

DS n° 3 chimie (4h)
Orbitales atomiques et moléculaires, Réactivité en chimie organique
Calculatrice interdite

- Sauf contre indication, les réponses **non justifiées** ne seront pas prises en compte.
- La **numérotation des questions** doit clairement apparaître sur la copie. Ne pas regrouper de questions.
- Les réponses **non soulignées ou encadrées** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses **écrites au crayon** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses doivent être rédigées sur des **copies doubles propres format A4**.

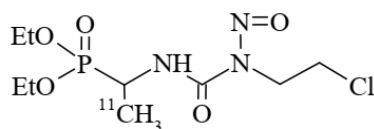
Les 8 problèmes sont classés par ordre de difficulté croissante et ne peuvent être tous résolus en 4h :

- Option 1 : traiter les problèmes 1 à 6 (type Centrale – Mines)
- Option 2 : traiter les problèmes 4 à 8 (type Centrale – Mines – ENS)

Ces deux options devraient vous occuper pendant 4h. Vous pouvez ne pas suivre ces deux options et traiter les problèmes que vous voulez à l'exception des **problèmes 1 et 7** qui présentent des questions portant sur les mêmes structures et **ne peuvent donc pas être choisis simultanément**. Bon courage !

Problème 1 : Electrophilie de l'ion nitrosonium

Dans ce problème, on étudie une synthèse de la [¹¹C]fotémustine, notée **1** (**figure 1**), analogue marqué au carbone 11 de la fotémustine, une molécule antitumorale développée dans les années 1990 par le laboratoire Servier (Lasne M.-C., Barré L., Piarraud A., Lalaoui K., Giroux B., Derlon J.-M., *J. Labelled Compds Radiopharm.*, **1991**, 30, 444-445) et actuellement utilisée dans le traitement du mélanome en tant que principe actif du médicament Muphoran®.



1

Figure 1 - [¹¹C]fotémustine **1**

La séquence réactionnelle étudiée est représentée sur le **schéma 1**. Le composé **6** est dissout dans le dichlorométhane CH₂Cl₂. On ajoute à la solution obtenue du chloroéthylisocyanate ClCH₂CH₂NCO ; après chauffage à 50°C, on obtient le constituant **7**. On ajoute alors au milieu réactionnel placé à 0°C de l'acide formique HCOOH, puis du nitrite de sodium NaNO₂ : on obtient finalement **1**, après passage en milieu basique à l'aide de carbonate de potassium.

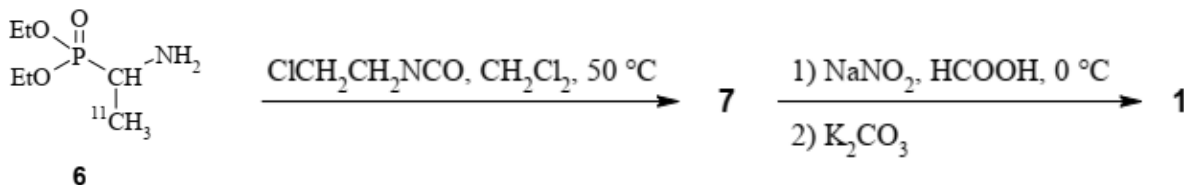


Schéma 1 - Séquence réactionnelle de la synthèse de la [¹¹C]fotémustine **1**
 (Et- : groupe éthyle -C₂H₅, Ph- : groupe phényle -C₆H₅)

1. En s'aidant de la structure donnée dans le **schéma 3**, identifier le site électrophile du chloroéthylisocyanate ClCH₂CH₂NCO.



Schéma 3 - Structures du chloroéthylisocyanate ClCH₂CH₂NCO et du constituant **7**

En milieu acide, le nitrite de sodium NaNO₂ donne naissance à l'ion nitrosonium NO⁺, un bon électrophile.

2. Représenter les formules mésomères les plus représentatives de l'ion nitrosonium et en déduire son hybride de résonance. Indiquer le(s) site(s) électrophile(s) de cet ion.

L'électrophilie du nitrosonium peut être étudiée plus finement grâce à l'étude de ses orbitales moléculaires OM. Le diagramme d'OM du nitrosonium est un diagramme de type corrélé. Les énergies des OM sont données dans le **tableau 2**.

OM n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Énergie (eV)	-57,1	-35,8	-28,9	-28,9	-26,1	-9,6	-9,6	-4,4

Tableau 2 - Énergies des OM de l'ion nitrosonium

- Indiquer les orbitales atomiques OA apportées par chaque atome pour construire les OM de l'ion nitrosonium. Justifier le nombre de ces OM.
- L'axe internucléaire du nitrosonium est noté (Oz). Indiquer quelles OA interagissent pour former les OM de type π du nitrosonium.
- Effectuer le remplissage électronique pour l'ion nitrosonium à l'état fondamental sur un diagramme énergétique en y reportant les données du **Tableau 2**.

Les allures des surfaces d'isodensité des OM n° 3 à n° 8 du nitrosonium sont données (**figure 2**).

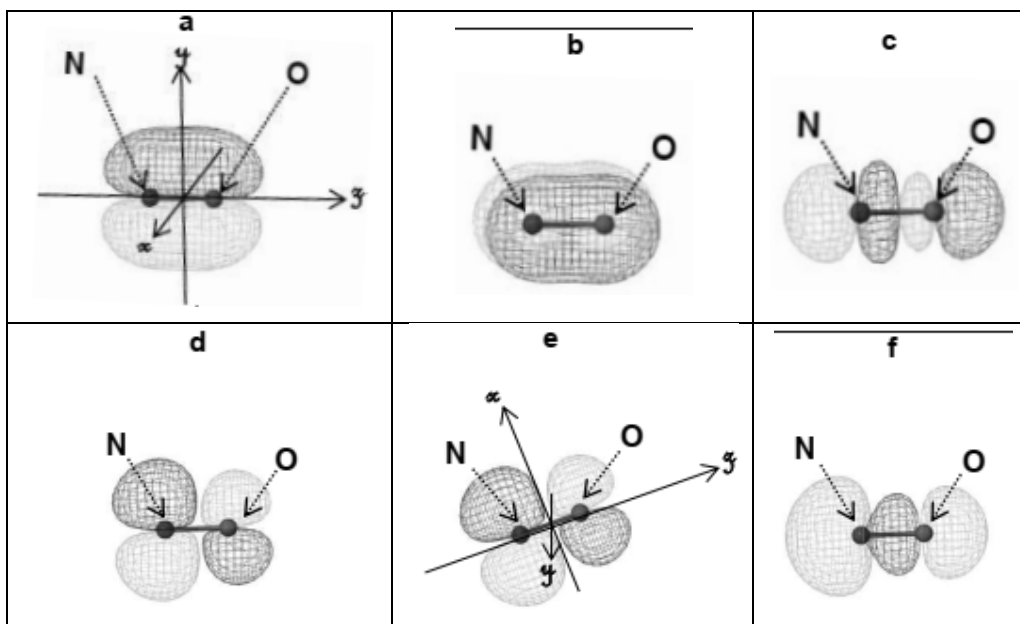


Figure 2 - Surfaces d'isodensité des orbitales moléculaires n° 3 à n° 8 de l'ion nitrosonium NO^+ (l'orientation des axes du cas **a** est conservée pour les autres cas, sauf pour le cas **e**) (source : Orbimol, v 4.1)

- Attribuer les surfaces d'isodensité **a** à **f** aux OM n°3 à 8. Justifier.
- En supposant que la transformation de $\underline{7}$ en $\underline{1}$ soit réalisée sous contrôle orbitalaire, donner le site électrophile du nitrosonium impliqué dans cette transformation. Comparer avec le résultat obtenu expérimentalement et conclure.

