

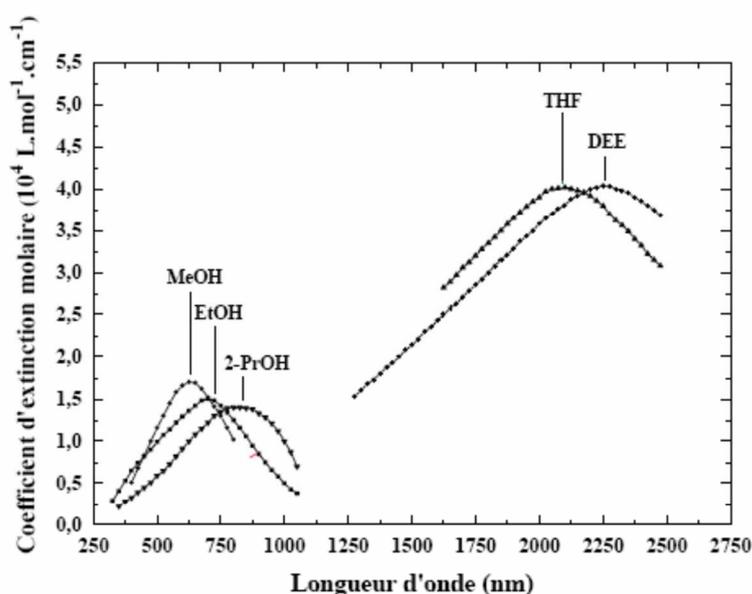


**PROBLEME n°2 : L'électron solvaté****Données :**

Nombre d'Avogadro  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Coefficient d'absorption molaire de l'électron dans l'ammoniac à 800 nm, à 25° C :  $\epsilon = 4\,700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

L'électron solvaté,  $e_s^-$  est une espèce chimique de très courte durée de vie qui a été mise en évidence en 1962 par radiolyse pulsée grâce à des mesures de spectrophotométrie résolue en temps réalisées dans l'eau. Depuis, cette espèce radicalaire, qui peut être assimilée à une charge élémentaire négative entourée par des molécules de solvants, a été observée et étudiée dans de nombreux milieux. En particulier, le spectre d'absorption de l'électron solvaté (Document 2) a été enregistré dans des solvants de permittivités relatives,  $\epsilon_r$ , différentes (Document 3).

**Document 2**

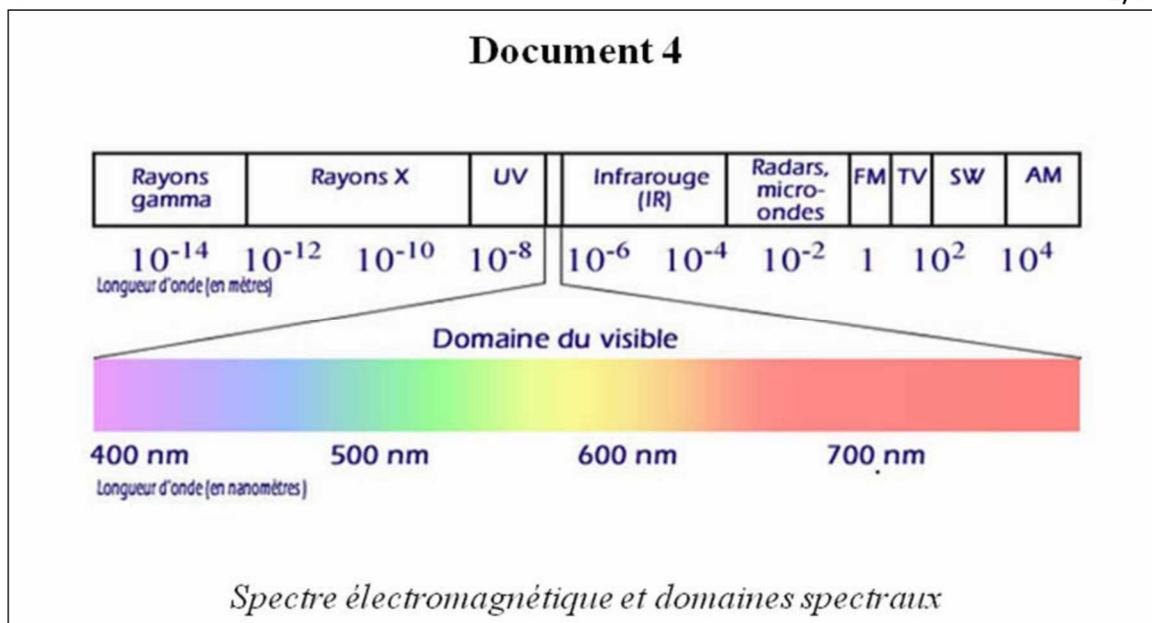
*Spectres d'absorption optique de l'électron solvaté,  $e_s^-$ , dans différents solvants*

