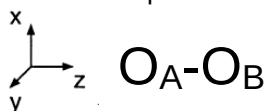


Exercice 1 : METHODE DES FRAGMENTS : CO₂ (chap A-2)

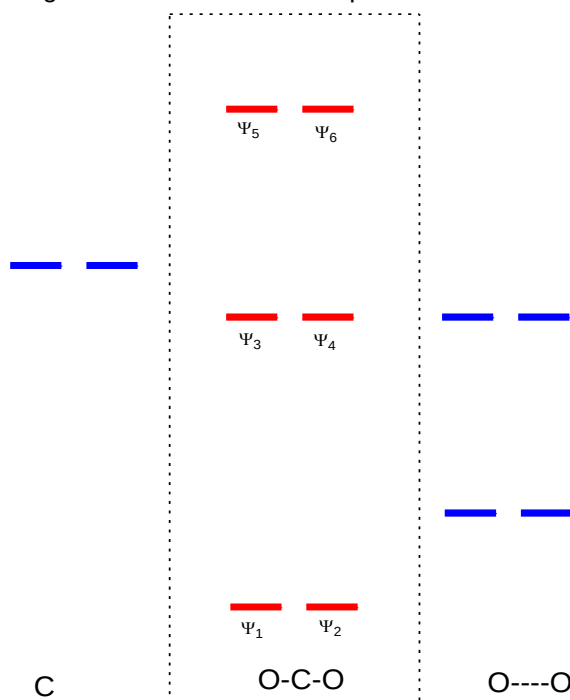
Nous nous proposons de déterminer les orbitales moléculaires (OM) du système π du dioxyde de carbone CO₂ par la méthode des fragments. Les 2 fragments de départ seront la molécule de dioxygène étirée et l'atome de carbone.

Première partie: OM de O₂

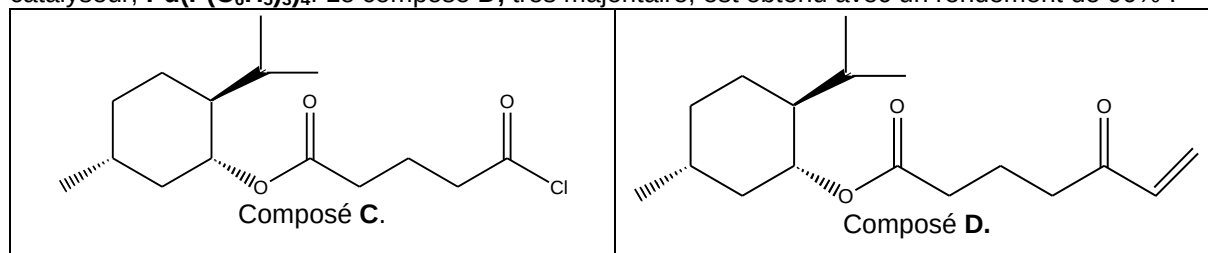
1. Construire le diagramme d'OM de O₂ pour cela indiquer les règles de construction, cela ne doit pas dépasser cinq lignes. Dessiner schématiquement les OM. Identifier les OM σ et π .

Deuxième partie : OM π de CO₂

2. Proposer une structure de Lewis pour la molécule de CO₂.
3. Quels sont les plans de symétrie de CO₂, en utilisant le même repère que celui donné en 1^{ère} partie. En étudiant la symétrie des orbitales fragments, en déduire quelles sont les OA du carbone qui peuvent interagir par symétrie avec les OM π de O₂ ?
4. Recopier et compléter le schéma ci-après :
 - Préciser la forme des orbitales de fragment de départ pour les 2 fragments.
 - Donner la forme des OM π de CO₂. (Attention à la taille relative des lobes.)
 - Identifier les OM π liantes, antiliantes et NON liantes.
5. Sachant que C apporte 2 e⁻ au système π , donner la configuration électronique fondamentale limitée aux électrons π .
6. Faire le lien avec la structure de Lewis de CO₂.
7. Expliquer pourquoi la longueur des liaisons CO est pratiquement la même dans CO₂ et dans CO₂⁺ (respectivement 116 et 118 pm).
8. Comment évoluera la longueur de liaison CO si on passe de CO₂ à CO₂⁻ ?

