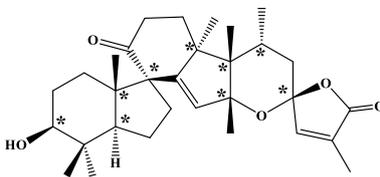


Première partie

1. (Extrait ENS, PC, 2024)

Un carbone asymétrique est un carbone lié à 4 substituants différents, on en compte 9 repérés par un astérisque dans la formule représentée ci-dessous :

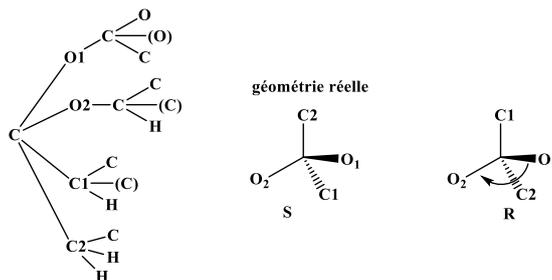


Les atomes de carbone asymétriques étant les seuls centres stéréogènes et la configuration absolue de chacun des atomes de carbone asymétriques étant indépendante de celles des autres, on compte au total :

2⁹ stéréoisomères de configuration.

La molécule représentée a donc 2⁹ - 1 = 511 stéréoisomères

Descripteur stéréochimique du carbone 1 :



Classement CIP : O₁ > O₂ > C₁ > C₂ ; descripteur stéréochimique : S

2. (Extrait Centrale, PC, 2024)

I.B. dédoublement de l'ibuprofène racémique

Q49. Initialement l'ibuprofène est sous forme d'un mélange racémique, en notant S et R respectivement les deux énantiomères, on a alors

$$n(S)_0 = n(R)_0 = n_0 / 2 = 0,10 / 2 = 0,05 \text{ mmol}$$

La quantité des deux énantiomères qui a réagi est donnée : 0,04 mmol et 0,01 mmole respectivement.

On en déduit

$$\text{Quantité d'énantiomère S non transformée} = 0,05 - 0,04 = 0,01 \text{ mmol}$$

$$\text{Quantité d'énantiomère R non transformée} = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ mmol}$$

Q10. Pour l'ibuprofène non transformé : $ee = \frac{0,04 - 0,01}{0,05} = 60\%$

Le taux de transformation de l'ibuprofène est défini selon $\tau = \frac{\text{quantité transformée}}{\text{quantité initiale}}$

Soit : $\tau = \frac{0,04 + 0,01}{0,1} = 50\%$

Q11. D'après les indications cinétiques fournies, l'évolution temporelle des concentrations en chacun des énantiomères est régie par les équations différentielles :

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_R[R] \quad \text{et} \quad -\frac{d[S]}{dt} = k_S[S]$$

Soit après intégration $\ln [R] = \ln (C_0/2) - k_R t$ et $\ln [S] = \ln (C_0/2) - k_S t$

Par conséquent $\frac{k_S}{k_R} = \frac{\ln(0,5C_0) - \ln[S]}{\ln(0,5C_0) - \ln[R]}$

D'autre part ; les deux concentrations [S] et [R] vérifient les relations :

$$ee = \frac{|[S]-[R]|}{|[S]+[R]|} = \frac{[R]-[S]}{C_0(1-\tau)} \quad \text{et} \quad \tau = 1 - \frac{[S]+[R]}{C_0} \quad \text{ou} \quad (1-\tau)C_0 = [S] + [R]$$

On en déduit $ee = \frac{[R]-[S]}{C_0(1-\tau)} = \frac{[R]}{C_0(1-\tau)} - \frac{C_0(1-\tau)-[R]}{C_0(1-\tau)} = \frac{2[R]}{C_0(1-\tau)} - 1$

$$[R] = \frac{1+ee}{2} C_0(1-\tau)$$

Et

$$[S] = (1-\tau) C_0 - [R] = \frac{1-ee}{2} C_0(1-\tau)$$

En reportant ces expressions dans l'expression de la sélectivité, il vient :