Problème 2 : Etude de la structure électronique du dioxyde de carbone

Afin de lutter contre le réchauffement climatique et les dérèglements qu'il engendre, la plupart des pays industrialisés tentent de réduire significativement leurs émissions de gaz à effet de serre parmi lesquels figure le dioxyde de carbone. Pour mieux comprendre certaines propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone, le diagramme énergétique de ses orbitales moléculaires (OM) est construit par la méthode des fragments.

À cette fin, la molécule est fragmentée en un fragment O_2 "étiré" et un atome de carbone représentés **figure 1**. L'axe internucléaire O–C–O est nommé Oz, l'atome de carbone étant placé à l'origine d'un repère orthonormé.

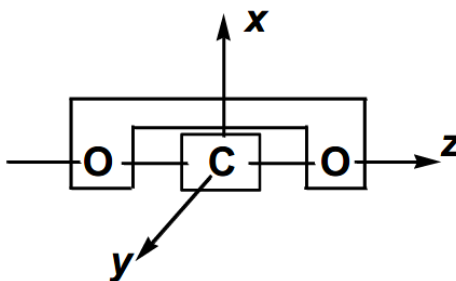


Figure 1 - Fragmentation du CO_2 en O_2 "étiré" et un atome de carbone

Le diagramme énergétique des OM du fragment O_2 "étiré" est supposé sans interaction s – p. Les valeurs des énergies des OA de valence du carbone, de celles des OM du fragment O_2 "étiré" et du dioxyde de carbone sont disponibles en fin de problème, **tableaux 1 à 3**.

- Représenter l'allure conventionnelle des OA de valence du carbone. Rappeler les valeurs des nombres quantiques associées à chacune de ces OA de valence.
- Représenter le diagramme énergétique du fragment O_2 "étiré" et l'allure conventionnelle des OM associées aux niveaux d'énergie. Préciser la nature σ ou π ainsi que le caractère liant ou anti-liant des OM.

3. Comparer qualitativement les niveaux d'énergie des OM du fragment O_2 " étiré " à celles des OA dont elles sont issues.
4. Déterminer les propriétés de symétrie des OA du carbone et des OM du fragment O_2 " étiré " par rapport aux plans (Oxy), (Oxz) et (Oyz). En déduire les interactions possibles entre ces orbitales.
5. Construire le diagramme énergétique des OM de type π uniquement du dioxyde de carbone. Expliquer pourquoi les longueurs des liaisons entre le carbone et l'oxygène dans CO_2 et CO_2^+ ont des valeurs comparables (respectivement 118 pm et 116 pm). On admet que les OM de type π sont remplies par 8 électrons dans le cas du dioxyde de carbone.
6. Nommer l'orbitale frontalière du CO_2 à considérer pour rendre compte de la formation d'acide carbonique H_2CO_3 lors de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau. Proposer un mécanisme pour sa formation.

Données :

Valeurs des énergies d'orbitales atomiques OA et d'orbitales moléculaires OM en eV

Énergie en eV des OA de C	- 19,3	- 11,7
---------------------------	--------	--------

Tableau 1 - Valeurs des énergies des orbitales atomiques de valence du carbone

Énergie en eV des OM de O_2 étiré	- 34,2	- 33,0	- 18,5	- 17,1	- 16,3	- 14,2
Nombre des OM dégénérées	1	1	1	2	2	1

Tableau 2 - Valeurs des énergies des orbitales moléculaires du fragment O_2 " étiré " et nombre d'orbitales moléculaires dégénérées

Énergie en eV des OM de CO_2	- 41,8	- 40,5	- 22,1	- 21,5	- 18,8	- 16,3	4,85	67,0	120
Nombre des OM dégénérées	1	1	1	2	1	2	2	1	1

Tableau 3 - Valeurs des énergies des orbitales moléculaires du CO_2 et nombre d'orbitales moléculaires dégénérées

Problème 3 : Autour des nitriles et isonitriles

Les isonitriles sont des espèces chimiques organiques de formule générale $R - NC$. Ces isomères des nitriles $R - CN$ ont été découverts en 1867 mais n'ont été réellement étudiés qu'à partir de 1960. Ce problème s'intéresse à quelques aspects de la chimie des isonitriles en utilisant des modèles de structure et de réactivité.

L'espèce chimique la plus simple liant le carbone et l'azote est l'ion cyanure CN^- .

1. Proposer les schémas de Lewis représentatifs pour l'ion cyanure CN^- et pour un nitrile de votre choix.

L'ion cyanure possède deux sites nucléophiles, mais c'est le site carboné qui réagit en général avec les électrophiles plutôt que le site azoté. Une interprétation de la réactivité nucléophile de l'ion cyanure peut s'effectuer à l'aide du modèle quantique des orbitales moléculaires (OM) (**fig. 1**).

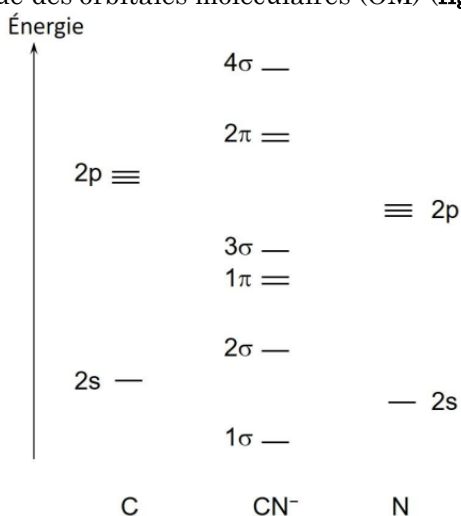


Fig. 1. Diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion cyanure

2. Justifier la position relative des orbitales atomiques de valence du carbone et de l'azote.
3. Reproduire le diagramme (**fig. 1**) puis effectuer le remplissage électronique des différents niveaux atomiques et moléculaires, à l'état fondamental.

L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) de l'ion cyanure est schématisée ci-dessous (fig. 2). Les valeurs numériques indiquées sont les valeurs des charges nettes des atomes (Mulliken).

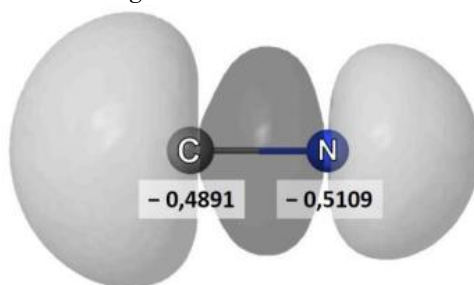
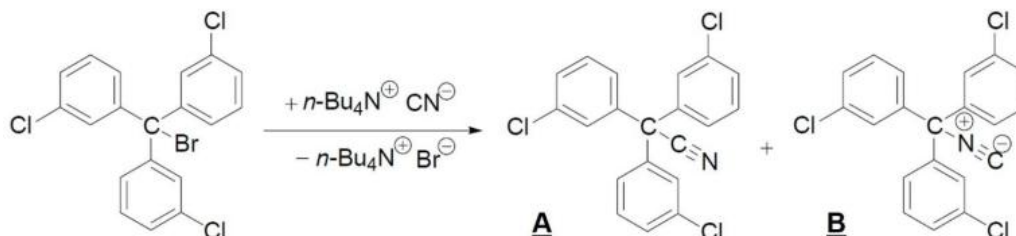


Fig. 2. Orbitale moléculaire HO de l'ion cyanure (d'après Orbimol v4.1).

Le site nucléophile carboné de l'ion cyanure est le site nucléophile qui réagit préférentiellement avec les électrophiles, comme dans les substitutions nucléophiles par exemple. Dans certaines conditions qui ne seront pas étudiées dans ce problème, le site nucléophile azoté réagit préférentiellement.

4. À l'aide du modèle orbitalaire, discuter de la réactivité relative des deux sites nucléophiles de l'ion cyanure.

