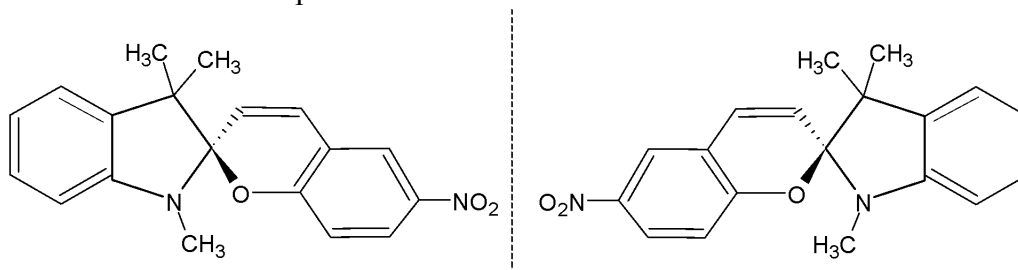


Proposition de corrigé

à l'usage exclusif des membres de l'UPA et de l'UPS

Martine SANQUER (mm.sanquer@wanadoo.fr) et Nicolas SARD (nicolas.sard@ac-grenoble.fr)
BCPST2 Lycée Champollion (Grenoble)

avec la participation de Frédéric GRÜN (frederic.grun@free.fr) BCPST1 Lycée Pothier (Orléans)

Chimie généraleA. Photochimie et cinétique de composés photochromes**A.1.1.** La molécule **S** comporte un unique atome de carbone asymétrique.**A.1.2.** Les deux énantiomères sont représentés ci-dessous.**A.1.3.** La molécule **M** est zwitterionique puisque la structure proposée présente une séparation de charges.**A.1.4.** La molécule **M** présente une conjugaison beaucoup plus étendue que **S** ; or la conjugaison abaisse les énergies des transitions électroniques jusqu'à les placer dans le domaine du visible (effet bathochrome)**A.2.1.1.** Par intégration après séparation des variables de la forme différentielle $dI_t = -\kappa_S [S] I_t dx$ entre
$$\left(0, I_0\right) \text{ et } \left(\ell, I_t\right) \text{ on obtient : } \ln \frac{I_t}{I_0} = -\kappa_S [S] \ell \text{ ou } I_t = I_0 \exp (-\kappa_S [S] \ell) .$$
A.2.1.2. Lorsque la solution contient les deux espèces **S** et **M**, la variation d'intensité dans la tranche d'épaisseur dx est due aux deux espèces soit $dI_t = dI_t^S + dI_t^M = -[\kappa_S [S] + \kappa_M [M]] I_t dx$, en nommant dI_t^S et dI_t^M les contributions à la variation d'intensité de chaque espèce, ce qui conduit après intégration à
$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -[\kappa_S [S] + \kappa_M [M]] \ell \text{ ou encore } I_t = I_0 \exp [-[\kappa_S [S] + \kappa_M [M]] \ell] .$$
A.2.1.3. La définition de l'absorbance A est $A = \log \frac{I_0}{I_t}$.**A.2.1.4.** Pour la solution contenant les deux espèces colorées **S** et $\mathbf{M}$, on a $A = [\epsilon_S [S] + \epsilon_M [M]] \ell$ ouencore d'après A.2.1.2. $A = \frac{1}{\ln(10)} [\kappa_S [S] + \kappa_M [M]] \ell$.**A.2.1.5.** On en déduit $\epsilon_j = \frac{1}{\ln(10)} \kappa_j$. ϵ_j dépend de la substance considérée, de la longueur d'onde, de la température, du solvant et (faiblement) de la concentration de la substance. L'unité usuelle est le **L.mol⁻¹.cm⁻¹**.*Cette unité était donnée plus loin dans l'énoncé...***A.2.1.6.** Si l'atténuation du faisceau transmis est due uniquement à l'absorption on peut écrire $I_{\text{abs}} = I_0 - I_t$.

A.2.1.7. On déduit des questions précédentes : $I_{\text{abs}} = I_0 (1 - \exp[-(\kappa_S [S] + \kappa_M [M]) \ell])$.

A.2.2.1. On déduit de la question A.2.1.6. $dI_{\text{abs}} = -dI_t$. On s'intéresse uniquement à l'absorption par l'espèce **S** sur une tranche d'épaisseur dx et on a d'après la question A.2.1.1. $dI_{\text{abs}}^S = -dI_t^S = +\kappa_S [S] I_t(x) dx$ ou encore, toujours d'après A.2.1.6. : $dI_{\text{abs}}^S = +\kappa_S [S] [I_0 - I_{\text{abs}}(x)] dx$.

A.2.2.2. L'expression précédente peut s'écrire, d'après A.2.1.7., $dI_{\text{abs}}^S = +\kappa_S [S] I_0 e^{-(\kappa_S [S] + \kappa_M [M])x} dx$: par

intégration, on obtient

$$I_{\text{abs}}^S = \int_0^{\ell} \kappa_S [S] I_0 e^{-(\kappa_S [S] + \kappa_M [M])x} dx = I_0 \frac{\kappa_S [S]}{\kappa_S [S] + \kappa_M [M]} \left(1 - e^{-(\kappa_S [S] + \kappa_M [M])\ell}\right)$$

Ou, en utilisant la relation établie au A.2.1.5. : $I_{\text{abs}}^S = I_0 \frac{\varepsilon_S [S]}{\varepsilon_S [S] + \varepsilon_M [M]} \left(1 - e^{-2,3 [\varepsilon_S [S] + \varepsilon_M [M]]\ell}\right)$.

A.2.2.3. En utilisant le résultat de la question A.2.1.4. $A = [\varepsilon_S [S] + \varepsilon_M [M]] \ell$ et l'absorbance de l'espèce **S**

s'écrivant $A_S = \varepsilon_S [S] \ell$, la relation précédente s'écrit $I_{\text{abs}}^S = I_0 \frac{A_S}{A} (1 - e^{-2,3 A})$.

A.2.3.1. D'après la définition du préambule, le rendement quantique peut être défini par :

$$\phi_{S \rightarrow M} = \frac{\text{Nombre de S transformés en M par unité de temps et de volume}}{\text{Nombre de photons absorbés par S par unité de temps et de volume}} \quad \text{ou encore}$$

$$\phi_{S \rightarrow M} = \frac{\text{Nombre de M formés (par unité de temps et de volume)}}{\text{Nombre de photons absorbés par S (par unité de temps et de volume)}}$$

Ou comment gagner quelques 1/4 de points en lisant l'énoncé...

A.2.3.2. **S** étant transformé en **M** on a $d[M] = -d[S]$ c'est-à-dire, d'après la définition précédente et la

relation donnée : $\frac{d[M]}{dt} = +I_{\text{abs}}^S(t) \phi_{S \rightarrow M}$ soit $\frac{d[M]}{dt} = I_0 \phi_{S \rightarrow M} \frac{A_S}{A} (1 - e^{-2,3 A})$.

A.2.3.3. Si A est très petit devant 1, on peut assimiler l'exponentielle à son développement limité à l'ordre 1,

ce qui donne : $\frac{d[M]}{dt} = 2,3 A I_0 \phi_{S \rightarrow M} \frac{A_S}{A} = 2,3 A_S I_0 \phi_{S \rightarrow M}$

Ou encore d'après l'expression de A_S : $\frac{d[M]}{dt} = 2,3 \varepsilon_S [S] \ell I_0 \phi_{S \rightarrow M}$

On nomme $c_0 = [S] + [M]$ la concentration globale et on a finalement $\frac{d[M]}{dt} = 2,3 \varepsilon_S (c_0 - [M]) \ell I_0 \phi_{S \rightarrow M}$.

A.2.3.4. Par intégration, en posant $\alpha = -2,3 \varepsilon_S \ell I_0 \phi_{S \rightarrow M}$, on obtient $\ln \frac{c_0 - [M]}{c_0} = \alpha t$ ou $[M] = c_0 (1 - e^{\alpha t})$.

