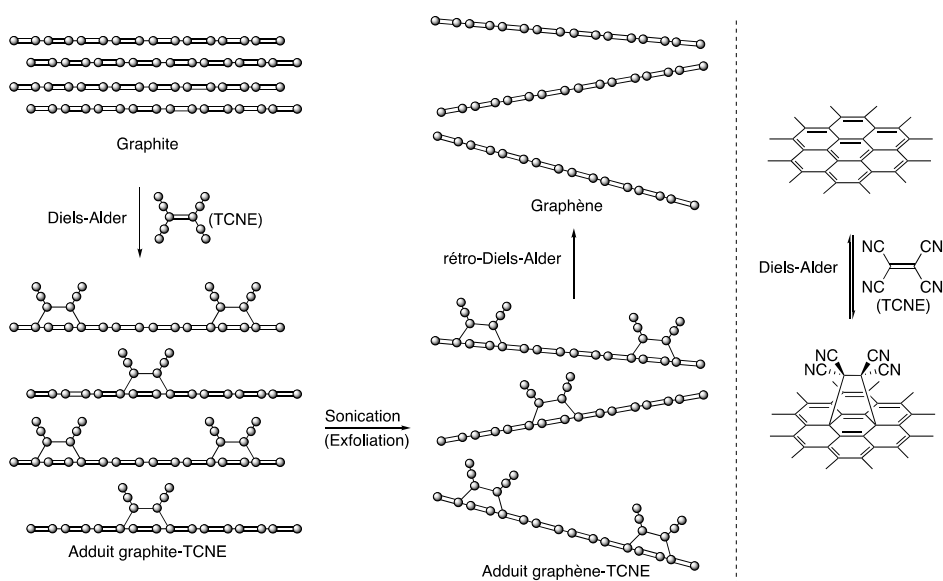


## DM13 – Chimie organique (dont Diels-Alder) (en prévision du DS du 16 mars 2024)

Le graphène a été découvert en 2004 par deux physiciens russes, A. Geim et K. Novoselov<sup>1</sup>, récompensés en 2010 par le prix Nobel de physique. Ce nouveau matériau, issu du carbone graphite, présente des propriétés extraordinaires. Sa mobilité électronique 120 fois supérieure à celle du silicium, sa très grande conductivité thermique, sa résistance mécanique et sa transparence font de lui un matériau aux applications prometteuses.

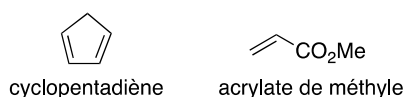
### A – Exfoliation du graphite par fonctionnalisation du graphène selon la réaction de Diels-Alder

Le graphite est constitué d'un ensemble de plans moléculaires parallèles nommés graphène. L'obtention de graphène à partir de graphite nécessite de désolidariser les plans de graphène et de les maintenir éloignés. L'utilisation d'ultrasons (sonication) permet de perturber le réseau de feuillets de graphène et de les éloigner temporairement. Pour éviter qu'ils ne se réassocient, le graphite est mis en présence de tétracyanoéthylène (TCNE) qui réagit avec le graphène par réaction de Diels-Alder (Schéma 1)<sup>2</sup>. La fixation de ces groupements volumineux sur les feuillets de graphène les maintient éloignés. Le graphène pur est ensuite formé par rétro-Diels-Alder à l'aide d'un chauffage à environ 100 °C.



**Schéma 1.** Production de graphène par exfoliation du graphite via une réaction de Diels-Alder réversible

1. La réaction de Diels-Alder est sous contrôle cinétique orbitaire. Expliquer la signification de ce terme.
2. En vous appuyant sur l'exemple d'une réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et l'acrylate de méthyle (Figure 1), représenter les stéréoisomères de configuration formés lors de cette réaction.



**Figure 1**

<sup>1</sup> K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669

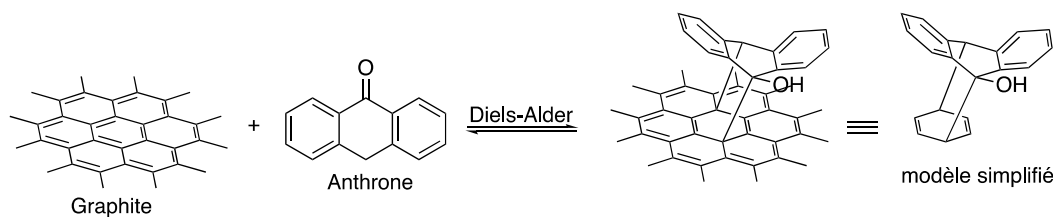
<sup>2</sup> Z. Ji, J. Chen, L. Huang, G. Shi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2806–2809.