**EXERCICE 2 : CONTROLE ORBITALAIRE (CHAP A-3)**

On fait réagir l'organométallique (n-Bu)₃Sn-CH=CH₂ sur **C** en proportions équimolaires, en présence d'un catalyseur, Pd(P(C₆H₅)₃)₄. Le composé **D**, très majoritaire, est obtenu avec un rendement de 90% :



Pour rendre compte de la régiosélectivité de la réaction, on étudie les orbitales frontières des réactifs, la réaction étant sous contrôle orbitalaire.

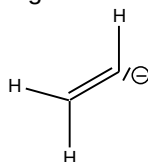
La fonction chlorure d'acyle du composé C est modélisée par le fragment :	La fonction ester du composé C est modélisée par le fragment :	La fonction énone du composé D est modélisée par le fragment :

Le tableau 1 donne les orbitales frontières des fragments précédents.

9. Dédurre du tableau 1 les orbitales frontières du système π du composé **C**. On rappelle que α et β sont négatives

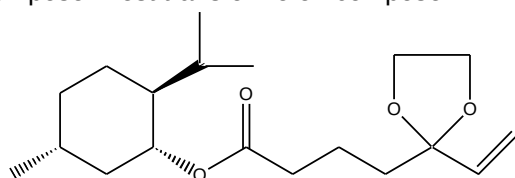
Type d'orbitale	E	Coefficients des orbitales moléculaires	E	Coefficients des orbitales moléculaires	E	Coefficients des orbitales moléculaires
BV	$\alpha - 0,79\beta$		$\alpha - 0,92\beta$		$\alpha - 0,41\beta$	
HO	$\alpha + 1,40\beta$		$\alpha + 1,26\beta$		$\alpha + \beta$	

En première approximation, l'organo-stanneux réagit de manière analogue au nucléophile :



10. À l'aide des questions précédentes, interpréter la formation du composé **D**, en termes de transfert électronique. Proposer un mécanisme associé.
 11. À l'aide des données du tableau 1, comparer la réactivité de **C** et de **D** vis-à-vis d'un nucléophile. Ce résultat est-il compatible avec la formation quasi-exclusive de **D** dans l'expérience ? Proposer une explication qualitative.

Le composé **D** est transformé en composé **E** :



Composé **E**.

12. ^{5/2} Quel est le groupe caractéristique introduit dans le composé **E** ?
 13. ^{5/2} Indiquer une méthode permettant de passer du composé **D** au composé **E**. Donner le mécanisme de la réaction utilisée.

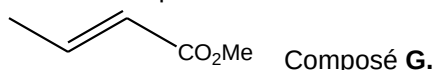
Le composé **E** est traité par le diisopropylamide de lithium (**LDA**) dans le tétrahydrofur (**THF**) à -78°C .

THF	LDA (pKa(DAH/LDA)=35)

14. Comment obtient-on cette température de -78°C au laboratoire ?
 15. Quel est le rôle du **LDA** ? Quel sont les caractéristiques du **THF** comme solvant ? Pourquoi l'avoir choisi dans cette réaction ?
 16. Montrer que l'ion **F** est un carbanion stabilisé.

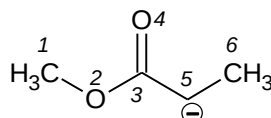
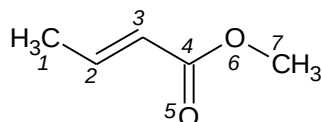
	Ion F .	L'ion F est, pour les orbitales moléculaires de son système π , modélisé par :
--	----------------	--

Le composé **G** est ajouté au mélange réactionnel précédent.

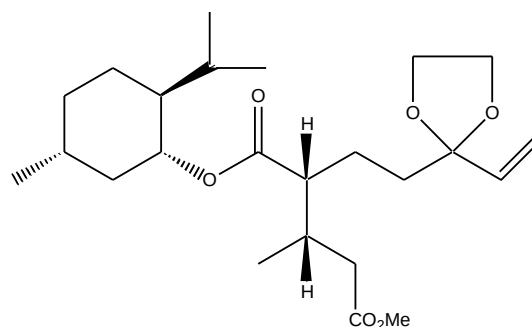


Le tableau 2 donne les orbitales frontières des systèmes π des réactifs en présence dans le milieu réactionnel.

