

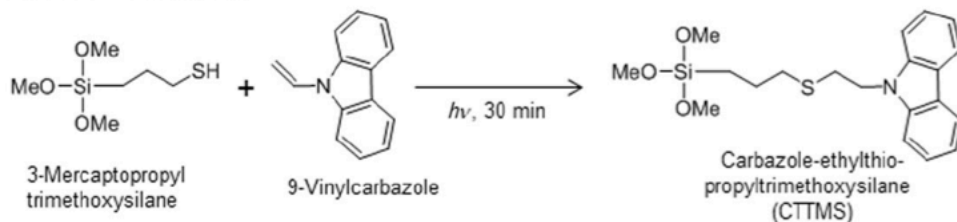
## MASTER 2 CMPP - 7M2CPM71CE

### EXAMEN "HYBRIDES ORGANIQUES INORGANIQUES"

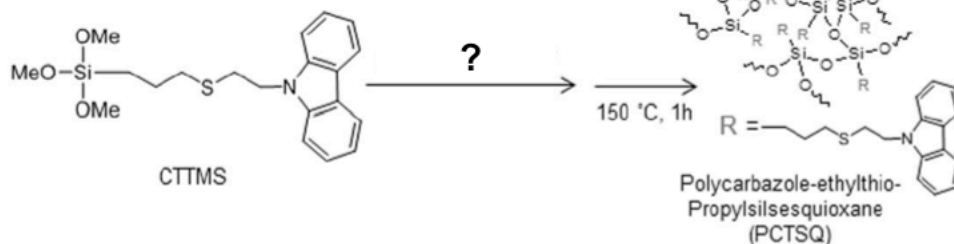
19 janvier 2015, aucun document autorisé, durée: 1h

Exercice n°1 : Watase *et al.* (*Chemistry A European Journal*, **2014**, 20, 12773-12776) ont récemment publié la synthèse de couches minces de polysilsesquioxanes fonctionnalisés par des groupements carbazole, et ce afin de préparer des semi-conducteurs.