A.2.3.5. L'absorbance de **M** à son maximum d'absorption s'écrit $A_M^{\text{max}} = \varepsilon_M^{\text{max}} [M] \ell$ et, puisqu'il n'y a pas de réaction retour, sa concentration au bout d'un temps infini est égale à la concentration initiale en **S**, soit c_0 , donc l'absorbance au bout d'un temps infini est $A_\infty = \varepsilon_M^{\text{max}} c_0 \ell$. La loi cinétique obtenue précédemment sous sa forme logarithmique s'écrit bien : $\ln[A_\infty - A_M^{\text{max}}] = \ln[A_\infty] + \alpha t$ avec α exprimé à la question précédente.

A.2.4.1. Le point P est le point **isobestique**.

en anglais isobestic, voir commentaires du jury qui parle à tort de point isobestique

A.2.4.2. Pour que l'absorbance de la solution $A = [\varepsilon_S (c_0 - [M]) + \varepsilon_M [M]] \ell$ soit indépendante de l'évolution des concentrations au cours du temps, il faut et il suffit que $\varepsilon_S = \varepsilon_M$ à la longueur d'onde du point isobestique.

A.2.4.3. Le rendement de conversion est aussi le rapport des absorbances :

$$\rho = \frac{[M]}{c_0} = \frac{A_M^{\max}}{A_\infty} = \frac{A_M^{\max}}{\varepsilon_M^{\max} \ell c_0}$$

AN : à l'état photostationnaire, on mesure $A_M^{\max} = 0,3$, on a donc $\rho = 0,50 = 50\%$

A.2.4.4. L'énergie d'un photon à la longueur d'onde d'irradiation étant $h c / \lambda_{\text{irr}}$ et la puissance (ou intensité)

de la lampe étant I_{irr} , on en déduit le nombre de photons émis par unité de temps $\frac{I_{\text{irr}} \lambda_{\text{irr}}}{h c}$ puis en divisant par le nombre d'Avogadro et le volume, l'intensité incidente $I_0 = \frac{I_{\text{irr}} \lambda_{\text{irr}}}{h c N_a V}$.

Le fait de nommer intensité deux grandeurs de dimensions différentes est probablement plutôt déstabilisant pour les candidats qui ont déjà du mal avec les analyses dimensionnelles classiques !

A.2.4.5. Application numérique : $I_0 = 2,78 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (sa ns calculatrice)

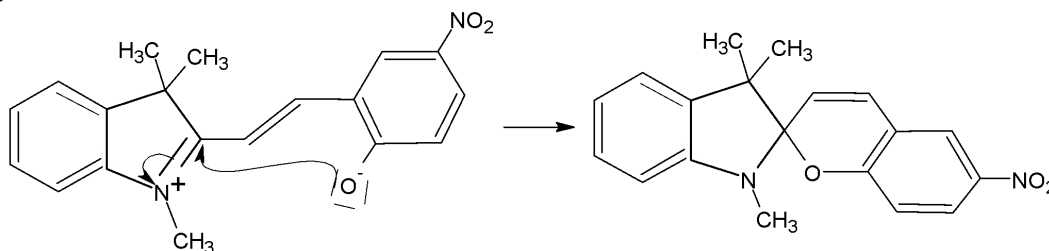
A.2.4.6. *La pente de la droite est donnée sans son unité ! Nous supposons qu'elle est exprimée en s^{-1} .*

La pente de la droite $\ln[A_\infty - A_M^{\max}] = f(t)$ est $\alpha = -2,3 \varepsilon_s \ell I_0 \phi_{S \rightarrow M}$: on en déduit $\phi_{S \rightarrow M} = \frac{-\alpha}{2,3 \varepsilon_s \ell I_0}$. ε_s est le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde d'irradiation qui est celle du point isobestique et peut être déduit de la valeur de l'absorbance à cette longueur d'onde puisqu'on a alors, avec les propriétés du point isobestique : $A = [\varepsilon_s [S] + \varepsilon_M [M]] \ell = \varepsilon_s c_0 \ell = 1$.

$$\text{Finalement : } \phi_{S \rightarrow M} = \frac{-\alpha c_0}{2,3 A I_0}$$

$$\text{AN : } \phi_{S \rightarrow M} = 0,72 = 72\%$$

A.3.1. On peut envisager un mécanisme **intramoléculaire** en une étape concertée qui permet de justifier un ordre 1 (acte élémentaire suivant la loi de Van't Hoff) : on peut supposer que l'apport d'énergie thermique permet de franchir la barrière énergétique séparant les composés *E* et *Z*, la stabilité du produit formé constituant également une force motrice.



A.3.2. La réaction est une **addition nucléophile** sur un atome de carbone insaturé. Elle s'apparente à la formation d'un **acétal**, un atome d'oxygène étant ici remplacé par un atome d'azote.

A.3.3. La nouvelle loi cinétique tient compte de la formation et de la disparition de **M** soit, en utilisant le résultat de A.2.3.3. qui donne la vitesse de formation de **M** (et la définition de α) :

$$\frac{d[M]}{dt}$$

$$= -\alpha(c_0 - [M]) - k[M] = (\alpha - k)[M] - \alpha c_0 = a[M] + b$$

On a bien une variation affine de la vitesse de formation de **M** avec $a = \alpha - k$ et $b = -\alpha c_0$.

A.3.4. Par intégration entre $(t = 0, [M] = 0)$ et $(t, [M])$, on obtient : $\ln[a[M] + b] = \ln(b) + a t$.

Le tracé de $\ln[a[M] + b] = f(t)$ est ainsi une droite dont

- l'ordonnée à l'origine est $\ln(b) = \ln[-\alpha c_0]$ avec $\alpha = -2,3 \varepsilon_s \ell I_0 \phi_{S \rightarrow M}$ que l'on peut ainsi calculer si on connaît c_0 et dont on peut déduire le rendement quantique connaissant ε_s , ℓ et I_0 et

- le coefficient directeur est $a = \alpha - k$ dont on déduira k une fois déterminé α avec le résultat précédent

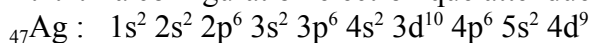
La connaissance de la concentration initiale est ainsi suffisante pour déterminer k .

A.3.5. La comparaison de la constante de vitesse dans les deux solvants toluène et éthanol montre que la disparition du zwitterion est plus favorable dans le toluène, solvant apolaire, que dans l'éthanol. En effet, l'éthanol, solvant polaire (et permettant de plus la formation de liaisons hydrogène), stabilisera fortement le zwitterion par interactions de Keesom.

A.3.6. Par conséquent, la caractéristique des solvants permettant d'expliquer la différence est le **moment dipolaire** nettement plus élevé pour l'éthanol que pour le toluène.

B. Interactions électrostatiques et nanoparticules métalliques

B.1.1. La configuration électronique attendue de l'argent dans son état fondamental est :



Une interversion dans les deux derniers niveaux confère à la structure une plus grande stabilité puisque ces deux niveaux seront demi-plein et plein ; on a donc $_{47}\text{Ag} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$

B.1.2. L'ion Ag^+ a la structure électronique : $\text{Ag}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$

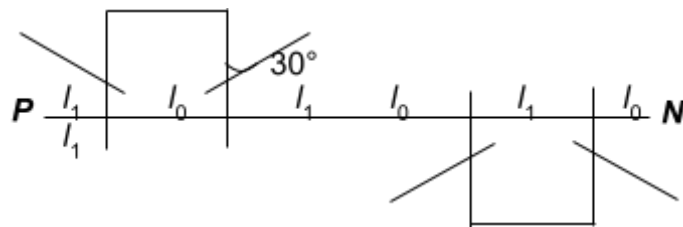
B.1.3. Le photoisomère **M** présente une séparation de charges et son moment dipolaire s'écrit $\mu = e d$ où e est la charge de l'électron et d la distance séparant les deux charges que l'on déduit de la géométrie de l'ensemble représentée ci-dessous.

P et N désignent la position des charges positive et négative, l_0 est la longueur commune à toutes les liaisons et $l_1 = l_0 \sin(30^\circ)$.

On a ainsi : $d = l_0 (3 + 4 \sin(30^\circ))$ et

$\mu = e l_0 (3 + 4 \sin(30^\circ)) = 5 e l_0$.

