

SESSION 2026

---

**AGRÉGATION  
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE  
Option : CHIMIE**

**PROBLÈME DE CHIMIE**

Durée : 6 heures

---

*Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.*

*Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier. Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire**

**Tournez la page S.V.P.**

A

## INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500B	103	2709





## Le Phosphore

Le phosphore est un élément chimique essentiel qui occupe une place centrale aussi bien en chimie qu'en biologie. Dans la nature, on le rencontre principalement sous forme de phosphates, minéraux indispensables au fonctionnement des organismes vivants. En biologie, le phosphore joue un rôle clé dans la structure et l'énergie cellulaire : il entre dans la composition des acides nucléiques (ADN et ARN), assurant ainsi la transmission de l'information génétique, et participe au métabolisme énergétique par l'intermédiaire de l'ATP, principale molécule de stockage et de transfert d'énergie dans les cellules. On le retrouve également dans les membranes cellulaires sous forme de phospholipides, où il contribue à la compartimentation et à la régulation des échanges.

En chimie, le phosphore présente un grand intérêt par la diversité de ses états d'oxydation et la richesse de ses composés. Ses différentes formes allotropiques, comme le phosphore blanc, rouge ou noir, témoignent de sa versatilité. Les phosphates sont largement utilisés dans l'industrie, que ce soit dans les engrais, les détergents ou encore comme additifs alimentaires. En chimie moléculaire, le phosphore, par sa polyvalence, joue un rôle central dans de nombreuses réactions chimiques, qu'il s'agisse des réactions de Wittig et Mitsunobu ou de son utilisation comme ligand en catalyse asymétrique. Cette diversité de comportements fait de lui un élément clé de la chimie organique moderne, que nous explorerons ici sous plusieurs angles. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'élément phosphore et à des généralités sur la RMN du phosphore, puis nous aborderons des problématiques de chimie des solutions avec l'étude de l'acide phosphorique et des phosphates avant d'aborder des réactions classiques de la chimie organique mettant en œuvre des composés phosphorés telles que la réaction de Wittig ou de la catalyse asymétrique.

### TABLE DES MATIERES

I. L'élément phosphore et sa RMN.	2
II. L'acide phosphorique et les phosphates	2
III. Réaction de Wittig	6
A – Réactions avec un ylure non stabilisé	6
B – Réactions avec un ylure stabilisé	9
IV. Utilisation des phosphines en catalyse asymétrique	10
A – Synthèse du BINAP	10
B – Utilisation en catalyse asymétrique : effets non linéaires	11
 ANNEXES	 15
A1. Données générales	15
A2. Données RMN <sup>1</sup> H et <sup>31</sup> P	15
A3. Théorie de Debye-Hückel	17
A4. Conformations du cyclobutane	17

Des questions considérées comme relevant d'un socle fondamental de connaissances et de compétences sont repérées par un astérisque (\*).

Plusieurs questions nécessitent une prise d'initiative du candidat. Toute proposition cohérente et argumentée, même non aboutie, sera valorisée dans le barème.

Le candidat attachera une grande importance à la clarté, la précision et la concision des réponses qui devront être justifiées avec soin. L'écriture symbolique et la schématisation seront réalisées elles aussi avec la plus grande rigueur.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur ou une imprécision dans l'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

## I. L'élément phosphore et sa RMN

Le phosphore présente un seul isotope stable, de nombre de masse  $A = 31$ , et il s'agit du seul isotope présent dans la nature. Il possède un spin nucléaire égal à  $\frac{1}{2}$ . Les deux radioisotopes ayant des demi-vies supérieures à quelques minutes sont le  $^{33}\text{P}$  (25,34 jours) et le  $^{32}\text{P}$  (14,26 jours). Ce dernier se désintègre en émettant une particule  $\beta^-$ .

1. (\*) Écrire la configuration électronique du  $^{31}\text{P}$  à l'état fondamental et déterminer son nombre de neutrons.
2. Donner l'équation de désintégration du  $^{32}\text{P}$ .
3. (\*) Définir le temps de demi-vie et exprimer l'évolution de la concentration en quantité de matière en  $^{32}\text{P}$  en fonction du temps. Exprimer et calculer la valeur de la constante de vitesse de désintégration du  $^{32}\text{P}$ .
4. (\*) Rappeler la condition sur  $A$  et  $Z$  nécessaire pour qu'un noyau soit observable en RMN. En déduire pourquoi le phosphore  $^{31}\text{P}$  est actif en RMN.
5. (\*) Déterminer si le phosphore  $^{32}\text{P}$ , s'il était stable, serait observable en RMN.
6. (\*) Déterminer la multiplicité du signal observé en précisant l'intensité relative des pics pour  $\text{PH}_3$  en RMN du phosphore  $^{31}\text{P}$ .
7. (\*) Déterminer la multiplicité du signal observé en précisant l'intensité relative des pics pour  $\text{PH}_3$  en RMN du proton.

Le diéthylphosphonate ( $\text{HP(O)(OEt)}_2$ ) présente un singulet de déplacement chimique  $\delta = 7,3$  ppm lorsque l'on réalise son spectre RMN  $^{31}\text{P}$  découplé du proton (fréquence du spectromètre utilisé :  $f = 400$  MHz pour la RMN du proton) dans le  $\text{CDCl}_3$ . On donne comme ordre de grandeur pour les constantes de couplages  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  les valeurs suivantes :  $^1J = 600\text{-}700$  Hz,  $^2J = 20\text{-}30$  Hz,  $^3J = 6\text{-}10$  Hz, les constantes de couplage supérieures sont trop petites pour être observées ( $^4J < 1$  Hz).

8. (\*) Représenter la structure de Lewis du diéthylphosphonate ( $\text{HP(O)(OEt)}_2$ ).
9. (\*) Donner la signification du chiffre en exposant dans les constantes de couplage  $^1J$ ,  $^2J$  et  $^3J$ .
10. (\*) Exprimer la fréquence de résonance  $\nu$  d'un signal en RMN  $^{31}\text{P}$  en fonction de son déplacement chimique  $\delta$ , de la fréquence  $f$  du spectromètre et des rapports gyromagnétiques appropriés. Calculer la fréquence correspondant au déplacement chimique  $\delta = 7,3$  ppm (la référence est prise à 0 avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).
11. Représenter l'allure du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  que l'on observe pour le diéthylphosphonate si on ne découple pas du proton en précisant le déplacement chimique et la multiplicité. On prendra pour valeur des constantes de couplage la moyenne des ordres de grandeur donnés ci-dessus.

## II. L'acide phosphorique et les phosphates

La teneur moyenne de l'écorce terrestre est de 0,11 % en phosphore. **Le principal minéral** est un phosphate calcique naturel, la fluorapatite phosphocalcique –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est obtenu par attaque de ce composé par de l'acide sulfurique concentré en présence d'eau. On forme ainsi, en même temps que l'acide phosphorique, du sulfate de calcium dihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et de l'acide fluorhydrique.

12. (\*) Ajuster l'équation de la réaction modélisant la formation de l'acide phosphorique. Nommer le type de réaction dont il s'agit.

En biologie, on utilise régulièrement un tampon phosphate salin ( $\text{pH} \sim 7,4$ ) pour conserver des protéines ou faire des cultures cellulaires. L'ajout de sels (chlorure de sodium et de potassium) permet de simuler un milieu biologique mais impacte fortement la force ionique du tampon pour le calcul de son pH. Pour préparer 1 L de tampon phosphate PBS, on utilise les quantités suivantes, puis le pH est ajusté à 7,4 en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré :

Concentration	Réactif	Quantité utilisée (pour préparer 1 L)
$137 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	NaCl	8,0 g
$2,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	KCl	0,2 g
$10,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	1,44 g
$1,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,245 g

13. (\*) Représenter le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique.
14. (\*) Exprimer le pH de ce tampon en assimilant les activités des espèces solubles à leurs concentrations. Calculer sa valeur.
15. Montrer, en utilisant la théorie de Debye-Hückel, qu'il est possible d'établir une équation de Henderson-Hasselbach comportant une valeur modifiée  $pK_{a_2}'$  du  $pK_{a_2}$  dont on donnera l'expression en fonction de la force ionique de la solution. En déduire une nouvelle estimation du pH de ce tampon.

Une étude expérimentale du  $pK_{a_2}$  de l'acide phosphorique en fonction de la force ionique  $I$  de la solution<sup>1</sup> a permis d'établir la relation suivante :  $pK_{a_2}'' = 7,18 - 1,52 * \sqrt{I} + 1,96 * I$  à 25 °C.

16. (\*) Calculer la valeur du nouveau pH du tampon.
17. Déterminer la quantité de matière d'acide chlorhydrique à introduire pour avoir comme valeur finale pH = 7,4 (on négligera la modification de la force ionique de la solution, ainsi que la dilution).

