

TD 5 - Introduction à la réactivité chimique organique

Exercice 1 (ENS 2024)

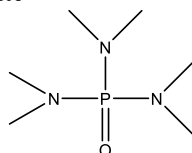
■ L'ion triflate $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ est un excellent groupe partant, encore meilleur que les tosylates.

Expliquer pourquoi.

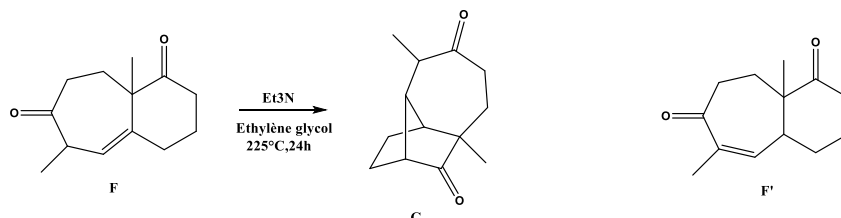
■ En vous aidant de la théorie VSEPR, expliquer pourquoi les cyclopropanes sont des structures plutôt instables.

■ L'hexaméthylphosphoramide HMPA est un solvant possédant une constante diélectrique assez élevée ($\epsilon_r = 30$) mais surtout un moment dipolaire très grand ($\mu = 5,5 \text{ D}$). Quelle est la géométrie autour de l'atome de phosphore ? Proposer une explication au moment dipolaire très important du HMPA.

HMPA

**Exercice 2 : EA3 PC 2024**

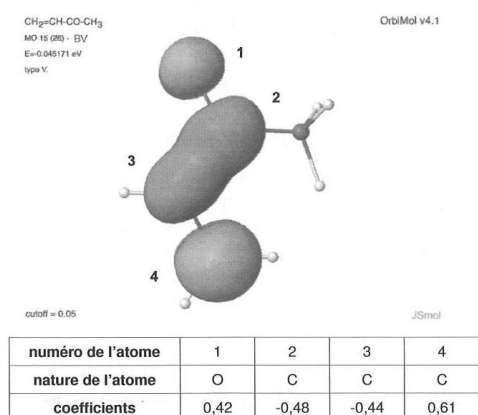
La transformation chimique de F en G est une cyclisation réalisée en présence d'une base, la triéthylamine (Et_3N). La transformation ne se fait pas directement à partir de F mais à partir d'un intermédiaire généré in situ, noté F' et met en jeu l'addition d'un nucléophile carboné sur cet intermédiaire.



Pour expliquer la réactivité, on peut modéliser la fonction α -enone de l'intermédiaire F' par la molécule de but-3-èn-2-one qui présente un système conjugué similaire. Des informations complémentaires sont proposées dans le document 2.

Document 2 - Orbitales frontalières de la but-3-èn-2-one

L'orbitale basse vacante (BV) de la but-3-èn-2-one est représentée ci-dessous. La numérotation sur le document correspond à la numérotation des atomes du système conjugué.

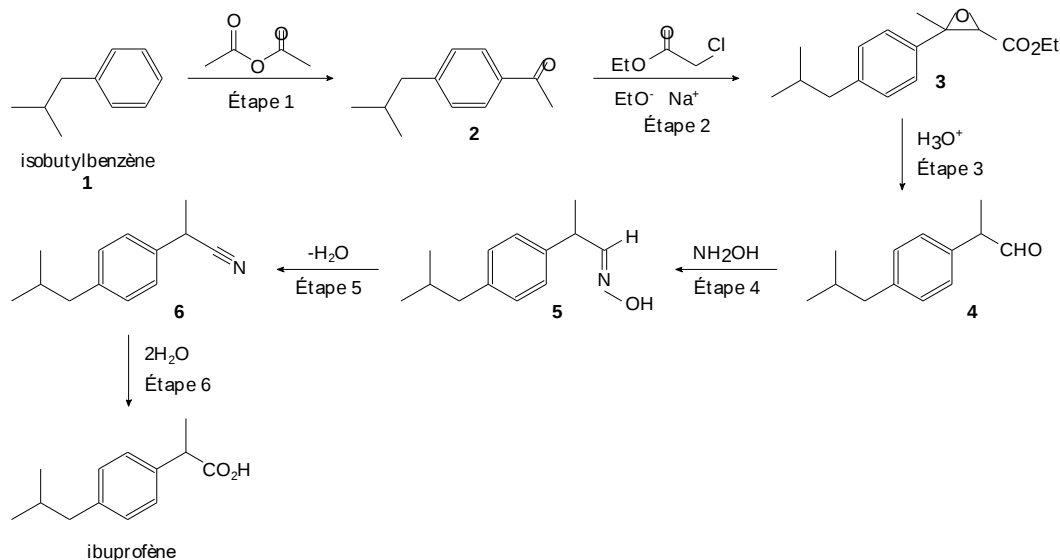


Identifier deux sites électrophiles possibles appartenant au système conjugué de F'.

L'addition du nucléophile carboné sur l'intermédiaire est régiosélective, interpréter cette régiosélectivité à l'aide de la théorie des orbitales frontalières.

Exercice 3 : (Centrale PC 2024)

L'ibuprofène est un anti-inflammatoire non stéroïdien dont la synthèse historique par le procédé Boots a été établie en 1960¹. La séquence réactionnelle de cette synthèse est précisée sur figure 1.