#### Thiol-ene Reaction

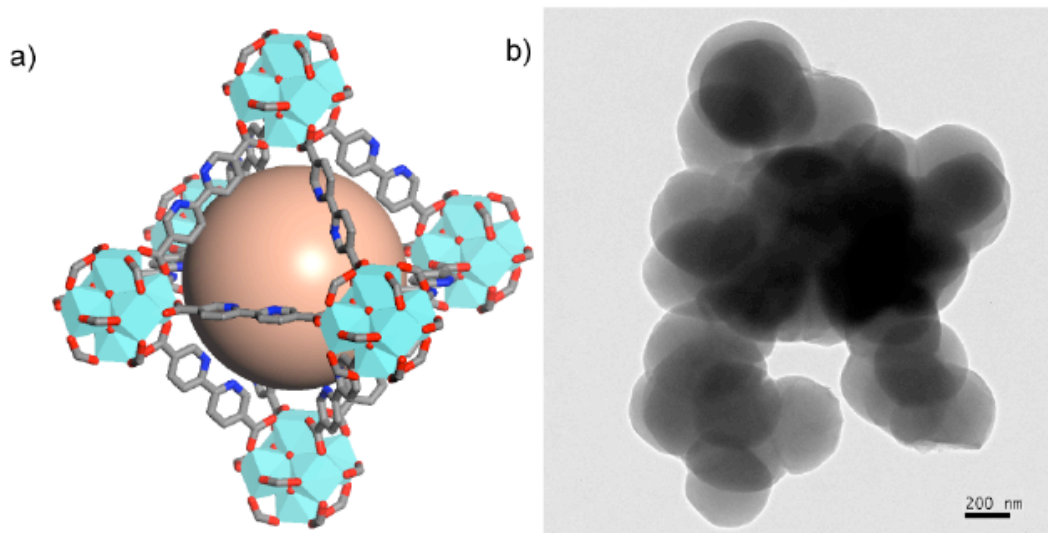


#### Sol-gel Reaction

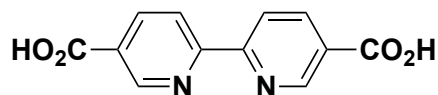


1. A quelle classe (I ou II) de matériaux hybrides appartient les polysilsesquioxanes ? Justifier brièvement.
2. Proposer des conditions expérimentales pour la réaction de polycondensation hydrolytique du monomère CTTMS.
3. Comme ces matériaux possèdent des motifs carbazole, il est facile de les caractériser par une technique de spectroscopie, laquelle ?
4. Question bonus : Donner le mécanisme de la réaction thiol-ène utilisée pour préparer CTTMS à partir du 3-mercaptopropyltriméthoxysilane et du 9-vinylcarbazole, sachant que celle-ci nécessite une activation photochimique.

Exercice n°2 : Manna *et al.* (*Journal of The American Chemical Society*, **2014**, 136, 6566-6569) ont récemment mis au point des catalyseurs utilisables et efficaces pour différentes transformations organiques (borylation C-H, *ortho*-silylation, ...), et basés sur un MOF de zirconium (bpy-UiO).



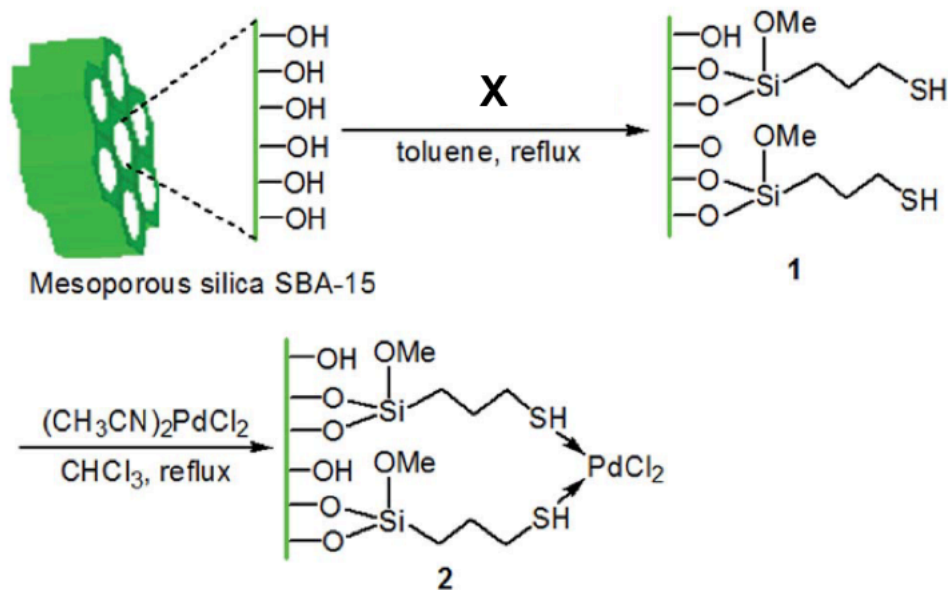
1. Que signifie l'acronyme MOF ? Donner une définition de ce type de matériaux poreux en précisant leurs différents éléments structuraux. Quels sont les principaux avantages des MOF par rapport aux matériaux mésoporeux organisés (MMO) ?
2. Le ligand pontant utilisé (structure ci-dessous) pour préparer bpy-UiO est mis à profit pour effectuer une modification post-synthétique de ce MOF et ainsi lui conférer une activité catalytique qu'il ne possède pas avec les seuls cations Zr(IV). Expliquer.



3. Quelle est la seconde méthode utilisée pour obtenir des MOF possédant une activité catalytique ?

Exercice n°3 : Sarkar *et al.* (*RSC Advances*, **2015**, 5, 1295-1300) ont récemment publié un nouveau catalyseur à base de palladium (pour les réactions de couplage de Sonogashira et de Suzuki-Miyaura) et dérivé de la silice mésoporeuse SBA-15.

