

Exercice 1 :

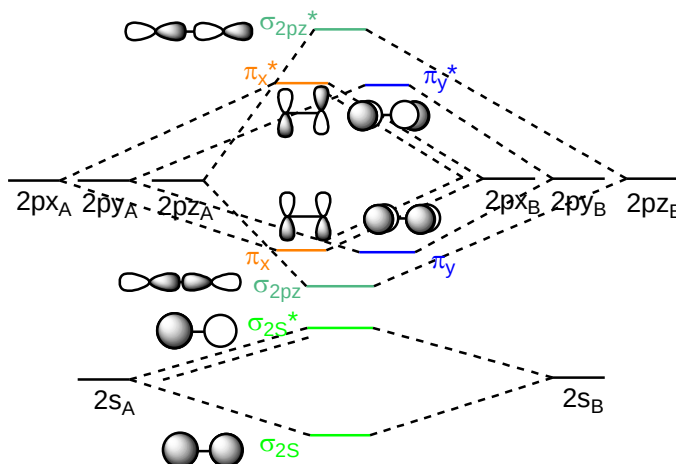
- On ne prend en compte que les **orbitales de la couche de valence** soit 2s, 2px, 2py et 2pz pour chaque atome. Pour que 2 OA puissent interagir, il faut que leur recouvrement S_{AB} **soit non nul** (cad avoir les mêmes éléments de symétrie) et que leur différence d'énergie $\Delta\epsilon_{AB}$ **soit faible**.
 - éléments de symétrie communs (aux fragments et à la molécule finale) cad à $O_A^\bullet$, $^\bullet O_B$ et O_A-O_B .

OA	2s	2px	2py	2pz
Oxz	S	S	A	S
Oyz	S	A	S	S

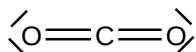
Du point de du recouvrement, on considère les interactions :

- $2s_A$, $2s_B$, $2p_{zA}$, $2p_{zB}$ soient 4 OA $\Rightarrow$ 4 OM : 4OM σ : 2 liantes + 2 antiliantes
- $2p_{xA}$ et $2p_{xB}$ soient 2 OA $\Rightarrow$ 2 OM : $1\pi_x + 1\pi_x^*$
- $2p_{yA}$ et $2p_{yB}$ soient 2 OA $\Rightarrow$ 2 OM : $1\pi_y + 1\pi_y^*$

Du point de vue énergétique $\Delta\epsilon_{2s/2p}$ est importante pour O, on peut donc négliger l'interaction entre les OA de type 2s et 2pz. On ne considère que les interactions $2s_A$ avec $2s_B$ et séparément $2p_{zA}$ et $2p_{zB}$: le **diagramme est décorrélé**.



- $Nv = 4 + 6 \times 2 = 16 \Rightarrow 8$ doublets



- Les 3 plans xOz, yOz et xOy sont plans de symétrie des fragments $O_A^\bullet$ - $^\bullet O_B$ et $^\bullet C$ - $^\bullet$ et de la molécule finale O_A-C-O_B .

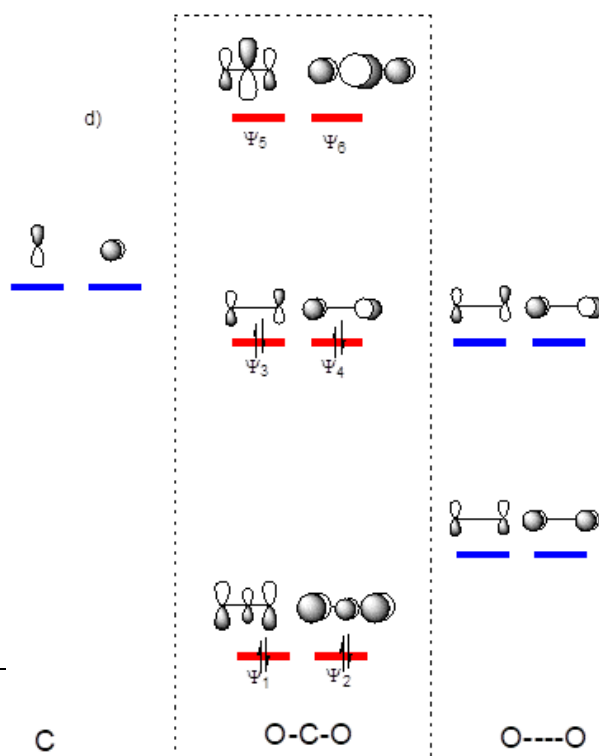
OA	2s	2px	2py	2pz	π_x	π_y	π_x^*	π_y^*
Oxz	S	S	A	S	S	A	S	A
Oyz	S	A	S	S	A	S	A	S
Oxy	S	S	S	A	S	S	A	A