$$\frac{k_S}{k_R} = \frac{\ln(0,5C_0) - \ln[S]}{\ln(0,5C_0) - \ln[R]} = \frac{\ln(0,5C_0) - \ln(1-ee) - \ln(0,5C_0) - \ln(1-\tau)}{\ln(0,5C_0) - \ln(1+ee) - \ln(0,5C_0) - \ln(1-\tau)}$$

$$\frac{k_S}{k_R} = \frac{\ln[(1-ee)(1-\tau)]}{\ln[(1+ee)(1-\tau)]}$$

A.N. $\frac{k_S}{k_R} = \frac{\ln [1-0,6)(1-0,5)]}{\ln [1+0,6)(1-0,5)]}$

$$\boxed{\frac{k_S}{k_R} = 7,2}$$

Deuxième partie . Autour de la réactivité en synthèse organique

B.1. De l'ion cyanure au nitrile et à l'acétonitrile

Q54. Méthode pour établir une structure de Lewis :

① Dénombrer le nombre total des électrons de valence de l'espèce et en déduire le nombre de doublets :

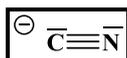
Pour l'ion cyanure on compte $4 + 5 + 1 = 10$ électrons de valence soit 5 doublets à répartir en respectant la règle de l'octet

② Proposer une connectivité entre les atomes et répartir les doublets de façon à respecter cette connectivité et à respecter les règles de stabilité, c'est-à-dire essentiellement la règle de l'octet .

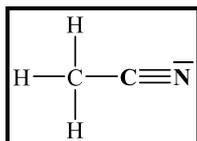
Pour l'ion cyanure, on ne peut qu'envisager une liaison entre les deux éléments (!) et le respect nécessaire de la règle de l'octet pour les deux éléments C et N conduit à



③ Pour conclure, introduire les charges formelles ou les lacunes :



Un nitrile a pour formule générale R-CN où R est un groupe alkyle . En prenant le groupe le plus simple CH₃ , on obtient :



Q55. La réaction étudiée est une réaction de substitution nucléophile , impliquant l'ion cyanure comme espèce nucléophile . Le substrat étant un monohalogénoalcane primaire et l'ion cyanure étant un bon nucléophile , le mécanisme le plus vraisemblable est **S_N2** .

Q56. On observe que la réaction est **régiosélective** , ce qui peut s'interpréter par une **meilleure polarisabilité** de la liaison C – Br .

Q57. L'azote est **plus électronégatif** que le carbone : ses orbitales sont plus basses en énergie .

Q58. ... cf DS ...

① Les OM sont déterminées dans le cadre du modèle CLOA .

② Les OA participant à la construction d'une OM doivent pouvoir interagir , ce qui suppose que leur recouvrement n'est pas nul et qu'elles sont proches en énergie .

③ L'interaction de n OA conduit à n OM , une interaction à 2 OA conduit à 1 OM liante (résultant du recouvrement en phase) , plus basse en énergie et à 1 OM anti-liante (recouvrement en opposition de phase) plus haute en énergie .

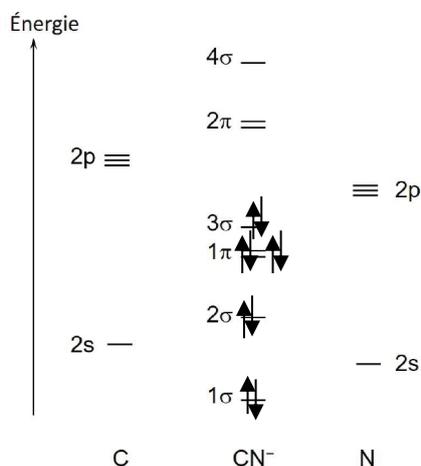
Sur le diagramme les OM sont placées au centre et reliées par des pointillés aux OA dont elles sont issues .

Différence entre une orbitale σ et une orbitale π : les propriétés de symétrie par rapport à l'axe de la liaison C-N sont différentes .

Une orbitale σ présente l'axe de liaison C-N comme axe de symétrie de révolution .

