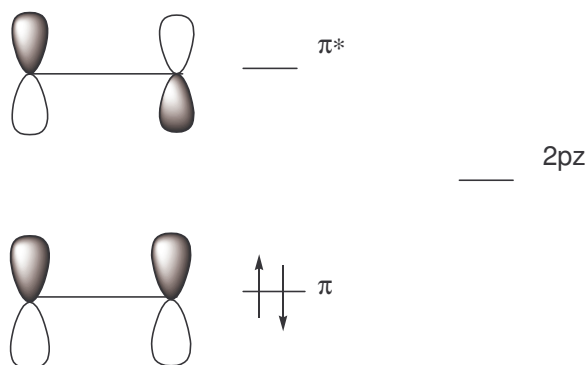


Quatrième série

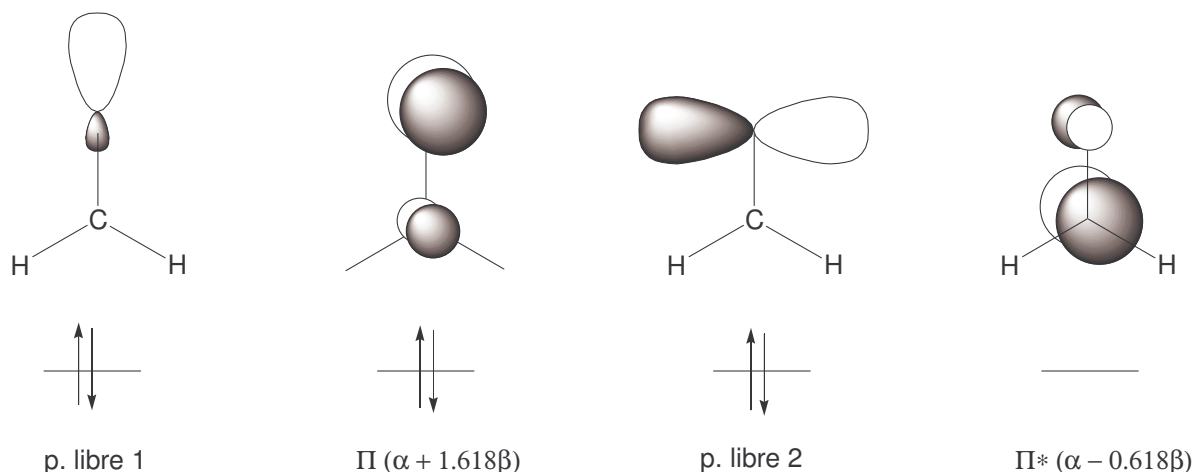
Exercice 1

Comparer les OM du radical allyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^\circ$) obtenues par les calculs Hückel simple et celles obtenues par perturbation d'un fragment éthylène ($\text{C}=\text{C}$) par une OA 2pz. Conclure quant à la validité des résultats obtenus par perturbation.



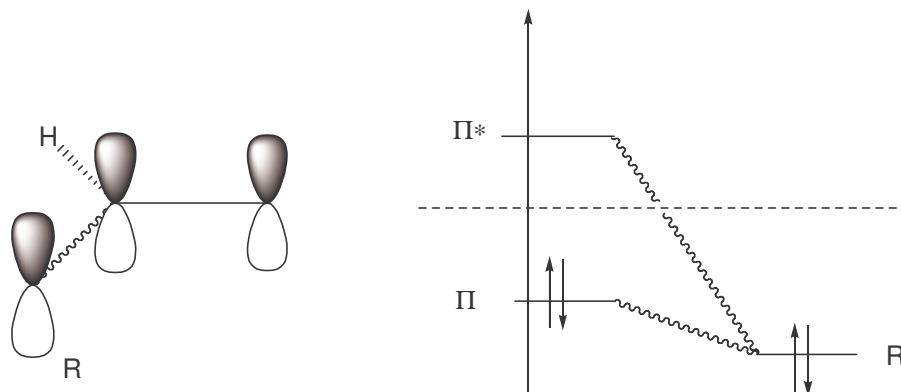
Exercice 2

On cherche à comparer la réactivité d'un aldéhyde et d'une cétone vis-à-vis d'un nucléophile commun, noté B^- , caractérisé par une OM de type 2p non liante, de haute énergie, qu'on prendra d'énergie α . On prend comme composé carbonyle de référence le formaldéhyde, $\text{CH}_2=\text{O}$, dont les OM frontières sont :



a) Décrire qualitativement les interactions à 2 et 4 électrons qui se développent entre B^- et les OM frontières de $\text{CH}_2=\text{O}$, sans autre précision de géométrie. Quelle est l'interaction susceptible de conduire à une réaction ? Décrire alors la façon dont le nucléophile B^- doit alors approcher du groupe $\text{C}=\text{O}$ pour réagir. On garde les éléments de symétrie de cette approche dans la suite de l'exercice.