À une solution de cyanure de tétra-*n*-butylammonium dans l'acétonitrile MeCN anhydre, on ajoute une solution de bromo-tris(3-chlorophényl)méthane dans le benzène anhydre. Après une heure d'agitation à 20 °C, les solvants sont évaporés et le résidu est extrait. La transformation est schématisée ci-dessous :



5. Sous quel type de contrôle doit-on se placer pour aboutir majoritairement au nitrile **A** ? Même question pour l'isonitrile **B**.

Dans la suite de ce problème, on s'intéresse à la réactivité comparée des isonitriles et des nitriles.

6. Donner deux schémas de Lewis représentatifs de la structure du méthylisonitrile de formule CH_3NC .
7. En déduire pourquoi l'atome de carbone du groupe isonitrile peut être considéré à la fois comme un site nucléophile et un site électrophile, à l'origine de la réactivité ambivalente des isonitriles.

Ci-après sont schématisés les diagrammes d'orbitales moléculaires, limités aux orbitales frontalières, pour un isonitrile $R-NC$ et un nitrile $R-CN$ (fig. 3). On note HO l'orbitale moléculaire la plus haute occupée et BV l'orbitale moléculaire la plus basse vacante.

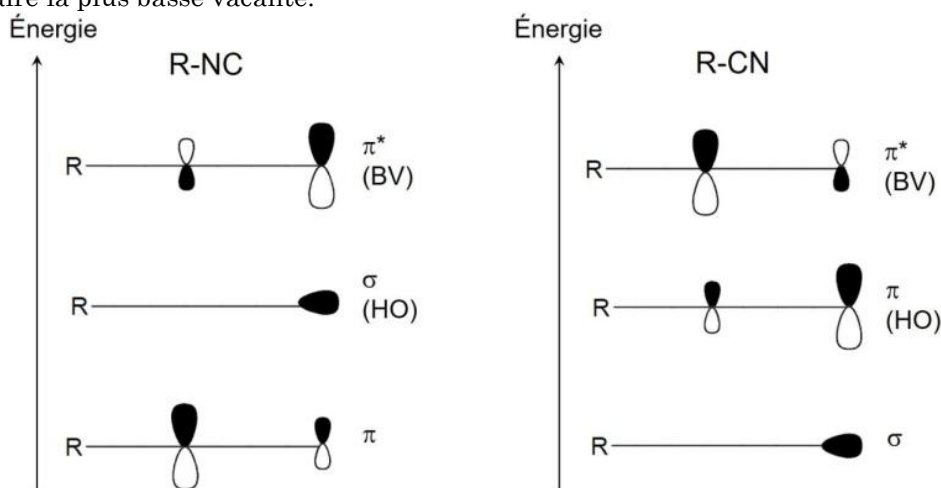
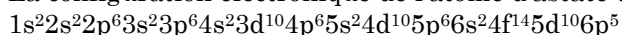


Fig. 3. Orbitales frontalières schématisées pour un isonitrile et un nitrile

8. Comparer la réactivité d'un isonitrile à celle d'un nitrile, vis-à-vis d'un réactif nucléophile et vis-à-vis d'un réactif électrophile.

Problème 4 : Structure et géométrie d'un composé de l'astate

La configuration électronique de l'atome d'astate dans l'état fondamental est :



1. Donner le nom des règles et principes qui ont permis d'établir la configuration électronique fournie.
2. Préciser la colonne de la classification périodique dans laquelle se situe l'astate et le nom de la famille à laquelle il appartient.
3. Un atome d'astate est-il diamagnétique ou paramagnétique dans son état fondamental ?
4. On considère l'espèce $[AtO(OH)]$. En utilisant la théorie de la VSEPR, proposer une représentation spatiale autour de l'atome d'astate pour cette espèce.

Des calculs théoriques permettent de prédire l'angle $O - At - O$ dans l'espèce $[AtO(OH)]$: ils donnent $99,6^\circ$.

5. Commenter cette valeur au regard de celle de l'angle $H - O - H$ ($104,5^\circ$) dans la molécule d'eau.

Afin de comprendre la capacité de l'espèce AtO^+ à réagir avec l'ion HO^- ainsi que la géométrie de l'espèce $[AtO(OH)]$ formée, on cherche à déterminer les orbitales moléculaires en interaction. Ne disposant pas d'informations sur le diagramme d'orbitales moléculaires de AtO^+ , celui de ClO^+ est pris comme modèle.

6. À partir du diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires de ClO^+ fourni sur la **figure 1**, déterminer la configuration électronique de ClO^+ et repérer ses orbitales frontalières (OF). Indiquer la signification des * dans les noms des orbitales concernées.

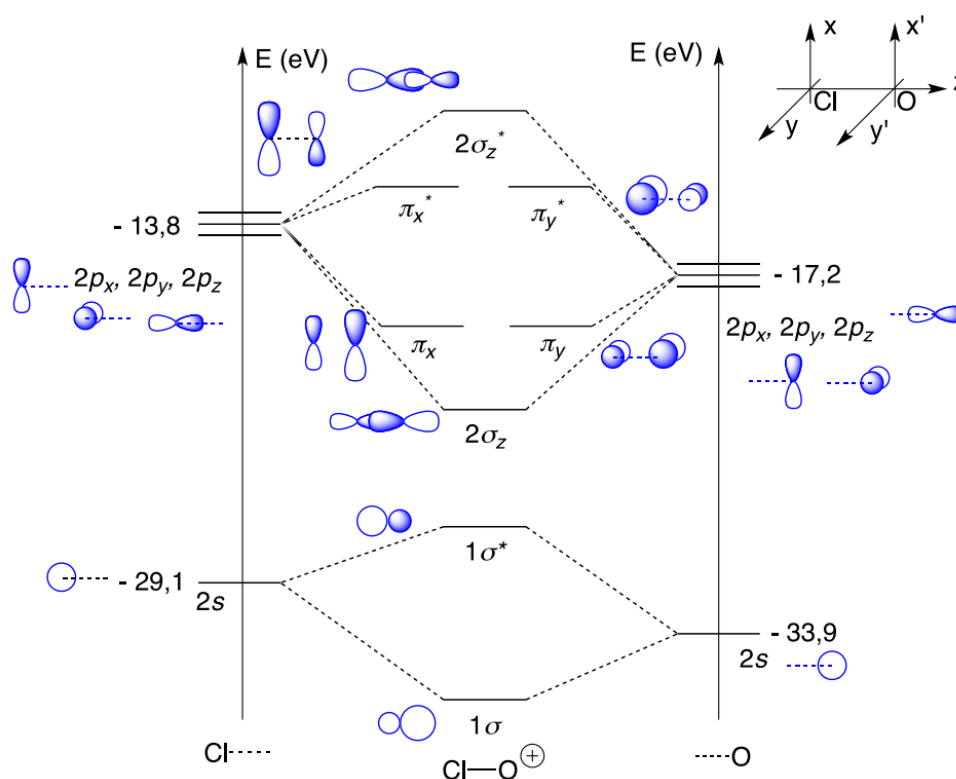


Figure 1 – Diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires de ClO^+ .

7. À l'aide des valeurs des énergies des orbitales atomiques données en fin d'énoncé, établir un diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires de HO^- . Déterminer la configuration électronique de HO^- , et repérer les orbitales frontalières (OF).
La résolution de cette question nécessite une prise d'initiative. Toute démarche, même non aboutie, sera valorisée. Le temps nécessaire à la recherche est pris en compte dans la notation.
8. Positionner qualitativement les OF des deux fragments AtO^+ et HO^- . En déduire les interactions à considérer lors de la formation de l'espèce $[AtO(OH)]$. Montrer pourquoi l'approche selon un angle $O - At - O$ de $99,6^\circ$ est bien favorisée par rapport à 180° ou 90° .