$\Rightarrow$ - Les antiliantes n'interagissent avec aucune OA de C

- π_x interagit avec la $2p_x(C)$
- π_y interagit avec la $2p_y(C)$

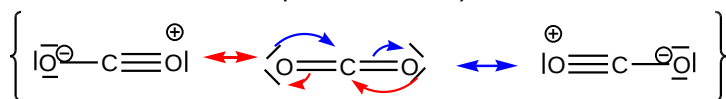
4.

OM liantes : Ψ_1 et Ψ_2 ;
 OM NON liantes : Ψ_3 et Ψ_4
 OM antiliantes Ψ_5 et Ψ_6



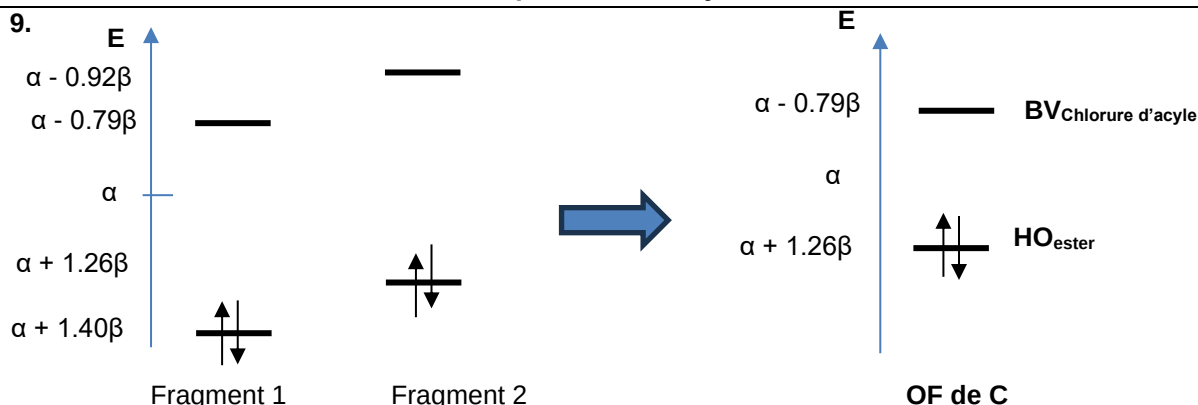
5. C apporte 2 e- π et O₂ 6 e- π (configuration $\pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$) $\Rightarrow$ 8 e- π à placer $\Rightarrow$ Configuration de CO₂ : $\uparrow\downarrow^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \psi_4^2$.

(/ a bien **2 liaisons π (CO) et 2 doublets NON liants** qui peuvent intervenir dans le système π localisables par mésomérie).



7. Dans CO₂⁺, on **enlève un électron NON liant** (de ψ_3 ou ψ_4) à CO₂, **la liaison n'est donc pas perturbée** (l'indice de liaison reste le même). La liaison CO aura donc une longueur et une force semblable dans CO₂ et CO₂⁺.
8. Si on passe de CO₂ à CO₂⁻, on ajoute un électron dans ψ_5 ou ψ_6 donc **un e- antiliant** $\Rightarrow$ les liaisons seront plus fragiles, donc **plus longues**.

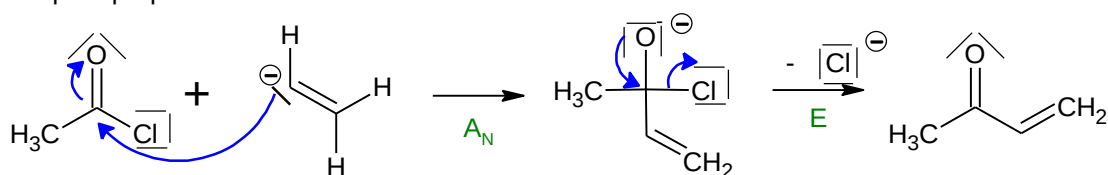
Exercice 2 : adaptation d'un sujet Mines Ponts