AN : $\mu = 1,08 \cdot 10^{-28} \text{ C.m} = 32,4 \text{ D} \approx 30 \text{ D}$

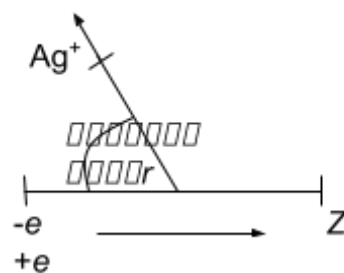


B.1.4.1. L'entité **M** et l'ion Ag^+ sont disposés comme indiqué ci-contre.

B.1.4.2. *Le potentiel d'interaction mutuelle « rappelé » dans l'énoncé est en fait une énergie potentielle d'interaction. On vérifie que V est bien homogène à une énergie : $[V] = [\mu E] = [e L E] = [F L] = [W]$ où F désigne une force.*

On calcule $V = - \vec{\mu} \cdot \vec{E} = + \frac{e}{4 \pi \epsilon_0 r^2} \mu \cos(\theta)$ et $U = N_a V$.

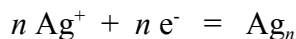
AN : $V = 1,63 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ et $U = 98 \text{ kJ.mol}^{-1} \approx 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$



B.1.4.3. Cette valeur est intermédiaire entre celle d'une liaison hydrogène (environ 25 kJ.mol^{-1}) et celle d'une liaison covalente (quelques 100 kJ.mol^{-1}). Il s'agit donc d'une interaction relativement forte.

B.2.1. On lave à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace excédentaire d'ions Ag^+ (et NO_3^-).

B.2.2. Il se forme au cours de l'opération des nanoparticules d'argent (0) résultant de la réduction des ions Ag^+ à la surface de l'or qui joue donc le rôle de **cathode**. La demi-équation correspondante est :



B.2.3. La solution d'acide sulfurique permet de rendre le milieu plus **conducteur** (bain électrolytique) avec des ions oxonium très conducteurs et des ions sulfate inertes pour les réactions redox.

B.2.4. La densité surfacique η est la quantité de matière d'ions Ag(I) réduits en Ag(0) par unité de surface du métal or ; cette quantité résulte de la charge transportée ($I.t$) correspondant à un nombre d'électrons

transportés $\frac{I t}{e}$, à une quantité de matière $\frac{I t}{N_a e}$ et enfin à la densité surfacique $\eta = \frac{I t}{N_a e S} = \frac{I t}{F S}$.

AN : $\eta = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2} = 0,10 \text{ nmol.cm}^{-2}$

B.2.5. Sur la surface de $3 \times 2 \text{ cm}^2$ d'or, compte tenu de l'organisation des molécules **S** et de la taille des sphères **S** (1 nm soit 10^{-7} cm de diamètre), on trouvera $3 \cdot 10^7$ molécules **S** sur la longueur et $2 \cdot 10^7$ molécules **S** sur la largeur, soit au total $6 \cdot 10^{14}$ molécules. Parmi celles-ci, 50% sont converties en **M**, soit $3 \cdot 10^{14}$ molécules ou encore une quantité de matière de $0,49 \text{ nmol}$ ou encore par unité de surface

$\nu = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-2}$. Le taux de conversion est ainsi $r = \frac{\eta}{\nu} = 125 \%$.

Cette valeur supérieure à 100% permet la formation de nanoparticules d'argent puisqu'une même molécule **M** permettra la réduction de plusieurs ions Ag^+ .

B.2.6.1. La demi-équation rédox est : $\text{R-NO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = \text{R-NHOH} + \text{H}_2\text{O}$

B.2.6.2. Cette transformation transforme le groupe mésomère attracteur NO_2 en un groupe mésomère donneur NHOH . Ce changement de substituant induit probablement des modifications dans les spectres des composés et un déplacement du point isobestique : la longueur d'onde de l'irradiation n'est alors plus adaptée à la réaction étudiée et cela peut limiter la renversabilité (*plutôt que réversibilité*).

B.3.1. Pile ① Pôle – $\text{Ag}_{(\text{s})} / \text{AgCl}_{\text{sat}} // \text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$ Pôle +

Dans les deux demi-piles, le couple concerné est Ag^+/Ag mais la précipitation de AgCl diminue l'activité de l'oxydant et donc le potentiel du couple, d'où l'attribution des polarités.

Pile ② $\text{Pt} / \text{Ag}_n / \text{Ag}^+_{(\text{aq})} // \text{AgCl}_{\text{sat}} / \text{Ag}_{(\text{s})}$

Si la convention est respectée, le pôle – est à gauche et le pôle + à droite.

B.3.2. La solubilité d'un composé est la quantité maximale de ce composé que l'on peut dissoudre dans un litre de solution, à température et pression donnés.

Au pôle – de la pile ①, la concentration en ions Ag^+ est égale à la solubilité de AgCl dans l'eau soit

$$[\text{Ag}^+] = c^\circ \sqrt{K_s}$$

Le potentiel de chaque demi-pile s'écrit alors d'après la relation de Nernst :

$$E_+ = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \quad \text{et} \quad E_- = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \sqrt{K_s} \quad (\text{en V})$$

La force électromotrice de la pile est ainsi $\Delta E_1 = 0,06 \log \frac{c}{c^\circ \sqrt{K_s}}$ (en V)

On en déduit $\text{p}K_s = -2 \log \frac{c}{c^\circ} + 2 \frac{\Delta E_1}{0,06}$. AN : $\text{p}K_s = 10$ ou $K_s = 10^{-10}$

B.3.3. On étudie maintenant la pile ②.

La demi-équation rédox au pôle – est $n \text{Ag}^+ + n \text{e}^- = \text{Ag}_n$

$$\text{et} \quad E_- (\text{V}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_n) + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ag}^+]^n}{c^{o^n}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_n) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ}$$

$$E_+ (\text{V}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \sqrt{K_s}$$

La force électromotrice de la pile est donc $\Delta E_2 = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_n) + 0,06 \log \frac{c}{c^\circ \sqrt{K_s}}$ (en V)

ou encore $\Delta E_2 = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_n) + \Delta E_1$

dont on déduit $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_n) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \Delta E_2 - \Delta E_1$.

AN : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_3) = -0,41 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{10}) = 0,19 \text{ V}$

B.3.4. On constate que les nanoparticules d'argent sont beaucoup plus réductrices que l'argent métal, ce que l'on peut expliquer par une plus faible **cohésion** du cristal (particules très petites avec peu d'atomes en

interaction) ; cette hypothèse est confirmée par le fait que les particules les plus petites (Ag_5) sont plus réductrices que les particules plus grosses (Ag_{10}).

B.3.5. Le potentiel d'équilibre du couple H^+/H_2 à $\text{pH} = 5$ (et pour $P_{\text{H}_2} = P^\circ$) est $E = -0,06 \text{ pH} = -0,3 \text{ V}$; ce potentiel est suffisant pour oxyder les particules Ag_5 dont le potentiel est plus faible mais ne permet pas d'agir sur Ag_{10} .

B.3.6. La réaction qui se produit est $\text{H}^+ + 1/5 \text{ Ag}_5 = 1/2 \text{ H}_2 + \text{Ag}^+$

A l'équilibre, les potentiels de Nernst des deux couples sont égaux avec $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,3 \text{ V}$ en supposant le pH du milieu constant et la pression en H_2 égale à 1 bar (*hypothèse « classique » mais non précisée ici*).

On déduit du potentiel de Nernst du couple Ag^+/Ag_5 la concentration en ions Ag^+ à l'équilibre :

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_5) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} = -0,3 \text{ V}$$

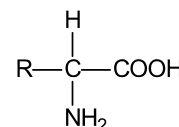
On obtient $[\text{Ag}^+] = 68 \text{ mol/L}$.

Cette valeur est bien sûr aberrante et on est très loin de l'hypothèse d'une solution diluée ! On peut penser que ce calcul nous donne la valeur de la solubilité : celle-ci étant très élevée, on observera en pratique une dissolution totale avec rupture de l'équilibre par disparition des nanoparticules.