Données :

Energies des OA en eV

orbitale atomique	1s	2s	2p	3s	3p
atomes					
H	-13,6				
O		-33,9	-17,2		
Cl				-29,1	-13,8

Problème 5 : Autour de la liaison halogène

Les caractéristiques et le rôle de la liaison hydrogène sont connus depuis fort longtemps : influence sur les structures (glace, matériaux polymères, protéines...), sur les propriétés physiques (changements d'état, conductivité...), sur la réactivité chimique, notamment dans le vivant.

La liaison halogène est une interaction très analogue à la liaison hydrogène et observée dans des assemblages présentant des motifs du type C–X···B, où l'atome d'halogène X qui est lié à un atome de carbone interagit avec un autre halogène ou avec une base de Lewis B. L'origine de cette interaction a été associée à l'anisotropie de la distribution électronique autour du noyau de l'halogène. Cet effet, appelé « polar flattening », induit un rayon atomique effectif plus petit le long de l'axe de la liaison C–X que dans le plan perpendiculaire à cette direction. Un article récent de Marc Fourmigué sur la liaison hydrogène, publié dans *L'actualité chimique* comporte une représentation de cet aplatissement polaire reproduite en **figure 1**, des données expérimentales, une modélisation et diverses applications de cette liaison.

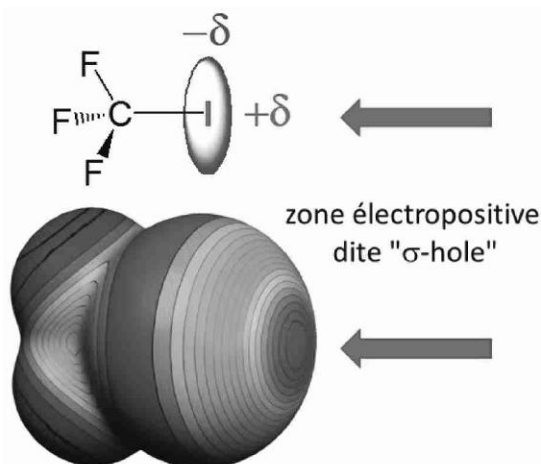


Figure 1 Représentation de la zone électropositive autour d'un atome d'iode

La définition de la liaison halogène adoptée par l'UIPAC est la suivante : « A halogen bond occurs when there is evidence of a net attractive interaction between an electrophilic region associated with a halogen atom in a molecular entity and a nucleophilic region in another, or the same, molecular entity. »

La liaison halogène est aussi efficace que la liaison hydrogène dans la formation des assemblages moléculaires, ce qui est mis à profit dans les domaines de l'ingénierie cristalline et de la chimie supramoléculaire. Par ailleurs, la taille, la polarisabilité et le caractère lipophile des atomes d'halogène ouvrent des développements non rencontrés dans des assemblages à liaison hydrogène.

1. Écrire la configuration électronique de valence de l'atome de fluor dans son état fondamental.
2. Indiquer la position de la famille des halogènes dans la classification périodique en précisant le numéro de leur colonne. Justifier la structure des ions halogénure.
3. Justifier qualitativement l'évolution du rayon de Van der Waals des halogènes et de la polarisabilité des ions halogénure.

Le premier exemple de la synthèse d'un assemblage à liaison halogène remonte au début du XIX^{ème} siècle quand Jean-Jacques Colin, travaillant dans le laboratoire de Joseph Louis Gay-Lussac à Paris, observe la formation d'un assemblage formé à partir d'ammoniac et de diiode. Il faudra cependant attendre un siècle et les travaux de Robert Mulliken pour avoir une compréhension de l'origine de l'interaction entre ces deux entités.

Les caractéristiques structurales majeures d'une liaison halogène s'observent dans les **figures 2** et **3** ; les distances sont déduites des structures cristallines.

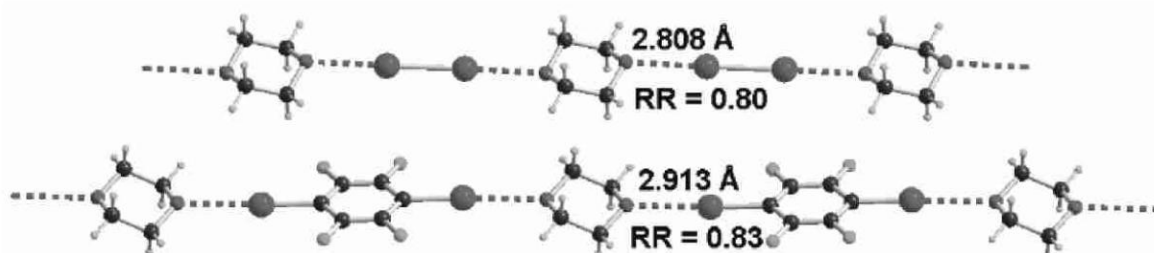


Figure 2 Exemples d'association par liaison halogène, à l'état solide cristallin, entre le dioxane comme accepteur ditopique de liaison halogène et (en haut) le diiode, (en bas) le para-diiodotétrafluorobenzène (PIFB)

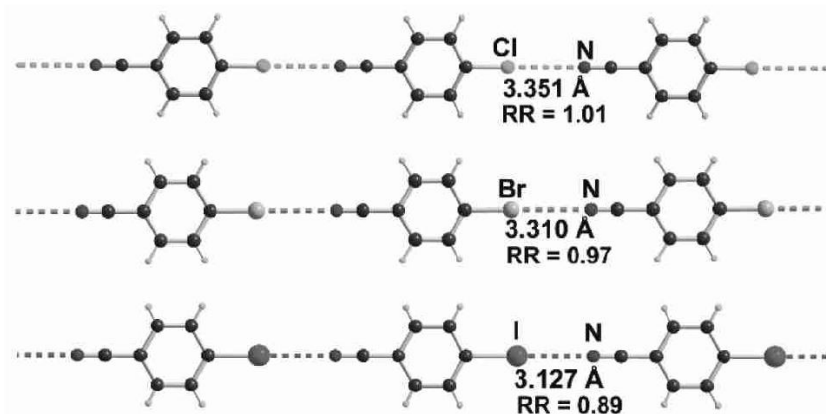


Figure 3 Évolution de la liaison halogène et du rapport de réduction dans les para-halobenzonitriles cristallisés

La directionnalité de la liaison halogène est analogue à celle de la liaison hydrogène, quoique plus marquée. Un rapprochement des atomes X et Y engagés dans la liaison halogène est aussi observé, ce qui se traduit par une distance $d_{X...Y}$ plus faible que la somme des rayons de Van der Waals ($r_X + r_Y$). Ceci est quantifié par le rapport de réduction noté RR et défini par le quotient :

$$RR = \frac{d_{X...Y}}{r_X + r_Y}$$

Ce rapport permet des comparaisons entre assemblages impliquant des atomes différents.

4. Justifier le caractère d'accepteur de liaison halogène de la molécule d'ammoniac.
5. Le dioxane est qualifié d'accepteur ditopique de liaison halogène. Proposer une définition du qualificatif « ditopique » attribué à cette entité.
6. Préciser l'agencement géométrique des atomes participant à une liaison halogène. Comparer le pouvoir donneur des différents atomes d'halogène et proposer une interprétation en termes de polarité et/ou de polarisabilité.

Le **tableau 1** regroupe l'énergie d'interaction, notée E_X , entre deux molécules associées sous forme dimère par liaison halogène.

Molécule	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₂ FCl	CH ₂ FBr
E_X (kJ·mol ⁻¹)	1,03	2,48	2,16	3,13

Tableau 1 Énergie d'interaction entre dimères associés par liaison halogène

7. Représenter un de ces dimères. Indiquer si les valeurs des énergies d'interaction sont conformes aux précédentes observations expérimentales sur les liaisons halogène. Proposer une interprétation pour rendre compte du rôle du fluor.

La formation d'une liaison halogène peut prendre un caractère covalent ; ceci est illustré par l'exemple de l'anion triiodure I_3^- dont on peut modéliser la formation par l'établissement d'une liaison halogène entre une molécule de diiode et un anion iodure.

