

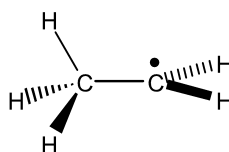
***Structure et réactivité de quelques molécules organiques
déficientes en électron***

1^{ère} Partie - Structures de radicaux et de radicaux cations

1-

1.1- Décrire à l'aide d'une ou plusieurs forme(s) mésomère(s) (si nécessaire) les radicaux carbonés $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\cdot$ et benzyle (ce dernier est obtenu en enlevant un atome d'hydrogène au toluène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$).

1.2- La conformation la plus stable du radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ est la suivante :



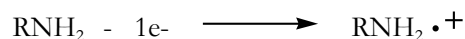
1.2.1 Quelle est l'hybridation du carbone portant l'électron célibataire ?

1.2.2 Comment le fragment méthyle contribue-t-il à stabiliser le centre radicalaire ?

En déduire la raison pour laquelle cette conformation est la plus stable.

1.3- Soit une molécule diatomique A-B ($A \neq B$). Ecrire les deux réactions de coupure homolytique et hétérolytique de la liaison reliant les deux atomes.

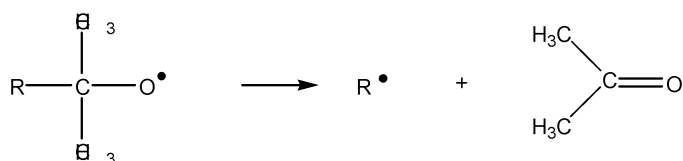
1.4- Les amines s'oxydent facilement. Par exemple, une amine primaire RNH_2 peut perdre un électron, ce qui conduit à la formation d'un radical cation suivant la réaction formelle :



Ecrire le produit d'oxydation monoélectronique du pyrrole (hétérocycle azoté de formule $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$). Décrire ce radical cation en écrivant une ou plusieurs forme(s) mésomère(s) si nécessaire. En déduire sa géométrie.

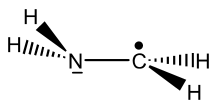
2- La résonance paramagnétique électronique est une méthode spectroscopique de choix pour caractériser les espèces radicalaires; expliquer en brièvement les grands principes.

3- On s'intéresse à la réaction de coupure de divers radicaux alkoxy à 40°C :



La constante de vitesse k de cette réaction est très sensible à la nature du groupe R. En passant de $\text{R} = \text{CH}_3$ à $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, la vitesse de fragmentation est multipliée par 100, et elle est multipliée par un facteur 140 en passant de $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ à $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$. Expliquer.

4- La conformation la plus stable du radical carboné dérivé de la méthylamine est la suivante :



4.1- La géométrie autour des atomes d'azote *et* de carbone est **pyramidale**. Indiquer l'hybridation probable de ces deux atomes. Dessiner les deux orbitales dans lesquelles sont respectivement placés l'électron célibataire et le doublet non liant.

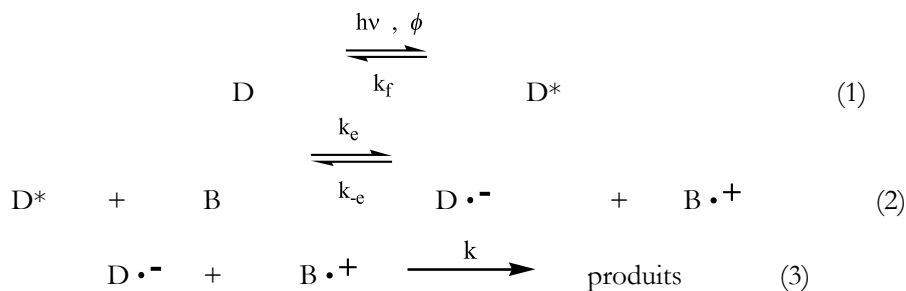
4.2- Ces deux orbitales sont en fait en interaction, ce qui stabilise cette conformation. Faire un diagramme orbitalaire faisant apparaître les orbitales de départ et les orbitales résultantes de l'interaction. Placer les trois électrons dans ces orbitales.