**Dans la suite du problème, on assimilera les activités aux concentrations et on prendra comme valeurs pour les  $pK_a$  de l'acide phosphorique celles fournies en annexe.**

Les phosphates sont également très utiles comme engrais mais leur présence trop importante dans les milieux naturels conduit à de l'eutrophisation. Il est donc important de les éliminer et également de les récupérer pour les recycler. Le principe est de faire précipiter les phosphates sous forme de struvite ( $MgPO_4NH_4 \cdot 6H_2O$ ). Nous allons ici illustrer cette récupération sur l'exemple du traitement d'eaux usées de l'industrie des engrais.<sup>2</sup> Dans ce cas, l'objectif est d'obtenir des cristaux de struvite afin d'avoir une plus grande pureté pour les réutiliser directement comme engrais. Le schéma industriel de cette opération est représenté ci-dessous (Figure 1).

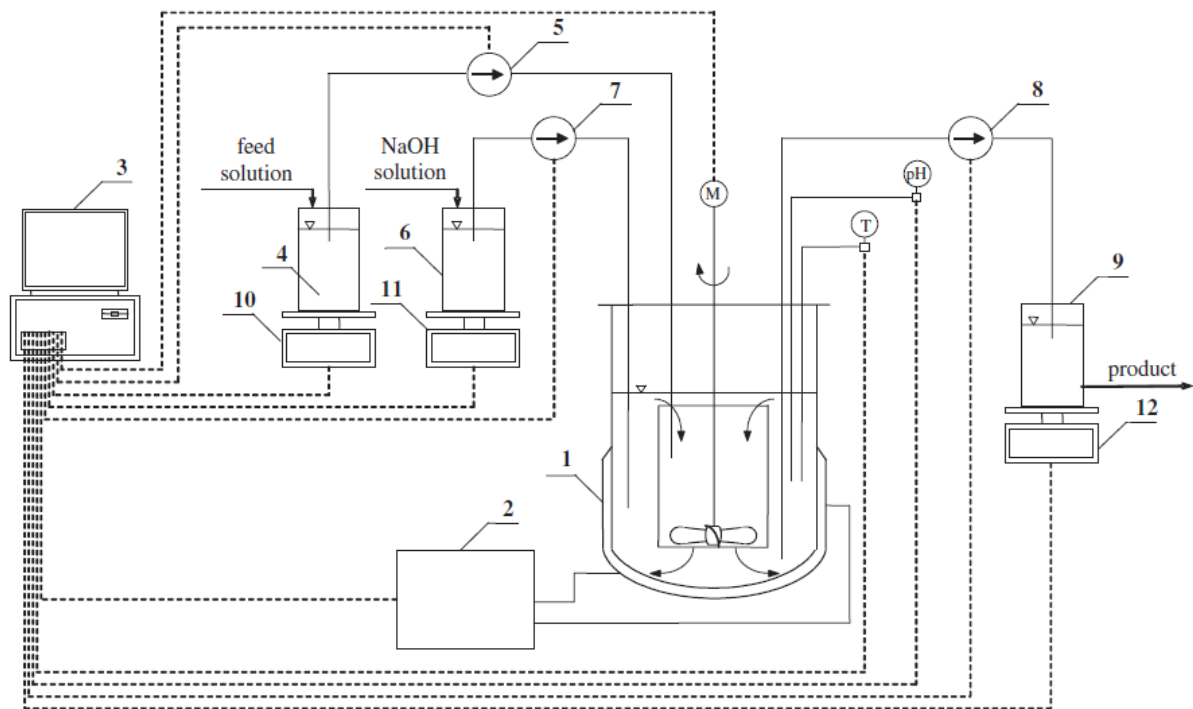


Fig. 1 – Schematic diagram of the experimental plant. 1 – DT MSMR type crystallizer with internal circulation of suspension, 2 – thermostat, 3 – PC computer, 4 – feed reservoir: wastewater,  $MgCl_2$  and  $NH_4Cl$ , 5 – feed proportioner (pump), 6 – alkalinity agent tank: aqueous solution of NaOH, 7 – proportioner (pump) of NaOH solution, 8 – receiver (pump) of product crystal suspension from the crystallizer tank, 9 – storage tank of a product crystal suspension, 10, 11, 12 – electronic balances, M – stirrer speed control/adjustment, pH – alkaline/acid reaction control/adjustment, T – temperature control/adjustment.

**Figure 1** : diagramme schématique du procédé industriel (feed proportioner = doseur d'alimentation)

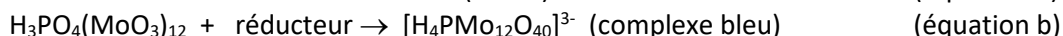
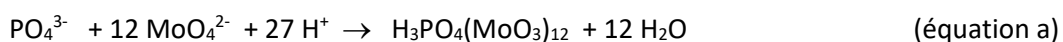
<sup>1</sup> R. C. Phillips, P. George, R. J. Rutman, *Biochemistry* **1963**, 2, 501.

<sup>2</sup> N. Hutnik, A. Kozik, A. Mazieniczuk, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia, *Water Research* **2013**, 47, 3635.

L'eau traitée contient une concentration en masse de phosphore de  $1\,452\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et son pH initial est de 3,6. On supposera que la densité de l'eau usée est identique à celle de l'eau pure. L'ajout de soude (composition massique 5 %) permet de fixer le pH dans le réacteur 1 (pH = 9). On négligera la dilution due à l'ajout de la solution de soude. La température est maintenue à 298 K. Dans ces conditions, on obtient 11,40 kg de cristaux de struvite par  $\text{m}^3$  d'eau traitée avec un temps de résidence de 3600 s dans le réacteur 1. Les eaux mères ont une concentration en quantité de matière totale en phosphate inférieure à  $10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

18. (\*) Calculer les quantités de matière de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et de  $\text{MgCl}_2$  solides introduites dans le réacteur 4 par litre de solution d'eau usée, sachant que l'on introduit ces composés dans les proportions suivantes P : Mg : N = 1 : 1,2 : 1 (proportions en quantité de matière). On néglige également l'augmentation de volume due à cet ajout.
19. (\*) Identifier l'espèce prédominante pour l'acide phosphorique à pH = 3,6 et à pH = 9. Calculer les concentrations en quantité de matière en  $\text{PO}_4^{3-}$  dans ces deux cas en ne prenant en compte que les équilibres acido-basiques.
20. (\*) Calculer les concentrations en quantité de matière en  $\text{NH}_4^+$  à pH = 3,6 et à pH = 9 en ne prenant en compte que les équilibres acido-basiques.
21. (\*) Exprimer le produit de solubilité de la struvite. Justifier le fait que la précipitation n'ait pas lieu dans le réacteur 4 mais bien dans le réacteur 1.
22. Expliquer pourquoi le réacteur 1 est contrôlé en température et les conséquences de ce contrôle sur l'efficacité du procédé.
23. (\*) Calculer la masse maximale de cristaux de struvite attendue par  $\text{m}^3$  d'eau traitée pour une concentration en masse de phosphore initiale à  $1\,452\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . En déduire le pourcentage de récupération des phosphates.

Le dosage des phosphates est évidemment très important pour établir la qualité d'une eau ou, comme dans l'exemple précédent, pour quantifier l'efficacité de la récupération des phosphates. Le dosage classique repose sur la formation d'un complexe de molybdène bleu, formé en milieu acide (grâce à l'ajout d'acide sulfurique) à partir de molybdate d'ammonium (composé  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ), de phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) et d'acide ascorbique comme réducteur. Les réactions modélisant ce dosage sont représentées ci-dessous (le molybdate d'ammonium libre en solution aqueuse l'anion molybdate  $\text{MoO}_4^{2-}$ ).<sup>3</sup>

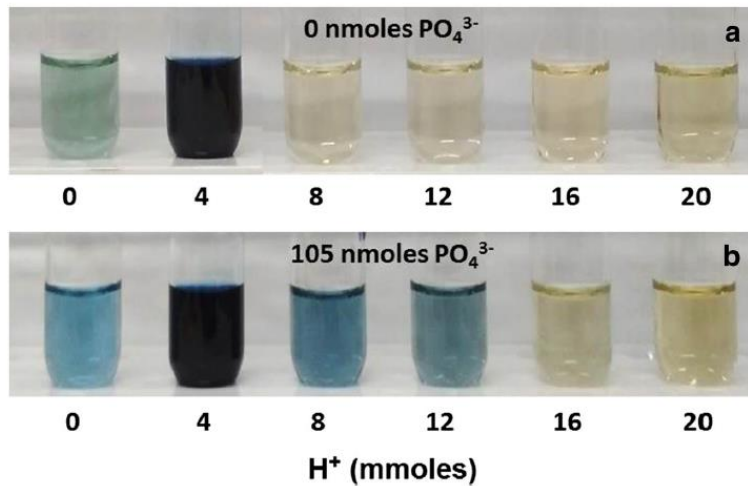


24. (\*) Déterminer les nombres d'oxydation du molybdène dans le molybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  et dans l'anion molybdate  $\text{MoO}_4^{2-}$ .
25. (\*) Déterminer le nombre d'oxydation du phosphore dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Justifier cette valeur par l'écriture de la structure de Lewis.
26. Sachant que dans l'équation b, seuls certains atomes de molybdène ont été réduits (diminution de 1 de leur nombre d'oxydation), indiquer les deux nombres d'oxydation présents pour le molybdène dans le complexe bleu ainsi que le nombre d'atomes de molybdène par complexe dans chaque nombre d'oxydation.