Chimie organique : réactions multicomposants

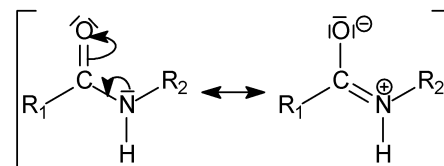
C. Synthèse de Strecker

C.1.1. La structure générale d'un acide α -aminé est représentée ci-contre.



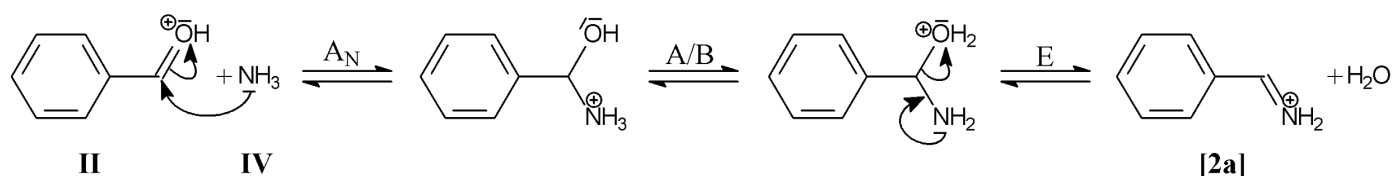
C.1.2. Les acides α -aminés sont les monomères des **protéines**.

C1.3. Il se forme une **liaison peptidique (amide)** représentée ci-contre (structure globale plane en raison de la délocalisation électronique).



C.2.1.1. La forme protonnée **II** présente un carbone **plus électrophile** que dans le benzaldéhyde **1**. L'ammoniac **IV** est **nucléophile** alors que l'ammonium **III**, ne possédant pas de doublet non liant sur l'atome d'azote, ne l'est pas.

C.2.1.2 et 3. **[2a]** est formé par **addition nucléophile** de l'ammoniac sur le carbonyle activé puis élimination d'eau :



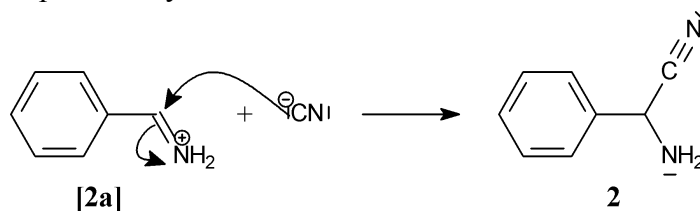
C.2.1.4. Le cyanure, également présent dans le milieu est une base. De plus, les pK_a des couples $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et HCN/CN^- sont semblables alors que celui du couple $\text{PhCHOH}^+/\text{PhCHO}$ est nettement inférieur. Il est ainsi nécessaire d'utiliser un (léger) excès d'ammonium.

C.2.2. Il faut déplacer cette transformation renversible dans le sens de la formation des produits : pour cela, on peut **éliminer l'eau formée** par distillation hétéroazéotrope (montage de Dean-Stark).

C.2.3.1. **2** est le **2-amino-2-phényléthanenitrile**.

Le numéro 1 devrait être porté par le carbone plutôt que par l'azote.

C.2.3.2. Il y a addition nucléophile du cyanure sur l'iminium :



C.2.4.1. Avec un seul carbone asymétrique (le 2), la molécule 2 peut exister sous la forme de deux énantiomères.

La formule plane représentée ne peut bien sûr pas être qualifiée de chirale !

C.2.4.2. L'attaque du nucléophile (ion cyanure) peut se faire équiprobablement de chaque côté du plan de l'iminium : les deux énantiomères sont formés en quantités égales et la réaction n'est **pas stéréosélective** et plus précisément elle n'est pas énantiosélective (logique à partir de réactifs non chiraux).

C.2.4.3. Un polarimètre est, schématiquement, constitué d'un polariseur et d'un analyseur entre lesquels on place la cuve. Initialement (avec le solvant - optiquement inactif - seul), polariseur et analyseur sont croisés : aucune lumière n'est transmise et on obtient une pénombre. On place ensuite la solution à analyser dans la cuve : l'angle duquel il faut tourner l'analyseur pour retrouver la pénombre donne le pouvoir rotatoire de la solution (en supposant qu'il soit compris entre -180° et $+180^\circ$).

C.2.4.4. La solution obtenue est un mélange **racémique** : le pouvoir rotatoire mesuré serait nul.

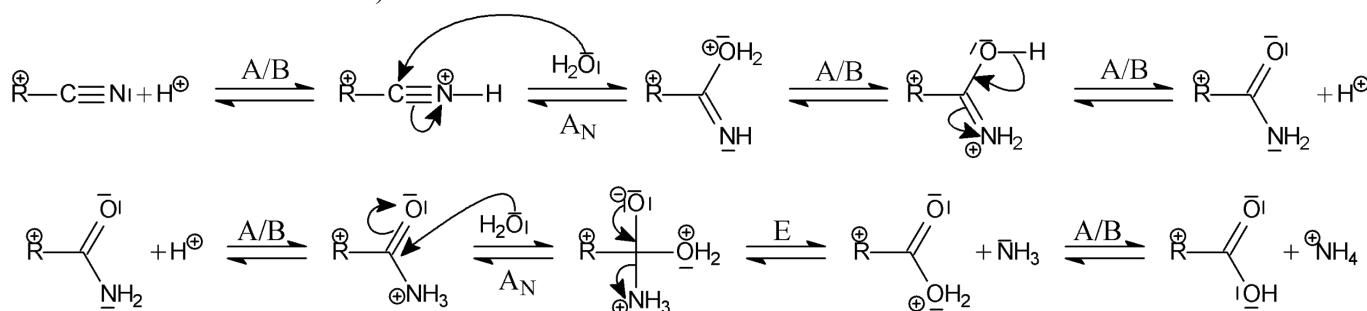
C.2.5.1. En raison de la libre rotation autour de la liaison C-N, les deux protons portés par l'azote sont équivalents. Le cycle aromatique est plan et présente un plan de symétrie (en tenant compte de la libre rotation autour de la liaison C₂-C₃) : les protons portés par les carbones 4 et 8 d'une part, 5 et 7 d'autre part sont ainsi équivalents. On observe ainsi 5 signaux (voir question suivante).

C.2.5.2. Le singulet intégrant pour un proton à 4,90 ppm est attribué au C₂H (pas de H sur un C voisin et proche des atomes d'azote électroattracteurs). Le singulet large (protons échangeables) à 5,10 ppm est attribué au NH₂. Le triplet à 7,25 ppm est porté par le cycle aromatique et n'est équivalent à aucun autre : c'est C₆H (deux voisins équivalents). Le doublet de doublets à 7,35 ppm correspond à C_{5/7}H (deux voisins non équivalents). Enfin, le dernier doublet à 7,60 ppm est attribué à C_{4/8}H puisque ces deux protons aromatiques équivalents n'ont, chacun, qu'un voisin. L'augmentation du déplacement chimique (déblindage) en se rapprochant du substituant du cycle, électroattracteur, confirme cette attribution.

δ (ppm)	4,90	5,10	7,25	7,35	7,60
attribution	C ₂ H	NH ₂	C ₆ H	C ₅ H + C ₇ H	C ₄ H + C ₈ H

C.2.6.1. Il faut hydrolyser le nitrile : cela se fait par chauffage à reflux en milieu acide (ou basique).

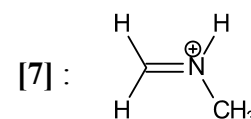
C.2.6.2. Il y a hydratation du nitrile suivie de l'hydrolyse de l'amide obtenu (la fonction amine étant protonnée dans ces conditions) :



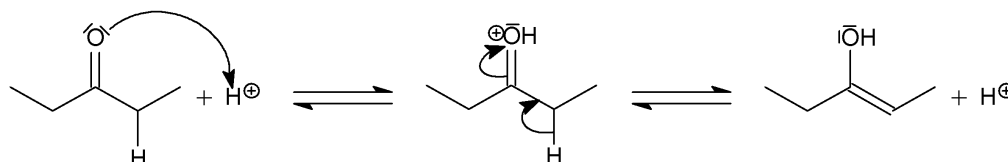
D. Réaction de Mannich

D.1.1. Un aldéhyde, surtout le méthanal, est plus électrophile qu'une cétone (on peut interpréter simplement ce fait par les effets « inductifs donneurs » des groupes alkyles de la cétone) : l'amine nucléophile réagit préférentiellement avec l'aldéhyde.

