

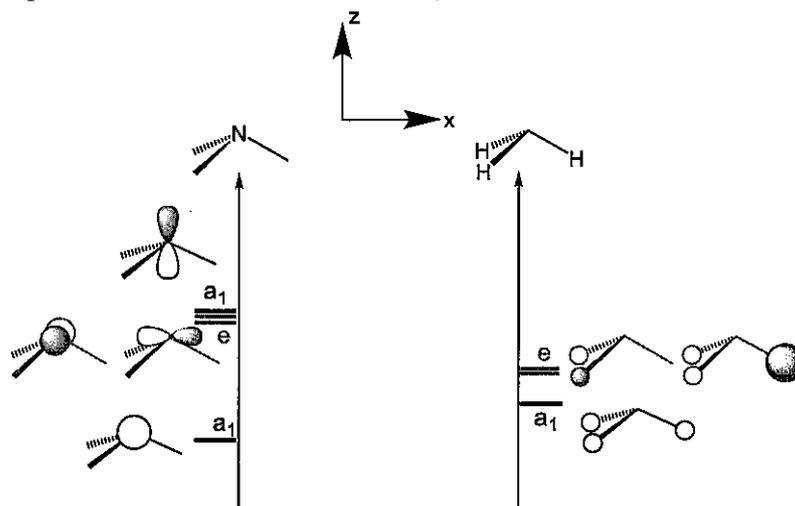
Cette épreuve est constituée de **quatre** exercices totalement **indépendants**. Les téléphones doivent être **éteints et rangés**. **Aucun document** n'est autorisé.

Chaque résultat doit être impérativement encadré ou souligné.

**Même si ce n'est pas explicitement écrit, toutes les réponses doivent être justifiées.**

### I) Orbitales moléculaires de $\text{NH}_3$ [Barème approximatif 4 pts]

On souhaite construire les orbitales moléculaires de  $\text{NH}_3$  dans sa géométrie pyramidale. Le groupe de symétrie est  $C_{3v}$ . Pour cela, on va décomposer  $\text{NH}_3$  en deux fragments N et  $\text{H}_3$ , dont les orbitales moléculaires sont représentées ci-dessous avec leur symétrie.



- 1) Justifier que l'orbitale  $2p_y$  de l'azote a une interaction nulle avec deux orbitales de  $\text{H}_3$ .
- 2) En déduire le diagramme d'interaction entre les OA de l'azote et les orbitales de  $\text{H}_3$ . On ne demande pas de justifier l'ordre des orbitales liantes entre elles, ni l'ordre des orbitales antiliantes.
- 3) Tracer les orbitales résultant des interactions entre orbitales de symétrie e.
- 4) Tracer les orbitales résultant de l'interaction entre les trois orbitales de symétrie  $a_1$ .

### II) Réactivité des aldéhydes [3 points]

Les orbitales moléculaires  $\pi$  de l'acétaldéhyde (nom courant de l'étanal) ont été obtenues avec la méthode de Hückel simple et sont reportées ci-dessous :

Numérotation des atomes :  $\text{O}^1=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^3\text{H}_3$ .

$$\epsilon_1 = \alpha + 2,32 \beta \quad \text{et} \quad \varphi_1 = 0,30 p_0 + 0,39 p_2 + 0,87 p_3$$

$$\epsilon_2 = \alpha + 1,44 \beta \quad \text{et} \quad \varphi_2 = -0,82 p_0 - 0,36 p_2 + 0,44 p_3$$

$$\epsilon_3 = \alpha - 0,75 \beta \quad \text{et} \quad \varphi_3 = 0,48 p_0 - 0,85 p_2 + 0,22 p_3$$

- 1) Sachant qu'il y a 4 électrons dans ce système  $\pi$ , indiquer l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HO) et l'orbitale vacante la plus basse en énergie (BV).
- 2) Représenter la HO et la BV.
- 3) On rappelle que les orbitales frontières du méthanal ont pour énergie  $E_1 = \alpha + 1,62 \beta$  et  $E_2 = \alpha - 0,62 \beta$ .

