

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.**

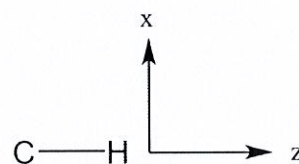
**Données**

$\varepsilon(1s \text{ H}) = -13,6 \text{ eV}$  ;  $\varepsilon(2s \text{ C}) = -19,4 \text{ eV}$  ;  $\varepsilon(2p \text{ C}) = -10,7 \text{ eV}$ .

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

### I) Orbitales moléculaires de CH [6 pts]

On souhaite ici dessiner les orbitales moléculaires de la molécule CH dont le groupe de symétrie est  $C_{\infty v}$ . Dans ce groupe, les orbitales atomiques (OA) s sont bases de la représentation irréductible  $\Sigma^+$ , les OA ( $p_x, p_y$ ) sont bases de  $\Pi$  et les OA  $p_z$  bases de  $\Sigma^+$ .



1) Justifier que le diagramme d'interaction consiste en 2 orbitales non liantes et une interaction à 3 orbitales.

2) Dessiner les orbitales moléculaires (OM) issues de l'interaction à 3 orbitales atomiques. Pour chaque OM, on indiquera clairement les signes des 3 orbitales de fragments impliquées.

3) Expérimentalement le cation  $\text{CH}^+$  est diamagnétique.

a) Combien le cation  $\text{CH}^+$  a-t-il d'électrons de valence ?

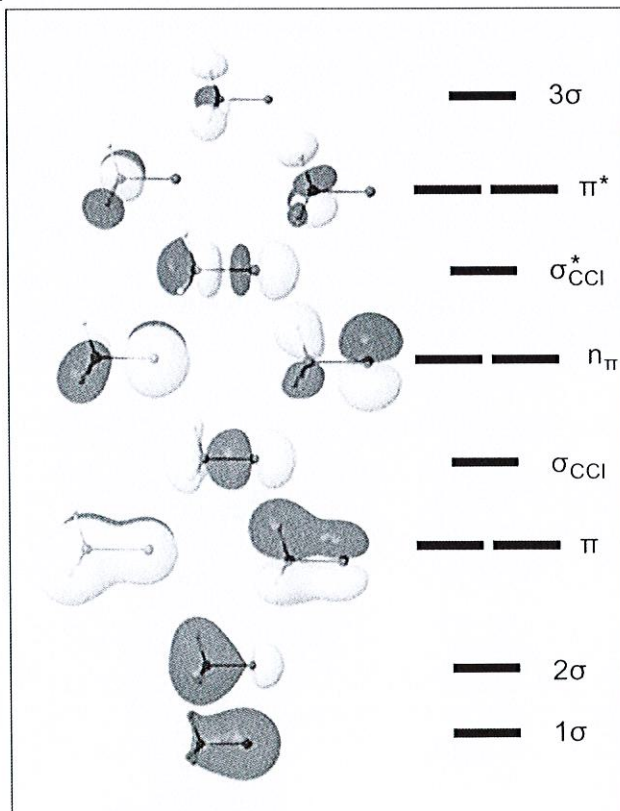
b) Dessiner le diagramme d'interaction complet de  $\text{CH}^+$ . Y faire figurer toutes les orbitales moléculaires.

### II) État de transition d'une $S_N2$ . [5 pts]

On considère la substitution nucléophile (supposée bimoléculaire) entre l'ion fluorure  $\text{F}^-$  et le chlorure de méthyle  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Pour simplifier, on modélise  $\text{F}^-$  par  $\text{H}^-$ .

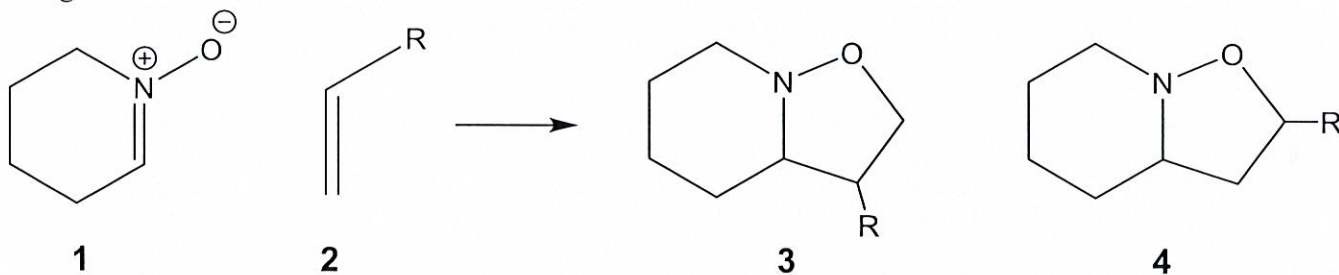
On donne ci-contre les OM de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  classées par énergie.

