

Remarque introductive :

Tout au long de ce sujet, vous serez amené(e) à utiliser des résultats issus de la méthode dite Hückel simple. Développée en 1930, cette méthode permet de trouver certaines solutions de l'équation de Schrödinger dans le cadre de certaines hypothèses.

En particulier, on notera que l'on ne s'intéresse qu'aux électrons décrits dans l'état fondamental par le système d'orbitales moléculaires de type π antisymétriques dans la réflexion sur le plan de la molécule (que l'on désignera par la suite comme les électrons π). Les orbitales moléculaires correspondantes sont construites par combinaison linéaire des orbitales atomiques de type 2p perpendiculaires au plan de la molécule.

Des paramètres α et β appelés respectivement « intégrale coulombienne » et « intégrale de résonance » sont également introduits. Ce sont des constantes **négatives**.

Exemple du formaldéhyde (méthanal) :



On construit les orbitales moléculaires du système π de ce composé en effectuant une combinaison linéaire des deux orbitales atomiques φ_{2p_zC} et φ_{2p_zO} respectivement du carbone et de l'oxygène dans le repère indiqué ci-contre. L'indice i numérote ici l'orbitale moléculaire considérée.

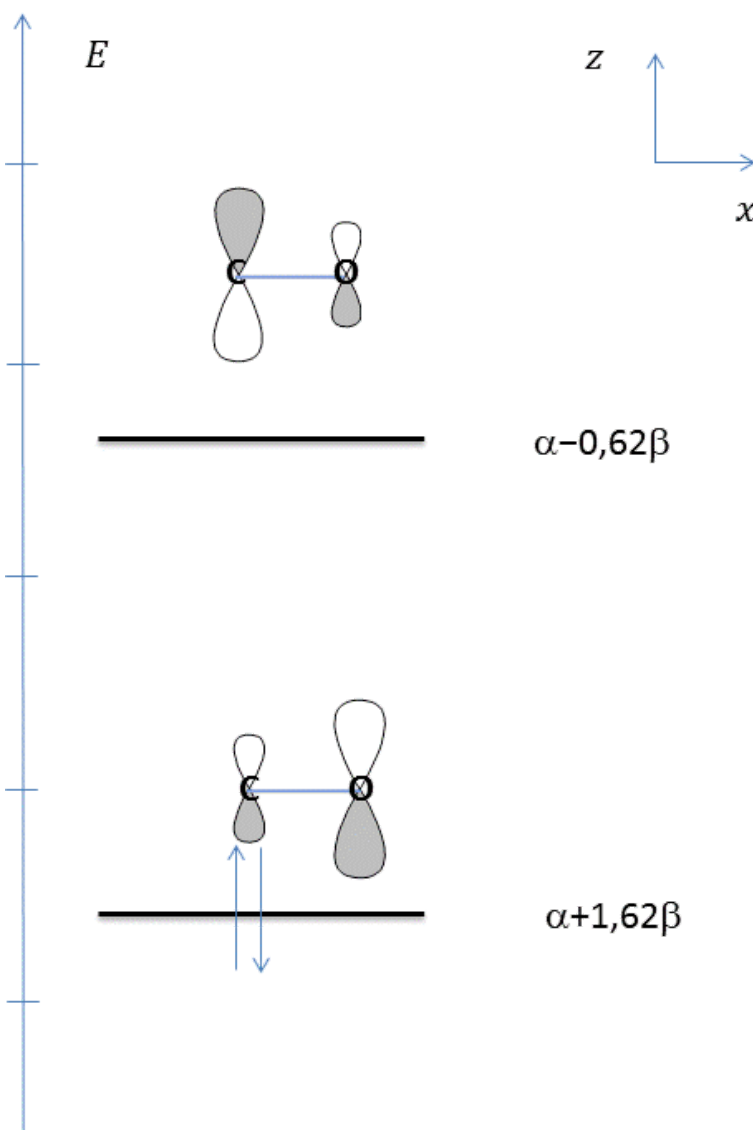
$$\psi_{OM,i} = c_{C,i} \varphi_{2p_zC} + c_{O,i} \varphi_{2p_zO}$$