Une orbitale π est antisymétrique par rapport à un plan qui contient la liaison C-N

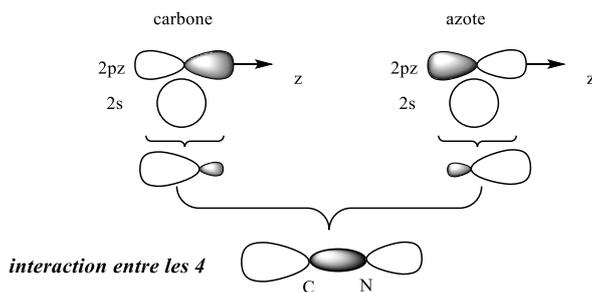
Q59. La répartition des 10 électrons de valence sur les OM se fait sur les 5 OM les plus basses en énergie . La configuration électronique s'écrirait : $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$



Q60. La HO est une orbitale σ liante plus développée sur le carbone que sur l'azote .

Si l'ion cyanure est placé selon l'axe z, la HO résulte d'une interaction à 4 orbitales : les 2s et les 2p_z des deux atomes.

Pour que l'orbitale soit plus développée à l'extérieur que dans la région intramoléculaire, il faut envisager les recouvrements suivant :



Q61. Dans le cadre du modèle orbitalaire, la réactivité nucléophile de l'ion cyanure s'interprète à l'aide de sa HO.

La recherche du recouvrement maximal entre OF conduit à considérer que la fixation de l'ion cyanure se fait à l'aide de l'atome sur lequel la HO est la plus développée : il s'agit du carbone.

En d'autres termes l'atome de carbone est le site nucléophile, en accord avec l'hypothèse.

Dans le cadre du modèle de contrôle de charges, le site réactif est le site pour lequel la charge négative est la plus forte.

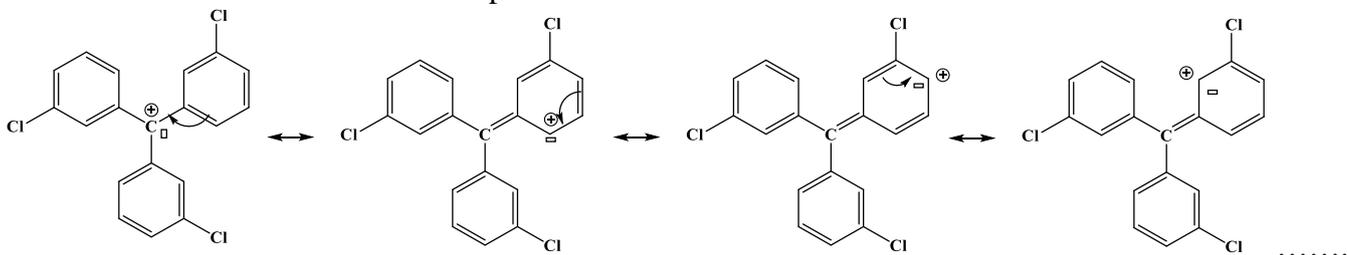
Or charge de N : - 0,5109

Charge de C : - 0,4891

Sous contrôle de charge, le site le plus nucléophile serait l'atome d'azote.

Q62. Pour un mécanisme S_N1, l'étape cinétiquement déterminante conduit à la formation d'un carbocation. Elle sera d'autant plus facilitée que le carbocation est stable.

Le carbocation issu du réactif bromé présente de nombreuses formes mésomères :



La forte délocalisation électronique contribue à la stabilisation du carbocation.

☞ l'écriture de quelques formes mésomères est nécessaire pour répondre à cette question.

Q63. L'attribution du signal suppose de bien le décrire ; en se basant sur le spectre c le signal est un **triplet de doublet (td)**, ce qui suppose deux couplages différents :

Couplage avec 2H pour la constante de couplage la plus élevée

Couplage avec 1H pour la constante de couplage la plus faible.

On détermine les valeurs des constantes de couplage

La fréquence de l'appareil (fréquence propre au proton) est de 200 MHz : un écart de 1ppm correspond à 200 Hz.

Entre les deux raies extrêmes du triplet on mesure un écart de 9 mm alors que 0,04 ppm sont représentés par 13 mm.