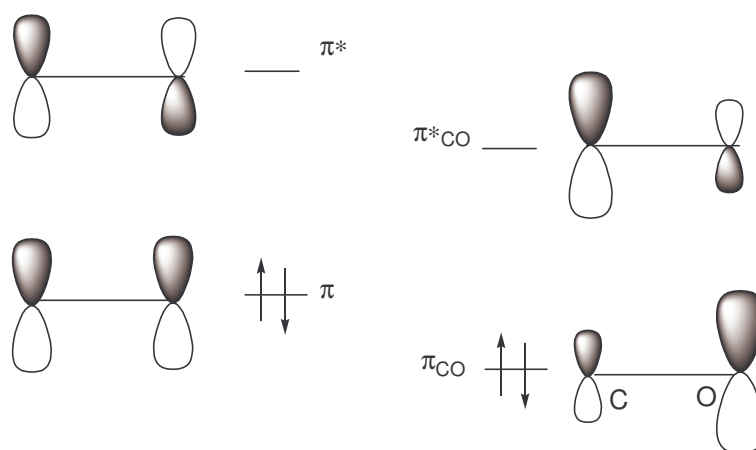
b) On considère maintenant le couple d'OM π et π^* . On le perturbe par un groupe R modèle (CH_3 par exemple) qu'on représente par une OM empirique de type 2p, doublement occupée et d'énergie $\alpha+2\beta$. La géométrie d'interaction est précisée dans la figure suivante :



Quel est le résultat de cette perturbation pour les niveaux π et π^* ? Vis-à-vis de B^- dont l'énergie n'a pas bougé, quel est le système le plus réactif : $\text{CH}_2=\text{O}$ ou $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$?

Exercice 3 : Construction des OM de l'acroléine

On se propose de construire les OM de l'acroléine C=CC=O (aldéhyde conjugué) à l'aide de la théorie des perturbations en considérant que cette molécule résulte de l'interaction des OM π d'un fragment éthylène ($\text{C}=\text{C}$) ($\pi : \alpha+\beta$; $\pi^* : \alpha-\beta$) avec celles d'un fragment carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) ($\pi_{\text{CO}} : \alpha+1,618\beta$; $\pi^*_{\text{CO}} : \alpha-0,618\beta$).



Tracer le diagramme orbitalaire de l'acroléine résultant d'une telle perturbation.

Donner l'allure de la basse vacante de l'acroléine.

L'acroléine est-elle plus ou moins électrophile que le formaldéhyde ?

Exercice 4

I. Le furane



1

1. Orbitales moléculaires du furane

On se propose de déterminer les OM du furane **1**. Lorsque l'oxygène apporte deux électrons, les paramètres de Hückel pour l'oxygène sont :

$$\alpha_o = \alpha + 2\beta$$

$$\beta_{co} = 0,8\beta$$

1.1 Pourquoi les paramètres α_o et β_{co} sont-ils différents de α et β_{cc} ?

1.2 Ecrire le déterminant séculaire permettant de trouver les OM du furane.

La résolution de ce déterminant étant fastidieuse, nous nous proposons de retrouver les OM du furane en considérant qu'elles sont le résultat de la perturbation des OM du butadiène par un atome d'oxygène.

Pour cela, on donne les énergies et coefficients des orbitales du butadiène :

$$\varphi_1 : E = \alpha + 1,618\beta \quad (c_1 = c_4 = 0,37 ; c_2 = c_3 = 0,60)$$

$$\varphi_2 : E = \alpha + 0,618\beta \quad (c_1 = -c_4 = 0,60 ; c_2 = -c_3 = 0,37)$$

$$\varphi_3 : E = \alpha - 0,618\beta \quad (c_1 = c_4 = 0,60 ; c_2 = c_3 = -0,37)$$

$$\varphi_4 : E = \alpha - 1,618\beta \quad (c_1 = -c_4 = 0,37 ; -c_2 = c_3 = 0,60)$$

1.3 D'après des considérations de symétrie, quelles sont les interactions à prendre en compte pour construire les OM du furane ?

1.4 En appliquant un raisonnement perturbatif, retrouvez les orbitales du furane. Montrer que la HO du furane correspond à une orbitale du butadiène non perturbé.

2. Attaque électrophile sur le furane

2.1 Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, quelle sera l'interaction principale à considérer lors de l'attaque du furane sur un électrophile.

2.2 Justifier la régiosélectivité observée lors de la réaction de nitration effectuée en présence d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

II. Le cyclopentadiène

On remplace l'atome d'oxygène par un groupe CH_2 , on obtient ainsi le cyclopentadiène **3**. Ce dernier est instable et dimérise facilement à température ambiante pour donner le dicyclopentadiène **4**.



3

1. Donner la structure de **4**. Justifier la stéréochimie observée.

Le point d'ébullition du cyclopentadiène est de 41°C alors que celui du dicyclopentadiène est de 170°C .

2. Proposer une méthode pour préparer le cyclopentadiène **3** à partir de son dimère **4**.

III. La cyclopentadiénone

La cyclopentadiénone **5** diffère du cyclopentadiène **3** par la présence d'une fonction carbonyle à la place du groupe CH_2 .



5

On se propose de trouver les OM de la cyclopentadiénone **5** à partir du fragment butadiène et du fragment CO.

Les OM du fragment CO seront assimilés aux OM π et π^* du formaldéhyde :

$$\pi : \alpha + 1,618\beta \quad (c_c = 0,53 ; c_o = 0,85)$$

$$\pi^* : \alpha - 0,618\beta \quad (c\alpha = 0,85, c\beta = -0,53)$$

1 Par des considérations de symétrie simples, quelles sont les interactions envisageables entre les OM du butadiène et les OM du fragment CO ?

La cyclopentadiénone n'a jamais pu être isolée. Cette molécule trop réactive dimérise dès sa formation et ce quelle que soit la température.

2 Retrouvez les énergies de la HO et de la BV de la cyclopentadiénone à partir des données sur le butadiène.

3 En comparant les niveaux d'énergie respectifs des HO et BV du cyclopentadiène et de la cyclopentadiénone, expliquer la différence de réactivité observée.