la copie). Quelques précisions sont données sur ce cycle catalytique :

- aucune décomplexation de ligand triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) n'est observée ;
- le nombre d'oxydation du rhodium est le même dans tous les complexes sauf dans le complexe 6 ;
- le rhodium possède quatre ligands dans le complexe 3.

**II.A.1)** En écrivant directement vos réponses sur le cycle catalytique représenté figure A, donner la structure des complexes 2, 3 et 6 (sans se soucier de la stéréochimie autour du métal) ainsi que la nature des espèces « entrantes » ou « sortantes » lors des étapes (c), (e) et (f).

Par analogie, le remplacement du dihydrogène du procédé d'hydroformylation de l'éthène par un alcool peut permettre l'obtention d'un ester à la place de l'aldéhyde.

**II.A.2)** Modifier (sans le réécrire complètement) le cycle catalytique précédent pour rendre compte de la synthèse du propanoate de méthyle, le rhodium étant conservé comme catalyseur.

Cette transformation a effectivement été mise au point par l'équipe de R. P. TOOZE, puis les chercheurs ont mené une étude expérimentale sur des complexes du palladium pour choisir entre deux mécanismes limites pour la méthoxycarbonylation de l'éthène : celui qui vient d'être proposé, appelé « mécanisme par hydrure » et un autre, représenté dans le document 1 du document réponse, appelé « mécanisme par alkoxy-carbonyl ».

**II.A.3)** Les résultats expérimentaux présentés dans le document 1 permettent-ils de valider le « mécanisme par hydrure » ou le « mécanisme par alkoxy-carbonyl » pour la méthoxycarbonylation de l'éthène ?

**II.A.4)** Proposer une interprétation pour rendre compte de la formation de la chaîne 3-oxopentyl présente dans le cation 3-oxopentyltriphénylphosphonium.

### II.B – Synthèse du méthacrylate de méthyle

**II.B.1)** Lors de la synthèse du propanoate de méthyle par méthoxycarbonylation, tous les constituants sont gazeux. Une pression élevée est-elle favorable à la synthèse ?

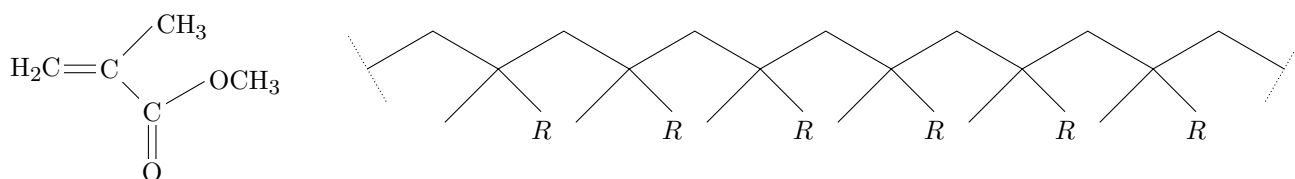
**II.B.2)** La seconde étape du procédé industriel met en jeu le propanoate de méthyle et le méthanal afin d'obtenir le méthacrylate de méthyle. Proposer des conditions expérimentales et un mécanisme réactionnel pour cette transformation.

## III Propriétés du polyméthacrylate de méthyle

La principale utilisation du méthacrylate de méthyle (MMA) est la fabrication du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dont la consommation mondiale a été estimée à 1,7 millions de tonnes en 2012. Le procédé de polymérisation du MMA a été découvert dès 1877 par les chimistes allemands FITTIG et PAUL. Un autre chimiste allemand Otto RÖHM a breveté en 1933 la marque Plexiglas<sup>®</sup> et a lancé la première production commerciale de PMMA. La polymérisation du MMA se fait suivant trois procédés : par coulée, en suspension et en masse. Le procédé par coulée permet d'obtenir des plaques de forte épaisseur. C'est ce procédé qui est mis en œuvre en France par la société Arkema dans l'usine de sa filiale Altuglas située à Saint-Avold.

### III.A – Structure et propriétés du PMMA

Le PMMA est obtenu par polymérisation radicalaire du MMA. Cette polymérisation conduit à un polymère ramifié dont l'enchaînement partiel est représenté figure 5.