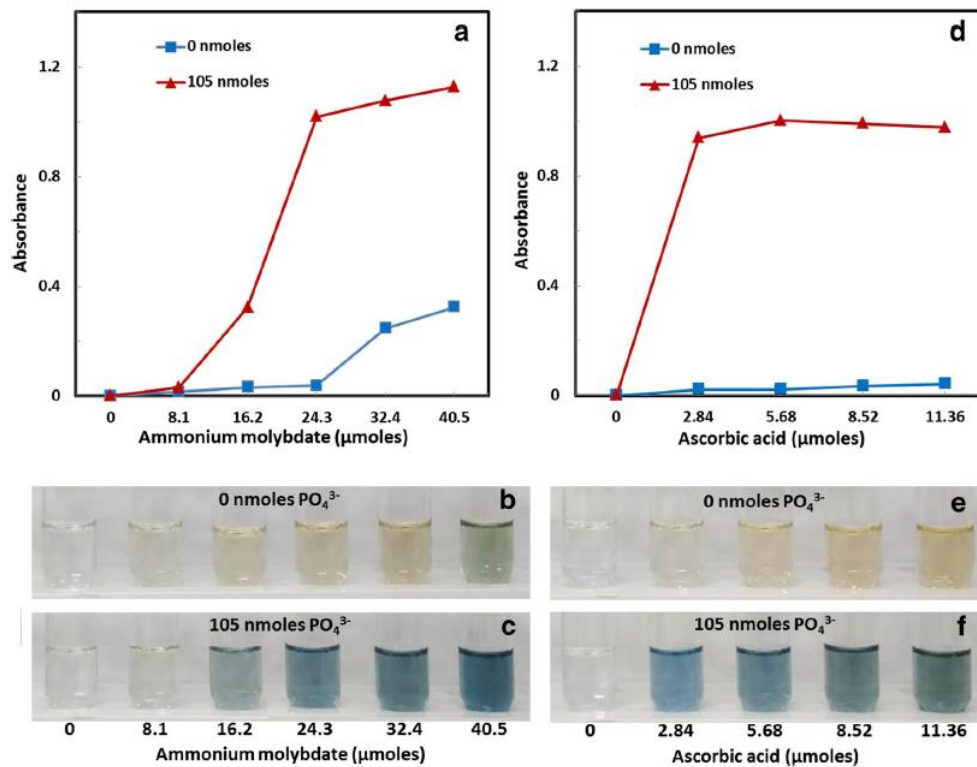
Une étude récente<sup>4</sup> a permis de montrer qu'un strict contrôle de la quantité d'acide sulfurique introduit était nécessaire au bon fonctionnement de ce dosage. La méthode a été optimisée en faisant varier successivement la quantité de  $\text{H}^+$  introduit (Figure 2), la quantité de molybdate d'ammonium, puis d'acide ascorbique réducteur (Figure 3). Dans les conditions optimales, il a ensuite été vérifié que l'on pouvait bien déterminer avec précision la concentration en phosphates (Figure 4).

<sup>3</sup> E. A. Nagul, I.D. McKelvie, P. Worsfold, S. D. Kolev, *Analytica Chimica Acta* **2015**, 890, 60.

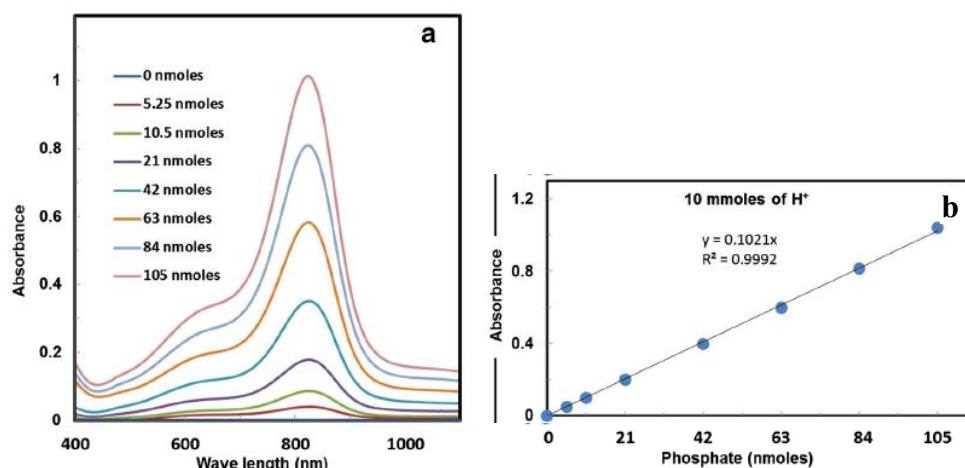
<sup>4</sup> S. Divya, P. Sharmila, J. Dinakaran, G. Yamal, K. S. Rao, P. Pardha-Saradhi, *Protoplasma* **2020**, 257, 319.



**Figure 2 :** Impact de la quantité de matière de  $H^+$  dans la formation du complexe bleu (a, b). Formation du complexe de molybdène bleu avec  $24,3 \mu\text{mol}$  de molybdate d'ammonium avec 0 nmol (a) et 105 nmol (b) de  $\text{PO}_4^{3-}$  en présence de  $5,68 \mu\text{mol}$  d'acide ascorbique dans une solution aqueuse (3 mL d'eau) contenant des quantités de matière variables de  $H^+$ , provenant de l'acide sulfurique (de 0 à 20 mmol).



**Figure 3 :** Détermination des concentrations optimales en molybdate d'ammonium et acide ascorbique pour la formation du complexe de molybdène bleu (a-f). Figures a-c : formation du complexe de molybdène bleu en faisant varier la quantité de matière de molybdate d'ammonium (0 à  $40,5 \mu\text{mol}$ ) en présence de 0 nmol (a, b) et 105 nmol (a, c) de  $\text{PO}_4^{3-}$  dans une solution aqueuse acide (10 mmol de  $H^+$  dans 3 mL d'eau) contenant  $5,68 \mu\text{mol}$  d'acide ascorbique. Figures d-f : formation du complexe de molybdène bleu en faisant varier la quantité de matière d'acide ascorbique (0 à  $11,36 \mu\text{mol}$ ) en présence de 0 nmol (d, e) et 105 nmol (d, f) de  $\text{PO}_4^{3-}$  dans une solution aqueuse acide (10 mmol de  $H^+$  dans 3 mL d'eau) contenant  $24,3 \mu\text{mol}$  de molybdate d'ammonium. L'absorbance est enregistrée à 820 nm (pour tracer les courbes a, d).



**Figure 4** : Evaluation des conditions optimisées pour la quantification de  $\text{PO}_4^{3-}$  (a-b). Spectre d'absorption (a) du milieu réactionnel résultant de l'incubation de 24,3  $\mu\text{mol}$  de molybdate d'ammonium avec différentes concentrations de  $\text{PO}_4^{3-}$  (0-105 nmol) en présence de 5,68  $\mu\text{mol}$  d'acide ascorbique dans une solution aqueuse acide (10 mmol de  $\text{H}^+$  dans 3 mL d'eau) et tracé de la courbe présentant l'absorbance à 820 nm du complexe de molybdène bleu en fonction de la quantité de matière de phosphate introduite (b).

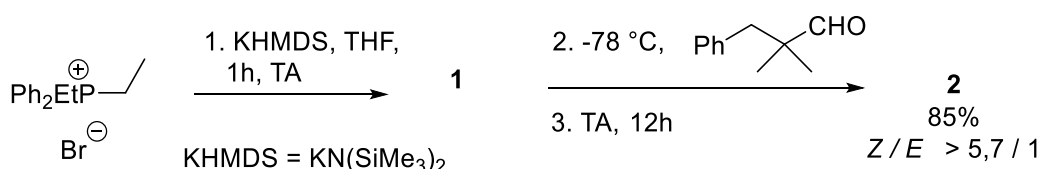
27. À l'aide de la figure 2, expliquer pourquoi la quantité optimale de  $\text{H}^+$  introduits doit être comprise entre 8 et 12 mmol afin d'avoir une réponse correcte.
28. À l'aide de la figure 3, expliquer pourquoi les quantités de molybdate d'ammonium et d'acide ascorbique retenues sont celles utilisées pour réaliser l'étude de la figure 4.
29. Dans les conditions optimales précédemment déterminées, expliquer l'intérêt des mesures d'absorbance à concentration variable dans la figure 4.
30. Sachant que chaque molécule d'acide ascorbique peut donner 2 électrons lors d'une réduction, déterminer la valeur du ratio théorique pour la quantité de molybdène et d'acide ascorbique par rapport au phosphate. Comparer ce ratio avec le ratio réel des conditions optimisées.

### III. Réaction de Wittig

Cette réaction, découverte en 1953, et qui a valu le prix Nobel à son auteur en 1979, permet la formation d'un alcène en condensant un dérivé carbonyle (aldéhyde ou cétone) et un ylure de phosphore. La configuration *Z* ou *E* de la double liaison formée dépend en particulier de la stabilité de l'ylure de phosphore initial. Bien qu'ancienne, cette réaction a suscité de nombreuses études mécanistiques qui n'ont conduit que récemment (début des années 2000) à l'élucidation de celui-ci.<sup>5</sup> Nous allons nous intéresser à ces études en nous restreignant aux ylures stabilisés et non stabilisés dans des conditions dites « sans sel », c'est-à-dire en l'absence de cation lithium.