10. Les orbitales moléculaires permettent d'interpréter la chimiosélectivité de la réaction : Quel carbone entre celui de la fonction ester et celui de la fonction chlorure d'acyle est le plus électrophile ? D'après la question précédente c'est le carbone de la fonction chlorure d'acyle qui est le plus réactif. Le Nucléophile s'additionne alors sur ce carbone. En effet, le contrôle orbitalaire est définie par la règle de Fukui :

- IFP : HO_{Nu}/BV_C
- Site d'attaque : principe de s_{max} : attaque sur le carbone du chlorure d'acyle

On peut proposer le mécanisme suivant :



Interprétation en termes de transfert électronique : La BV du chlorure d'acyle est de type π^*_{CO} . Les e- de HO du Nu viennent **peupler la BV de type π^*_{CO}** . Or si on peuple une π^*_{CO} (ajout d'e- antiliants), on **fragilise la liaison π_{CO}** .

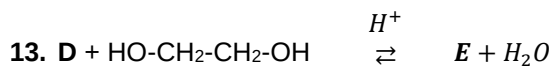
Interprétation en termes de Lewis : la liaison la plus fragile du chlorure d'acyle est la π_{CO} (**π_{CO} est plus fragile que la σ_{CCl}**), c'est donc elle qui se rompt en 1^{er}.

11. Sous contrôle orbitalaire le meilleur électrophile est celui de BV la plus basse Enfin on cherche alors le niveau énergétique de la BV de D. D possède la fonction α -énone et la fonction ester. On peut faire le même travail que pour 10. On trouve alors que $E(\text{BV}_\text{D}) = \alpha - 0.41\beta < E(\text{BV}_\text{C}) = \alpha - 0.79\beta$.

On en conclue que **D est plus réactif vis-à-vis d'un réactif nucléophile**. On aurait pu craindre **l'addition du Nu sur D plutôt que sur C, ce qui n'est pas le cas**. On peut en conclure qu'il y a une incohérence dans les résultats qui pourrait être due à :

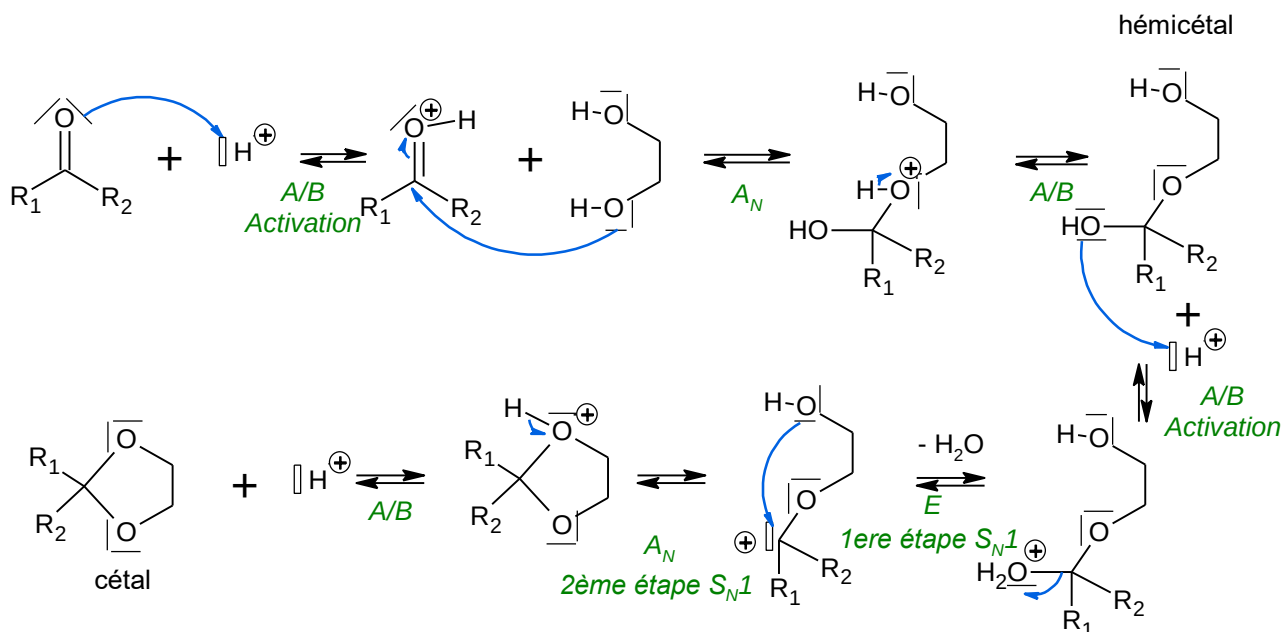
- Soit la réaction n'est pas sous contrôle orbitalaire.
- Soit les calculs selon le modèle Huckel simple est trop grossier
- Soit qu'il faudrait prendre aussi en compte la valeur de S, or le plus gros lobe en valeur absolu de C vaut 0.85, alors que celui de D vaut 0.67, le recouvrement est donc meilleur sur C

