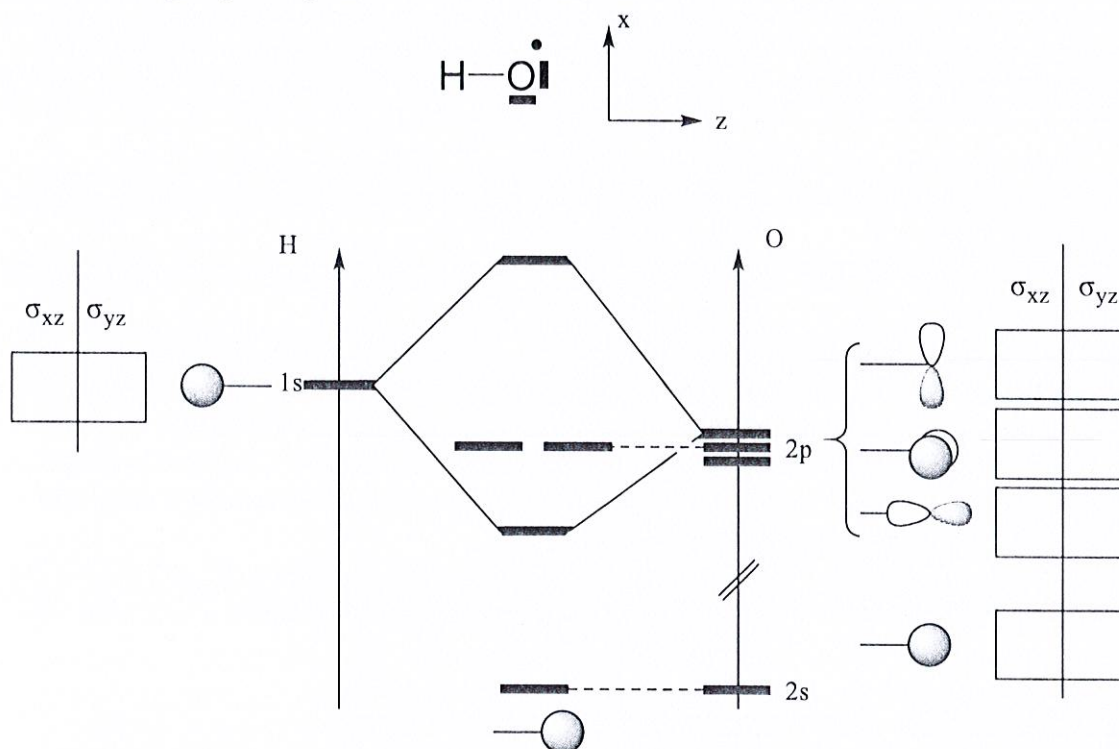


Mardi 7 Janvier 2024**Durée 1h30**

Cette épreuve est constituée de **quatre** parties totalement **indépendantes** les unes des autres.

I. Autour du radical hydroxyle HO• [Barème approximatif 8pts]

Le radical hydroxyle, HO•, espèce transitoire de très courte durée de vie, constitue l'une des espèces les plus étudiées en chimie radicalaire. On fournit le diagramme d'interaction entre les OA de O et de H dans le groupe de symétrie de HO• ci-dessous.



- 1) Indiquer les symétries (symétrique S ou antisymétrique A, directement sur la figure ci-dessus, à **rendre avec votre copie**) des orbitales de valence de H et de O par rapport aux plans σ_{xz} et σ_{yz} .
- 2) En déduire que deux OA de O ne peuvent pas interagir avec l'OA 1s de H.
- 3) Justifier brièvement qu'on peut négliger l'interaction de l'OA 2s de O avec l'OA 1s de H.
- 4) Indiquer la forme des OM sur le diagramme
- 5) Combien y a-t-il d'électrons de valence pour HO• ? Placer les dans le diagramme précédent.
- 6) Dans le cas de ce radical, le formalisme de Lewis est-il en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des OM ? Justifier. On indiquera en particulier lequel des deux atomes est porteur de l'électron célibataire.