#### A – Réactions avec un ylure non stabilisé<sup>6</sup>

Une réaction de Wittig impliquant un ylure non stabilisé est réalisée, le schéma de synthèse correspondant est proposé en figure 5.



**Figure 5** : Réaction de Wittig avec un ylure non stabilisé.

Le composé **2** a été isolé sous la forme de deux diastéréoisomères **a** et **b** qui ont été séparés. Leurs spectres RMN protons ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré sur un appareil de fréquence 500 MHz.

<sup>5</sup> Revue synthétisant les divers mécanismes : P. A. Byrne, D. G. Gilheany, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6670.

<sup>6</sup> E. Vedejs, C. F. Marth, R. Ruggeri, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3940.

Description RMN  $^1\text{H}$  de **2** ( $\delta$ , ppm – 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

Isomère **a** : 7,30-7,10 (5H, m) ; 5,37 (1H, dq,  $J = 12,0$  et  $7,2$  Hz) ; 5,27 (1H, dq,  $J = 12,0$  et  $1,6$  Hz) ; 2,66 (2H, s) ; 1,63 (3H, dd,  $J = 7,2$  et  $1,6$  Hz) ; 1,12 (6H, s).

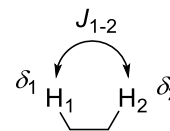
Isomère **b** : 7,23-7,08 (5H, m) ; 5,45 (1H, dq,  $J = 15,5$  et  $1,6$  Hz) ; 5,23 (1H, dq,  $J = 15,5$  et  $6,4$  Hz) ; 2,54 (2H, s) ; 1,65 (3H, dd,  $J = 6,4$  et  $1,6$  Hz) ; 0,96 (6H, s).

**31.** (\*) Représenter la structure du composé **1**. Préciser les deux formes mésomères possibles.

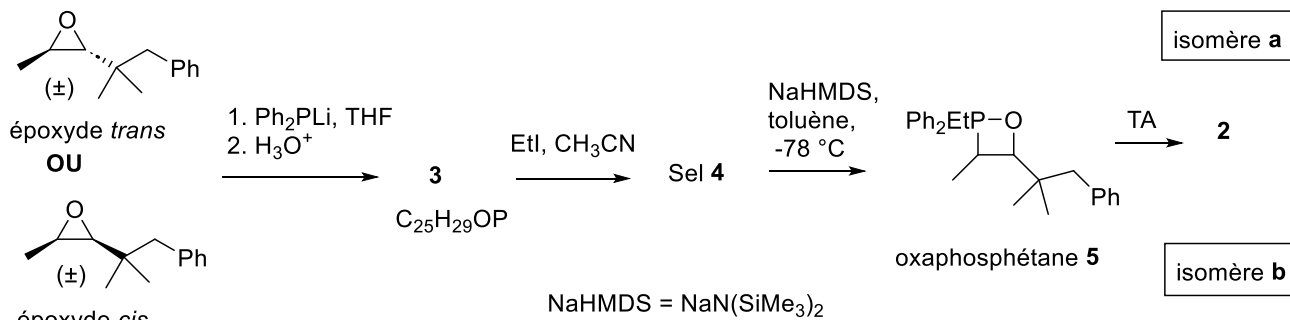
**32.** Représenter la structure de l'isomère *Z* (isomère majoritaire) du composé **2**.

**33.** (\*) Comparer la stabilité thermodynamique des isomères *Z* et *E*.

**34.** Interpréter les spectres RMN  $^1\text{H}$  des deux isomères **2a** et **2b** en identifiant l'isomère *Z* et l'isomère *E* : indiquer sur un schéma (cf modèle ci-contre) les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplages en précisant entre quels protons on observe ces dernières.



Pour étudier le mécanisme, on réalise la séquence réactionnelle suivante (Figure 6) à partir des époxydes *cis* et *trans* (racémiques) de façon indépendante. L'époxyde *trans* conduit dans toute la séquence **exclusivement** aux isomères **a**, tandis que l'époxyde *cis* conduit aux isomères **b**. Les composés **3** et **4** sont isolés. La RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  des oxaphosphétanes est effectuée *in situ* à basse température. Lorsque la température remonte, l'oxaphosphétane se décompose pour donner le composé **2** sous la forme d'un unique stéréoisomère (**a** ou **b** selon que la séquence a été réalisée à partir de l'époxyde *trans* ou l'époxyde *cis*). *Remarque* : pour les mécanismes demandés, on ne représentera que ceux correspondants à l'isomère **a**.



**Figure 6** : Étude du mécanisme de la réaction de Wittig avec un ylure non stabilisé. Deux séquences réactionnelles indépendantes : époxyde *trans* → **3a** → **4a** → **5a** → **2a** et époxyde *cis* → **3b** → **4b** → **5b** → **2b**.

**35.** (\*) Proposer une synthèse de ces époxydes à partir d'un couple d'alcènes judicieusement choisi et d'un réactif que l'on précisera. Représenter un mécanisme réactionnel pour cette transformation.

**36.** Représenter en Cram la structure des composés **3** obtenus pour l'isomère **a** et pour l'isomère **b**.

**37.** Représenter le mécanisme réactionnel de cette réaction et justifier la régiosélectivité observée.

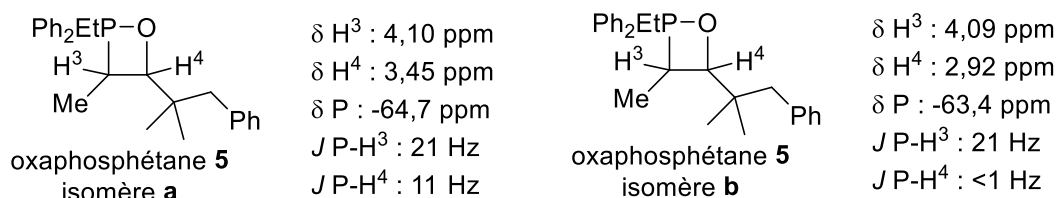
**38.** Représenter en Cram la structure des composés **4** obtenus pour l'isomère **a** et pour l'isomère **b**. Représenter le mécanisme réactionnel de cette réaction.

**39.** Représenter le mécanisme de formation de l'oxaphosphétane **5**. Préciser à quels isomères (**a** ou **b**) correspondent les oxaphosphétanes *cis* et *trans*.

**40.** Représenter le mécanisme réactionnel de la décomposition de l'oxaphosphétane conduisant au composé **2**. Indiquer comment qualifier la sélectivité de cette réaction.

L'étude détaillée des spectres RMN des deux isomères de l'oxaphosphétane **5** (Figure 7) et de leur géométrie permet de faire les observations suivantes :

- Les constantes de couplages  $J\text{P-H}^4$  sont inférieures aux constantes de couplage  $J\text{P-H}^3$ .
- Les deux oxaphosphétanes se distinguent par des déplacements chimiques pour le proton  $\text{H}^4$  distincts et également par des constantes de couplages  $J\text{P-H}^4$  différentes.
- L'un des deux oxaphosphétanes adopte une géométrie plane pour le cycle à 4 chaînons, tandis que l'autre présente une conformation plissée en « papillon » (cf. conformations du cyclobutane en annexe).



**Figure 7** : Description RMN des oxaphosphétanes **5**.

41. En s'appuyant sur la courbe de Karplus en annexe, indiquer la valeur de l'angle dièdre qui correspond à une constante de couplage  $J P-H^4$  voisine de zéro.
42. En considérant les constantes de couplage  $J P-H^4$ , indiquer si la conformation plane correspond à l'isomère **a** ou l'isomère **b**. Conclure sur la compatibilité avec la configuration *cis* ou *trans* déterminée précédemment.

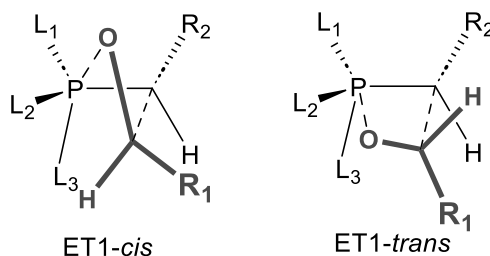
D'autre part, des expériences de compétition ont été réalisées : le sel **4** (soit l'isomère **a**, soit l'isomère **b**) est mis en réaction avec le NaHMDS à  $-78^\circ\text{C}$  et après 3 minutes d'agitation à  $-78^\circ\text{C}$ , 3 équivalents de 4-chlorobenzaldéhyde ( $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{-CHO}$ ) sont ajoutés. Le reste de la réaction se déroule comme précédemment. L'alcène  $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CH}_3$  n'est pas du tout formé lors de cette réaction.

43. Comparer la réactivité de l'aldéhyde  $\text{Ph-CH}_2\text{-C}(\text{Me})_2\text{-CHO}$  et du 4-chlorobenzaldéhyde (on ne considèrera, pour l'atome de chlore, que les effets inductifs). Justifier.
44. Indiquer ce que vous pouvez en déduire quant à la réversibilité ou non de la formation de l'oxaphosphétane. En déduire le type de contrôle de la réaction.