12. Acétal



Dean Stark

Rmq : on utilise le Dean-Stark avec du toluène ou du cyclohexane comme co-solvant pour faire une distillation hétéroazéotrope. On écarte ainsi l'eau du milieu réactionnel, ce qui déplace l'équilibre dans le sens direct.

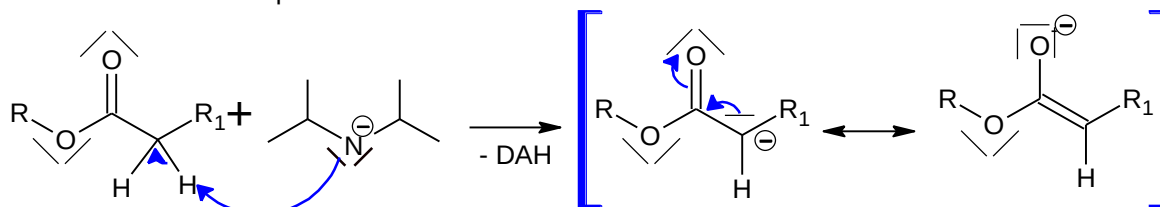


14. C'est un bain de carboglace ($\text{CO}_2(\text{s})$) et d'acétone, un mélange réfrigérant de laboratoire qui permet d'atteindre et de maintenir une température stable d'environ -78°C (Température de sublimation du CO_2).

15. La LDA est une très bonne base (de pK_a très élevé) et très encombrée donc mauvaise nucléophile. La LDA sert donc à déprotoner le composé E.

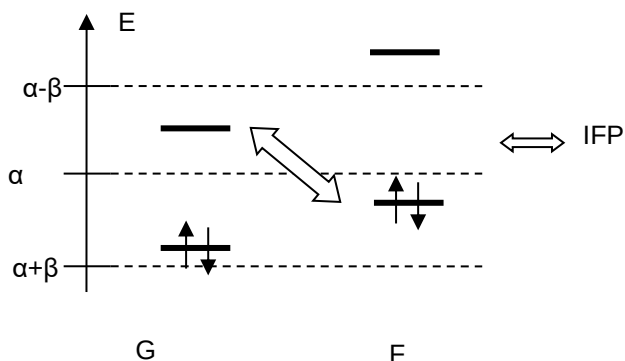
Le THF est un solvant polaire aprotique. Il solvatera donc bien les ions et ne réagira pas avec la LDA.

16. F est stabilisé par effet -M de C=O



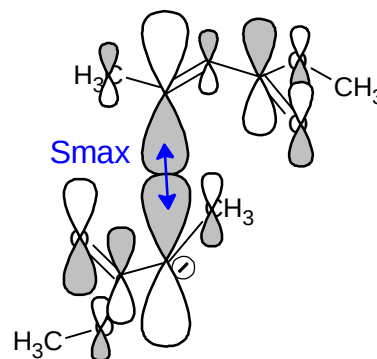
17. Mots Clés : 1/ th. De Fukui

2/ IFP : HO_F/BV_G (on pouvait s'y attendre car F est chargé négativement, il va donc jouer le rôle de Nu)

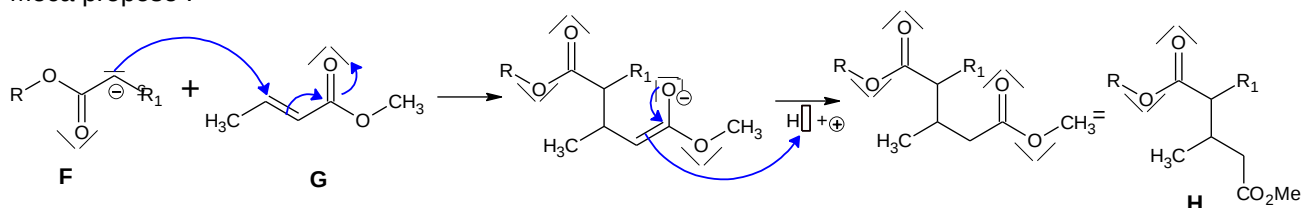


3/ Principe de S_{max} : le plus gros lobe de la BV_G est sur C_2 (-0.67) et sur C_5 de la HO_F

L'énoncé impose de dessiner l'interaction !