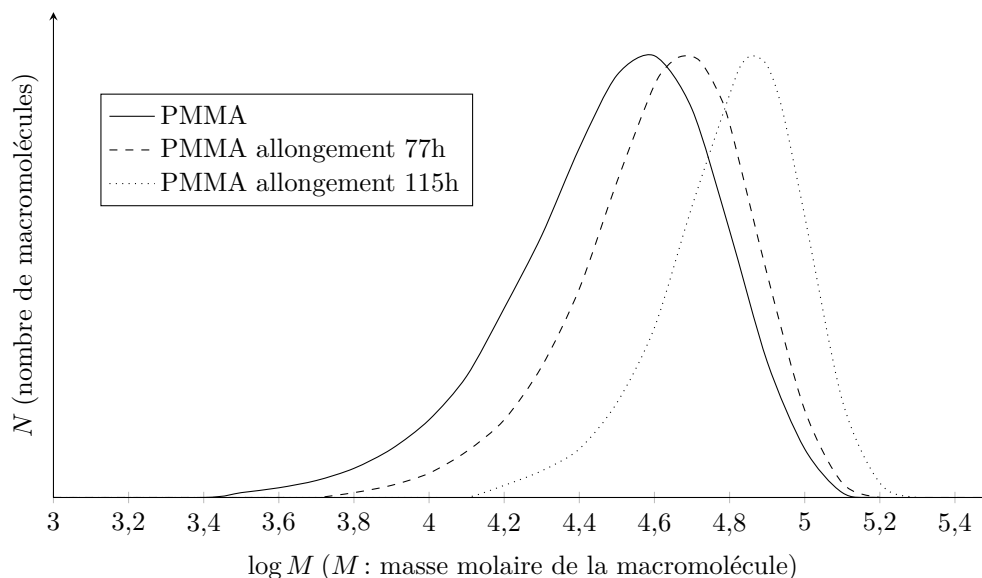


**Figure 5** MMA et enchaînement partiel du PMMA

**III.A.1)** Donner la structure de  $R$  et indiquer l'unité de répétition du PMMA.

**III.A.2)** La figure 6 représente la courbe de distribution<sup>1</sup> des masses molaires pour le PMMA, pour le PMMA après allongement de chaîne avec un temps de réaction de 77 h et pour le PMMA après allongement de chaîne avec un temps de réaction de 115 h.

Quelle est, qualitativement, l'influence de l'accroissement de la chaîne du PMMA sur l'indice de polymolécularité ?



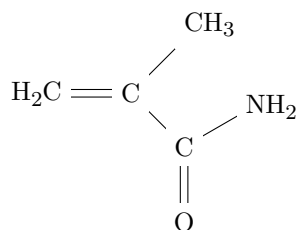
**Figure 6** Courbe de distribution des masses molaires pour le PMMA

**III.A.3)** Le document 2 du document réponse regroupe différentes analyses relatives au PMMA. À l'aide de ce document et de vos connaissances, répondre aux questions suivantes en explicitant votre raisonnement ou votre démarche.

- Le PMMA est-il un polymère amorphe ou semi-cristallin ?
- Évaluer la température de transition vitreuse du PMMA.
- Certains double-décimètres des fournitures scolaires sont en PMMA. Que se passe-t-il si on tente de plier le double décimètre à 20 °C ? Qu'en est-il avec un double-décimètre sorti d'un réfrigérateur ? d'une étuve à 60 °C ?
- Quelle est la propriété remarquable du PMMA à l'origine de ses principales utilisations ? Citer quelques-unes de ces utilisations.
- Quel est l'influence de l'ajout de nanoparticules Ag/C(graphite) sur les propriétés physiques du PMMA composite ? Quel peut être l'intérêt pratique à ajouter des nanoparticules Ag/C(graphite) au PMMA composite ?

### III.B – Modulation de la température de transition vitreuse du PMMA

L'influence du méthacrylamide (MAM) en tant que comonomère sur la température de transition vitreuse du copolymère poly(MMA-co-MAM) a été étudiée.



**Figure 7** Méthacrylamide (MAM)

Les copolymères ont été obtenus par copolymérisation radicalaire de MMA avec du MAM. On obtient des copolymères statistiques. L'enchaînement partiel est le même que celui du PMMA mais  $R$  représente aléatoirement le groupe fonctionnel ester ou le groupe fonctionnel amide. Les produits ont été caractérisés par analyse élémentaire, par infrarouge et par RMN du proton. L'analyse élémentaire du copolymère permet de déterminer le pourcentage massique en azote. Les températures de transition vitreuse des différents copolymères ont été déterminées. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau 1.