Les orbitales frontalières de l'anion triiodure peuvent être modélisées à partir de l'interaction entre des orbitales de fragment : une orbitale p du fragment de l'anion iodure et des orbitales σ et σ^* du fragment I_2 « étiré ». On peut proposer le diagramme reproduit en **figure 4** pour rendre compte de cette interaction.

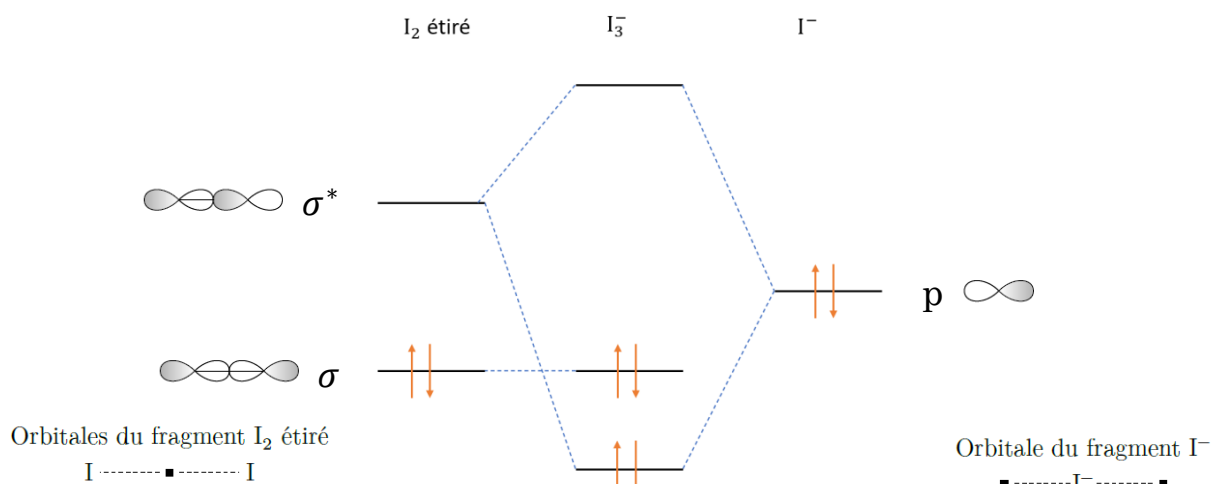


Figure 4 Interaction entre les orbitales de fragment considérées pour l'anion triiodure

La **figure 5** produite à l'aide d'OrbiMol précise les orbitales frontalières pour l'anion triiodure.



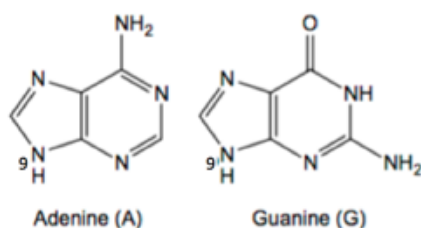
Figure 5 Orbitales frontalières de l'anion triiodure

8. Représenter le schéma de Lewis de l'anion triiodure I_3^- . Proposer une interprétation à la structure linéaire de l'anion triiodure.
9. Préciser la nature liante ou anti-liante des orbitales σ et σ^* ainsi que leur caractère « σ ».
10. Justifier le diagramme d'interaction entre les orbitales de fragment considérées.
11. Commenter l'allure des OF données **figure 5** au regard du diagramme de la **figure 4**.
12. Proposer une interprétation pour rendre compte de l'allongement de la distance entre deux atomes d'iode lorsqu'on passe de la molécule de diiode (267 pm) à l'ion triiodure (293 pm).

Problème 6 : Les agents alkylants

Par définition, le cycle cellulaire est l'ensemble des étapes qui constituent et délimitent la vie d'une cellule eucaryote, depuis sa formation jusqu'à sa division en deux cellules filles. Les espèces chimiques utilisées en chimiothérapie dépendent de la cible thérapeutique visée et de la phase du cycle cellulaire ciblée. Dans ce problème, nous étudierons les agents alkylants.

Les agents alkylants forment des liaisons covalentes avec les bases de l'ADN, principalement au niveau des atomes d'azote des bases puriques et plus particulièrement au niveau des guanines et adénines de l'ADN.



Ces liaisons empêchent la réplication cellulaire en induisant des défauts dans la structure de la double hélice. Si la cellule ne dispose pas de mécanismes de réparation de l'ADN, ces altérations entraînent la mort de la cellule. On qualifie l'ensemble de ces médicaments du terme générique « moutarde à l'azote ». La **figure 1** présente quelques exemples d'agents alkylants.

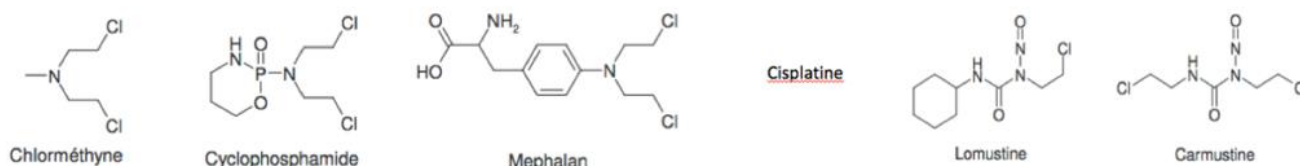


Figure 1 - quelques exemples d'agents alkylants

1. Quelle est la réactivité associée aux agents alkylants ?

En 1981, Pullman et al. ont établi une carte de potentiel électrostatique pour la guanine et l'adénine (**figure 2**) pour en analyser la réactivité vis à vis des agents alkylants.

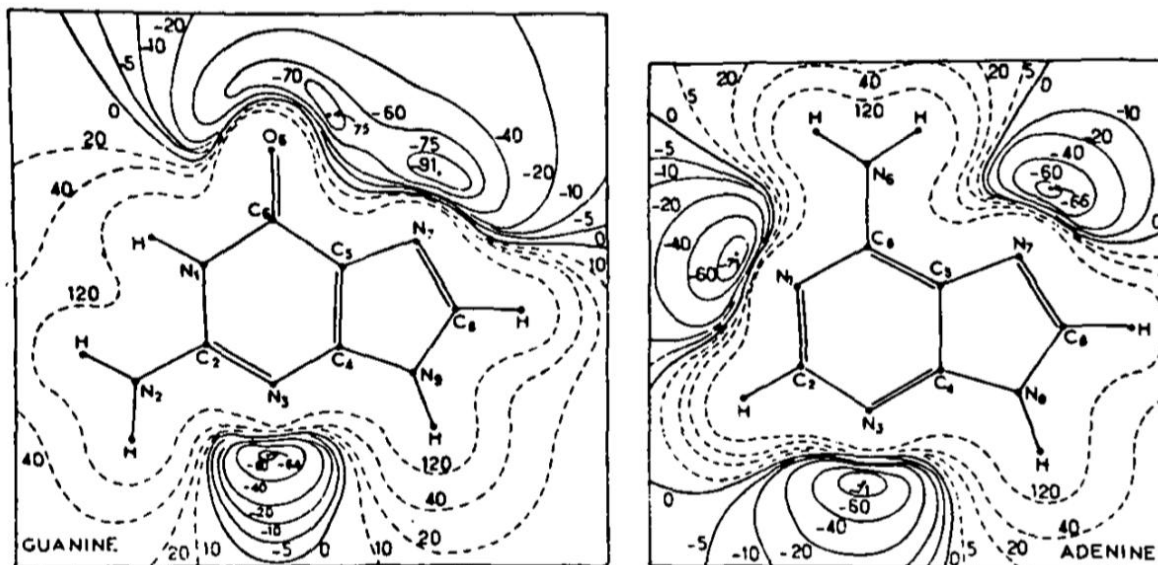


Figure 2 - Electrostatic potential maps of the fundamental purine and pyrimidine bases of the nucleic acids in the plane of the bases. Isopotential curves in kcal/mol. Full lines, negative potentials ; dotted lines, positive potentials

2. Quels sont, dans cette modélisation moléculaire, les sites réactifs de ces deux bases puriques vis-à-vis des agents alkylants ?
3. Les résultats obtenus à la question 2 étaient-ils prévisibles en utilisant le cadre théorique de la mésomérie ?
4. Réaliser la même analyse en utilisant le modèle des orbitales frontalières (**figure 3**). Les deux modèles fournissent-ils des résultats concordants ?