*Référence : An overview of solvated electrons: recent advances, M. Mostafavi et al., Recent trends in Radiation Chemistry, Ed. J.F. Wishart and B.S.M. Rao, World Scientific Publishing, 2010*

**Document 3**

*Permittivités relatives de solvants d'intérêt*

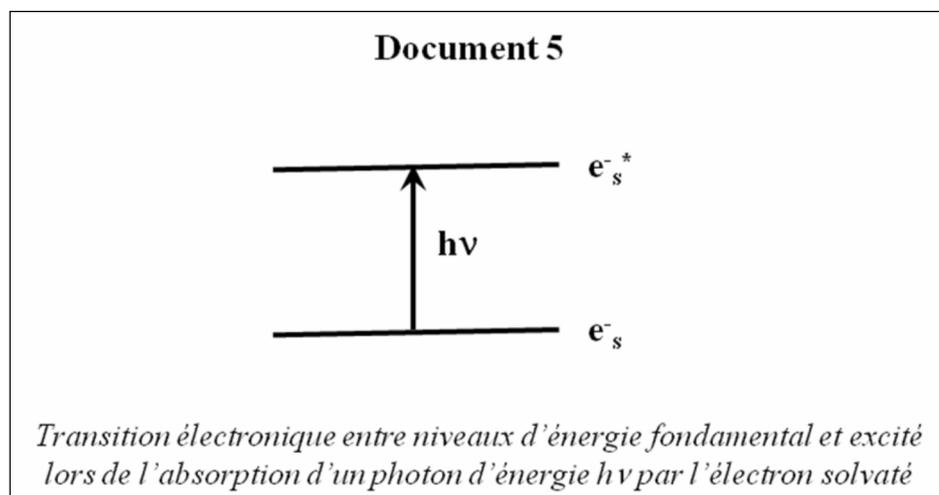
<b>Solvant</b>	<b>Abréviation</b>	<b>Permittivité relative (<math>\epsilon_r</math>)</b>
Toluène	MeC <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,4
Diéthyl éther	DEE	4,3
Tétrahydrofuranne	THF	7,6
Propan-2-ol	2 PrOH	19,9
Ethanol	EtOH	24,5
Méthanol	MeOH	32,7
Eau	H <sub>2</sub> O	78,5



1. Quel serait, d'après ces données, le domaine de longueurs d'onde dans lequel serait située la longueur d'onde d'absorption maximale de l'électron hydraté ? Justifier.

2. Dans quel domaine spectral serait située l'absorption de l'électron solvaté dans le toluène ? Justifier.

Le spectre d'absorption de l'électron solvaté  $e_s^-$  résulte d'une transition électronique (Document 5) entre l'état fondamental et un état excité,  $e_s^{*-}$



3. En considérant que l'énergie de l'état excité,  $e_s^{*-}$ , est indépendante de la nature du solvant, proposer une interprétation brève, mais précise, de l'évolution du spectre d'absorption de l'électron solvaté avec la permittivité relative du solvant.

Lorsqu'on ajoute du sodium dans de l'ammoniac liquide, on obtient une solution dont la couleur devient bleu foncé. La mesure de la conductivité de cette solution montre qu'il existe des espèces ioniques en solution. Il s'agit notamment d'électrons solvatés dans l'ammoniac.

4. Écrire l'équation de la réaction de formation, à partir de sodium, de l'électron solvaté dans l'ammoniac.