<sup>1</sup> [http://file.scirp.org/Html/2-1800022\\_22207.htm](http://file.scirp.org/Html/2-1800022_22207.htm) Svetlana A. Bulgakova\*, Evgeniya S. Volgutova, Irina E. Khokhlova Open Journal of Polymer Chemistry Vol.2 No.3(2012)

Fraction molaire en unités MAM	0	0,09	0,15	0,32	0,45	0,56	1
Fraction massique en unités MAM	0	0,08	0,13	0,29	0,41	0,52	1
$T_g$ (°C)	100	126	149	203	227	244	251

Tableau 1

**III.B.1)** Montrer que le pourcentage massique en azote obtenu par analyse élémentaire permet de déterminer la valeur de la fraction molaire en unités MAM dans le copolymère poly(MMA-co-MAM).

**III.B.2)** Expliquer l'évolution de la température de transition vitreuse du tableau 1. Conclure.

## IV Synthèse d'une hormone juvénile

### IV.A – Schéma général de la synthèse

En 1970, MEYER et HANZMANN ont isolé, à partir de la soie d'un papillon de nuit *Hyalophora cecropia*, un mélange d'hormones juvéniles, hormones contrôlant le développement post-embryonnaire des insectes. En 1971, la configuration des centres stéréogènes du groupe caractéristique époxy de l'hormone juvénile Cécropia a été clairement identifiée<sup>2</sup>.

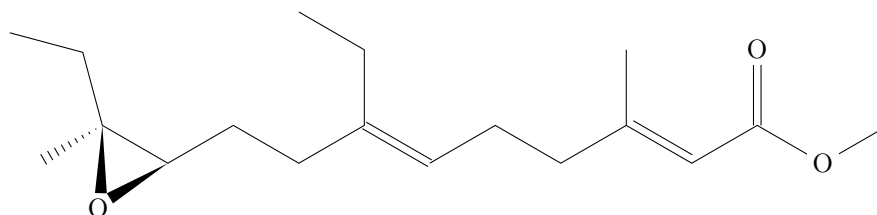


Figure 8 Hormone juvénile Cécropia

En 1973, FAULKNER et PETERSON ont proposé une synthèse stéréosélective de l'hormone juvénile Cécropia<sup>3</sup>. Leur stratégie de synthèse a consisté à construire 3 unités (A, B, C) à 6 atomes de carbone dans le squelette carboné et à les assembler tout en contrôlant la stéréochimie des centres stéréogènes.

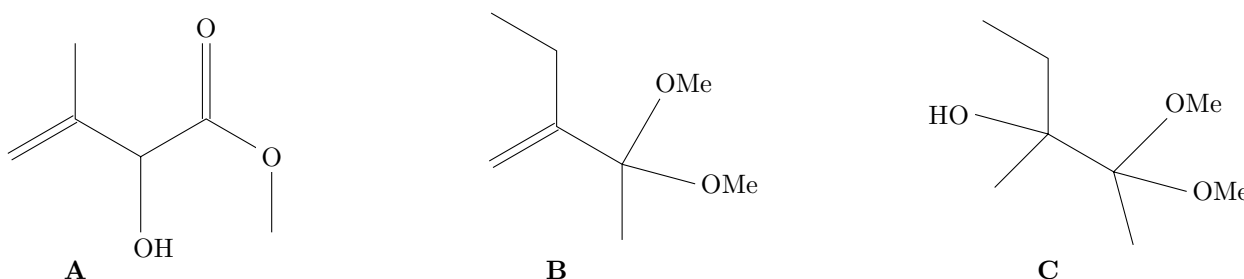


Figure 9 Unités A, B et C

**IV.A.1)** Donner les descripteurs stéréochimiques des centres stéréogènes de l'hormone juvénile Cécropia.

**IV.A.2)** Repérer sur la molécule de l'hormone juvénile Cécropia, représentée figure B du document réponse, les parties de la molécule provenant des unités A, B et C.

### IV.B – Synthèse de l'unité A

Le produit de départ est un dérivé du MMA, la méthacroléine **1** (figure 10).

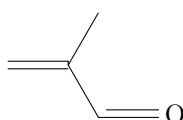


Figure 10 Méthacroléine 1

Le protocole de synthèse de l'unité A mis en œuvre est le suivant.

- Du cyanure de sodium NaCN (40 g) et du diéthyléther anhydre (500 mL) sont placés dans un tricol de 1 L sur lequel sont adaptés un réfrigérant et deux ampoules de coulée.
- De l'acide éthanoïque (48 mL) et de la méthacroléine fraîchement distillée (33,0 g) sont ajoutés séparément, mais simultanément, sous vive agitation durant 30 minutes.