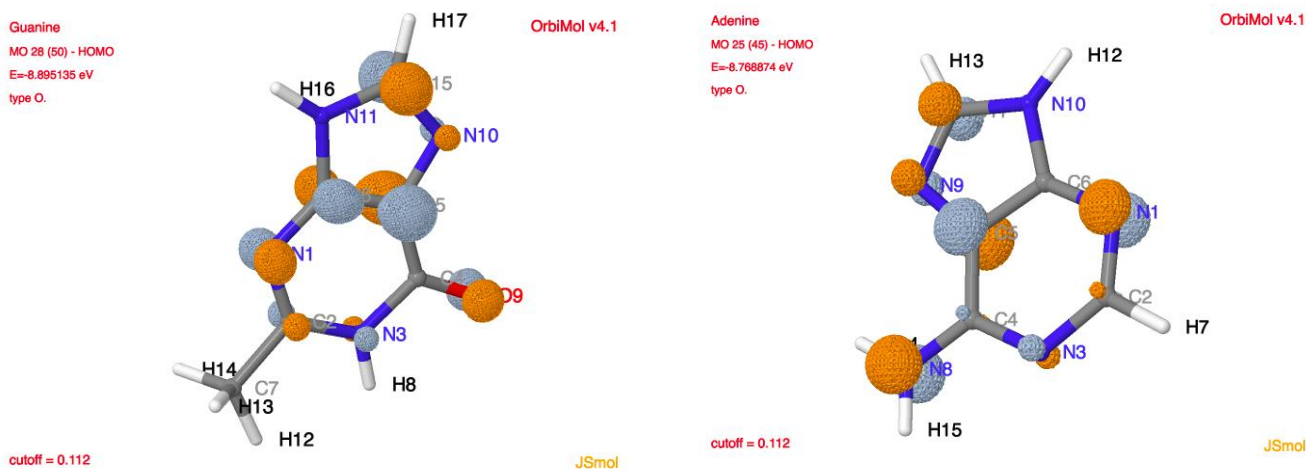
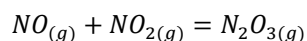


Figure 3 - HO de la guanine et de l'adénine, d'après OrbiMol v4.1

5. On observe une perte de réactivité des molécules de chlorméthyne, cyclophosphamide et de mephalan en remplaçant l'atome d'azote trisubstitué par un atome de carbone. Proposer une interprétation.
6. Proposer une analyse comparative de la réactivité du chlorméthyne, du cyclophosphamide et du mephalan.
7. En prenant l'exemple de la chlorméthyne, formuler une hypothèse sur le mode d'action de cette molécule au niveau de l'ADN (on prendra comme base la guanine).
8. Quel intérêt voyez-vous à l'utilisation du mephalan à la place du chlorméthyne ?

Problème 7 : Etude de la réaction entre le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂

Les oxydes NO et NO₂ ne sont pas les seuls oxydes d'azote présents à l'état gazeux. Lorsque ces deux oxydes d'azote sont en présence, il peut se former une liaison entre les deux molécules pour former le trioxyde de diazote N₂O₃. Il s'établit alors l'équilibre suivant :



Lors de la combinaison d'une molécule de NO avec une molécule de NO₂, il existe quatre possibilités. Ces quatre assemblages possibles sont indiqués sur la **Figure 1**. La liaison formée est représentée en gras.

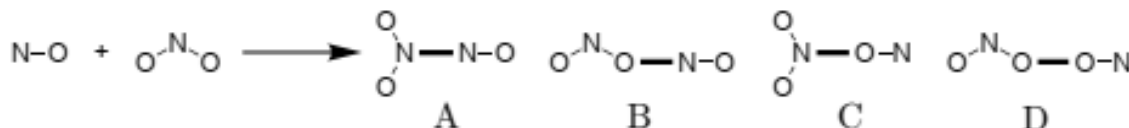


Figure 1 – Différents assemblages possibles lors de la formation d'une liaison entre NO et NO₂.

1. Proposer un schéma de Lewis pour chacun des quatre isomères issus des assemblages présentés sur la **Figure 1**.

Pour connaître l'isomère qui est formé préférentiellement, nous allons utiliser la théorie des orbitales moléculaires (OM).

Le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxyde d'azote NO₂ est obtenu par la méthode des fragments en considérant l'interaction entre le fragment O₂ et le fragment N. Le diagramme résultant est donné sur la **Figure 2**.

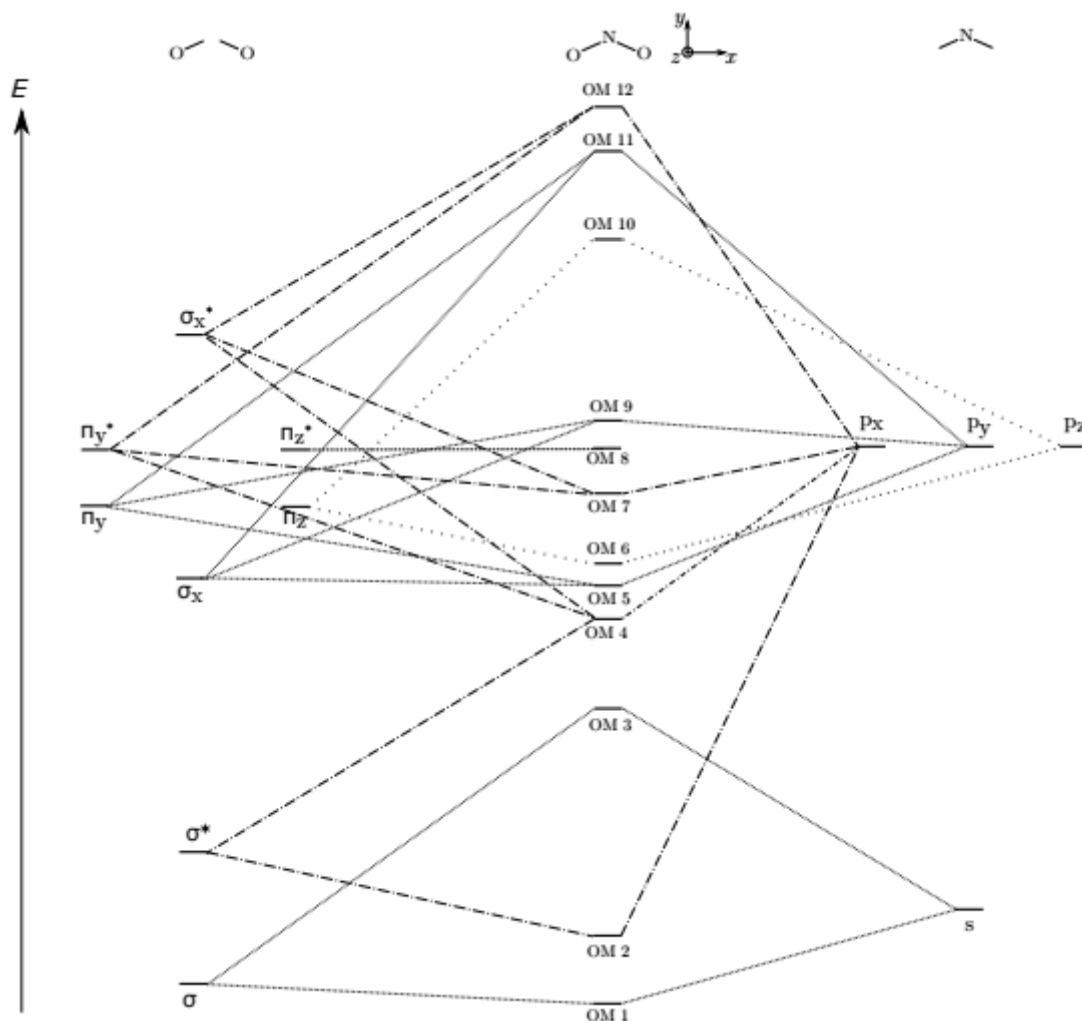


Figure 2 – Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de NO₂.