4.3- Proposer alors une explication à la non-planéité autour de l'atome de carbone.

2^{ème} Partie -

Photosensibilisation d'une amine

Dans le méthanol et en présence d'un photosensibilisateur D, une amine B, introduite en excès, réagit selon la séquence suivante :



ϕ est le rendement quantique de formation de l'espèce excitée D^* (fraction des photons absorbés aboutissant à la formation de D^*). **On négligera la réaction (2) dans le sens retour** dans la suite du problème.

- 5- 5.1- Expliquer, à l'aide d'un schéma faisant apparaître les orbitales pertinentes, pourquoi l'état excité D^* est un meilleur oxydant que D . D^* est-il potentiellement un meilleur réducteur que D ?
 5.2- Comment appelle-t-on la réaction (1) dans le sens retour ?
 5.3- Par quelle méthode expérimentale peut-on étudier ce processus ? Décrire une expérience (dispositif expérimental, exploitation des résultats) permettant de mesurer k_f .

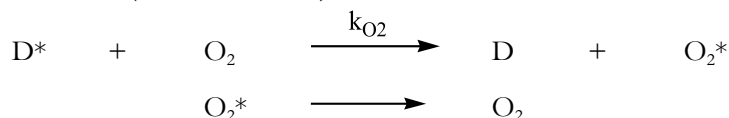
6 - I_a étant l'intensité lumineuse absorbée (nombre de photons absorbés par unité de temps) par le volume V de solution irradiée. Etablir que l'équation liant la vitesse de réaction $v = -dC_D/dt$ à ϕ , I_a , V et C_B est de la forme :

$$v = \frac{I_a \phi}{V} \left(\frac{k_e C_B}{k_f + k_e C_B} \right)$$

7 - Pour une même I_a , une série de mesures de v est obtenue pour une série correspondante de C_B . On suppose ϕ connu.

- 7.1- Proposer une exploitation graphique permettant de déterminer le rapport k_f/k_e .
 On trouve $k_f/k_e = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
 7.2- La constante de vitesse $k_f = 1,7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ a été obtenue selon une autre approche.
 En déduire k_e .

8 - En fait, l'oxygène résiduel ($C_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) interfère de la manière suivante dans cette expérience :



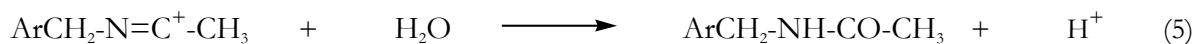
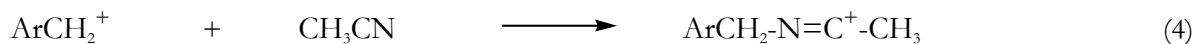
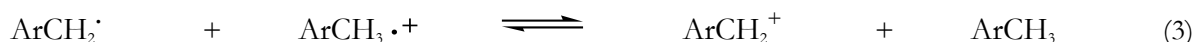
Sachant que $k_{O_2} = 2,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en déduire une nouvelle valeur de k_e .

3^{ème} Partie - Déprotonation et réactivité de radicaux cations méthylarènes

Dans l'acétonitrile (CH_3CN) les radicaux cations méthylarènes $ArCH_3 \cdot^+$ peuvent être formés par oxydation chimique (réactions avec des complexes d'ions métalliques à fort pouvoir oxydant) ou électrochimique des dérivés $ArCH_3$. La concentration totale en espèces méthylarènes est 1 mM et celle de l'eau résiduelle contenue dans l'acétonitrile est au moins 10 mM. Le produit final est $ArCH_2-NH-CO-CH_3$.

La cinétique apparaît d'ordre 2 par rapport à $ArCH_3 \cdot^+$. Dans la suite du problème, $Ar = C_6H_5$.

9- Un premier mécanisme a été envisagé :



9.1- Le potentiel d'oxydation du radical benzyle est 1,1 V moins positif que celui du toluène. Qu'en conclure pour la réaction (3) ? Vous ne ferez aucun calculs.