3. Identifier les stéréoisomères issus d'une approche *endo* et ceux issus d'une approche *exo*.
4. Justifier la formation majoritaire de certains stéréoisomères de configuration en exploitant les données orbitales fournies à la page suivante.

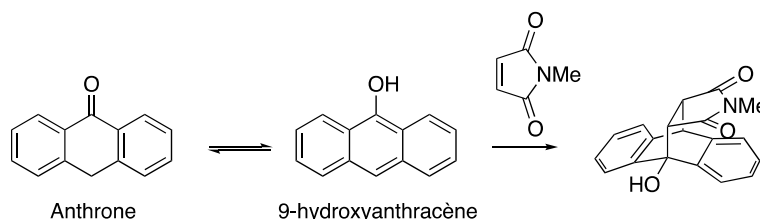
**Orbitales frontalières simplifiées, énergies (en eV) et coefficients de la combinaison linéaire d'orbitales p dans le cyclopentadiène et dans l'acrylate de méthyle.**

Cyclopentadiène			Acrylate de méthyle		
Perspective	Vue dessus	Énergie (eV)	Perspective	Vue dessus	Énergie (eV)
BV		0,48			-0,01
HO		-9,08			-11,07

L'anthrone (Schéma 2), et ses dérivés, se sont avérés particulièrement intéressants pour réaliser l'exfoliation du graphite, du fait de leur très grande réactivité dans les réactions de Diels-Alder. Dans les années 1990, l'équipe de Rickborn a montré que l'anthrone, qui est en équilibre avec sa forme énoil, le 9-hydroxyanthracène, réagit 10 000 fois plus vite que l'anthracène sur le *N*-méthylmaléimide (Schémas 2 et 3).<sup>3</sup>



**Schéma 2.** Exfoliation du graphite par réaction de type Diels-Alder avec l'anthrone

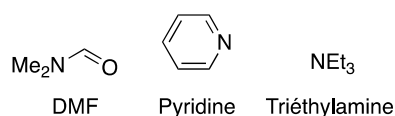


**Schéma 3.** Exemple de réaction de Diels-Alder mettant en jeu l'anthrone

5. Identifier le rôle diène ou diénophile joué par l'anthrone dans la réaction de Diels-Alder du Schéma 3.
6. Proposer une justification à la réactivité supérieure du 9-hydroxyanthracène par rapport à l'anthracène pour une réaction de Diels-Alder.

<sup>3</sup> M. Koerner, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2662–2672.

7. L'équilibre céto-énolique anthrone/9-hydroxyanthracène est fortement dépendant du solvant et il apparaît que la forme cétone est favorisée dans des solvants non polaires tandis que la forme énol existe majoritairement dans des solvants tels que le DMF, la pyridine ou la triéthylamine (Figure 1). Proposer une justification.



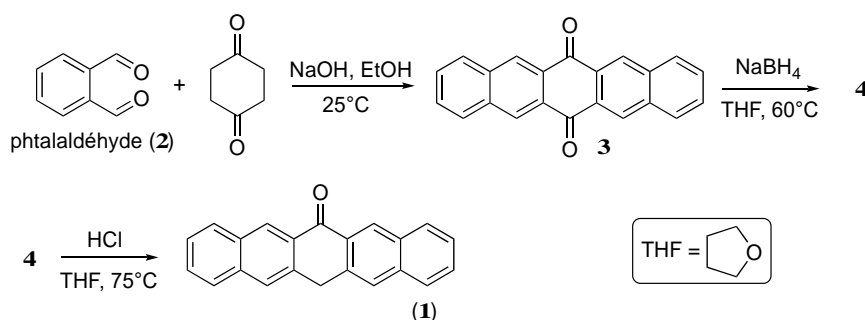
**Figure 2**

8. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du 9-hydroxyanthracène à partir de l'anthrone en milieu basique ( $\text{HO}^-$  sera utilisé comme modèle de base).