Lorsque la réaction de la figure 5 est suivie par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ , on peut observer intermédiairement la formation des composés **5a** et **5b** et l'apparition progressive d'un signal à 32,8 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$  lorsque la température est remontée de  $-78^\circ\text{C}$  à température ambiante. Le rapport *cis/trans* des composés **5** correspond au rapport *Z/E* des isomères obtenus pour le composé **2**.

45. En déduire la nature des intermédiaires impliqués lors de la transformation de l'ylure **1** en alcène **2** et à quelle étape du mécanisme est contrôlée la stéréochimie des alcènes finaux. Aucun schéma n'est demandé.
46. Représenter le composé correspondant à l'apparition progressive du signal à 32,8 ppm.

Des calculs théoriques<sup>7</sup> ont permis de montrer que les états de transition menant à un oxaphosphétane *cis* (ET1-*cis*) ou à un oxaphosphétane *trans* (ET1-*trans*) n'avaient pas la même géométrie et pas la même énergie. Ce sont des états de transition plutôt précoces, dans lesquels le phosphore conserve une géométrie tétraédrique lors de la formation de la liaison supplémentaire avec l'oxygène. Le premier a une conformation plutôt plissée alors que le second a une conformation plutôt plane (Figure 8). D'autre part, l'ET1-*cis* est plus bas en énergie que l'ET1-*trans*.

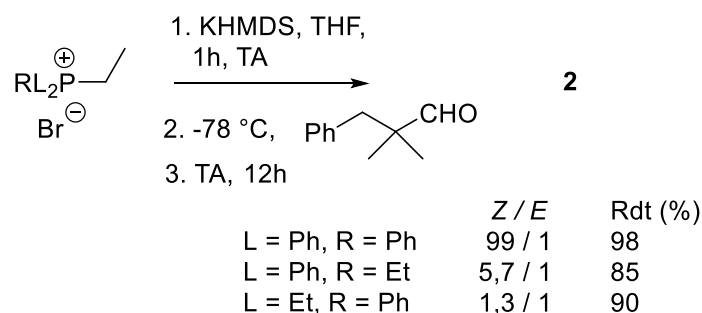


**Figure 8** : Représentation schématique des états de transition menant à un oxaphosphétane *cis* (ET1-*cis*) ou à un oxaphosphétane *trans* (ET1-*trans*).

47. (\*) Indiquer pourquoi la comparaison de la stabilité de ces deux états de transition est importante pour comprendre l'issue stéréochimique de la réaction de Wittig.
48. Indiquer précisément les deux interactions qui paraissent défavorables dans l'ET1-*trans* et qui ne sont pas présentes dans l'ET1-*cis*.

<sup>7</sup> R. Robiette, J. Richardson, V. K. Aggarwal, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2394.

On fait varier la structure du sel de phosphonium initial et la proportion d'isomères *Z/E* varie pour l'alcène **2** (Figure 9).

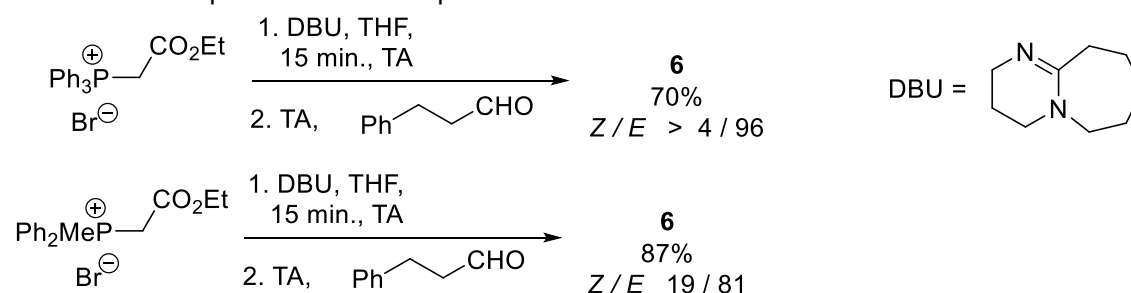


**Figure 9** : Réaction de Wittig avec un ylure non stabilisé, variation de la structure du sel de phosphonium initial.

49. A partir des observations expérimentales, établir la relation existant entre la structure du sel de phosphonium initial et la stéréosélectivité de cette réaction.
50. En faisant référence aux deux interactions qui paraissent défavorables dans l'ET1-*trans*, expliquer précisément les différences de stéréosélectivité observées.

### B – Réactions avec un ylure stabilisé<sup>8</sup>

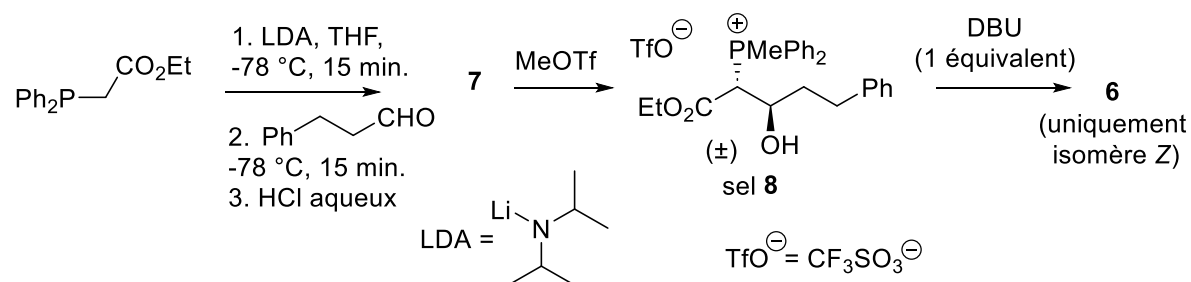
Dans le cas d'ylures stabilisés, on fait également varier la structure du sel de phosphonium initial et la proportion d'isomères *Z/E* varie pour l'alcène **6** (Figure 10). L'utilisation du DBU au lieu du KHMDS permet ici d'éliminer toute présence de sel de potassium.



**Figure 10** : Réaction de Wittig avec un ylure stabilisé.

51. (\*) Identifier l'azote le plus basique parmi les deux azotes du DBU. Justifier.
52. Représenter la structure de l'ylure intermédiaire dans les deux cas de la figure 9. Justifier le terme de « stabilisé ».
53. Représenter la structure de l'isomère *E* (isomère majoritaire) du composé **6**.

De même, afin d'étudier le mécanisme, la séquence réactionnelle ci-dessous a été réalisée (Figure 11). La première étape est complètement diastéréosélective et ne donne accès qu'au mélange racémique des composés (*R,R*) et (*S,S*) du composé **7**. La même expérience de compétition que précédemment a été réalisée avec le 4-chlorobenzaldéhyde, introduit après le DBU. L'alcène *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=CH-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> n'est pas du tout observé lors de cette transformation.

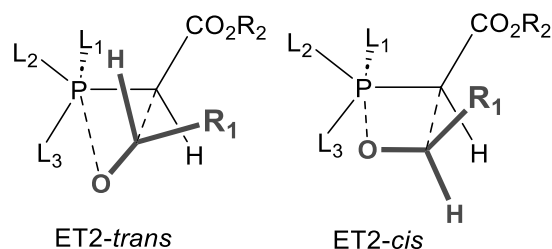


**Figure 11** : Étude du mécanisme de la réaction de Wittig avec un ylure stabilisé.

<sup>8</sup> E. Vedejs, T. J. Fleck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5861.

54. Représenter la structure du composé **7** (représenter les deux énantiomères) et son mécanisme de formation sans justifier la stéréosélectivité.
55. Représenter la structure des deux oxaphosphétanes intermédiaires conduisant à l'obtention de l'isomère *Z* du composé **6**.

Dans le cas des ylures stabilisés, aucun oxaphosphétane n'a pu être observé expérimentalement. Les calculs théoriques ont cependant validé un mécanisme de la réaction de Wittig passant par la formation d'un oxaphosphétane et ont permis d'envisager deux états de transition. Ces deux états de transition sont tardifs et la géométrie du phosphore est plutôt de type bipyramide trigonale (Figure 12). Comme précédemment, les deux états de transition n'ont pas la même énergie, l'état de transition ET2-*trans* menant à l'oxaphosphétane *trans* étant cette fois-ci plus stable que l'état de transition ET2-*cis* menant à l'oxaphosphétane *cis*.



**Figure 12** : Représentation schématique des états de transition menant à un oxaphosphétane *trans* (ET2-*trans*) ou à un oxaphosphétane *cis* (ET2-*cis*).

56. Identifier le paramètre électronique responsable de la plus grande stabilité de l'ET2-*trans*.
57. Identifier les deux interactions stériques défavorables présentes dans l'ET2-*cis* et qui sont absentes dans l'ET2-*trans*.
58. Indiquer quelle interaction est minimisée lorsque l'on passe de l'ylure issu de Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>Et à MePh<sub>2</sub>P<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>Et dans l'ET2-*cis*. En déduire une explication de la baisse de sélectivité en faveur de l'isomère *E* observée dans ce cas (cf. figure 10).