Méca proposé :

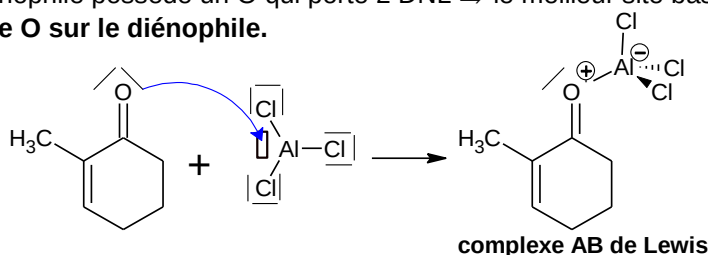
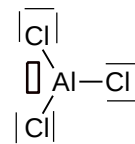


On retrouvera ce mécanisme dans le Chap O-2 : « réaction de Michael »

Exercice 3 :

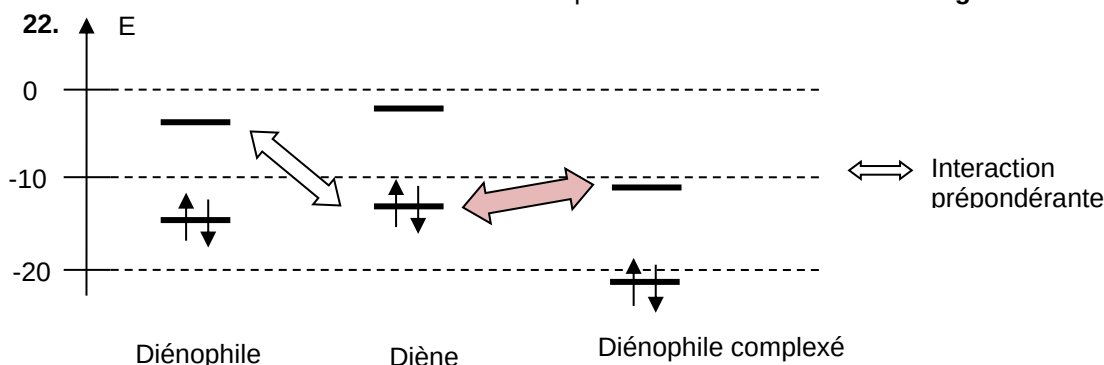
18. $Nv=3+7 \times 3 = 24$ soit 12 doublets à placer. Al porte une lacune, $AlCl_3$ est donc bien un acide de Lewis.

19. Le diénophile possède un O qui porte 2 DNL $\Rightarrow$ le meilleur site basique de Lewis est donc **le O sur le diénophile**.



20. Un catalyseur accélère la réaction : les 2 aspects qui montrent l'effet catalytique sont :

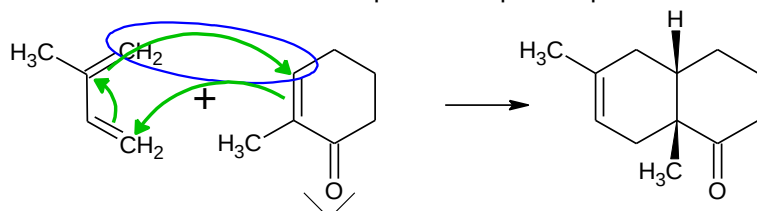
- La **température** car avec $AlCl_3$ la réaction se fait à $25^\circ C$ contre $150^\circ C$ sans $AlCl_3$
 - Le **temps** car avec $AlCl_3$ la réaction est faite en 17h contre 142h sans $AlCl_3$.
21. La relation entre I et II est de l'isomérisation de position : on améliore donc la **régiosélectivité**.



L'interaction prépondérante est entre la **HO(diène)/BV(diénophile)**.