Un des intérêts de la réaction de Diels-Alder est son caractère réversible. Après exfoliation du graphite, la réaction de rétro-Diels-Alder permet d'obtenir le graphène (Schéma 1).

9. Proposer un schéma mécanistique pour la réaction de type « rétro-Diels-Alder » sur le modèle simplifié du Schéma 2 sachant qu'il s'agit de la réaction inverse d'une cycloaddition [8+4].

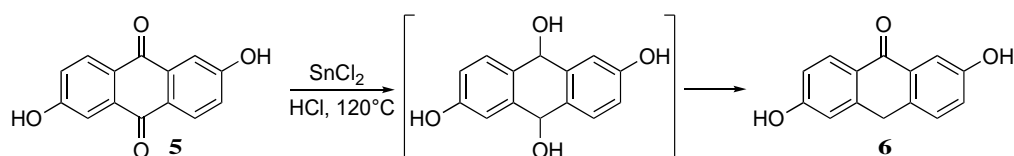
Parmi les dérivés de l'anthrone évalués pour l'exfoliation du graphite, la pentacén-6(13H)-one (**1**) s'est avérée particulièrement efficace. Sa synthèse à partir du phtalaldéhyde (**2**) est décrite dans le Schéma 4.



**Schéma 4.** Préparation de la pentacén-6(13H)-one (**1**).

10. Proposer un mécanisme réactionnel pour la première étape de la synthèse (formation de l'espèce (**3**) en se limitant à l'addition d'un seul équivalent de phtalaldéhyde (**2**).
11. Représenter la structure de l'espèce (**4**) obtenue par réaction de la dicétone (**3**) avec le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) sans tenir compte de la stéréochimie. Dénombrer et représenter les stéréoisomères de configuration qui peuvent être obtenus. Identifier les relations de stéréoisomérisie.
12. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation de la pentacén-6(13H)-one (**1**) à partir de l'espèce (**4**).

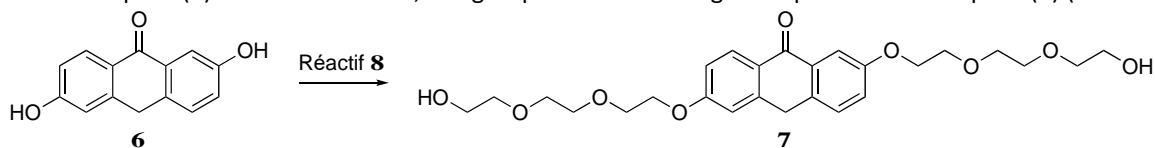
L'utilisation du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) n'est pas efficace sur certains dérivés de l'anthrone comme c'est le cas pour la synthèse de l'espèce (**6**) formée à partir de la quinone (**5**) (Schéma 5). Pour ces substrats faiblement réactifs, une réduction par le dichlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ , couple  $\text{SnCl}_4/\text{SnCl}_2$ ) est préférée pour former intermédiairement un diol, qui, en milieu acide, évolue vers la formation de l'espèce (**6**).



**Schéma 5.** Réduction d'autres quinones.

13. Proposer une explication à l'inefficacité de  $\text{NaBH}_4$  sur la quinone (**5**).
14. Donner l'équation de la réaction modélisant la réduction de la quinone (**5**) en diol par  $\text{SnCl}_2$  en milieu acide chlorhydrique.

Afin de rendre l'espèce (6) soluble dans l'eau, des groupements lui sont greffés pour former l'espèce (7) (Schéma 6).