Expérimentalement, on forme l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide à une date  $t = 0$ , puis on étudie sa cinétique de disparition, en mesurant, en fonction du temps, l'évolution de l'absorbance de la solution placée dans une cellule de 1 cm d'épaisseur à une longueur d'onde de 800 nm.

Les évolutions de l'absorbance  $A$ , mesurée à 800 nm, ainsi que de l'opposé de la dérivée de l'absorbance par rapport au temps, sont données dans le tableau ci-dessous. On considère que cette absorbance est uniquement due à la présence de l'électron solvaté dans la solution.

Temps ( $\mu\text{s}$ )	Absorbance $A$	$-dA/dt$ ( $10^5 \text{ s}^{-1}$ )
0	0,298	
0,2	0,189	3,104
0,4	0,141	1,845
0,6	0,113	1,256
0,8	0,093	0,906
1,0	0,078	0,679
1,2	0,065	0,507
1,4	0,056	0,402
1,6	0,049	0,328
1,8	0,043	0,269
2,0	0,038	0,225
2,5	0,028	0,146
3,0	0,022	0,106
3,5	0,017	0,076

5. Déterminer la valeur de la concentration molaire en électron solvaté à l'instant  $t = 0$ .

6. En étudiant les données relatives à l'intervalle de temps  $[0 \mu\text{s} ; 1 \mu\text{s}]$  et en utilisant la méthode intégrale, montrer que la réaction de disparition de l'électron suit une loi de vitesse d'ordre 2 durant la première microseconde. En déduire la valeur de sa constante de vitesse.

7. On s'intéresse désormais à la totalité de la courbe de disparition de l'électron solvaté.

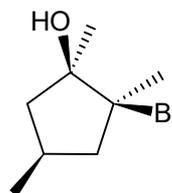
7.1. Montrer que l'hypothèse d'un ordre 2 n'est plus satisfaite pour l'ensemble des données relatives à l'intervalle de temps  $[0 \mu\text{s} ; 3,5 \mu\text{s}]$ .

7.2. Montrer alors que la totalité de la courbe peut être interprétée par une compétition entre un mécanisme d'ordre 1 et un mécanisme d'ordre 2 : cela signifie que l'électron disparaît par deux réactions en compétition, l'une d'ordre 1 par rapport à l'électron de constante de vitesse  $k'$  et l'autre d'ordre 2 par rapport à l'électron de constante de vitesse  $k$ . Pour cela, on pourra exprimer  $-\frac{dA}{dt}$  en fonction de  $A$  et de  $A^2$ .

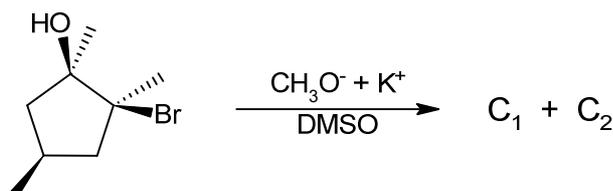
En utilisant la fonction  $-\frac{dA}{dt} \cdot \frac{1}{A}$  déterminer les deux constantes de vitesse associées aux mécanismes d'ordre 1 et d'ordre 2, sans utiliser la valeur de la constante de vitesse trouvée à la question 6.

**PROBLEME n°3 : Réactions sur un bromoalcool**

On considère le composé **A** représenté ci-contre.



- 1) **A** est-il chiral ?
- 2) **A** est traité par une solution aqueuse de soude diluée. On obtient un mélange de deux stéréoisomères **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> de formule brute C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.
  - a) Détailler le mécanisme de la réaction et donner la structure de **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub>.
  - b) **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> sont-ils chiraux ? Quelle relation existe-t-il entre **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> ?
  - c) Le mélange de **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> obtenu est-il optiquement actif ?
- 3) On effectue ensuite une autre réaction sur **A** dans le DMSO.



Les composés obtenus **C**<sub>1</sub> et **C**<sub>2</sub> sont des isomères de formule brute C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O. **C**<sub>1</sub> est le composé majoritairement obtenu dans cette réaction d'ordre global 2.