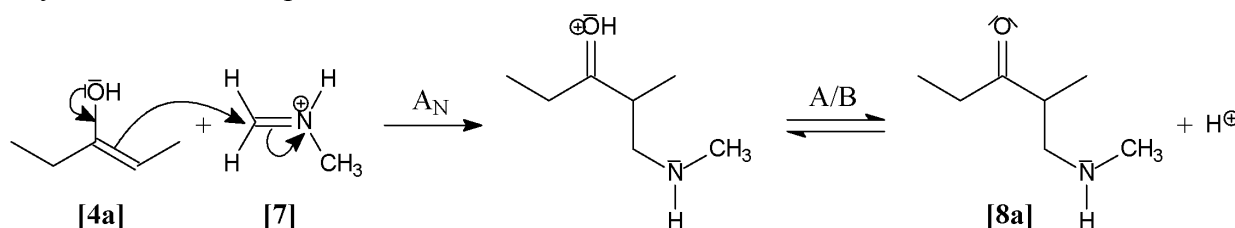
D.1.2. Outre les équilibres acido-basiques, il y a addition nucléophile de l'amine sur le carbonyle puis élimination d'eau pour former l'iminium [7] représentée ci-contre.



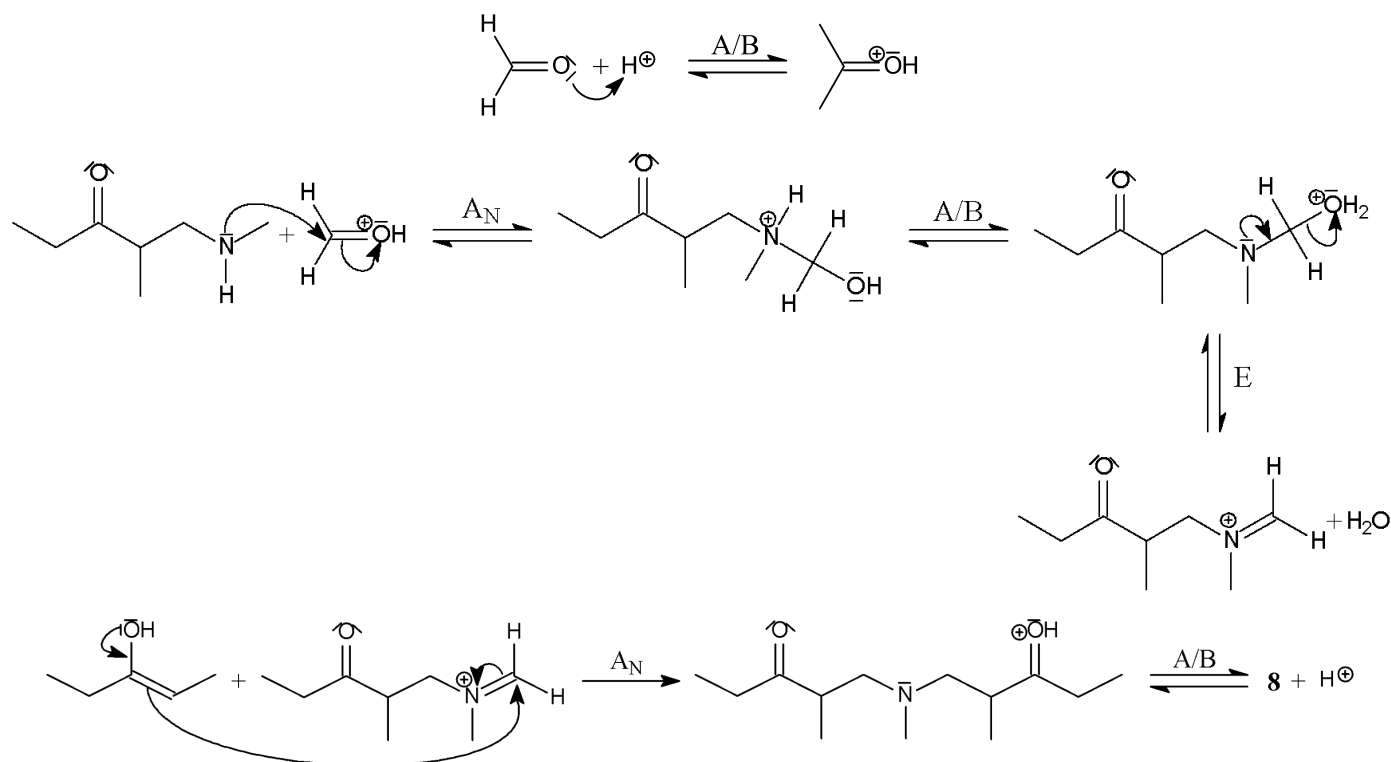
D.1.3. Le mécanisme est le suivant :



D.1.4. Il y a addition nucléophile de l'énol sur l'iminium :

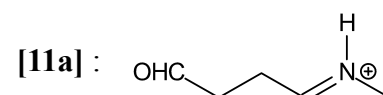


D.1.5. On renouvelle la séquence : formation d'un iminium suivie d'une addition nucléophile d'énol :

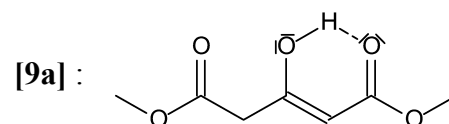


D.2.1. Un alcaloïde est un composé organique d'origine végétale possédant une fonction amine (c'est une base, d'où le nom). Ils ont des propriétés thérapeutiques ou toxiques (surtout à l'état pur). On peut par exemple citer la caféine, la théine, la mescaline, la nicotine, la morphine, ...

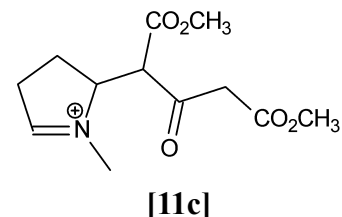
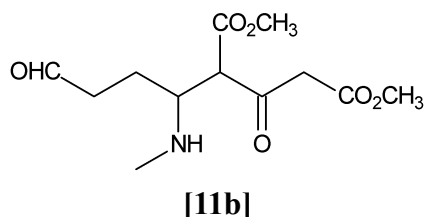
D.2.2. On forme un iminium comme précédemment pour obtenir l'intermédiaire ci-contre.



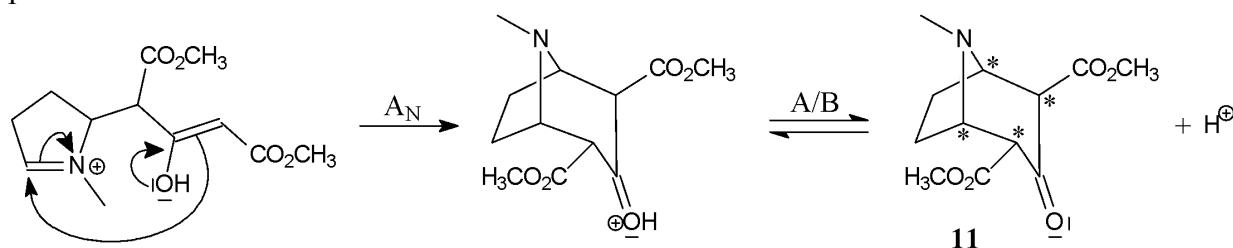
D.2.3. L'énol issu de **9**, représenté ci-contre, est particulièrement stable en raison de l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire, assez forte dans ce cycle à 6 centres. Notons également que les liaisons doubles sont conjuguées, ce qui ajoute à la stabilité.