<sup>2</sup> Proc Natl Acad Sci U S A. 1971 Sep; 68(9): 2312–2315

<sup>3</sup> Faulkner D. J., Peterson R. M., J. Am. Chem. Soc. **1973**, 95, 553

– La température du milieu réactionnel est maintenue à 20 °C avec un bain d'eau. Le milieu réactionnel est agité toute la nuit, puis filtré sous vide pour éliminer l'éthanoate de sodium.

– Le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. On récupère le composé **2**.

Le spectre IR du composé **2** comporte une large bande à 3440 cm<sup>-1</sup> et une fine bande à 2250 cm<sup>-1</sup>. Le spectre RMN du proton du composé **2** présente un singulet à 1,67 ppm intégrant pour 3H, un singulet large à 4,25 ppm intégrant pour 1H, un multiplet à 4,83 ppm mal résolu intégrant pour 2H, un singulet à 5,10 ppm intégrant pour 1H.

– Le composé **2** est ensuite dissous dans du méthanol sec (250 mL). Du chlorure d'hydrogène sec est mis à buller dans la solution durant 15 minutes.

– La solution est ensuite portée à reflux durant 6 heures, refroidie et versée dans une solution froide de chlorure d'ammonium.

– Le mélange est extrait avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées pour être séchées sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé et le résidu est distillé sous pression réduite. On obtient 27,4 g de l'unité **A** (température d'ébullition 114–116 °C sous 25 mbar).

Le spectre IR de l'unité **A** comporte une large bande à 3500 cm<sup>-1</sup> et une bande intense à 1735 cm<sup>-1</sup>. Le spectre RMN du proton de **A** présente un singulet à 1,42 ppm intégrant pour 3H, un singulet à 3,40 ppm intégrant pour 3H, un singulet à 4,05 ppm intégrant pour 1H, un singulet large à 4,30 ppm intégrant pour 1H et un multiplet mal résolu à 4,66 ppm intégrant pour 2H.

**IV.B.1)** Proposer une structure pour le composé **2** compatible avec les données spectroscopiques fournies.

**IV.B.2)** Dans les données figurent des informations sur quelques orbitales moléculaires de la méthacroléine. La réaction conduisant à la formation du composé **2** à partir de la méthacroléine est-elle sous contrôle frontalier ?

**IV.B.3)** La formation du composé **2** n'est possible que si la méthacroléine est fraîchement distillée. On observe en effet la formation de dimère au cours du temps. Proposer une structure pour le dimère et justifier le rôle de la distillation préalable de la méthacroléine.

**IV.B.4)** Pourquoi la distillation du résidu contenant l'unité **A** a-t-elle été réalisée sous pression réduite ?

**IV.B.5)** Attribuer les signaux observés en spectroscopie IR et RMN du proton pour le composé **A**.

#### **IV.C – Synthèse de l'unité C**

L'unité **C** est obtenue à partir du 3-méthylpent-1-yn-3-ol en solution dans le méthanol sec placé en présence d'acide trifluoroéthanoïque et d'oxyde mercurique. Afin de contrôler la stéréochimie du groupe caractéristique époxy lors de la synthèse de l'hormone, il est nécessaire de travailler avec du 3-méthylpent-1-yn-3-ol optiquement pur. Pour cela, une résolution racémique du 3-méthylpent-1-yn-3-ol a été mise en œuvre.

– *Première étape*

Le mélange racémique du 3-méthylpent-1-yn-3-ol (82,0 g, 0,835 mol), la pyridine (1,65 mol) et l'anhydride phtalique (0,878 mol) sont chauffés sous agitation durant 7 heures à 90 °C. La solution refroidie est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique à 3 mol·L<sup>-1</sup> et extraite avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée (2 × 100 mL).

La phase aqueuse est lentement acidifiée avec de l'acide chlorhydrique à 3 mol·L<sup>-1</sup> et est extraite par du chloroforme (trichlorométhane). La phase organique est séchée et évaporée pour conduire à un solide dont la recristallisation dans le benzène conduit à des cristaux incolores (température de fusion 94–96 °C). On isole ainsi le composé **3** obtenu avec un rendement de 27%.

– *Deuxième étape*

Le composé **3** (0,22 mol) et la brucine (0,22 mol) sont dissous à chaud dans une solution propanone/méthanol (20 : 1) et on procède à six cristallisations fractionnées successives. Les cristaux issus de la troisième cristallisation ont une température de fusion comprise entre 109 °C et 130 °C, ceux de la cinquième cristallisation ont une température de fusion comprise entre 115 °C et 135 °C et ceux de la sixième recristallisation ont une température de fusion comprise entre 135 °C et 150 °C.