#### IV. Utilisation des phosphines en catalyse asymétrique

##### A – Synthèse du BINAP<sup>9</sup>

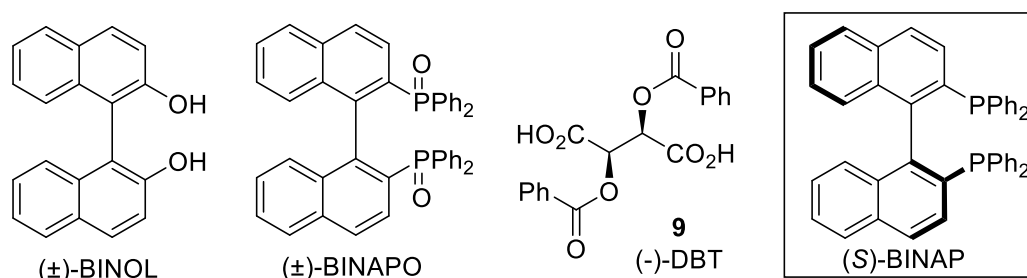
Les phosphines sont souvent utilisées en synthèse asymétrique comme ligand chiral d'un métal. Le BINAP est l'une des diphosphines les plus utilisées et sa synthèse est réalisée à partir du BINOL racémique. Elle permet l'obtention du BINAPO racémique en 2 étapes. Les deux énantiomères du BINAPO sont ensuite séparés par une réaction de dédoublement grâce à l'utilisation du dérivé **9** de l'acide L-tartrique (Figure 13). Le protocole de dédoublement est décrit ci-dessous. Une dernière étape permet l'obtention du (*S*)-BINAP énantio pur : le (*S*)-BINAPO est mis en réaction avec du trichlorosilane (Cl<sub>3</sub>SiH) et de la triéthylamine au reflux du xylène pendant 8 heures pour conduire au composé attendu avec un rendement de 92 %.

##### Protocole du dédoublement :

Un ballon de 2 litres est équipé d'un barreau d'agitation magnétique et d'un réfrigérant à eau. Le ballon est chargé de 10,5 g (16,0 mmol) de BINAPO racémique et 700 mL de chloroforme. Le solide est dissous par chauffage à reflux sous agitation, suivi de l'addition rapide d'une solution chaude de 6,0 g (16,0 mmol) d'acide (-)-2,3-O-dibenzoyl-L-tartrique monohydraté (composé **9**) dans 460 mL d'acétate d'éthyle. Le mélange est agité au reflux pendant 2 à 3 minutes, puis laissé à température ambiante pendant une nuit. Les cristaux formés sont recueillis sur un entonnoir en verre fritté et le filtrat est conservé. Le produit solide est séché à température ambiante pendant 6 heures pour donner 7,2 g (rendement = 89 %) d'un complexe 1 : 1 de (*S*)-BINAPO et (-)-DBT. Ce complexe (7,1 g, 7,0 mmol) est traité avec 150 mL de solution aqueuse de soude (C = 0,75 mol·L<sup>-1</sup>) et le mélange est extrait deux fois avec 150 mL de chloroforme. Les phases organiques combinées sont lavées avec 100 mL de solution aqueuse de soude puis de l'eau et séchées sur du sulfate de sodium anhydre.

<sup>9</sup> H. Takaya, S. Akutagawa, R. Noyori, *Org. Syn. Coll. Vol. 8*, **1993**, 57.

Après filtration et évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est lavé avec 20 mL d'acétate d'éthyle froid pour obtenir 5,3 g de solide blanc, qui est séché à 80 °C pendant une nuit pour donner 4,6 g (100 % sur la base du complexe utilisé) de (*S*)-BINAPO,  $T_f = 256-258$  °C,  $[\alpha]_D^{25} = -392$  (benzène,  $C = 0,530$  g·mL<sup>-1</sup>). L'excès énantiomérique du (*S*)-BINAPO obtenu est supérieur à 99%.

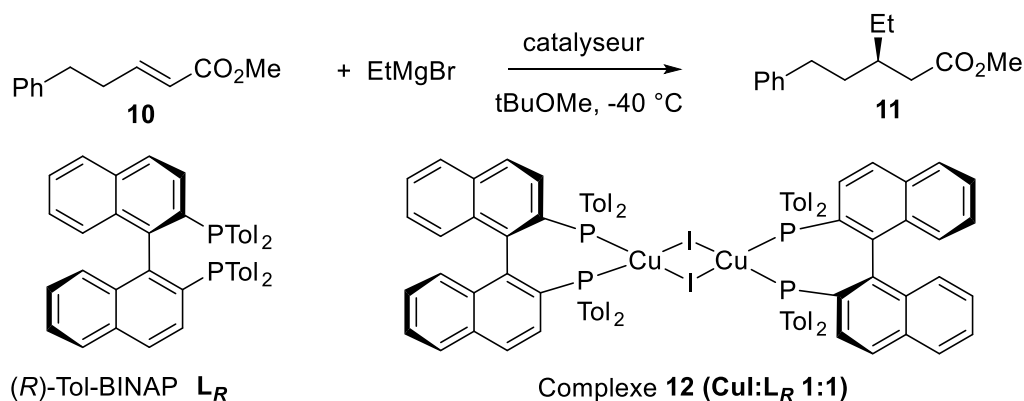


**Figure 13** : Structures du (±)-BINOL, du (±)-BINAPO, du (-)-DBT **9** (acide (-)-2,3-O-dibenzoyl-L-tartrique) et du (*S*)-BINAP énantiopur.

59. (\*) Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques du composé **9**.
60. (\*) Exprimer la loi de Biot en précisant la signification et les unités des différents termes.
61. Expliquer pourquoi le complexe qui pourrait se former entre le (*R*)-BINAPO et le composé **9** n'a pas forcément des propriétés de solubilité identiques au complexe formé par le (*S*)-BINAPO et le composé **9**.
62. Nommer le type de liaison faible responsable de l'existence d'un complexe cristallin de (*S*)-BINAPO / (-)-DBT. Préciser les atomes impliqués.
63. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation mise en jeu lors de la réaction de la soude avec le complexe (*S*)-BINAPO / (-)-DBT.
64. Proposer une méthode permettant de récupérer également le (*R*)-BINAPO lors de ce processus.

## B – Utilisation en catalyse asymétrique : effets non linéaires

Dans la plupart des réactions de catalyse asymétrique, on utilise un ligand énantiomériquement pur. Lorsque ce n'est pas le cas, l'excès énantiomérique du produit formé lors de la réaction est inférieur, et ce, proportionnellement à l'excès énantiomérique du ligand utilisé. Cependant, parfois, avoir un ligand énantiomériquement pur n'est pas indispensable. En effet, dans certains exemples de réactions de catalyse asymétrique, des effets non linéaires ont pu être mis en évidence. Par exemple, dans l'exemple ci-dessous (Figure 14), les réactions ont été réalisées avec un ligand  $L_R$  énantiopur (analogue du BINAP dans lequel les deux groupements phényle ont été remplacés par des groupements tolyle). Elles ont ensuite été réalisées avec un ligand  $L_R$  dont on fait varier l'excès énantiomérique (cf. figure 15).<sup>10</sup>



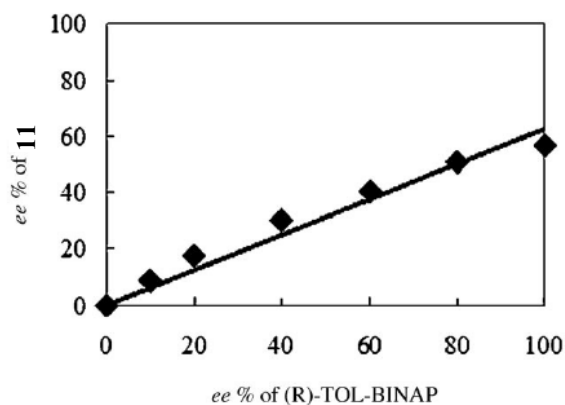
<sup>10</sup> S.-Y. Wang, P. Song, T.-P. Loh, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3185.

Entrée	Catalyseur	Composé <b>11</b>	
		Rdt (%)	ee (%)
1	CuI (100 mol%)	90	0
2	Complexe <b>12</b> 0,5 mol%	85	57
3	Complexe <b>12</b> 0,5 mol% + <b>L<sub>R</sub></b> 0,5 mol%	88	93

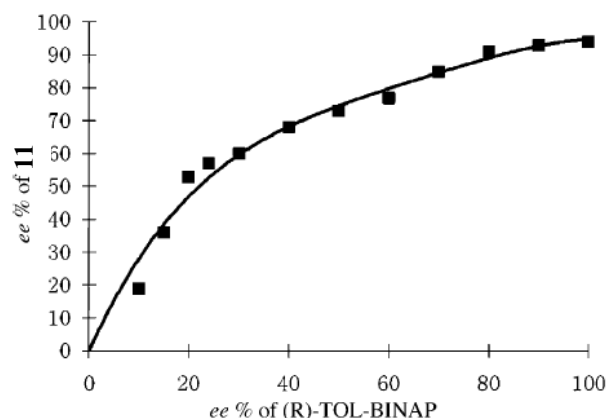
**Figure 14** : Réaction de catalyse asymétrique permettant de mettre en évidence des effets non linéaires.