D.2.4. Il y a addition nucléophile de l'énol sur l'iminium, puis formation d'un nouvel iminium par condensation entre l'amine et le carbonyle :

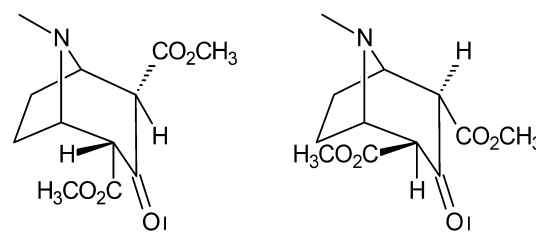


D.2.5. Il se forme un nouvel énol (voir D.1.3) qui, de façon intramoléculaire, réalise une nouvelle addition nucléophile sur l'iminium :



D.2.6.1. **11** possède 4 atomes de carbone asymétriques (voir ci-dessus).

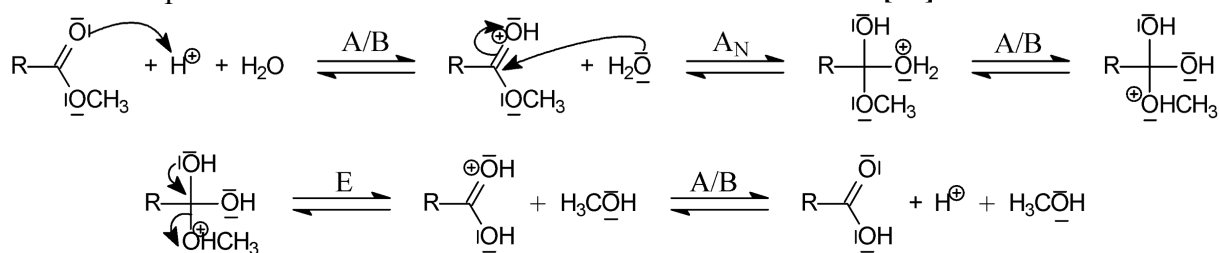
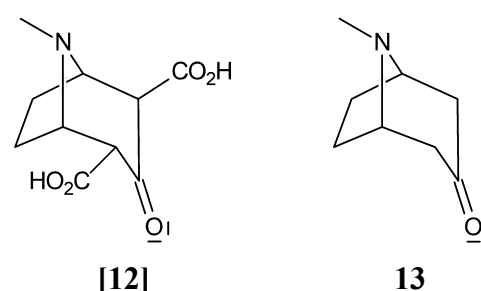
D.2.6.2. Les configurations des atomes en tête de pont sont bloquées et **11** présente un plan de symétrie : seuls les deux stéréoisomères (énantiomères) représentés ci-contre ont une activité optique. Le troisième stéréoisomère est un composé *méso*, achiral.



D.2.7.1. Le diester **11** est hydrolysé en diacide carboxylique **[12]** qui subit une double décarboxylation, comme en fin de synthèse malonique.

D.2.7.2. Le gaz formé est du dioxyde de carbone CO_2 .

D.2.7.3. L'hydrolyse de l'ester se fait selon un mécanisme d'addition nucléophile suivie d'une élimination. On l'écrit sous une forme simplifiée :



E. Application des réactions multicomposants : synthèse de l'hirsutine

E.1.1.1. Un composé est aromatique s'il présente $4n + 2$ électrons π délocalisés sur un (ou plusieurs) cycle(s) plan(s accolés) (définition de Hückel).

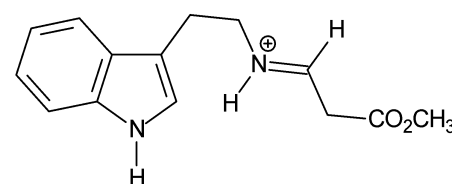
E.1.1.2. La spectroscopie RMN du proton permet de caractériser l'aromaticité car les protons portés par le cycle aromatique sont fortement déblindés (au-delà de 7 ppm).

E.1.1.3. Avec 10 électrons délocalisés sur l'ensemble de la structure bicyclique plane (y compris le doublet non liant porté par l'azote), la sous-structure AB peut être qualifiée d'**aromatique**.

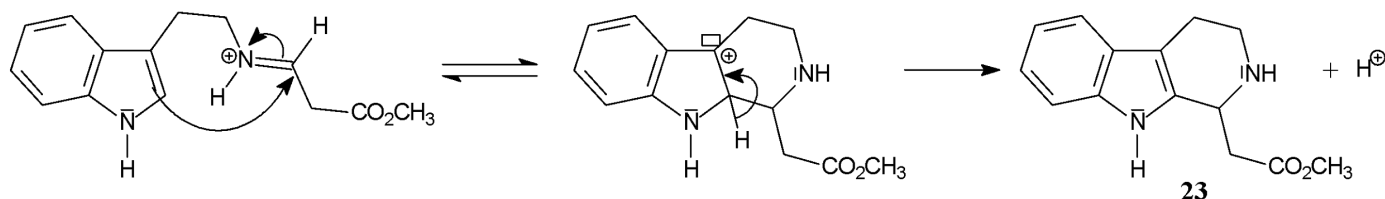
E.1.2.1. Le doublet de l'azote du cycle B étant engagé dans la délocalisation, il est beaucoup moins disponible que le doublet non liant de la fonction amine primaire située à l'extérieur du cycle : c'est l'**azote** de cette **amine primaire** qui est l'atome le plus nucléophile dans **14**.

E.1.2.2. **21** possède un groupe carbonyle (aldéhyde) et un groupe carboxyle (ester) électrophiles. Or l'effet mésomère donneur de l'oxygène de $-OCH_3$ dans l'ester atténue le déficit électronique du carbone lié à l'effet attracteur de l'oxygène doublement lié : le **carbone** de l'**aldéhyde** est l'atome le plus électrophile.

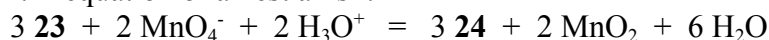
E.1.2.3. Comme dans la partie D, il peut se former l'iminium **[22]** représenté ci-contre.



E.1.2.4. Comme pour toute substitution électrophile aromatique, il y a formation d'un intermédiaire de Wheland puis retour à l'aromaticité par départ d'un proton :



E.1.3. Le manganèse passe du nombre d'oxydation +VII au n.o. +IV tandis que l'atome de carbone concerné passe du n.o. 0 au n.o. +II. L'équation bilan est ainsi :

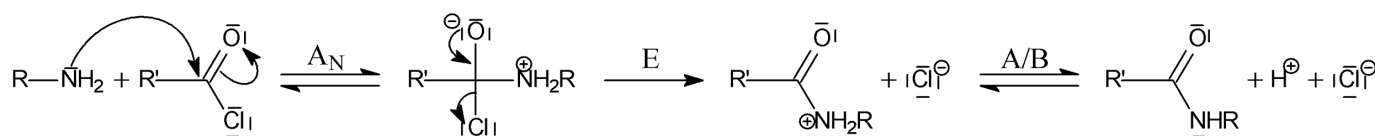
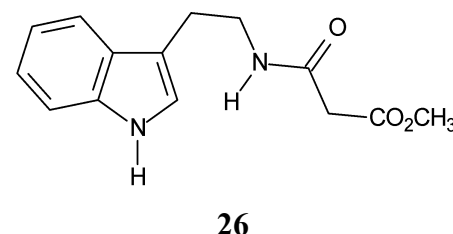


E.1.4.1. D'après les règles de Cahn, Ingold et Prélog, l'ordre de priorité des substituants du carbone asymétrique de **25** est : $\text{N} > \text{C}(\text{N}, \text{C}, \text{C}) > \text{C}(\text{C}, \text{H}, \text{H}) > \text{H}$. Ce carbone est de configuration absolue **R**.

E.1.4.2. Le complexe étant chiral, on observe une **stéréosélectivité** (énantiosélectivité ici) de la réaction d'hydrogénation (induction asymétrique), contrairement à ce qu'on obtiendrait avec un catalyseur solide.

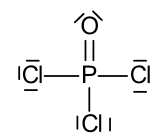
E.1.5.1. L'amine est acylée en un amide **26**.