2. Préciser l'allure des orbitales du fragment O₂ et des orbitales du fragment N.
3. Indiquer la symétrie de ces orbitales de fragments par rapport aux plans (xOy) et (yOz). On présentera la réponse sous forme de tableau, en portant S pour symétrique et A pour anti-symétrique.
4. En déduire que l'on doit formellement considérer une interaction à cinq orbitales, une interaction à quatre orbitales, une interaction à deux orbitales et une orbitale non liante.

Pour des raisons énergétiques, l'interaction à cinq orbitales a été séparée en deux sur le diagramme de la **Figure 2**.

Cette molécule présente un nombre impair d'électrons. On a donc une orbitale occupée par un seul électron. Cette orbitale est alors appelée orbitale simplement occupée (notée SO). Les allures des orbitales moléculaires 8 à 10 sont données sur la **Figure 3**.

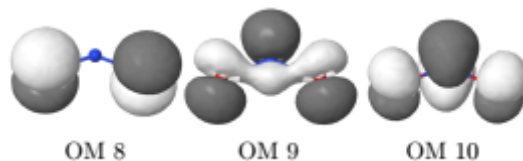


Figure 3 – Allure des orbitales moléculaires 8 à 10 de NO_2 .

5. En utilisant le diagramme de la **Figure 2**, identifier l'OM simplement occupée SO dans le cas du dioxyde d'azote NO_2 et indiquer les orbitales de fragment dont elle est majoritairement issue. Commenter alors la forme de cette orbitale présentée sur la **Figure 3**.

La probabilité de présence de l'électron non apparié du dioxyde d'azote pour l'orbitale simplement occupée SO est de 0,27 sur chacun des atomes d'oxygène et de 0,45 sur l'atome d'azote.

Nous allons maintenant nous intéresser au diagramme d'OM du monoxyde d'azote NO.

6. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique NO. On précisera l'allure des orbitales en tenant compte de la dissymétrie de la molécule et on négligera pour simplifier toutes les interactions entre les orbitales s et p. On tiendra compte de la différence d'électronégativité entre les deux éléments pour placer de manière qualitative, en justifiant, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes.

L'allure de l'orbitale simplement occupée nous permet de déterminer l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

7. Indiquer sur le schéma précédent le remplissage des orbitales moléculaires OM du monoxyde d'azote NO. Identifier l'orbitale ou les orbitales simplement occupées SO de la molécule ainsi que l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

On admettra que la liaison dans la molécule de N_2O_3 se forme entre les deux atomes pour lesquels la probabilité de présence des électrons non appariés est la plus élevée.

8. Parmi les isomères du trioxyde de diazote N_2O_3 présentés sur la **Figure 1**, déduire lequel est formé lors de la réaction entre les oxydes NO et NO_2 .

Pour vérifier si cet isomère prédit par la théorie des orbitales moléculaires correspond à l'isomère obtenu expérimentalement, des études spectroscopiques sur le composé pur ont été menées.

9. Une étude en spectroscopie IR montre l'existence d'une vibration d'élongation N-N à 253 cm^{-1} pour la molécule de N_2O_3 . En déduire l'isomère majoritaire observé expérimentalement parmi ceux de la **Figure 1** et le comparer à celui prédit à la question 8 par la théorie.
10. Une étude en spectroscopie micro-ondes permet d'avoir une information plus précise sur les longueurs de liaison dans la molécule à l'état gazeux. Il a été observé trois longueurs de liaisons N-O différentes : 114 pm, 120 pm et 122 pm et une longueur de liaison N-N de 186 pm. Attribuer, en justifiant, la longueur de liaison N-O la plus faible et justifier que les deux autres longueurs de liaison N-O soient légèrement différentes.

Problème 8 : Structure et réactivité des allènes

Les allènes sont des composés comportant deux doubles liaisons éthyléniques C=C sur un même atome de carbone (**Figure 1** structure A, l'atome de carbone central C est indiqué pour plus de clarté). Ils constituent une sous-famille de celle des cumulènes qui sont des composés formés par un enchaînement ininterrompu de doubles liaisons $-(C=C)n-$ avec $n > 1$. Le premier terme des allènes est le propa-1,2-diène, pour lequel $R^1=R^2=R^3=R^4=H$. Ce diène 1,2 peut exister dans deux configurations notées 1a et 1b. Dans 1a, tous les atomes sont coplanaires (dans le plan yz), tandis que dans 1b, les deux groupements CH_2 sont dans deux plans orthogonaux (yz et xz), comme explicité dans la **Figure 1**.

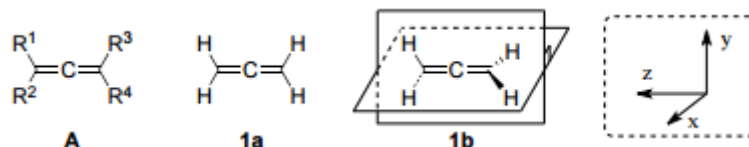


Figure 1 – Structure de l'allène A et des configurations possibles 1a et 1b du propa-1,2-diène

Afin de déterminer laquelle de ces deux configurations 1a ou 1b de l'allène est la plus stable, leurs orbitales moléculaires (OM) ont été construites à partir des orbitales atomiques (OA) d'un atome de carbone, et des OM du fragment $[CH_2 \cdots CH_2]$ – qui correspond à une molécule d'éthène étirée – sous sa forme 2a (plane) ou sa forme 2b (CH_2 dans des plans orthogonaux) en accord avec la **Figure 2**.

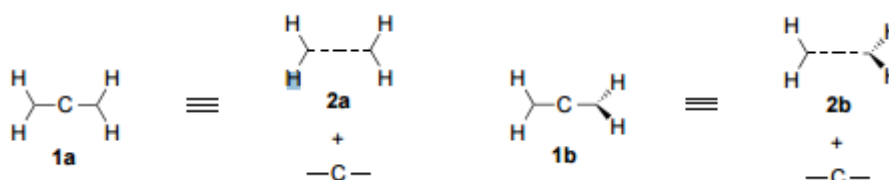


Figure 2 – Construction des configurations 1a et 1b par la méthode des orbitales de fragment

Les diagrammes des niveaux énergétiques des OM de 1a et 1b, dont la construction découle de la **Figure 2**, sont proposés en **Figure 4** en page suivante. Les représentations des OM correspondantes n'y sont par contre pas données. Les diagrammes d'OM des configurations 2a et 2b utilisés pour cette construction ont eux-mêmes été obtenus à partir des OM du fragment CH_2 les plus basses en énergie représentées sur la **Figure 3** avec les énergies données en eV. Dans la suite du problème seules les OA / OM de valence seront à prendre en compte.