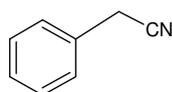
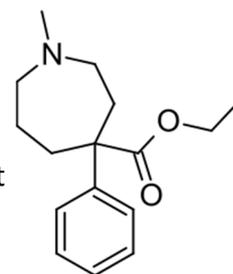
- a) Quelle est la nature de la réaction observée ?
- b) Représenter les produits **C**<sub>1</sub> et **C**<sub>2</sub>, en justifiant l'obtention majoritaire de l'un des deux.
- c) Détailler le mécanisme de la réaction conduisant à **C**<sub>1</sub> sans préciser la stéréochimie.

**PROBLEME n°4 : Rétrosynthèse**

Déterminer la(les) structure(s) du(des) dérivé(s) bromé(s) qui donne(nt) le (Z)-3-méthylhex-3-ène comme produit majoritaire d'une élimination E2. Justifier précisément (en particulier, si le dérivé bromé contient des centres stéréogènes, on indiquera leur stéréodescripteur).

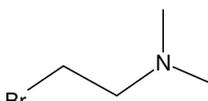
**PROBLEME n°5 : Synthèse de l'éthoheptazine**

On se propose de synthétiser une molécule dont les propriétés analgésiques sont utilisées dans l'industrie pharmaceutique : l'éthoheptazine représentée ci-contre.



On commence par chauffer le composé **A** = dans du toluène pendant 3 heures à 40°C en présence d'une base forte, l'amidure de sodium (Na<sup>+</sup> + NH<sub>2</sub><sup>-</sup>). Ceci conduit à un composé **B** anionique.

- 1) Montrer que l'anion **B** obtenu par déprotonation du carbone adjacent à la fonction nitrile est particulièrement stable.

**B** est mis en présence de **C** =  et le mélange réactionnel est agité durant 12 heures à température ambiante. On isole alors un produit **D** de formule brute  $C_{12}H_{16}N_2$ .

- 2) Donner le nom de **C** en nomenclature officielle.
- 3) Donner la formule topologique de **D** et préciser, en le justifiant, son mécanisme d'obtention.

**D** est traité à nouveau par de l'amidure de sodium pour donner un anion analogue à **B**. Puis on ajoute du 1-bromo-3-chloropropane et on isole alors un produit **E** ( $C_{15}H_{21}N_2Cl$ ).

- 4) Donner le mécanisme **D** → **E**.
- 5) Justifier la régiosélectivité de cette réaction de formation de **E**.

**E** est chauffé pendant 16 heures à  $100^\circ C$  pour conduire à un intermédiaire **F** ( $C_{15}H_{21}N_2^+, Cl^-$ ); puis le mélange est chauffé à  $225^\circ C$  pendant 2 heures, ce qui libère du chlorométhane et permet d'isoler **G** ( $C_{14}H_{18}N_2$ ).

- 6) Donner la formule topologique de **F** et écrire le mécanisme réactionnel du passage **E** → **F**.
- 7) Donner la formule topologique de **G** et écrire le mécanisme réactionnel du passage **F** → **G**.

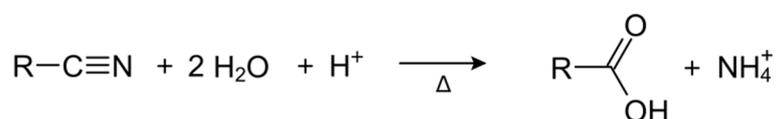
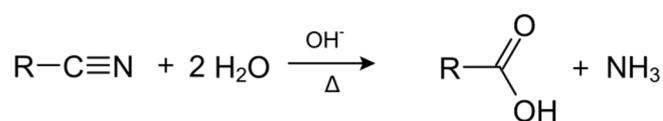
**G** est chauffé pendant 3 heures à  $120^\circ C$  en présence d'une solution d'acide sulfurique concentré pour conduire à **H** ( $C_{14}H_{19}NO_2$ ).

- 8) Donner la formule topologique de **H**. Quel est le sous-produit formé conjointement ?

Le mélange précédent est à nouveau chauffé pendant 16 heures en présence d'un excès d'éthanol, ce qui conduit à l'éthoheptazine recherchée.

### Données :

#### Réactions d'hydrolyse d'un nitrile :



#### Réaction d'estérification de Fischer :