Ainsi $2J = (9 \cdot 0,04 / 13) \cdot 200$ ou **J = 2,8 Hz**

Pour le doublet on mesure un écart de 1 mm, soit $J = (1 \cdot 0,04 / 13) \cdot 200 = \mathbf{0,6 \text{ Hz}}$

Réactivité vis-à-vis d'un électrophile : l'interaction à considérer est BV (Electrophile) – HO
L'espèce la plus réactive est celle caractérisée par la HO la plus haute en énergie.

L'électrophile se fixera préférentiellement sur le site ayant le plus gros coefficient sur la HO, ainsi :

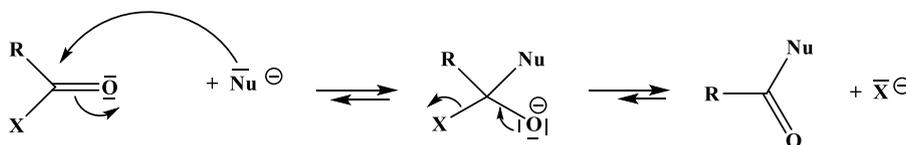
Isonitrile	nitrile
Fixation sur le carbone	Fixation sur l'azote
$\text{R}-\text{NC} + \text{E} \longrightarrow \text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{C}-\overset{\ominus}{\text{E}}$ Approche selon l'axe de la liaison N-C	$\text{R}-\text{C}\equiv\bar{\text{N}} + \text{E} \longrightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{E}}$ Approche perpendiculaire à la liaison C-N

B.2. Etude du mécanisme de la réaction d'insertion de Nef

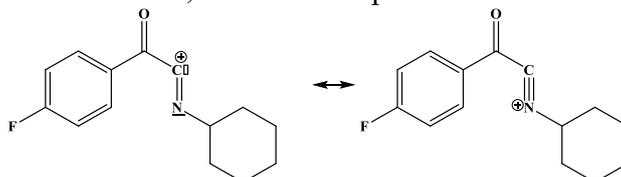
Q68. Le mécanisme classique procède en deux étapes :

Addition nucléophile avec formation d'un intermédiaire tétraédrique

Elimination



Q69. En suivant le schéma décrit ci-dessus, le site nucléophile de l'isonitrile étant le carbone, on obtient :

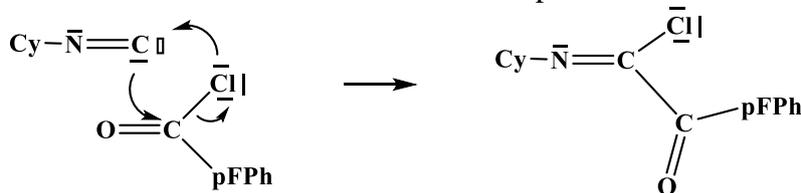


Et l'addition nucléophile de l'ion chlorure libéré lors de l'étape d'élimination conduit au produit représenté dans l'énoncé.

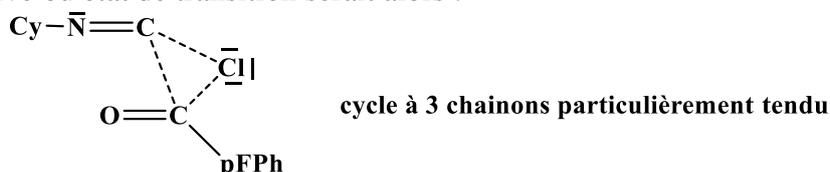
Q70. Un intermédiaire réactionnel correspond à un minimum relatif sur le profil réactionnel de la réaction tandis qu'un état de transition correspond à un maximum relatif.

Un intermédiaire réactionnel est une espèce chimique à part entière tandis qu'un état de transition représente un réarrangement des réactifs, ce réarrangement conditionne l'issue de la réaction.

Q71. Un mécanisme concerté est un mécanisme en une seule étape via un état de transition cyclique :



Q72. Le complexe activé ou état de transition serait alors :



Q73. L'équation bilan de la réaction étudiée s'écrit $\text{Cy-NC} + p\text{FPh-CO-Cl} \rightarrow \text{P}$

La réaction étant supposée élémentaire, la loi de vitesse s'écrit $v = k [\text{Cy-NC}] [\text{pFPh-CO-Cl}]$

Par ailleurs, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques : les concentrations des réactifs sont liées par la relation : $v = k [\text{Cy-NC}]^2$.