65. (\*) Représenter la structure du composé que l'on obtiendrait par réaction du bromure d'éthyle magnésium sur l'éthanoate de méthyle (après hydrolyse acide). En déduire le rôle du cuivre dans l'entrée 1 (tableau de la figure 14).
66. Pour une valeur  $ee_{\text{prod}}$  de l'excès énantiomérique du produit **11**, exprimer les pourcentages correspondants en énantiomère *R* et énantiomère *S* (on supposera que l'énantiomère *R* est majoritaire). Donner les valeurs correspondantes pour un excès énantiomérique de 93%.

On fait varier l'excès énantiomérique du ligand en introduisant des quantités variables de ligand **L<sub>R</sub>** et de ligand **L<sub>S</sub>**, soit dans les conditions de l'entrée 2 (Figure 15a), soit dans les conditions de l'entrée 3 (Figure 15b). On obtient les courbes suivantes pour l'excès énantiomérique du produit.



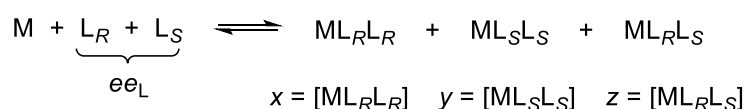
**Figure 15a.** Relation linéaire entre la pureté énantiomérique du produit **11** et celle du (R)-Tol-BINAP [CuI:(R)-Tol-BINAP=1:1].



**Figure 15b.** Relation non-linéaire entre la pureté énantiomérique du produit **11** et celle du (R)-Tol-BINAP [CuI:(R)-Tol-BINAP=1:1.5].

67. Commenter le choix de modélisation proposé dans la figure 15a.

Les effets non linéaires peuvent s'expliquer en utilisant des modèles plus ou moins complexes. Henri Kagan et son équipe ont été les premiers à observer et rationaliser ces phénomènes.<sup>11</sup> Dans ce cas, des études ont montré que le modèle  $ML_2$  pouvait s'appliquer (*M* = métal, ici le cuivre et *L* = ligand), modèle dans lequel un métal est entouré par deux ligands. Ce modèle postule les équilibres suivants, avec un échange rapide entre tous les complexes :



A l'équilibre, il y a une quantité négligeable de ligand libre, *x*, *y* et *z* représentent les concentrations en quantité de matière des catalyseurs et on définit les constantes suivantes :

$$K = \frac{z^2}{x * y}$$

<sup>11</sup> D. Guillaneux, S.-H. Zhao, O. Samuel, D. Rainford, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9430.

$$\beta = \frac{z}{x + y}$$

$K$  représente la constante thermodynamique de l'équilibre suivant :



Dans la suite du problème, on considère une valeur algébrique de l'excès énantiomérique. Dans le cas du composé **11**, la valeur est positive lorsque l'énantiomère  $R$  du composé **11** est majoritaire et négative si c'est l'énantiomère  $S$ . De plus, l'excès énantiomérique est compris entre  $-1$  et  $+1$  (et non plus exprimé en pourcentage). Dans le cas du ligand, on a ainsi pour l'excès énantiomérique  $ee_L$ , avec  $n(L_R)$  et  $n(L_S)$  les quantités de ligand initialement introduites :

$$ee_L = \frac{n(L_R) - n(L_S)}{n(L_R) + n(L_S)}$$

On considère que les réactions conduisant aux produits sont irréversibles. La réaction avec le catalyseur  $ML_RL_R$  (respectivement  $ML_SL_S$ ) conduit majoritairement à l'énantiomère  $R$  (respectivement  $S$ ) du produit **11** avec un excès énantiomérique positif de valeur  $ee_{max}$  (respectivement  $-ee_{max}$ ). La réaction avec le catalyseur  $ML_RL_S$  conduit au produit **11** racémique. Les réactions sont d'ordre 1 en catalyseur et d'ordre apparent 0 en substrat,  $k_{RR}$ ,  $k_{SS}$  et  $k_{RS}$  sont donc des constantes de vitesse d'ordre 1.

**Tableau** récapitulatif des 3 réactions conduisant à la formation du produit **11**.

Catalyseur impliqué	Constante de vitesse	Excès énantiomérique du produit <b>11</b> ou $ee_{prod}$
$ML_RL_R$	$k_{RR}$	$ee_{max}$
$ML_SL_S$	$k_{SS}$	$-ee_{max}$
$ML_RL_S$	$k_{RS}$	0 (racémique)

On définit le rapport de vitesse entre le catalyseur racémique et le catalyseur énantio pur :

$$g = \frac{k_{RS}}{k_{RR}}$$

68. (\*) Exprimer l'excès énantiomérique du ligand  $ee_L$  en fonction de  $x$ ,  $y$  et  $z$ .
69. (\*) Exprimer la relation existant entre les constantes de vitesses  $k_{RR}$  et  $k_{SS}$ .
70. Exprimer la vitesse de formation du produit  $d[\mathbf{11}]_{RR}/dt$  selon la réaction de constante de vitesse  $k_{RR}$ . En déduire à l'instant  $t$  la concentration d'énantiomère  $R$  produite par cette réaction  $[\mathbf{11}R]_{RR}$  en fonction de  $x$ ,  $ee_{max}$  et  $k_{RR}$ . En déduire de même la concentration d'énantiomère  $S$ ,  $[\mathbf{11}S]_{RR}$ , produite par cette réaction.
71. En effectuant le même raisonnement sur les **deux** autres réactions de formation du produit **11**, exprimer l'excès énantiomérique du produit  $ee_{prod}$  en fonction de  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $ee_{max}$ ,  $k_{RR}$  et  $k_{RS}$ .
72. En utilisant l'expression de l'excès énantiomérique du ligand  $ee_L$  obtenue dans la question 68, montrer que l'on a l'expression suivante pour l'excès énantiomérique du produit  $ee_{prod}$  :

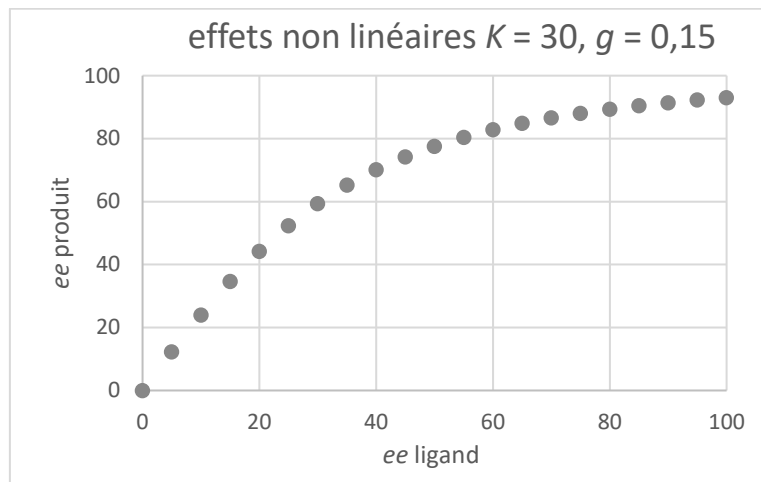
$$ee_{prod} = ee_{max} * ee_L * \frac{1 + \beta}{1 + g\beta}$$

73. En utilisant l'expression de l'excès énantiomérique du ligand  $ee_L$  et les définitions de  $\beta$  et de  $K$ , montrer que l'on a l'expression suivante pour  $\beta$  :

$$\beta = \frac{-Kee_L^2 + \sqrt{-4Kee_L^2 + K(4 + Kee_L^2)}}{4 + Kee_L^2}$$

74. En déduire l'expression de l'excès énantiomérique du produit  $ee_{prod}$  en fonction de l'excès énantiomérique du ligand  $ee_L$ , de  $ee_{max}$ , de  $K$  et de  $g$ .
75. Dans l'exemple ci-dessus (figure 14), déterminer la valeur du  $ee_{max}$ .

La simulation ci-dessous avec  $K = 30$  et  $g = 0,15$  correspond à la situation expérimentale de la figure 15b (les excès énantiomériques sont exprimés ici en pourcentage).