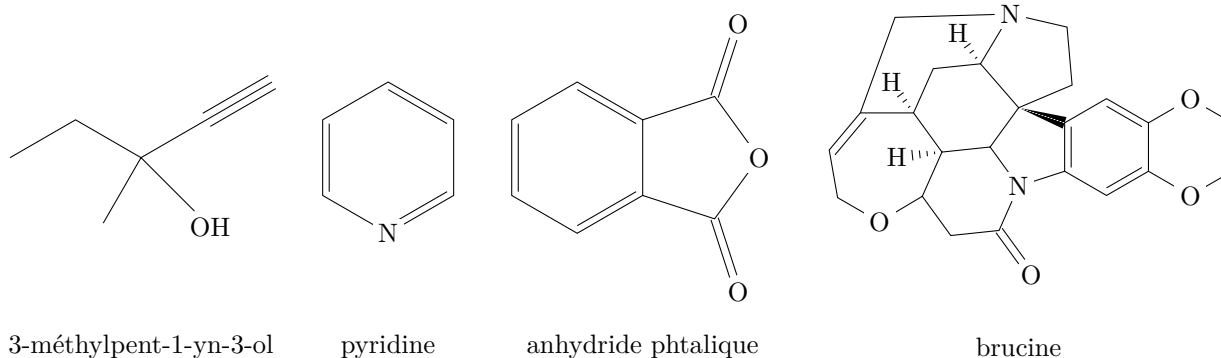
– *Troisième étape*

Le sel de brucine ainsi recueilli est décomposé par traitement à l'acide chlorhydrique dilué. Le composé **3** résolu est extrait par le diéthyléther. Après recristallisation, on obtient le (S)-(+)-**3**.

– *Quatrième étape*

Le (S)-(+)-**3** (16,3 mmol) est dissous dans une solution d'hydroxyde de potassium (K<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>) à 10 mol·L<sup>-1</sup> et agité durant 30 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite versé dans le diéthyléther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium anhydre et distillée pour conduire au (S)-(+)-3-méthylpent-1-yn-3-ol.

Ce protocole permet, à l'aide d'étapes complémentaires, de récupérer aussi le (R)-(-)-3-méthylpent-1-yn-3-ol.



**Figure 11** Réactifs mis en jeu dans les différentes étapes de la synthèse de l'unité **C**

**IV.C.1)** Donner une représentation topologique du composé **3** obtenu lors de la première étape ainsi que le mécanisme réactionnel qui a conduit à sa formation.

**IV.C.2)** Quel est le rôle, dans la première étape, de l'acidification du milieu réactionnel par l'acide chlorhydrique à  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ?

**IV.C.3)** Pourquoi, dans la première étape, l'ajout de la solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium constitue-t-il une extraction ?

**IV.C.4)** Quel est le rôle de l'acidification, par l'acide chlorhydrique à  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , de la phase aqueuse obtenue après extraction dans la première étape ? Pourquoi l'ajout de l'acide chlorhydrique doit-il se faire lentement ?

**IV.C.5)** Justifier la formation d'un sel de brucine lors de la deuxième étape.

**IV.C.6)** Justifier le protocole mis en œuvre lors de la troisième étape.

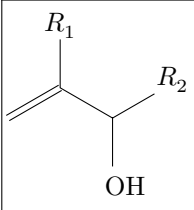
**IV.C.7)** Nommer la transformation mise en jeu lors de la quatrième étape et en donner le mécanisme réactionnel.

**IV.C.8)** Décrire le principe de la résolution racémique et l'illustrer sur l'exemple de la résolution du 3-méthylpent-1-yn-3-ol.

**IV.C.9)** Quelles étapes complémentaires permettraient de récupérer le (R)-(-)-3-méthylpent-1-yn-3-ol ?

#### **IV.D – Réarrangement de CLAISEN**

L'assemblage des unités **A**, **B** et **C** a été mené à bien via deux réarrangements de CLAISEN au cours desquels les deux double liaisons C=C des carbones C-2 et C-6 de l'hormone juvénile Cécropia ont été formées. Il était essentiel de contrôler, lors de ces étapes, la configuration de la double liaison C=C. FAULKNER et PETERSON ont donc cherché les facteurs qui déterminent la stéréochimie du réarrangement de CLAISEN. Pour cela, ils ont réalisé, à partir de différents alcools vinyliques disubstitués notés **4a**, **4b** et **4c**, des synthèses mettant en jeu des réarrangements de CLAISEN.