9.2- Pour respecter les résultats expérimentaux de la cinétique, que peut-on dire au sujet de la réaction (2) ?

9.3 - Quelle est l'espèce qui joue le rôle de B ? Quelle est alors la valeur de la constante d'équilibre K2 de la réaction (2) ? Pourquoi ce mécanisme doit-il être rejeté ? On donne : $pK_a(CH_3C^+=NH) = -10$ et $pK_a(H_3O^+) = 1,8$ dans ce milieu. $pK_a(ArCH_3^+) = -12$ dans le cas du toluène.

10 - Des expériences complémentaires apportent les résultats suivants :

- une augmentation de la teneur en eau (jusqu'à 140 mM) ne provoque pas de modification sensible de la vitesse de disparition de $ArCH_3 \cdot^+$.

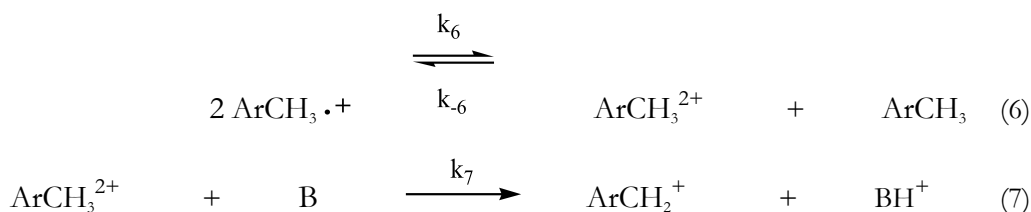
- $(-dArCH_3 \cdot^+ / dt = k_{app} (ArCH_3 \cdot^+)^2)$ est la loi de vitesse observée.

- dans le cas où Ar est l'hexaméthylbenzène (HMB), la même étude cinétique a été effectuée avec HMB et HMB-d18 (composé totalement deutéré). On observe un effet cinétique isotopique $r = k_{appH}/k_{appD}$ qui décroît de façon monotone lorsque la température décroît. A 60°C, $r = 4,6$ et à -30°C, $r \rightarrow 1$.

- A 40°C, $k_{app} = 2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans le cas de HMB. Des valeurs proches sont également obtenues dans le cas du toluène.

Dans ce milieu $k_{diff} = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour une réaction cinétiquement contrôlée par la diffusion.

10.1- On considère la possibilité d'un mécanisme impliquant la dismutation de $ArCH_3 \cdot^+$:

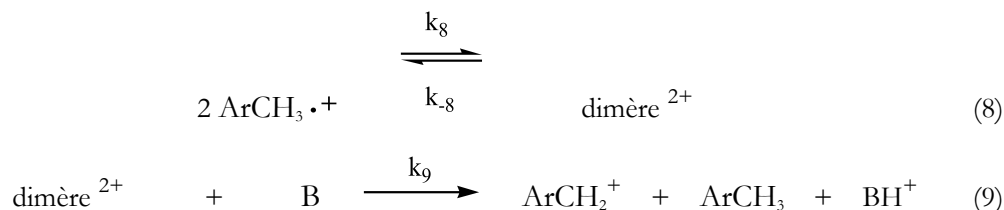


10.1.1 Quelle est *l'étape limitante* la plus probable dans ce cas ?

A titre d'information, le potentiel d'oxydation de $ArCH_3 \cdot^+$ est nettement plus élevé que celui de $ArCH_3$ (d'au moins 0,5 V).

10.1.2 Pour quelles raisons ce mécanisme doit-il également être rejeté ?

10.2- On considère le passage par un dimère dication :



10.2.1 En faisant *l'approximation de l'état stationnaire* pour le dimère, trouver la loi de vitesse exprimant $-dArCH_3 \cdot^+ / dt$.

10.2.2 La constante d'équilibre K_8 de la réaction (8) décroît (surtout parce que k_8 augmente) de manière significative lorsque la température augmente.

Quels sont les cas limites que suggère cette loi ? Peuvent-ils justifier les observations effectuées en ce qui concerne l'effet cinétique isotopique ?