- 1) Quelles sont les orbitales atomiques de valences du chlore ?
- 2) Combien y a-t-il d'électrons de valence dans  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ?
- 3) Quelles sont les orbitales frontières de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ?
- 4) Quelle est l'orbitale frontière de  $\text{H}^-$  ?
- 5) Quelles sont les orbitales impliquées dans cette réaction ?
- 6) Quelle est la géométrie d'attaque la plus favorable ? Justifier votre réponse.
- 7) [Bonus] Quel est l'atome attaqué ? Est-ce si évident ? Que faudrait-il pour en être sûr ?

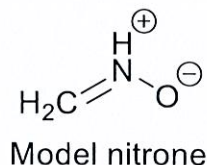


### III) 1,3 dipolar Cycloadditions [6 pts]

Les cyclo-additions 1,3-dipolaires sur les dérivés des nitrones (comme le composé **1** ci-dessous) sont très utilisés pour la synthèse d'hétérocycles comme les isoxazolidines **3** et **4**. En 1988, S. Ali a étudié la régiosélectivité des réactions suivantes :



On suppose ici que ces réactions sont sous contrôle orbitalaire et on souhaite expliquer la régiosélectivité expérimentale. Pour faciliter les analyses, on modélise la nitronne **1** par  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}^+-\text{O}^-$ , dessinée à droite.



- 1) Le calcul des orbitales moléculaires  $\pi$  de cette nitronne modèle donne les énergies et les orbitales moléculaires suivantes :

$$\varepsilon_1 = -9.1 \text{ eV}; \varepsilon_2 = 0.2 \text{ eV and } \varepsilon_3 = -15.4 \text{ eV}$$

$$\varphi_a = -0.54p_C - 0.15 p_N + 0.82 p_O$$

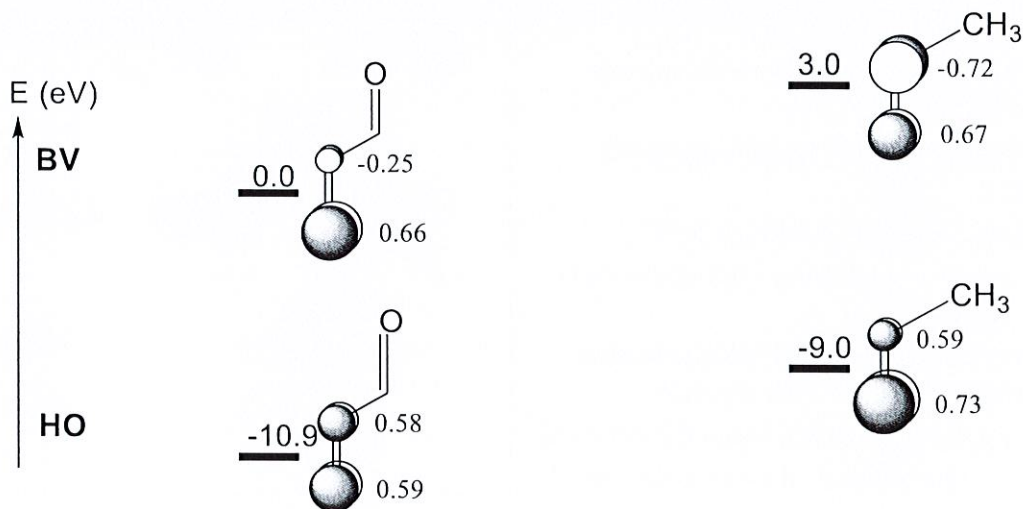
$$\varphi_b = 0.41 p_C + 0.80p_N + 0.44p_O$$

$$\varphi_c = -0.74p_C + 0.57p_N - 0.36p_O$$

Attribuez les énergies aux orbitales.