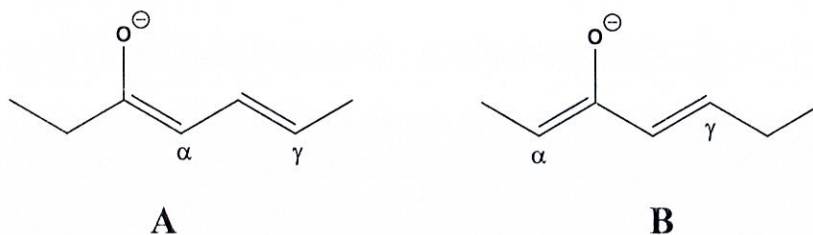
Données : Énergies des orbitales atomiques de valence de quelques éléments, exprimées en eV.

	H	C	N	O	F	Al	Si	P	S	Cl
$\epsilon(ns)$	-13,6	-19,2	-25,7	-33,8	-42,8	-10,7	-14,7	-18,9	-23,9	-29,2
$\epsilon(np)$		-11,8	-15,4	-17,2	-19,8	-5,7	-8,1	-10,6	-11,9	-13,8

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

II. Réactivité d'énolate [6 pts]

La cétone conjuguée $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-CH=CH-C}_2\text{H}_5$ peut conduire à la formation des deux énolates suivants :



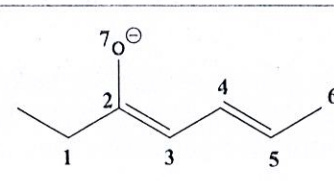
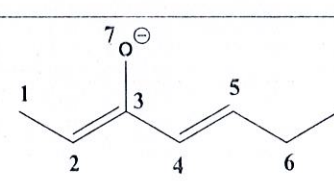
Nous nous proposons d'étudier la substitution nucléophile de **MeI** avec ces deux énolates en utilisant l'approche des orbitales frontières. Les énergies des orbitales frontières sont listées dans le Table 1 pour les deux énolates et deux réactifs. Les orbitales HO des deux énolates sont décrites dans le **Tableau 2**.

- 1) Le Tableau 1 présente les énergies des orbitales frontières des deux énolates et de MeI. Justifier que la réactivité peut être décrite par une interaction entre l'orbitale HO de l'énolate et l'orbitale BV de MeI.
- 2) En déduire quel composé joue le rôle de nucléophile et quel composé joue le rôle d'électrophile dans la réaction.
- 3) Déterminez avec lequel des deux énolates, **A** ou **B**, MeI réagira le plus rapidement. Justifier.
- 4) Pour la réaction entre MeI et l'énolate **A**, déterminez si le groupe Me formera la liaison avec l'atome d'oxygène (**O**), l'atome de carbone **C α** ou l'atome de carbone **C γ** . Justifier.
- 5) Même question pour la réaction entre MeI et l'énolate **B**.
- 6) Discutez si la réaction des deux énolates sera accélérée ou ralentie si on remplace l'iode par un groupement plus électro-attracteur que l'iode.

Tableau 1 . Énergies des orbitales frontières (en eV) pour quelques molécules ;

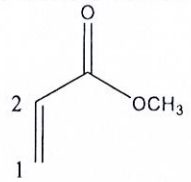
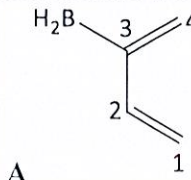
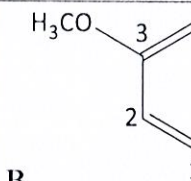
Molécule	E_{HO} (eV)	E_{BV} (eV)
Énolate A	-2.78	5.93
Énolate B	-2.93	5.17
CH_3I	-9.02	0.68

Tableau 2 : Caractéristiques des orbitales HO des deux énolates.