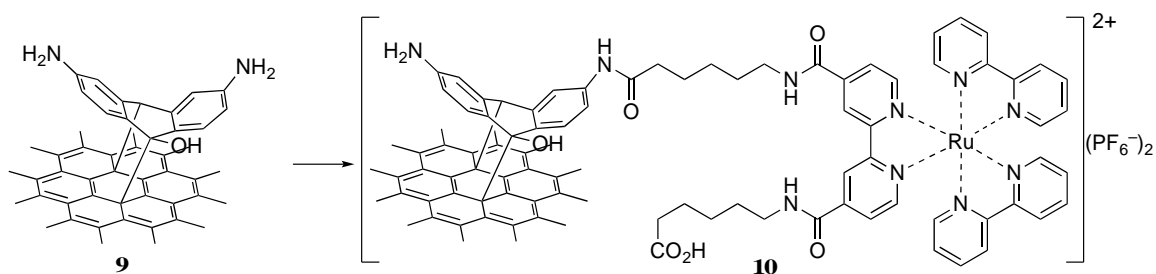


**Schéma 6.** Dérivé de l'anthrone hydrosoluble.

15. Proposer une synthèse de l'espèce (7) en précisant les réactifs et des conditions expérimentales raisonnables.

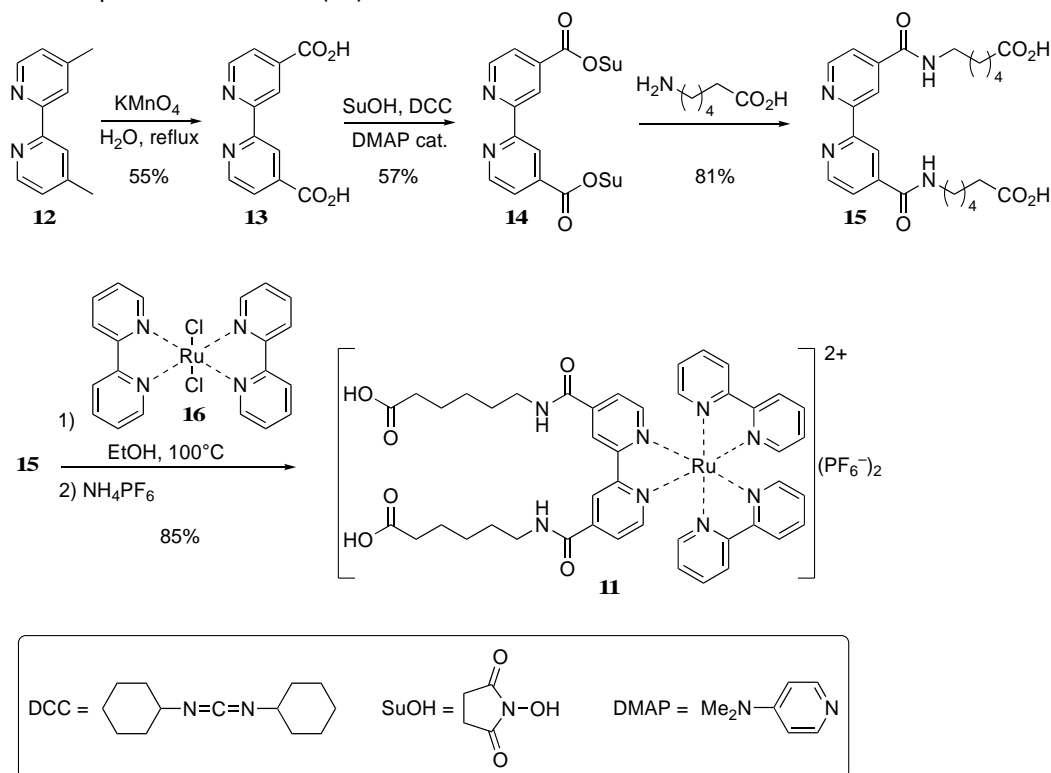
### B-Post-fonctionnalisation des adduits de graphène

Les adduits du graphène, fonctionnalisés par réaction de Diels-Alder, peuvent par la suite être post-fonctionnalisés, c'est-à-dire modifiés par réaction avec d'autres espèces chimiques, afin de leur conférer des propriétés intéressantes. Cette partie aborde l'introduction d'un complexe de ruthénium sur la surface d'un graphène fonctionnalisé par un dérivé de l'anthrone **9** possédant deux groupements amino (Schéma 7). Ces complexes de ruthénium possèdent des propriétés photophysique, photochimique et rédox très intéressantes pouvant être exploitées dans des matériaux composites pour élaborer des biocapteurs ou des photocatalyseurs.



**Schéma 7.** Post-fonctionnalisation de feuillets de graphène par des complexes de ruthénium.

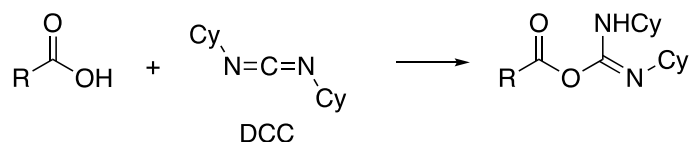
La synthèse du complexe de ruthénium (11) est décrite dans le Schéma 8.