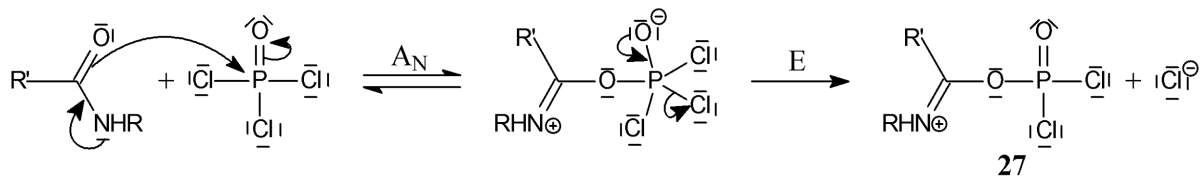
E.1.5.2. Il s'agit à nouveau d'un mécanisme avec addition nucléophile suivie d'une élimination, décrit ci-dessous de façon simplifiée. La pyridine joue le rôle de solvant et celui de base captant le proton libéré, ce qui déplace les équilibres dans le sens de la formation des produits et évite la formation de HCl.



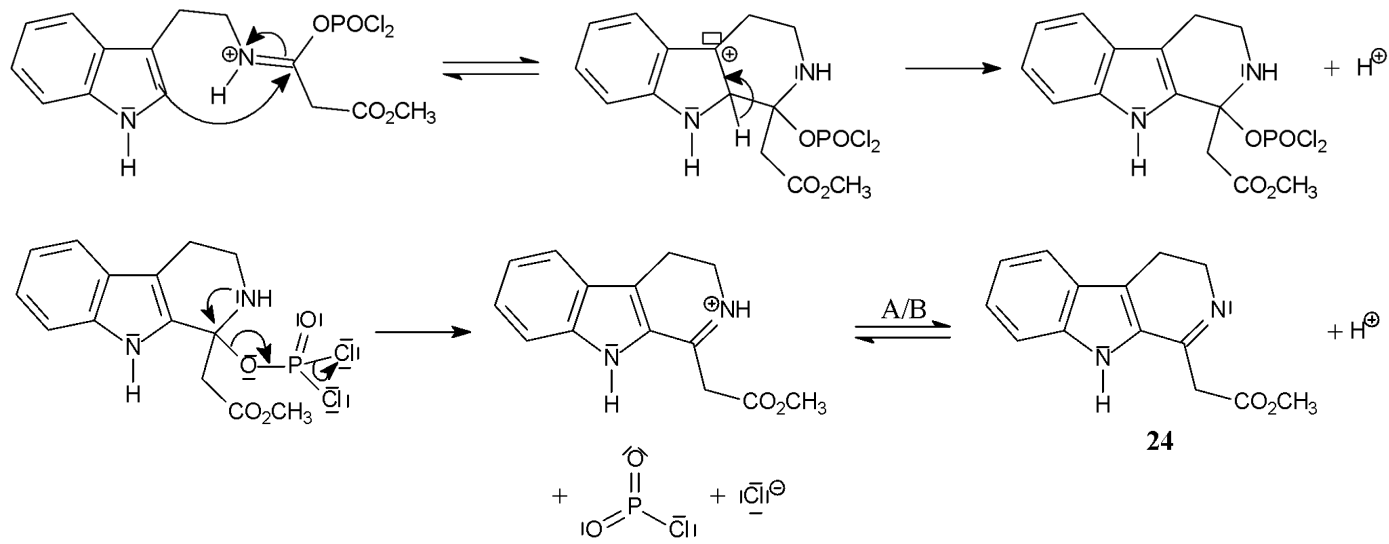
E.1.5.3. Structure de Lewis ci-contre (l'atome de phosphore est hypervalent).

E.1.5.4. Comme cela est indiqué, on réalise une addition nucléophile sur l'atome de phosphore suivie d'une élimination (l'écriture est là encore simplifiée) :



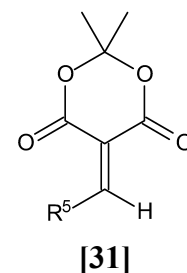


E.1.5.5. La substitution électrophile aromatique est accompagnée d'une addition nucléophile suivie d'une élimination :

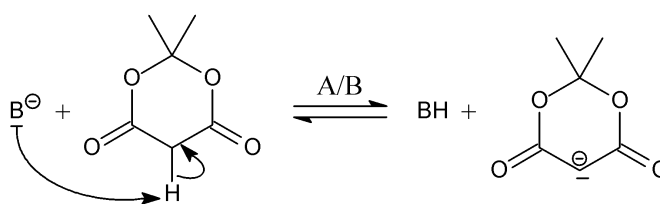


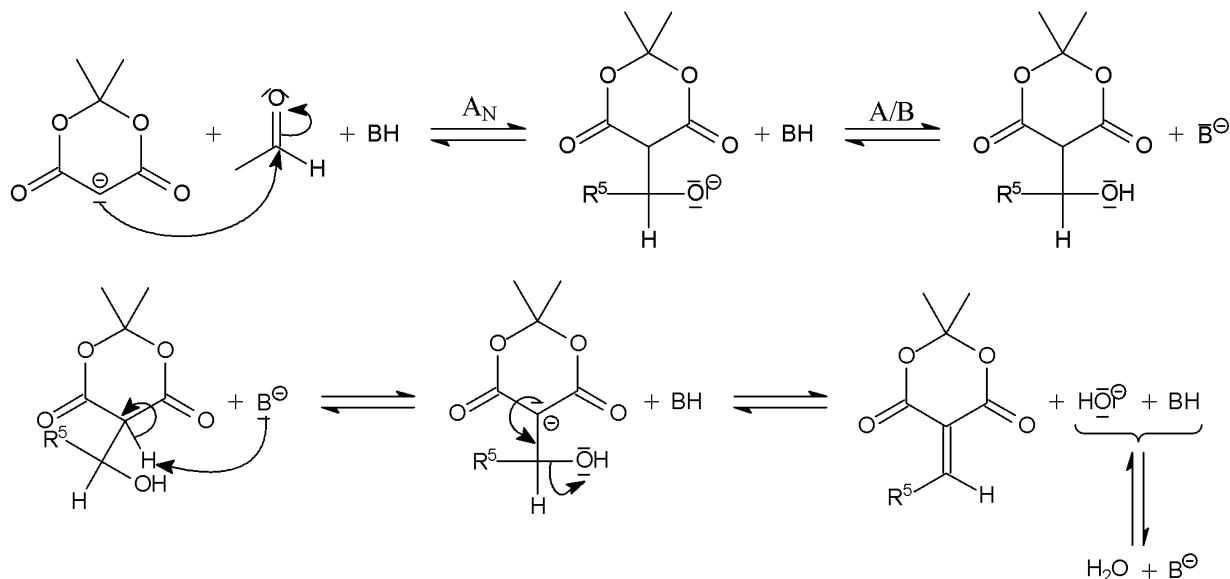
E.2.1.1. Il se produit une addition nucléophile de l'énolate sur le carbonyle puis une élimination. Le composé obtenu est représenté ci-contre : la bande IR à 1645 cm^{-1} est caractéristique de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ alors que la bande à 1715 cm^{-1} qui a disparu était due à la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'aldéhyde.

E.2.1.2. Cette transformation est semblable à une **aldolisation** suivie d'une **crotonisation** (d'autant plus favorisée que le produit est fortement conjugué).