	Alcool vinylique disubstitué	$R_1$	$R_2$
	<b>4a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	<b>4b</b>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	<b>4c</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

**Tableau 2**

Ces alcools ont été traités par l'éthylvinyl éther en présence d'acétate de mercure pour conduire, par transéthérisation, aux allylvinyl éthers **5a**, **5b** et **5c**. Le réarrangement de CLAISEN, effectué par pyrolyse en tube scellé, des allylvinyl éthers a conduit à un mélange de deux stéréoisomères des aldéhydes  $\gamma$ - $\delta$ -insaturés **6a**, **6b** et **6c**. Le schéma général des synthèses est représenté figure 12.

L'étape de pyrolyse a été suivie par RMN du proton et la proportion des deux stéréoisomères Z et E des aldéhydes  $\gamma$ - $\delta$ -insaturés **6a**, **6b** et **6c** a été déterminée par chromatographie en phase gaz. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

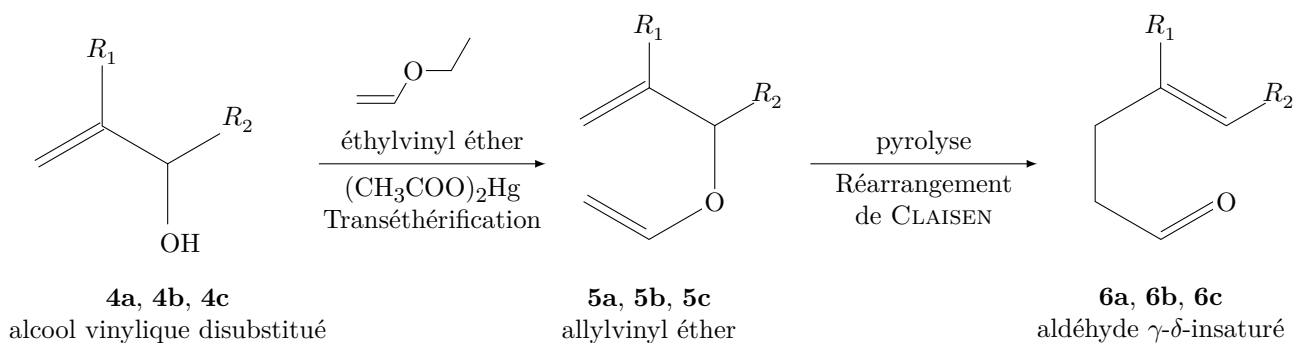
**IV.D.1)** Proposer une synthèse de l'alcool vinylique **4a** à partir du MMA.

**IV.D.2)** Proposer un mécanisme réactionnel pour le réarrangement de CLAISEN (passage de **5** à **6**).

**IV.D.3)** Expliquer pourquoi la spectroscopie RMN du proton permet le suivi du réarrangement de CLAISEN.

**IV.D.4)** FAULKNER et PETERSON ont proposé un état de transition cyclique pour le réarrangement de CLAISEN. Deux états de transition (ET<sub>1</sub> et ET<sub>2</sub> représentés figure 13) sont envisagés suivant la stéréochimie de l'aldéhyde  $\gamma$ - $\delta$ -insaturé obtenu. Montrer que ces deux états de transition conduisent à des stéréoisomères différents.

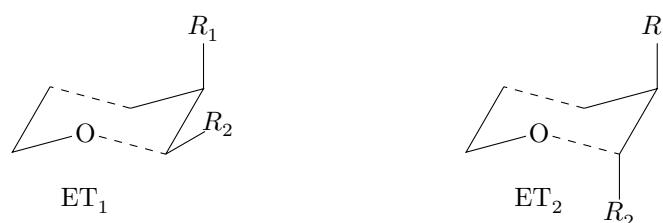




**Figure 12** Synthèse d'aldéhydes  $\gamma$ - $\delta$ -insaturés à partir d'alcools vinyliques disubstitués

Alcool	Transformation	Température (°C)	Rapport Z : E
<b>4a</b>	<b>5a-6a</b>	110	10 : 90
<b>4a</b>	<b>5a-6a</b>	205	14 : 86
<b>4b</b>	<b>5b-6b</b>	110	7 : 93
<b>4c</b>	<b>5c-6c</b>	110	10 : 90

**Tableau 3**



**Figure 13** États de transition pour le réarrangement de CLAISEN

**IV.D.5)** Pour interpréter leurs résultats expérimentaux, FAULKNER et PETERSON ont supposé que la proportion des deux états de transition est imposée par la constante d'équilibre thermodynamique entre ces deux états de transition. Ils ont estimé que la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction de  $ET_1 = ET_2$  (figure 14 à gauche) est identique à celle de la réaction de conversion entre les conformères des cyclohexanes monosubstitués (figure 14 à droite).