**Schéma 8.** Synthèse du complexe de ruthénium (11)

La synthèse de la 2,2'-bipyridine fonctionnalisée (**15**) débute par l'oxydation des groupes méthyle de la bipyridine substituée (**12**) par le permanganate de potassium dans l'eau. Les acides carboxyliques sont activés par l'introduction d'un groupe succinimide à l'aide du *N*-hydroxysuccinimide (SuOH) en présence de l'agent de couplage dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et d'une quantité catalytique de *N,N*-diméthylpyridin-4-amine (DMAP). Les chaînes à acide carboxylique terminal sont finalement introduites par réaction de l'espèce (**14**) avec l'acide 6-aminohexanoïque.

16. Calculer la variation du nombre d'oxydation des atomes de carbone dont l'environnement a été modifié lors de la formation de l'espèce (**13**) à partir de la bipyridine (**12**) et justifier qu'il s'agit d'une oxydation.  
 17. En vous aidant du Schéma 9, indiquer l'intérêt de l'utilisation du dicyclohexylcarbodiimide (DCC).



Cy = cyclohexyle

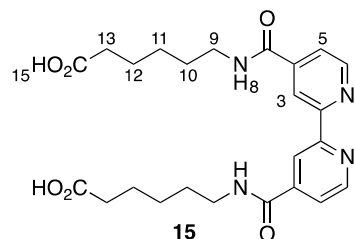
**Schéma 9.** Réaction du DCC avec un acide carboxylique.

18. La DMAP agit comme catalyseur nucléophile dans la formation de l'espèce (**14**). Proposer un mécanisme réactionnel pour illustrer ce rôle en partant du produit formé entre l'acide carboxylique et le DCC Schéma 9).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN)  $^1\text{H}$  de l'espèce (**15**) a été enregistré à 400 MHz dans le  $\text{DMSO}-d_6$  et présente les signaux suivants :



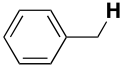
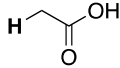
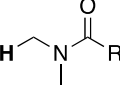




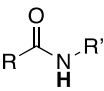

Signal	$\delta$ (ppm) <sup>a</sup>	I <sup>b</sup>	Multiplicité <sup>c</sup>
A	1,20–1,65	12	m
B	2,22	4	t, $J = 7,1 \text{ Hz}$
C	3,30	4	dt, $J = 6,3 \text{ et } 7,0 \text{ Hz}$
D	7,84	2	d, $J = 4,6 \text{ Hz}$
E	8,79	2	s
F	8,86	2	d, $J = 4,6 \text{ Hz}$
G	8,95	2	t, $J = 6,3 \text{ Hz}$
H	12,01	2	s

<sup>a</sup> Déplacement chimique. <sup>b</sup> Intégration. <sup>c</sup> m : multiplet, s : singulet, d : doublet, t : triplet, dt : doublet de triplets.



19. Attribuer chacun des signaux aux différents atomes d'hydrogène de la molécule (**15**) (voir données en fin d'énoncé). La multiplicité des signaux RMN  $^1\text{H}$  devra être justifiée et les résultats présentés sous la forme d'un tableau.  
 20. Donner la configuration électronique de l'atome de ruthénium et de l'ion ruthénium présent dans le complexe (**11**) sachant que le ruthénium appartient à la 8<sup>ème</sup> colonne et 5<sup>ème</sup> période.  
 21. Indiquer la géométrie des complexes (**11**) et (**16**).  
 22. Calculer le nombre d'oxydation du ruthénium dans le complexe (**16**) et dans le complexe (**11**).  
 23. Le complexe formé (**11**) est chargé et peut être facilement séparé du complexe initial (**16**) à l'aide d'une résine échangeuse d'ions. Rappeler le principe de cette technique.

**Annexe. RMN  $^1\text{H}$  (gamme de déplacements chimiques).<sup>4</sup>**

Proton	$\delta$ (ppm)
	0,8–1,3
	1,5–2,4
	2,3–2,9
	1,9–2,8
	2,3–3,7
	3,4–4,2
	4,5–7,2
	6,5–9,0
	9,0–10,5
	6–10
	10–12

<sup>4</sup> E. Prestsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 4 edn. 2009.