E.2.1.3. Il se produit donc une addition nucléophile de l'énolate sur le carbonyle suivie d'une élimination par mécanisme **E1_{CB}** :

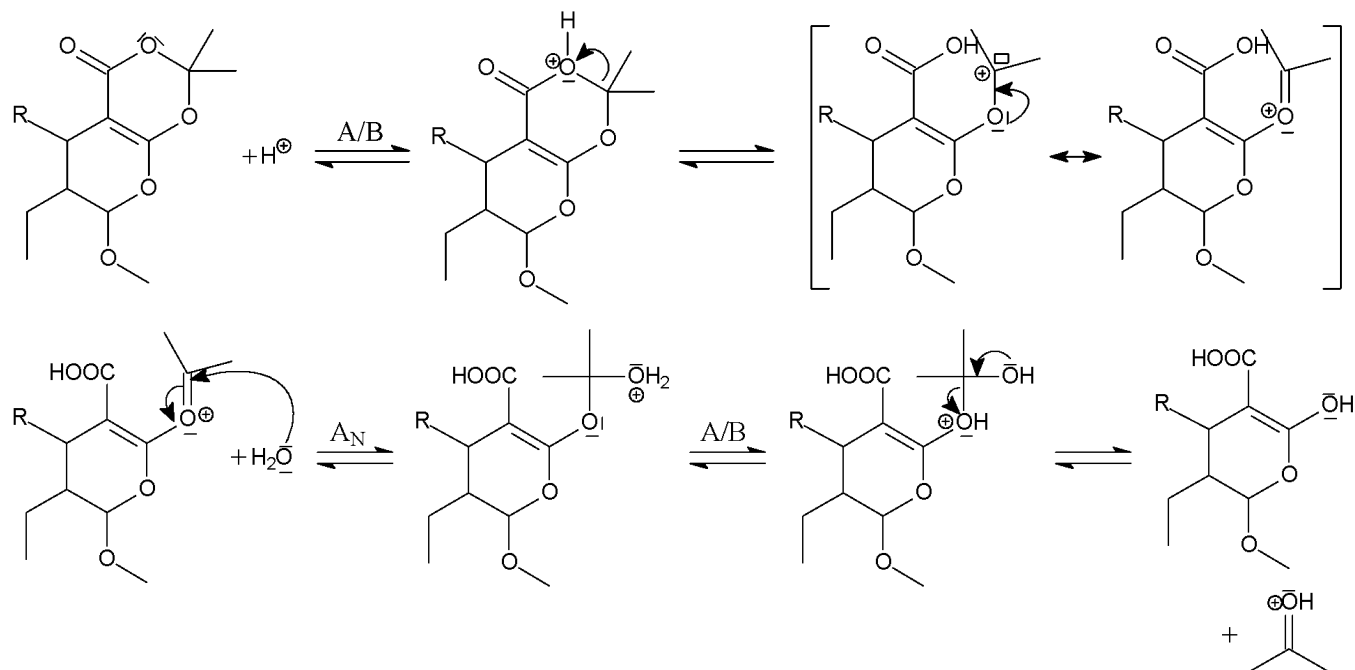
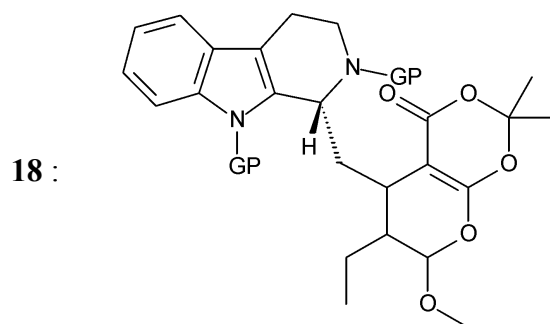




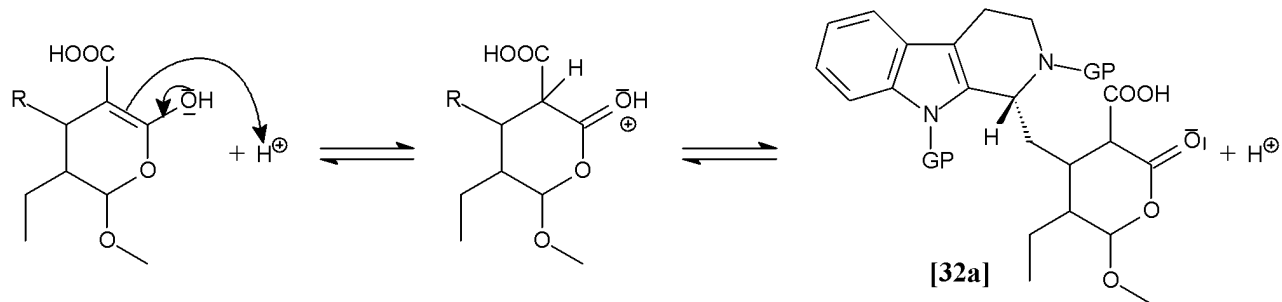
E.2.2.1. Par analogie avec la structure de **30**, on peut proposer la formule ci-contre pour **18**.

E.2.2.2.1. Il se produit l'hydrolyse de la fonction acétal / lactone et une tautomérie céto-énolique. La bande IR à 3300 cm^{-1} est due à la liaison OH de la fonction acide carboxylique et la bande à 1680 cm^{-1} est due aux liaisons C=O des groupes carboxyles. Le composé **[32a]** est représenté avec le mécanisme à la question suivante.

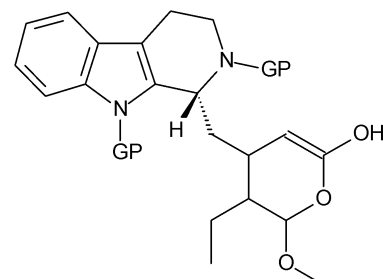
E.2.2.2.2. Le mécanisme est écrit sous une forme (légèrement) simplifiée.



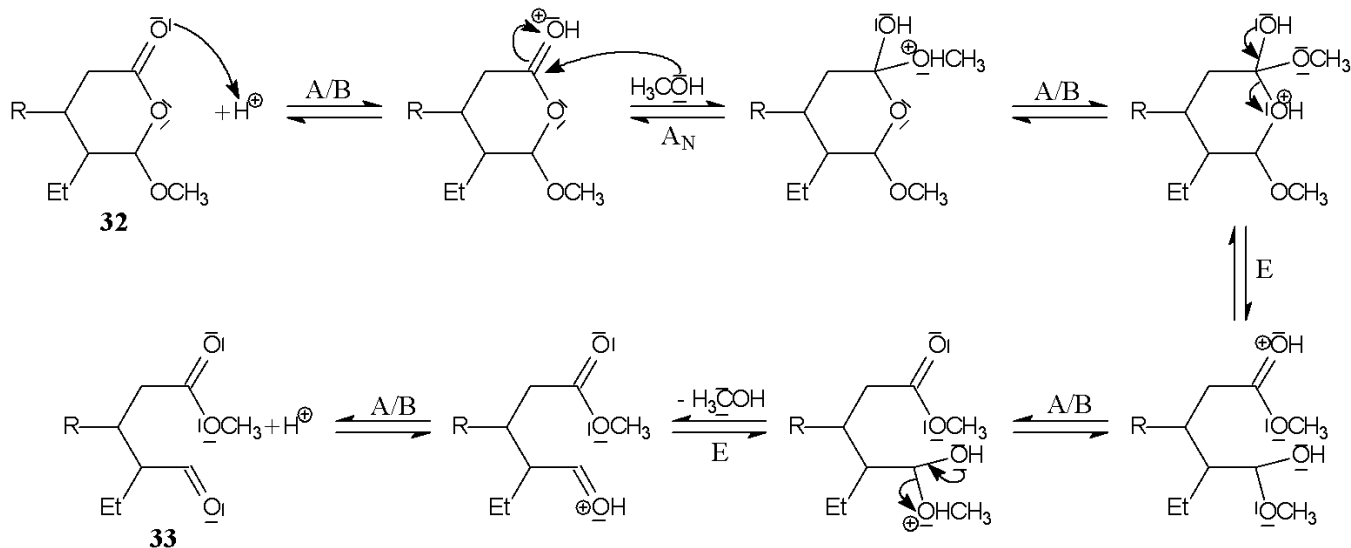
Le propanonium se déprotonne pour libérer la propanone et un proton qui permet la tautomérie :



E.2.2.2.3. Il faut réaliser une décarboxylation par chauffage en milieu acide. On obtient d'abord le composé ci-contre qui évolue en **32**.



E.3.1.1. et 2. Il se produit une nouvelle ouverture de l'acétal / lactone. On propose le mécanisme (simplifié) suivant avec une transestérification suivie de la disparition de l'hémiacétal :



E.3.2. Il se forme un nouvel iminium, représenté ci-contre : la fonction aldéhyde a disparu, d'où la disparition du singulet à 9,8 ppm. Cet iminium est ensuite réduit en ammonium qui conduit l'amine **34** par déprotonation.

[34a] :