**Figure 14** Équations de réaction entre états de transition et entre conformères

Ils ont utilisé les valeurs des enthalpies libres standard de réaction à 298 K, trouvées dans la littérature<sup>4</sup>, pour les réactions de conversion entre les conformères des cyclohexanes monosubstitués (tableau 4). Ils ont par ailleurs supposé que, pour la réaction  $ET_1 = ET_2$ , le terme entropique est négligeable devant le terme enthalpique.

Substituant $R_2$	$\Delta_r G^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub>	-7,5
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-7,5
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-8,8

**Tableau 4**

Le modèle proposé par FAULKNER et PETERSON est-il en accord avec les résultats expérimentaux ? Une réponse quantitative est attendue.

<sup>4</sup> N. L. Allinger, L. AL Friedberg, J. Org. Chem., 31, 804

#### IV.E – Synthèse de l'hormone juvénile Cécropia

L'assemblage des unités **A** et **B** se fait à 110 °C dans le toluène en présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS). La catalyse acide permet la formation in situ, à partir de l'unité **B**, de l'éther vinylique **7**. La transéthérification de l'éther vinylique **7** sur l'unité **A** permet la formation d'un nouvel éther vinylique **8** dont le réarrangement de CLAISEN conduit au cétoester **9**. Le cétoester **9** est aussitôt traité par le tétrahydroborate de sodium dans le méthanol à 0 °C pour conduire au composé **10**.

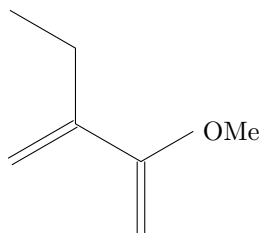


Figure 15 Éther vinylique **7**

IV.E.1) Donner une représentation topologique des composés **8**, **9** et **10**.

L'assemblage de l'unité **C**, dont le centre stéréogène est de configuration *S*, au composé **10** se fait de la même manière. Le composé **10** et l'unité **C** sont placés à 110 °C dans le toluène en présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS) pour former l'éther vinylique **11** dont le réarrangement de CLAISEN conduit au composé **12**. Le composé **12** est aussitôt traité par le tétrahydroborate de sodium dans le méthanol à 0 °C pour conduire à un mélange de stéréoisomères **13**. Les stéréoisomères sont séparés ; le traitement du stéréoisomère de configuration (10*S*, 11*S*) par un équivalent de chlorure de tosylo (TsCl) dans la pyridine conduit à un mélange **14**. Le traitement de **14** par le méthanolate de sodium dans le méthanol conduit, entre autre, à l'hormone juvénile Cécropia.

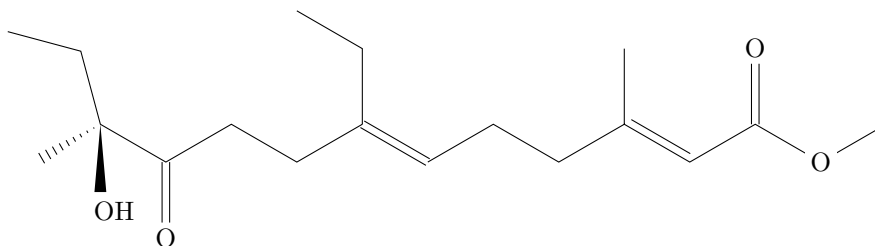


Figure 16 Composé **12**

IV.E.2) Donner une représentation topologique spatiale du composé **11**.

IV.E.3) Donner une représentation topologique spatiale des stéréoisomères **13** et indiquer la relation de stéréoisomérisie qui les lie.

IV.E.4) Donner le mécanisme réactionnel de la formation de l'hormone juvénile Cécropia à partir d'un des composés du mélange **14**.

IV.E.5) Justifier le fait que l'hormone juvénile Cécropia ne puisse pas être obtenue exclusivement.