C'était prévisible puisque le diène est enrichi en électrons par l'effet électrodonneur du méthyl, alors que le diénophile est appauvri en e^- par effet $-M$ de $C=O$.

23. D'après le principe de S_{max} , le C de la HO du diène portant le plus gros coefficient en valeur absolue sur la ici 0.59 interagit avec le C de la BV du diénophile portant le plus gros coefficient en valeur absolue sur la ici -0.57 pour le diénophile classique et -0.65 pour le diénophile complexé. Cette interaction est représentée par l'ellipse bleue.



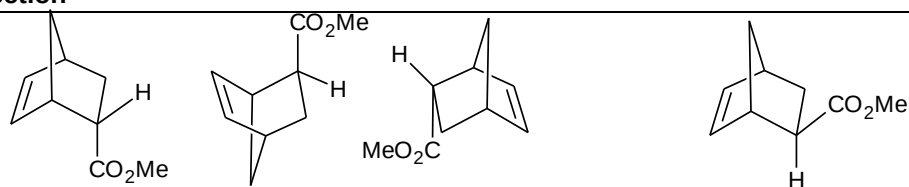
24. Le catalyseur joue sur 2 aspects :

- Il **minimise la différence d'énergie HO(diène)/BV(diénophile)** $\Delta\epsilon$ en appauvrissant davantage le diénophile.
- Il **augmente le recouvrement S** puis $|-0.65| > |-0.57|$.

L'interaction $HO(diène)/BV(diénophile)$ sera alors encore plus stabilisante puisque la stabilisation est proportionnelle à $\Delta\epsilon/S^2$.

25. I est le produit endo et II le produit exo.

26.



3 représentations de l'énantiomère de I

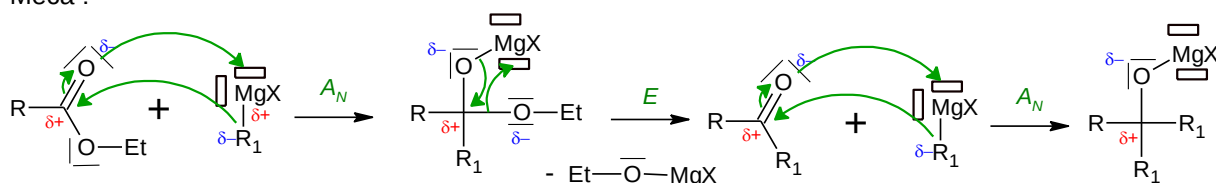
énantiomère de II

27. La réaction étant menée à 0°C, on obtient majoritairement le produit cinétique : le produit endo. La proportion d'endo augmente avec l'utilisation de AlCl_3 . L'utilisation de AlCl_3 augmente donc la **diastéréosélectivité** de la réaction.

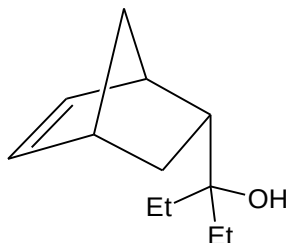
28. Les précautions opératoires sont les suivantes

Problèmes et réactions parasites	Précautions associées
Éviter l'hydrolyse de RMgX : $\text{RMgX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RH} + \frac{1}{2} \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{MgX}_2(\text{s})$	Verrerie sèche Solvant anhydre Garde à CaCl_2
Eviter la réaction avec CO_2 et O_2 : $\text{RMgX} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{R-COOMgX}$ $\text{RMgX} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{RO-MgX}$	Travailler sous atmosphère inerte Au pire, sous atmosphère réelle avec une couche d'éther vaporisé
Eviter la duplication de Wurtz : $\text{RMgX} + \text{RX} \rightarrow \text{R-R} + \text{MgX}_2$	Mg en excès RX ajouté au goutte à goutte
Emballement de la réaction	RX ajouté au goutte à goutte Bain d'eau glacée à proximité