**76.** Conclure sur la signification de cette valeur élevée de  $K$  et de cette valeur faible de  $g$ .

**FIN DU PROBLEME**

## ANNEXES

## A1. Données générales

**pKa** acide phosphorique :  $pK_{a1} = 2,12$        $pK_{a2} = 7,18$        $pK_{a3} = 12,36$   
 $pK_a (NH_4^+/NH_3) = 9,25$

$pK_s$  (struvite) = 13,15

## Masses molaires et numéros atomiques :

Élément	H	C	N	O	Na	Mg	P	S	Cl	K	Mo
Numéro atomique	1	6	7	8	11	12	15	16	17	19	42
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	24,3	31,0	32,1	35,5	39,1	95,9

A2. Données RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P

➤ Rapports gyromagnétiques :

$$\gamma_H = 26,752 \times 10^7 \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

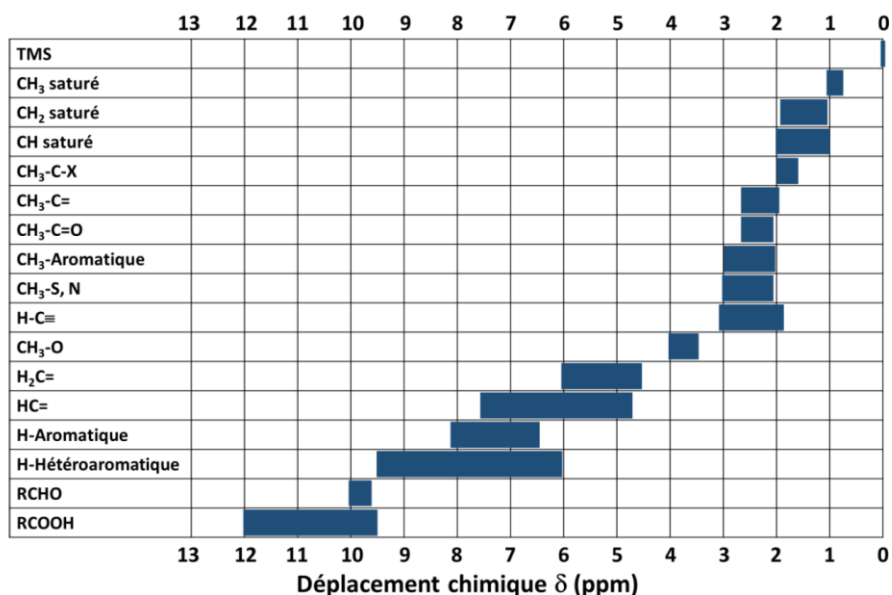
$$\gamma_C = 6,728 \times 10^7 \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\gamma_P = 10,841 \times 10^7 \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

Espacement des niveaux d'énergie d'un noyau en présence du champ  $B_0$  de l'appareil RMN :

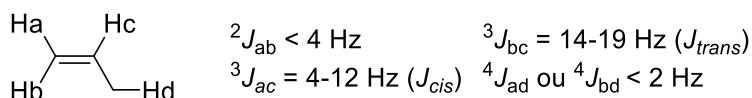
$$\Delta E = \hbar \gamma B_0 \quad (\text{Constante de Planck : } h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})$$

➤ Tables de déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H :



Déplacement chimique d'un proton lié à un phosphore en RMN <sup>1</sup>H :  $\delta \sim 7$  ppm

➤ Constantes de couplage en RMN <sup>1</sup>H dans les alcènes :



➤ Abréviations utilisées pour la description de la multiplicité en RMN <sup>1</sup>H :

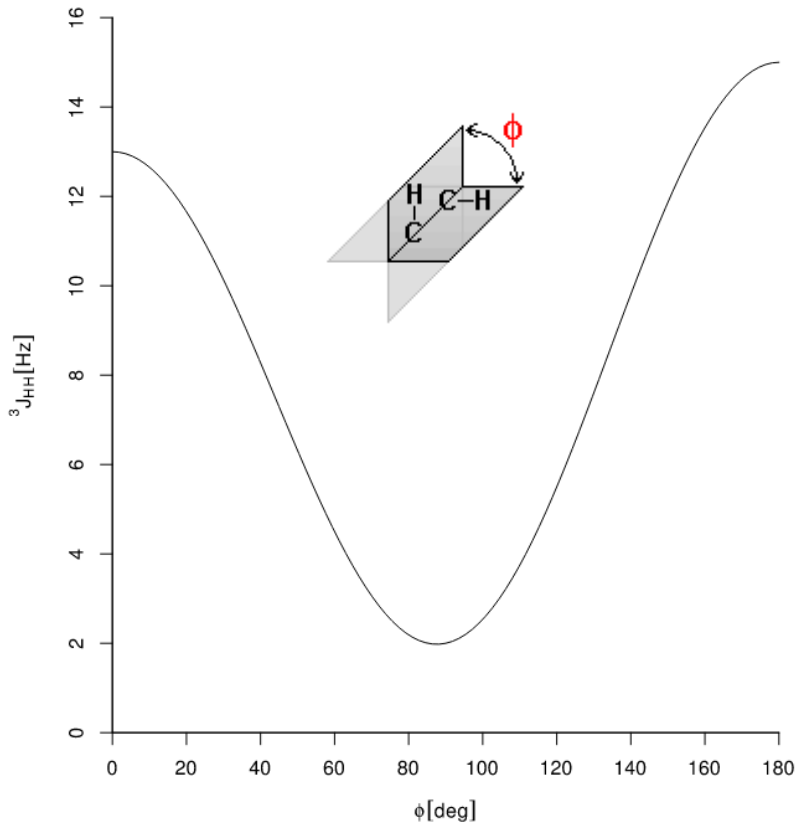
s : singulet      d : doublet      t : triplet      q : quadruplet      m : multiplet  
 et composés : dd : doublet de doublet, etc...

➤ Equation et courbe de Karplus en RMN  $^1\text{H}$  :

L'équation de Karplus décrit la corrélation entre les constantes de couplage  $^3J$  et les angles de torsion des dièdres en spectroscopie par résonance magnétique nucléaire.

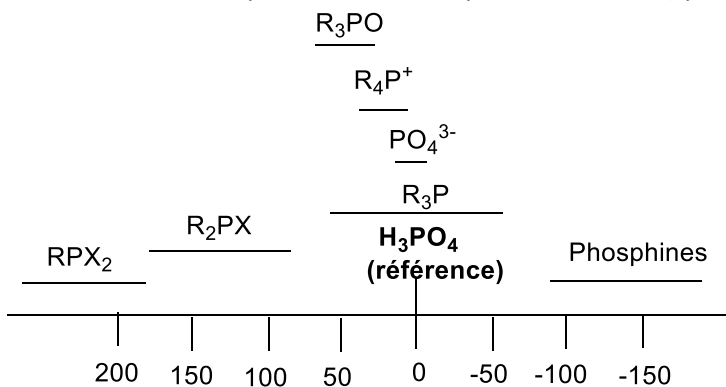
$$J(\phi) = A \cos^2 \phi + B \cos \phi + C$$

où  $J$  est la constante de couplage  $^3J$  (constante de couplage vicinale),  $\phi$  est l'angle dièdre, et A, B, et C sont des paramètres empiriques dont les valeurs dépendent des atomes et des substituants impliqués. L'ampleur de ces couplages est généralement la plus faible lorsque l'angle de torsion est proche de  $90^\circ$  et la plus grande pour des angles de  $0$  et  $180^\circ$ .



Cette courbe est également valable pour d'autres types de constantes de couplage  $^3J$ , telles que des constantes de couplage  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ .

➤ Tables de déplacements chimiques en RMN  $^{31}\text{P}$  (spin nucléaire =  $\frac{1}{2}$ ) :



### A3. Théorie de Debye-Hückel

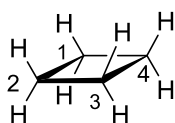
Les chimistes Peter Debye et Erich Hückel ont remarqué que les solutions contenant des solutés ioniques ne se comportaient pas idéalement, même à de très faibles concentrations. Ils ont alors établi une théorie selon laquelle l'écart à l'idéalité est vu comme la conséquence de l'interaction électrostatique entre les sphères de solvation ioniques. Ils ont ainsi introduit un facteur supplémentaire, qu'ils ont appelé gamma, pour le calcul des activités de la solution : l'activité est proportionnelle à la concentration et est modifiée par un facteur  $\gamma$  appelé coefficient d'activité. En utilisant leur modèle d'interaction entre les ions en solution, ils ont pu proposer l'équation de Debye-Hückel pour la détermination de  $\gamma$ . Ce facteur dépend de la nature du solvant (au travers de la constante  $A$ , qui dépend elle-même de la permittivité du solvant et de la température), de la charge de l'ion considéré  $z_i$  et de la force ionique de la solution  $I$ . On a ainsi pour l'activité  $a_i$  de l'espèce ionique considérée de concentration molaire  $C_i$  :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^0} \text{ avec } \log \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I} \quad (\text{équation de Debye-Hückel pour les solutions diluées})$$

$$\text{et } I = \frac{1}{2} \sum_{ions} z_i^2 * C_i$$

Pour l'eau à 25 °C, on prend comme valeur approchée :  $A = 0,509 \text{ L}^{(0,5)} \cdot \text{mol}^{(-0,5)}$

### A4. Conformations du cyclobutane

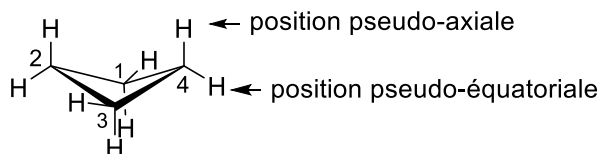


conformation plane

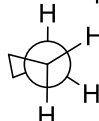


En Newman selon C3-C4

Angle dièdre C2-C3-C4-H4 ~ 95 °



conformation plissée ("papillon")  
légèrement plus stable



En Newman selon C3-C4

Angle dièdre C2-C3-C4-H4<sub>pa</sub> ~ 70 ° et C2-C3-C4-H4<sub>pe</sub> ~ 160 °