OF	Énergie	CLOA
BV _G	$\alpha - 0,52 \beta$	$0.19 \text{ } 2p_{z1} - 0.67 \text{ } 2p_{z2} + 0.22 \text{ } 2p_{z3} + 0.55 \text{ } 2p_{z4} - 0.36 \text{ } 2p_{z5} - 0.18 \text{ } 2p_{z6} + 0.04 \text{ } 2p_{z7}$
HO _G	$\alpha + 0,87 \beta$	$0.30 \text{ } 2p_{z1} - 0.48 \text{ } 2p_{z2} - 0.63 \text{ } 2p_{z3} - 0.07 \text{ } 2p_{z4} + 0.52 \text{ } p_{z5} + 0.06 \text{ } 2p_{z6} - 0.03 \text{ } 2p_{z7}$
BV _F	$\alpha - 1,40 \beta$	$0.03 \text{ } 2p_{z1} - 0.18 \text{ } 2p_{z2} + 0.72 \text{ } 2p_{z3} - 0.30 \text{ } 2p_{z4} - 0.58 \text{ } p_{z5} + 0.12 \text{ } 2p_{z6}$
HO _F	$\alpha + 0,24 \beta$	$0.06 \text{ } 2p_{z1} - 0.19 \text{ } 2p_{z2} + 0.37 \text{ } 2p_{z3} - 0.48 \text{ } 2p_{z4} + 0.72 \text{ } p_{z5} - 0.28 \text{ } 2p_{z6}$



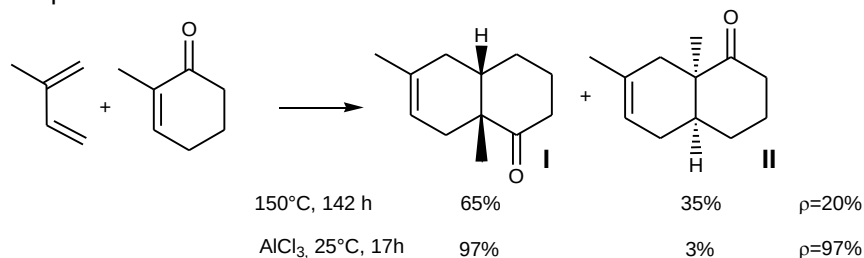
17. À l'aide des données du tableau 2, justifier, sans discuter de la stéréochimie de la réaction, la formation, après hydrolyse acide du milieu, du composé **H** majoritaire. Pour cela représenter les OF en interaction lors de l'IFP.



EXERCICE 3 : (CHAP O-1)

Il existe de nombreux acides de Lewis utilisés couramment en synthèse organique, par exemple le trichlorure d'aluminium AlCl_3 .

On étudie la réaction de Diels Alder ci-dessous en absence ou en présence d'un catalyseur acide de Lewis. On obtient les résultats expérimentaux suivants :

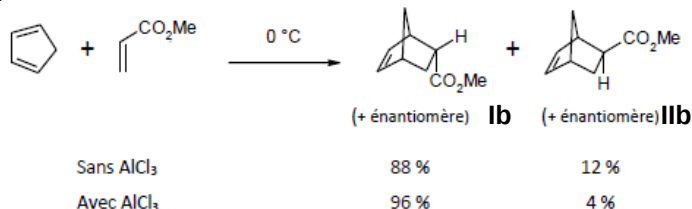


18. Sachant que le numéro atomique de l'aluminium est $Z(\text{Al}) = 13$, proposer une structure de Lewis de AlCl_3 et justifier que ce composé est bien un acide de Lewis.
19. Parmi le diène et le diérophile, identifier le meilleur site basique de Lewis. En déduire la structure du complexe acide base de Lewis obtenu par addition de AlCl_3 .
20. Quel aspect des conditions opératoires tend à prouver le caractère de catalyseur de AlCl_3 .
21. Comparer les proportions de chaque produit, en absence et en présence de AlCl_3 . Quel type de sélectivité est ici amélioré ?

On se place dans le cadre d'un contrôle orbitalaire. Les OF sont fournies en fin d'exercice.