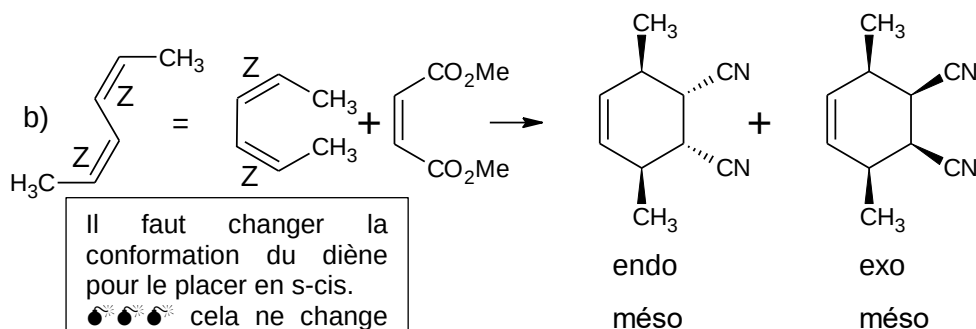
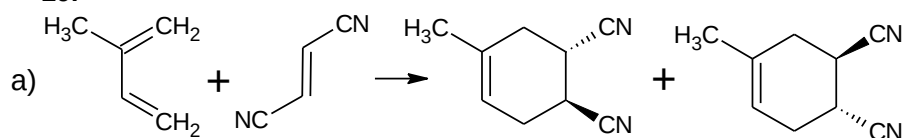
Méca :



Produit obtenu :



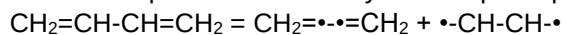
29.



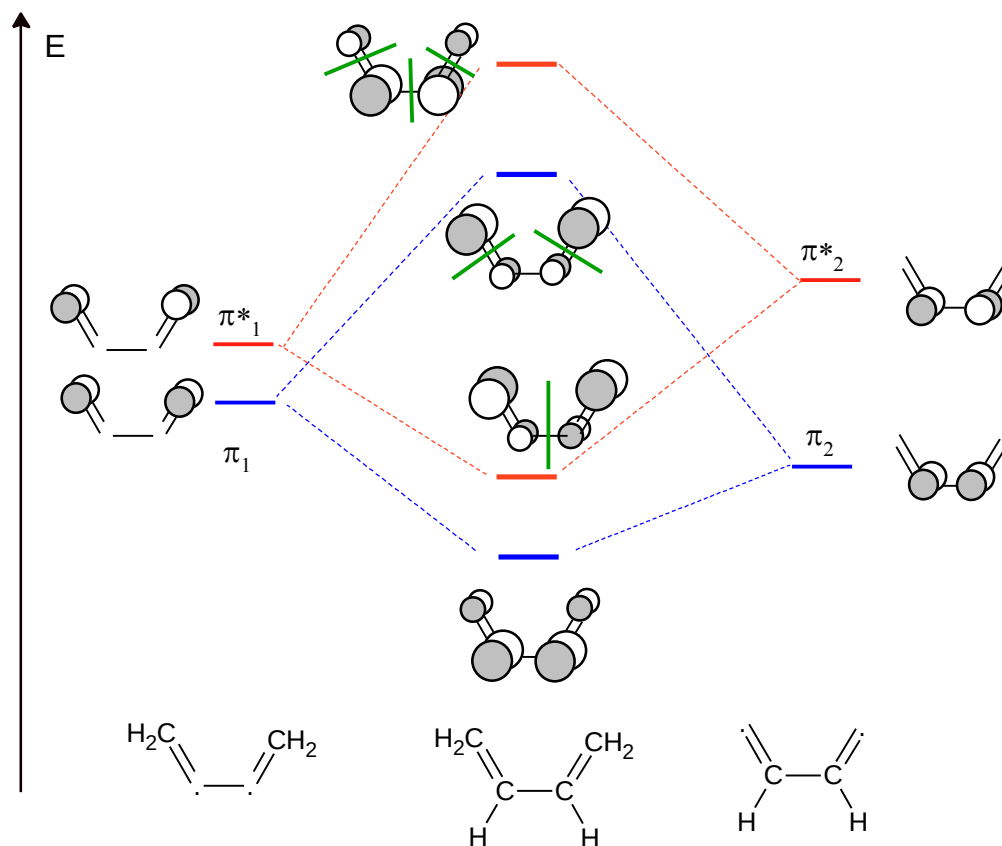
Il faut changer la conformation du diène pour le placer en s-cis.
●●●● cela ne change pas la configuration des C=C : elles restent Z !

Exercice 4 :

30. On prend les 2 sous systèmes qui respectent la symétrie de la molécule finale :



On se limitera aux systèmes pi des 2 fragments considérés.



à la dissymétrie des OM obtenues !