- Sachant qu'il y a 4 électrons dans le système  $\pi$  de cette nitronne modèle, dessiner les orbitales HO et BV.
- On considère la réaction de la nitronne modèle avec le propène (R=Me pour l'alcène)
  - Quelle est l'interaction orbitaire prépondérante entre la nitronne modèle et cet alcène ?
  - Déterminer le produit attendu (**3** ou **4**) lorsque R=Me pour l'alcène.
- On considère la réaction de la nitronne modèle avec le prop-2-èneal (R=CHO pour l'alcène, aussi appelé acroléine)
  - Quelle est l'interaction orbitaire prépondérante entre la nitronne modèle et cet alcène ?
  - Déterminer le produit attendu (**3** ou **4**) pour cet alcène.

Orbitales frontières pour les alcènes :



## A rendre avec votre copie

Nom :

Prénom :

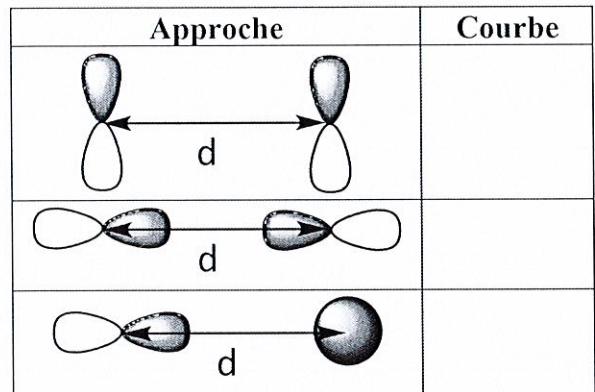
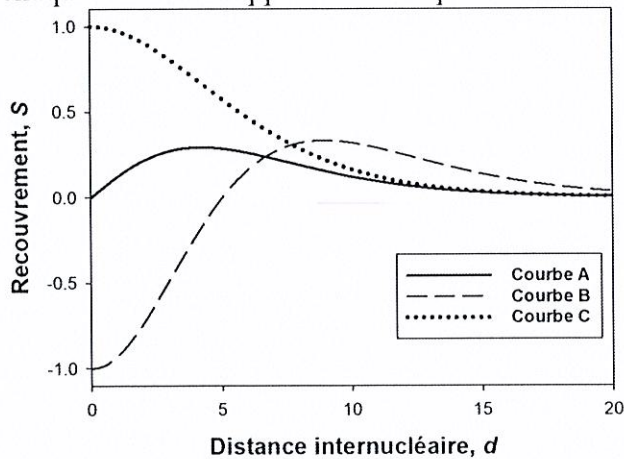
### IV) Autour du cours [3 pts]

1) L'énergie de stabilisation d'une interaction à 2 électrons entre deux orbitales différentes est proportionnelle à  $\Delta\epsilon/S^2$

Vrai

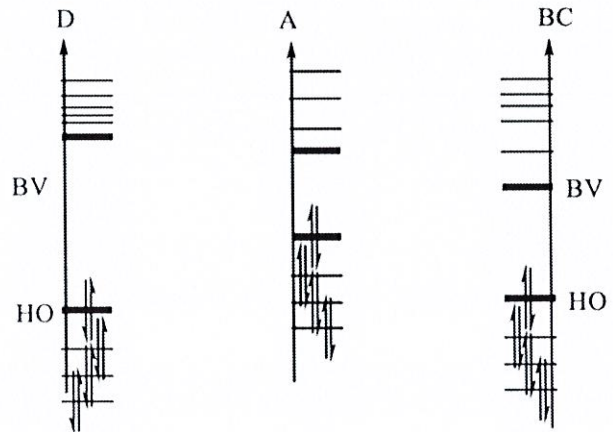
Faux

2) La figure ci-dessous représente la variation de la valeur de l'intégrale de recouvrement,  $S$ , en fonction de la distance entre deux orbitales atomiques de nature et/ou orientation différents. Associer chaque courbe à l'approche correspondante.



3) Une molécule A peut réagir avec une molécule D ou une molécule BC. On sait que les deux réactions impliquent l'interaction de l'orbitale HO de A et l'orbitale BV de l'autre molécule, D ou BC.

Choisir quelles des deux réactions sera cinétiquement favorisée.



a) On peut dire que :

A est un nucléophile

A est un électrophile

b) Quelle est la réaction la plus rapide ?

$A + D \rightarrow$  produits

$A + BC \rightarrow$  produits