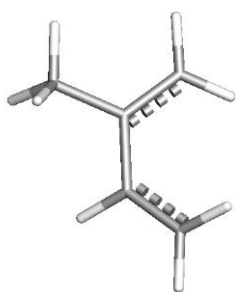
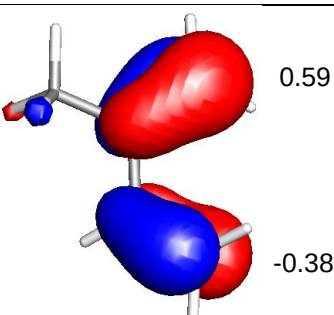
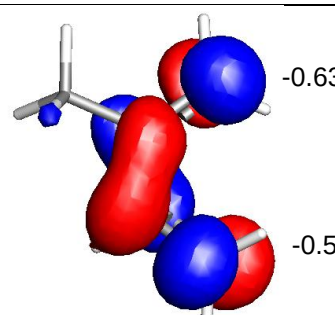
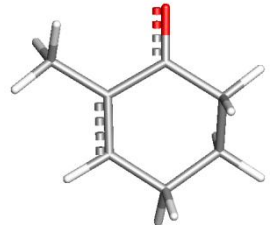
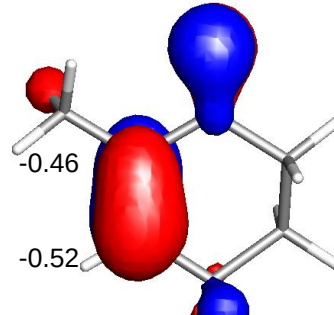
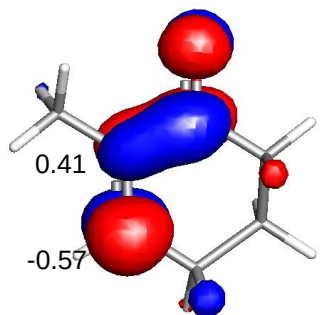
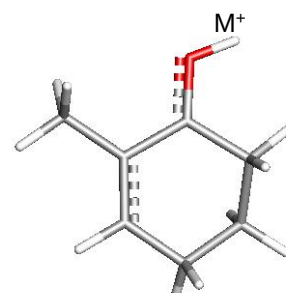
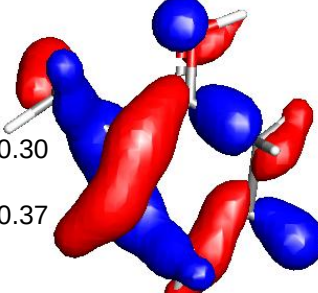
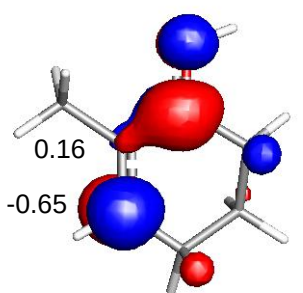
22. Donner l'interaction principale dans les cas avec et sans catalyseur. Était-elle prévisible ?
23. Justifier à l'aide du contrôle orbitalaire la formation du composé majoritaire.
24. Justifier que les acides de Lewis soient des catalyseurs.

On s'intéresse maintenant à la réaction du cyclopentadiène sur l'acrylate de méthyle. On obtient les résultats suivants :



25. Comment nommer simplement les deux produits pour les distinguer (un mot pour chacun) ?
 26. Dessiner l'énantiomère de chaque produit.
 27. Comparer les proportions de chaque produit, en absence et en présence de AlCl_3 . Quel type de sélectivité a été ici amélioré par l'utilisation d' AlCl_3 .
 28. On fait réagir **1b** avec du bromure d'éthylmagnésium. Rappeler les précautions opératoires d'usage et leur intérêt. Donner le mécanisme et le produit obtenu.

Energie, allure des OF et coefficients de la CLOA sur les atomes en interaction.

		HO	BV
Diène	E (eV)	-13.51	-1.32
	Allure		
Diènophile	E (eV)	-14.17	-2.76
	Allure		
Diènophile complexé	E (eV)	-20.82	-11.05
	Allure		

29. Prévoir l'ensemble des produits attendus respectant la **stéréospecificité** de la réaction de Diels Alder.



FACULTATIF EXERCICE 4 : QUESTION OUVERTE : (chap A-2)

30. En vous appuyant sur la construction de H_4 linéaire (ex 5 TD A-2), trouver les OM du système π du butadiène obtenues dans le cadre de la méthode des fragments. On se limitera aux systèmes π des 2 fragments considérés.

☞ Vous pourrez comparer les OM obtenues avec celles données dans le chap O-1.