1. Justifier le caractère électrophile de l'anhydride éthanóïque et le comparer, en justifiant qualitativement la réponse, à celui de l'acide éthanóïque (qui ne réagit donc pas avec **1**).

2. Représenter un schéma de Lewis du chlorure d'aluminium mettant en évidence l'existence d'une lacune électronique sur l'aluminium (acidité au sens de Lewis). Expliquer en quoi la coordination de l'anhydride éthanóïque sur AlCl_3 permet d'exalter l'électrophilie de l'anhydride.

L'étape 4 consiste à transformer le composé **4** en oxime **5** (figure 2) par action de l'hydroxylamine en présence de traces d'acide. Les orbitales frontalières de l'hydroxylamine sont fournies dans les données.

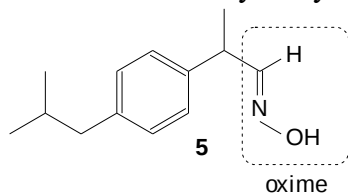


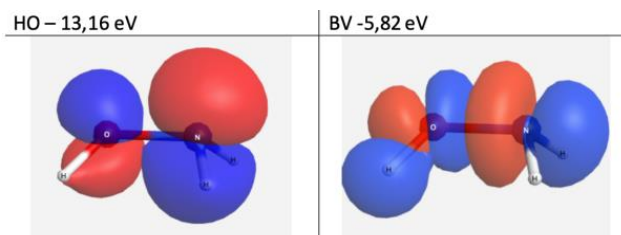
Figure 2 Identification du groupe fonctionnel créé lors de la transformation **3** → **4**

2. Préciser le caractère σ ou π des orbitales frontalières de l'hydroxylamine NH_2OH .

3. Indiquer le site le plus nucléophile de la molécule sous contrôle orbitalaire. Discuter succinctement de ce qu'il en serait s'il était sous contrôle de charge.

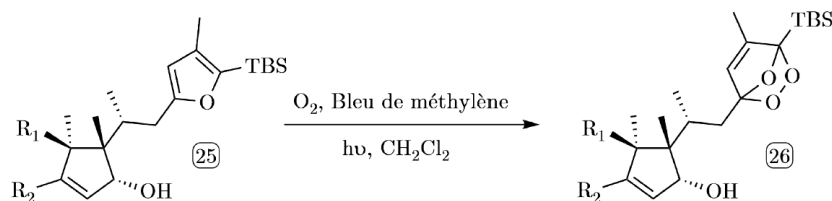
4. Proposer un mécanisme, en milieu acide, de formation de l'oxime (groupe fonctionnel créé) obtenue lors de l'étape 4. Conclure sur la nature du contrôle.

Orbitales frontalières de l'hydroxylamine NH_2OH simulées



Exercice 4 : (ENS 2024)

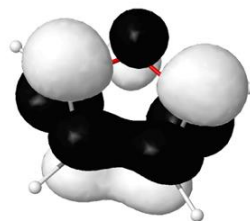
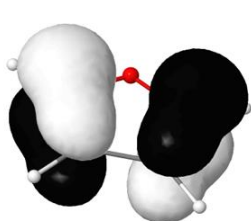
Le composé **25** est oxydé par de l'oxygène singulet (généré par irradiation de dioxygène avec une lampe au tungstène en présence de bleu de méthylène) selon le schéma réactionnel présenté en Figure 11.



1. À quelle réaction du programme s'apparente la transformation **25** → **26** ?

2. Donner le diagramme complet des orbitales moléculaires du dioxygène avec la représentation schématique de chacune de ses orbitales.

On modélise la réactivité du composé **25** par celle du furane, l'hétérocycle oxygéné à 5 chaînons sans substituants. Ses orbitales moléculaires haute occupée (HO) et basse vacante (BV) ainsi que leurs énergies sont proposées en Figure 12.



HO du furane, $E_{HO} = -9,31 \text{ eV}$ **BV du furane**, $E_{BV} = 0,72 \text{ eV}$

Figure 12: Représentation et énergie des orbitales frontières du furane

On indique de plus que l'énergie des SOMO du dioxygène (les orbitales occupées par un électron célibataire) et de sa BV sont $E_{SOMO} = -12,7 \text{ eV}$ et $E_{BV} = 4,2 \text{ eV}$.

3. Montrer qu'une interaction orbitalaire est géométriquement possible entre une orbitale moléculaire (OM) du composé **25** modélisé par le furane et l'une de celles du dioxygène. Indiquer combien d'électrons sont mis en jeu puis justifier que l'interaction est énergétiquement favorable.

4. Afin de favoriser d'autant plus cette interaction, on irradie le milieu réactionnel avec une lampe au tungstène dont la longueur d'onde est sélectionnée autour de 650 nm. Indiquer si cette lumière permet la promotion d'un électron d'une OM occupée vers une OM vacante.

5. Sachant que c'est le dioxygène qui absorbe cette lumière, indiquer la nouvelle configuration électronique excitée dans laquelle se trouve le dioxygène après absorption. Expliquer pourquoi l'interaction avec la molécule **25**, toujours modélisée, par le furane est alors favorisée.