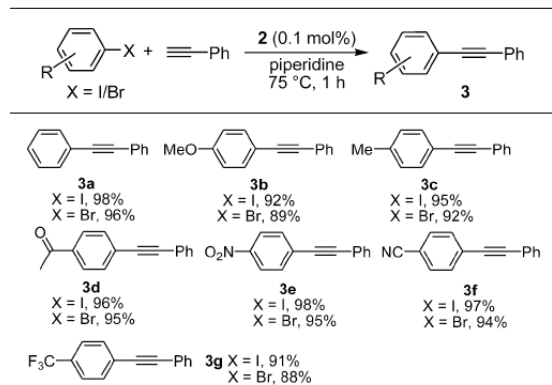
1. Dans le domaine des MMO, que signifie l'acronyme SBA-15 ?
2. Questions relatives à la synthèse du catalyseur mésoporeux :
  - a) Rappeler brièvement les stratégies couramment utilisées pour introduire des fonctionnalités organiques au sein des MMO. Dans le cas présent, quelle stratégie est mise en oeuvre ? Préciser la structure du réactif X utilisé.
  - b) Proposer un mécanisme pour l'étape de silanisation.



3. Questions relatives à l'application en catalyse hétérogène de **2** :

- Quels sont les avantages d'utiliser des matériaux mésoporeux en catalyse hétérogène ?
- Quelle(s) conclusion(s) pouvez-vous tirer des résultats présentés ci-dessous concernant les qualités de ce catalyseur ?

Table 2 Sonogashira coupling reaction with SBA-15 supported Pd-catalyst 2<sup>a</sup>



<sup>a</sup> Molar ratio: aryl halide (1 mmol), Pd-catalyst **2** (0.1 mol%), phenylacetylene (1.1 mol equiv.) and piperidine (2 mol equiv.).

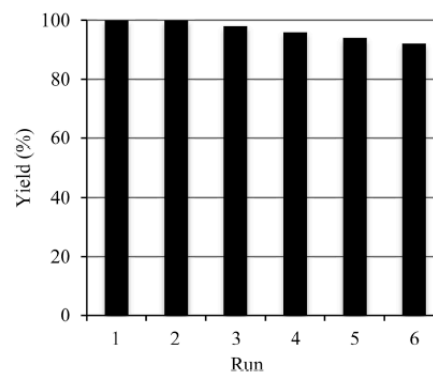


Fig. 1 Recycling of the SBA-15-supported Pd-catalyst **2**.

**Exercice n°4** : Zhang *et al.* (*ACS Applied Materials & Interfaces*, **2014**, *6*, 8042-8047) ont récemment mis au point un système de délivrance de principes actifs, basé sur des nanoparticules de silices mésoporeuses enrobées de molécules d'ADN.

1. Questions relatives à la synthèse des nanoparticules de silice mésoporeuse par "soft templating" :

- La synthèse est effectuée en milieu basique en utilisant TEOS comme précurseur inorganique. Que signifie l'acronyme TEOS ?

- b) Proposer un surfactant pour réaliser cette synthèse. Justifier son choix en précisant les interactions avec le précurseur inorganique.
- c) En fin de synthèse, un traitement avec de l'acétone (à 60°C durant 24 h) est nécessaire. Quelle est son utilité et connaissez-vous des traitements alternatifs ?

2. Ces nanoparticules de silice mésoporeuse sont ensuite traitées par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTS). Quel est l'utilité de ce traitement ?

3. Une fois cette étape de fonctionnalisation effectuée, un principe actif modèle (la colchicine, COLC) est stocké dans les pores du matériau et celles-ci sont alors obstruées par enrobage de molécules d'ADN.

a) Préciser la nature des interactions entre la silice mésoporeuse et les molécules d'ADN.

b) Le relargage de COLC est induit par la dégradation enzymatique des molécules d'ADN (ajout de DNase I). Les cinétiques de relargage présentées ci-dessous vous semblent-elles satisfaisantes ? Qu'appelle-t-on le "burst effect" ? Faut-il le favoriser ou l'éviter ?