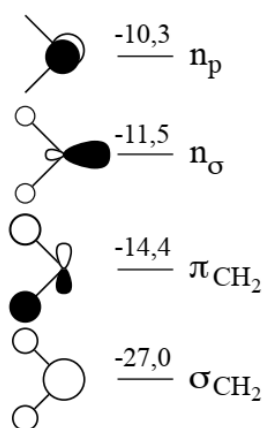
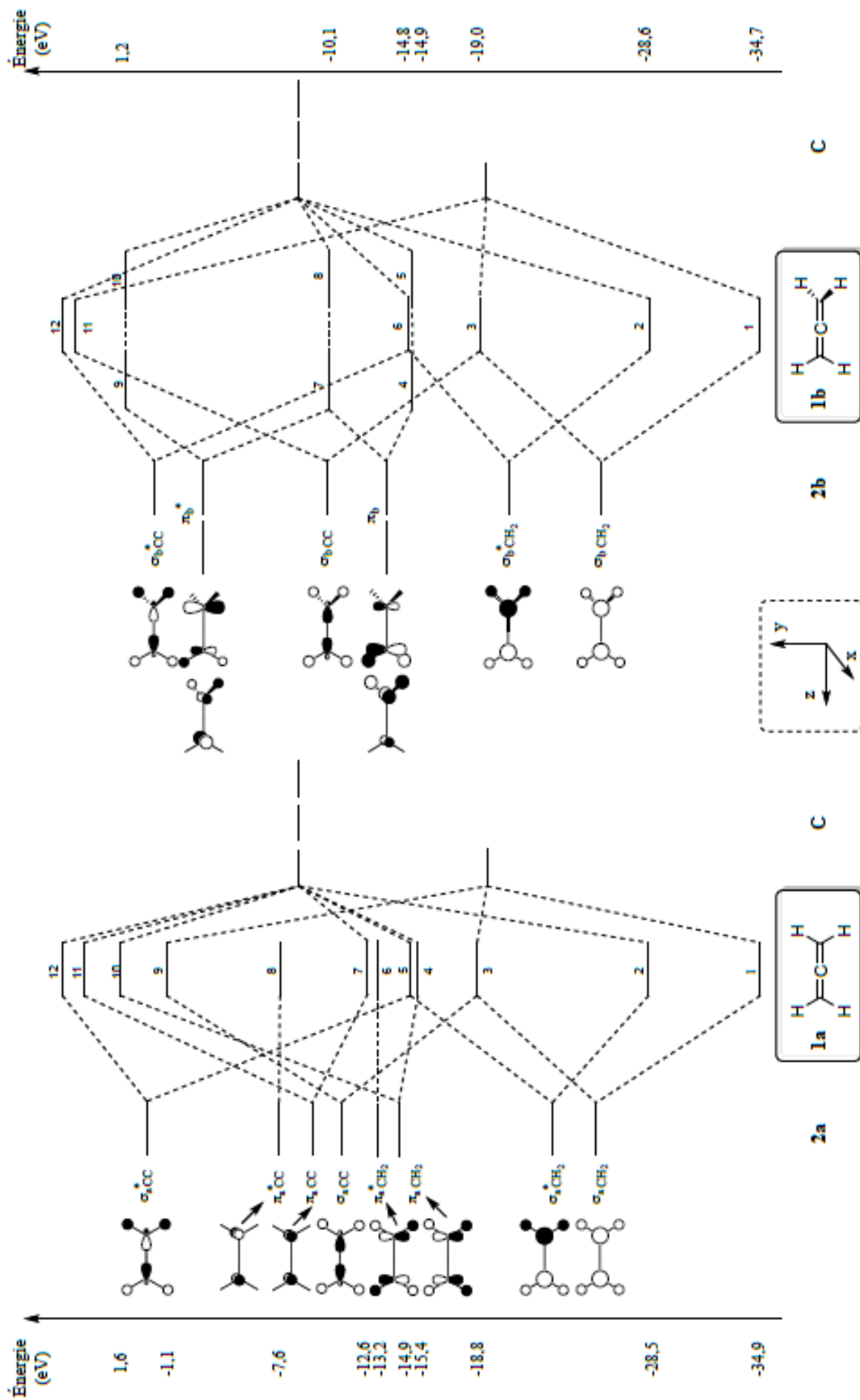


Figure 3 – OM du fragment CH_2



Les énergies des niveaux des OM numérotés 1 à 10 sont indiquées pour les deux configurations 1a et 1b

1. Effectuer le remplissage du diagramme d'énergie des OM du fragment CH_2 en expliquant la démarche.
2. Donner le caractère liant, antiliant ou non liant des quatre OM représentées sur la **Figure 3** en justifiant les réponses. Préciser quelles OM n'ont pas été dessinées sur ce diagramme. Représenter schématiquement l'une de ces OM.
3. Commenter brièvement la structure de l'une des OM de 2a, au choix, en indiquant quelle(s) règle(s) a(ont) été suivie(s) pour la construire à partir des OM du fragment CH_2 .
4. Dessiner le diagramme d'OA de la couche de valence du carbone (C central de 1a, OA 2s et 2p), et présenter sous forme de tableau les symétries de chaque OA par rapport aux plans nodaux yz, xz, et xy.

Dans le **Tableau 1** sont rassemblées les symétries des OM de la forme 2a de la molécule d'éthène étirée par rapport aux mêmes plans (S = symétrique, A = antisymétrique).

OM (2a)	yz	xz	xy
$\sigma_a^* CC$	S	S	A
$\pi_a^* CC$	A	S	A
$\pi_a CC$	A	S	S
$\sigma_a CC$	S	S	S
$\pi_a^* CH_2$	S	A	A
$\pi_a CH_2$	S	A	S
$\sigma_a^* CH_2$	S	S	A
$\sigma_a CH_2$	S	S	S

Tableau 1 – Symétries des OM de la molécule d'éthène étirée 2a par rapport aux plans nodaux

5. En comparant ces symétries avec celles trouvées à la question 4, retrouver les interactions entre les OM de 2a et les OA du carbone central du diagramme de 1a de la **Figure 4**. Faire un bref commentaire sur les recouvrements orbitaux qui ont lieu entre les OM liantes de type π de 2a (OM des lignes 3 et 6 du **Tableau 1**) avec les OA p du carbone.
6. En utilisant les diagrammes d'OM de 1a et de 1b de la **Figure 4**, expliquer pourquoi la structure 1b du propa-1,2-diène est la plus stable.
7. Donner, en indiquant le raisonnement utilisé, l'énergie des niveaux de numéros j et k des deux OM occupées de 1b (notées OMj et OMk), dont les représentations obtenues à l'aide du logiciel Orbimol sont reproduites dans la **Figure 5**.

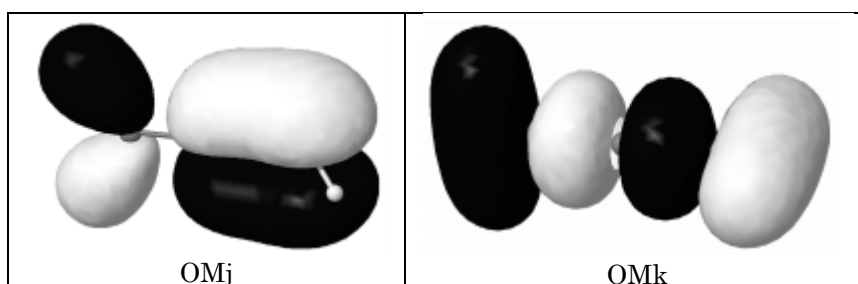


Figure 5 – Représentations obtenues avec Orbimol de deux OM de 1b

L'OM3 (niveau n°3) de 1b se décompose sur la base de représentation des OA comme suit :

$$OM3 = -0,28C(1)_{2s} + 0,42C(1)_{2pz} + 0,43C(2)_{2s} - 0,28C(3)_{2s} - 0,42C(3)_{2pz} - 0,27 \sum_{i=1}^4 H(i)_{1s}$$

La notation $C(2)_{2s}$ y représente par exemple l'OA 2s du carbone numéroté 2 (le carbone central).

8. D'après la **Figure 4** et la décomposition donnée ci-dessus, envisager, en proposant une argumentation, s'il est correct de considérer l'OM3 de 1b comme résultant de l'interaction de trois orbitales, une OA et deux orbitales de fragment.