En déduire, dans l'approximation des orbitales frontières, lequel des deux aldéhydes (acétaldéhyde ou méthanal) est le plus réactif vis-à-vis d'un réactif nucléophile caractérisé par sa plus haute orbitale occupée d'énergie  $\alpha$ .

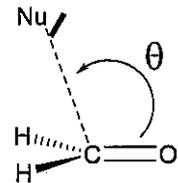
### III) Réactivité du méthanal [6 points]

#### 1) Orbitales Moléculaires $\pi$ du méthanal

On considère le système  $\pi$  du méthanal. L'orbitale atomique de symétrie  $\pi$  du carbone est notée  $p_C$  et celle de l'oxygène  $p_O$ .

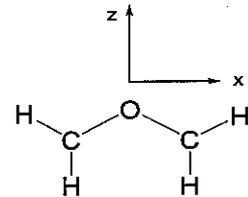
- Tracer le diagramme d'interaction et les orbitales moléculaires (OM) du système  $\pi$  du méthanal.
  - Dans la théorie de Hückel simple, on trouve que les énergies des OM valent  $\alpha+1,62\beta$  et  $\alpha-0,62\beta$ . Attribuer ces énergies aux deux OM du méthanal, en justifiant votre choix.
  - Dans l'approximation des orbitales frontières, quelle est l'interaction orbitale prédominante à prendre en compte lors de l'addition sur le méthanal d'un nucléophile caractérisé par sa plus haute orbitale occupée d'énergie  $\alpha$ .
  - Justifier, en utilisant les résultats précédents, que le carbone du carbonyle soit le site d'attaque nucléophile.
- 2) On s'intéresse maintenant à la directionnalité, c'est-à-dire à la direction préférentielle d'approche du réactif. On note  $\theta$  l'angle d'attaque d'un réactif nucléophile sur le site électrophile du groupe carbonyle. On modélise le nucléophile par un ion hydruure.

- Comparer le recouvrement entre l'orbitale  $1s$  de l'hydruure et les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  du méthanal pour  $\theta=90^\circ$  et pour  $\theta\approx 105^\circ$ .
- En utilisant les résultats précédents justifier qualitativement que l'approche de l'ion hydruure ne se fasse pas perpendiculairement au groupe carbonyle mais pour un angle  $\theta$  voisin de  $105^\circ$ .



### IV) Orbitales moléculaires de l'ylure de carbonyle [7 points]

On souhaite obtenir la représentation des OM du système  $\pi$  d'un ylure de carbonyle représenté ci-contre. Pour cela, on va fragmenter la molécule en un atome d'oxygène et une molécule d'éthylène allongée.



- Construire les deux orbitales  $\pi$  de l'éthylène en faisant interagir les orbitales  $2p_y$  des deux atomes de carbone
- Indiquer la(les) orbitale(s) de valence de l'oxygène qu'il faut considérer pour construire les OM  $\pi$  de l'ylure de carbonyle.
- Pour faciliter le travail, on va utiliser la symétrie par rapport au plan ( $yz$ ) passant par l'atome d'oxygène.
  - Indiquer la symétrie de l'orbitale de l'oxygène par rapport au plan ( $yz$ )
  - Indiquer la symétrie des orbitales de l'éthylène par rapport au plan ( $yz$ )
  - En déduire le diagramme d'interaction. On précise que l'orbitale antiliante est située au-dessus des orbitales de départ. On précise aussi les énergies :  $E=\alpha+\beta$  pour l'orbitale  $\pi$ ,  $E=\alpha-\beta$  pour l'orbitale  $\pi^*$  et  $E=\alpha+2\beta$  pour les orbitales  $2p$  de l'oxygène.
- Dessiner les orbitales moléculaires  $\pi$  de l'ylure de carbonyle.
- Expérimentalement, l'ylure de carbonyle est un intermédiaire réactionnel qui s'additionne aux alcènes pour former des cycles à cinq chaînons.
  - Sachant qu'il y a 4 électrons dans le système  $\pi$  de l'ylure, identifier la HO et la BV de cette molécule.
  - Quelle est l'interaction prépondérante entre l'ylure de carbonyle et un alcène.
  - À partir de l'analyse des interactions entre orbitales frontières, montrer que l'approche des deux réactifs dans des plans parallèles est favorable.