# Données

## Extrait du tableau périodique

Numéro atomique	1	6	7	8	16	17	56
Symbole	H	C	N	O	S	Cl	Ba
Masse molaire atomique (g·mol <sup>-1</sup> )	1,01	12,0	14,0	16,0	32,1	35,5	137

## Grandeurs thermodynamiques (à 298 K)

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

	Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	Température d'ébullition (°C sous 1 bar)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile ( $\ell$ )	85		-120
2-hydroxy-2-méthylpropanamide ( $\ell$ )	103		-470
MMA	100	100,5	
H <sub>2</sub> O ( $\ell$ )	18	100,0	-290
CH <sub>3</sub> OH	32	65,0	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132		

## Eau et solutions aqueuses

Solubilité du sulfate d'ammonium à 10 °C	73 g dans 100 g d'eau
Produit de solubilité du sulfate de baryum à 298 K	$pK_s(\text{BaSO}_4) = 10$
Solubilité du chlorure de baryum à 298 K	360 g·L <sup>-1</sup>
Solubilité du dioxyde de carbone gazeux à 298 K	0,04 mol·L <sup>-1</sup>
Enthalpie standard de dissolution des cristaux de sulfate d'ammonium à 298 K	11,1 kJ·mol <sup>-1</sup>
Capacité massique thermique des solutions aqueuses de sulfate d'ammonium à 298 K	3,0 kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 100 °C	$2,26 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

## Constantes d'acidité (à 298 K)

	CO <sub>2</sub> (aq)/HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)/CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	ion pyridinium (aq)/pyridine (aq)	RCO <sub>2</sub> H(aq)/RCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)
pK <sub>a</sub>	6,3	10,2	5,2	4 à 5
	R <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> (aq)/R <sub>3</sub> N(aq)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)/NH <sub>3</sub> (aq)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)/HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)
pK <sub>a</sub>	9 à 10	9,2	acidité forte	1,9

## Données spectroscopiques

Infrarouge : nombre d'onde de vibration de quelques liaisons

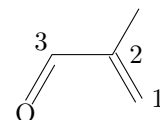
Liaison	OH (alcool)	C $\equiv$ N	C = O (ester)	C = O (aldéhyde conjugué)	C = C
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	3200-3600	2240-2260	1700-1740	1680-1690	1640-1690
	forte - large	moyen	fort	fort	moyen

RMN 1H : déplacement chimique de quelques protons (proton correspondant noté en gras)

C = C - <b>H</b>	-CH <sub>2</sub> - <b>OH</b>	N $\equiv$ C - <b>CH</b>	O = C - <b>CH</b>	C = C - C - <b>H</b>
4,6 - 8,0 ppm	0,5 - 5,5 ppm	2,2 - 3,0 ppm	2,0 - 4,0 ppm	1,3 - 2,0 ppm
- <b>CH</b> - OH	C(tétra) - <b>H</b>	O = C - <b>H</b> (aldéhyde)	O = C - O - <b>CH</b> (ester)	
3,2 - 5,0 ppm	1,4 - 1,8 ppm	9,0 - 10,0 ppm	3,3 - 4,1 ppm	

### Quelques orbitales moléculaires de la méthacroléine

La géométrie de la molécule dans les différentes représentations d'OM est celle représentée sur la structure en haut de la colonne gauche du tableau. Pour chacun des atomes de carbone C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> (numérotation ci-contre) et pour l'atome d'oxygène, on donne  $\sum C_i^2$  la somme des carrés des coefficients des différentes orbitales atomiques (de l'atome considéré) dans l'orbitale moléculaire *i* étudiée.



Énergie	-10,5 eV	-10,2 eV (HO)	-0,3 eV (BV)
$\sum C_i^2$ sur C <sub>1</sub>	0,43	0,01	0,36
$\sum C_i^2$ sur C <sub>2</sub>	0,38	0,14	0,18
$\sum C_i^2$ sur C <sub>3</sub>	0,00	0,06	0,27
$\sum C_i^2$ sur O	0,08	0,67	0,18

### Oxydants couramment utilisés en chimie organique

Oxydants	Conditions d'utilisation
CrO <sub>3</sub> (s), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Oxydation d'alcools simples non fonctionnalisés, suroxydation possible
Complexe trioxyde de chrome-pyridine	Oxydation ménagée d'alcools (sans suroxydation), composé sensible aux acides forts
Chlorochromate de pyridinium	Oxydation des alcools allyliques en aldéhydes correspondant, oxydation des alcools primaires en aldéhydes ou en acides carboxyliques suivant les conditions

### Réactivité relative des agents réducteurs donneur d'hydrure

	Chlorure d'acyle	Aldéhyde ou cétone	Ester	Ion carboxylate
LiAlH <sub>4</sub>	alcool	alcool	alcool	alcool
LiAlH(OtBu) <sub>3</sub>	aldéhyde	alcool	alcool	
NaBH <sub>4</sub>		alcool		
DIBAL		alcool	aldéhyde	alcool

• • • FIN • • •