D'autre part, la vitesse de la réaction est définie par $v = -\frac{d[\text{Cy-NC}]}{dt}$

Par identification des deux expressions de la vitesse, on établit l'équation différentielle vérifiée par la concentration en isonitrile

$$-\frac{d[\text{Cy-NC}]}{dt} = k [\text{Cy-NC}]^2$$

L'intégration de cette équation différentielle conduit à

$$\frac{1}{[\text{Cy-NC}]} - \frac{1}{[\text{Cy-NC}]_0} = k t$$

Détermination expérimentale de k

1) Suivi temporel de $[\text{Cy-CN}]$ à T fixée en mesurant une grandeur physique ne dépendant idéalement que de cette concentration

2) Tracé de $1/[\text{Cy-NC}]$ en fonction du temps : on doit observer une droite et k s'identifie au coefficient directeur de cette droite

Remarque : la méthode proposée correspond à la méthode intégrale. D'autres méthodes peuvent être proposées.

Par exemple, on peut citer la méthode différentielle qui utilise la représentation de $\ln v$ en fonction de $\ln[\text{Cy-NC}]$. Cependant en pratique elle est peu utilisée parce que beaucoup plus laborieuse à mettre en œuvre, la détermination des valeurs de la vitesse est une source supplémentaire d'incertitudes.

La méthode des vitesses initiales suppose que l'ordre courant s'identifie à l'ordre initial, ceci n'est pas vérifié pour toutes les réactions.

... en théorie toutes ces méthodes peuvent être des réponses mais en pratique, le choix de la méthode intégrale est usuellement privilégié.

Q74. L'énergie d'activation E_a est une grandeur caractéristique de la réaction qui apparaît dans la loi empirique d'Arrhenius : $k = A \exp(-E_a/RT)$ soit $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Si on dispose des valeurs de k à différentes températures, on trace les variations de $\ln k$ en fonction de $1/T$: la droite obtenue a un coefficient directeur égal à $-E_a/R$.

Q75. En premier lieu, l'intégration est une donnée relative : le nombre de protons associés à un signal est proportionnel à la surface de l'aire sous le signal : $n(\text{H}) = \alpha \text{ integration}$

Par exemple $n(\text{H}, 2,01 \text{ ppm}) = n(\text{CyNC})$ et $1/\text{integration} \neq 1/n(\text{CyNC})$

Pour pallier à cet inconvénient, on peut utiliser un étalon interne dans le tube RMN ^1H , ce qui permet de remonter à la valeur de la quantité de H en valeur absolue.

Il est vraisemblable que cela ait été réalisé dans l'approche expérimentale, si non on ne pourrait pas déterminer les valeurs de k ...

En second lieu, la RMN est une méthode très sensible d'où la précaution d'analyser l'intégration de 3 signaux différents afin de donner une valeur moyenne.

Si l'intégration a une valeur faible, l'incertitude sera élevée.

Les incertitudes sur les valeurs d'intégration entraîneront une erreur sur la valeur des constantes de vitesse qui bien sûr se répercuteront sur la valeur de E_a

Q76-77. L'observation de droites affines, cad d'une très bonne corrélation entre les points expérimentaux et les droites modèles (fit) est compatible avec un ordre global égal à 2 mais cela ne présage en rien des ordres partiels par rapport à chacun des réactifs, cela ne signifie pas par exemple un ordre partiel égal à 1 pour chacun des réactifs, condition pour avoir un mécanisme concerté.

On ne peut donc pas conclure que la réaction est élémentaire et que donc le mécanisme est bien concerté.

Q78. L'écart normalisé se calcule selon $EN = \frac{|k_{th} - k_{exp}|}{\sqrt{\sum u^2}} = \frac{19,7-17,4}{2,8} = 0,82$

La valeur de l'écart normalisé inférieure à 2 confirme une bonne corrélation entre les deux valeurs. On peut donc en déduire que les hypothèses formulées sont validées et ainsi que le mécanisme concerté est validé.