Molécule	Numéro d'atome	Coefficient dans l'orbitale
 A $E_{\text{HO}} = -2.78 \text{ eV}$	1	+ 0,20
	2	- 0,47
	3	- 0,46
	4	+ 0,33
	5	+ 0,56
	6	- 0,23
	7	+ 0,22
 B $E_{\text{HO}} = -2.93 \text{ eV}$	1	+ 0,25
	2	- 0,60
	3	- 0,39
	4	+ 0,32
	5	+ 0,50
	6	- 0,21
	7	+ 0,19

III. Réaction de Diels-Alder [4 points]

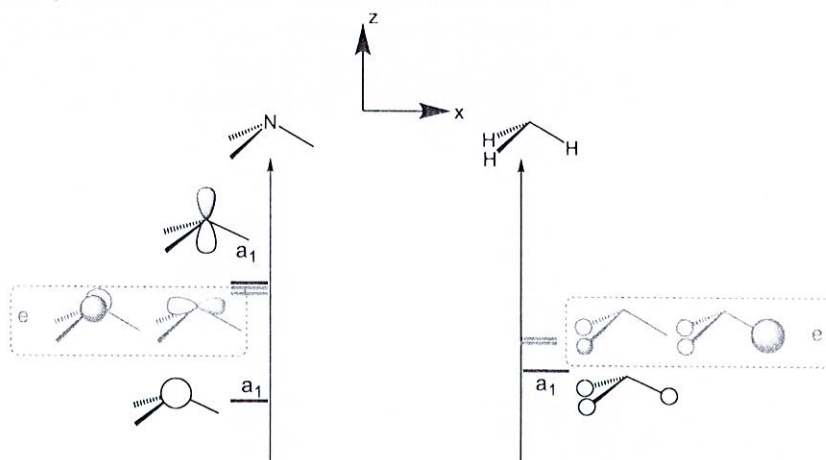
On étudie ici la réaction de Diels-Alder entre différents butadiènes et différents alcènes. On considère les 3 molécules suivantes :

	HO	BV
	$\varphi_{HO} = 0,59p_1 + 0,58p_2$ $E_{HO} = -11,07 \text{ eV}$	$\varphi_{BV} = 0,66p_1 - 0,29p_2$ $E_{BV} = 0,01 \text{ eV}$
A 	$E_{HO} = -9,97 \text{ eV}$ $\varphi_{HO} = 0,63p_1 + 0,43p_2 - 0,34p_3 - 0,50p_4$	$E_{BV} = -0,43 \text{ eV}$ $\varphi_{BV} = 0,19p_1 - 0,05p_2 - 0,17p_3 + 0,63p_4$
B 	$E_{HO} = -9,06 \text{ eV}$ $\varphi_{HO} = 0,56p_1 + 0,32p_2 - 0,37p_3 - 0,65p_4$	$E_{BV} = 0,33 \text{ eV}$ $\varphi_{BV} = 0,62p_1 - 0,39p_2 - 0,36p_3 + 0,57p_4$

- 1) Quel est le diène (**A** ou **B**) le plus nucléophile ? Justifier.
- 2) Diène **A**
 - a. Quelle est l'interaction orbitalaire la plus forte entre le diène **A** et l'alcène ?
 - b. Quel est le produit majoritaire pour la réaction avec le diène **A** ? Justifier votre réponse.
- 3) Diène **B**
 - a. Quelle est l'interaction orbitalaire la plus forte entre le diène **B** et l'alcène ?
 - b. Quel est le produit majoritaire pour la réaction avec le diène **B** ? Justifier votre réponse.
- 4) [Bonus] On ajoute un acide de Lewis dans le milieu. On admet que celui-ci interagit avec l'alcène ce qui amène l'énergie de la BV de l'alcène à $E_{BV} = -1,09 \text{ eV}$. Comment cela se traduit-il expérimentalement ?

IV. Orbitales moléculaires bases de A_1 pour NH_3 [Barème approximatif 2 pts]

On souhaite construire les orbitales moléculaires de NH_3 dans sa géométrie pyramidale. Pour cela, on décompose NH_3 en deux fragments N et H_3 , dont les orbitales moléculaires sont représentées ci-dessous avec leurs symétries.



Tracer les orbitales résultant de l'interaction entre les **trois orbitales de symétrie a_1** en expliquant votre démarche.