Calcul des niveaux d'énergie du formaldéhyde par la méthode Hückel simple

	OM N° $i = 1$	OM N° $i = 2$
Energies	$\alpha + 1,62\beta$	$\alpha - 0,62\beta$

Calcul des orbitales moléculaires du formaldéhyde par la méthode Hückel simple

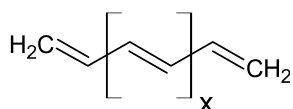
	$c_{C,i}$	$c_{O,i}$
OM N° $i = 1$	0,53	0,85
OM N° $i = 2$	0,85	-0,53



Problème 1 : Etude documentaire de spectres UV-Visible de caroténoïdes

(D'après B. Tan, D. N. Soderstrom, JCE, **66**, 3, 258-260 (1989))

On enregistre au cours de cette expérience plusieurs spectres UV-Visible de composés – des caroténoïdes – que l'on assimilera à des polyènes conjugués linéaires $C_{2x+4}H_{2x+6}$ avec $x \in N^*$.

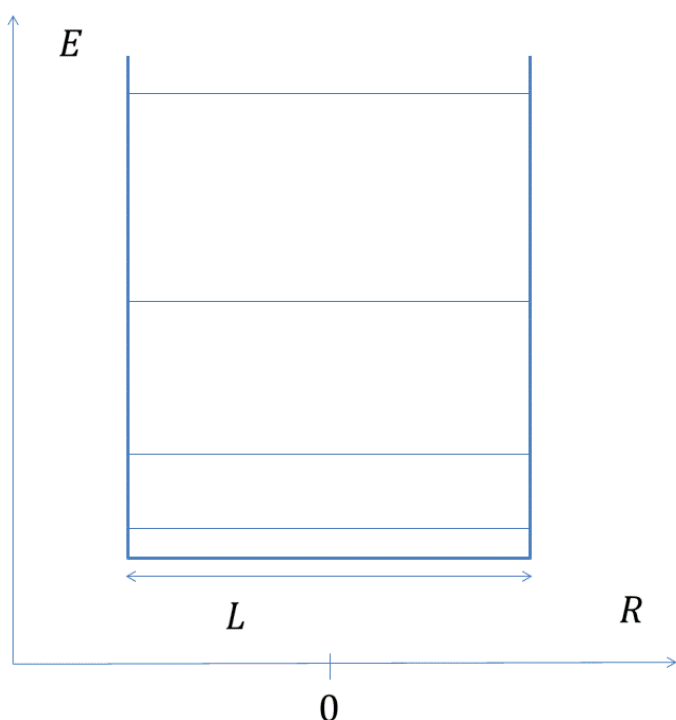
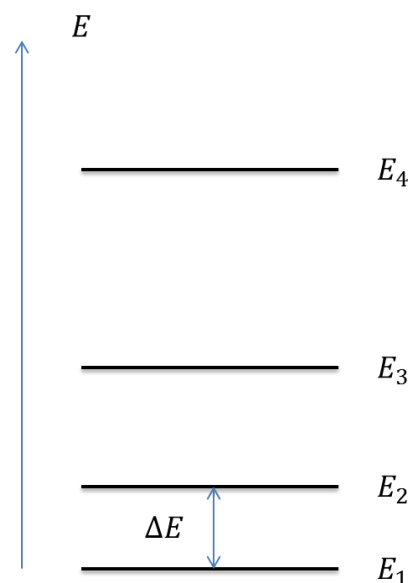


Comme pour l'atome, les niveaux électroniques des molécules sont quantifiés et l'absorption du rayonnement électromagnétique induit une transition électronique : un électron est promu sur un niveau énergétique plus haut en énergie. Cependant, seules les longueurs d'ondes du rayonnement correspondant à la différence d'énergie entre deux niveaux seront absorbées selon la relation :

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$$

où ΔE est la différence d'énergie entre deux niveaux (en J), λ la longueur d'onde (en m), $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ la célérité de la lumière, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$ la constante de Planck.

Déterminer par le calcul l'énergie des niveaux électroniques des molécules nécessite de résoudre l'équation de Schrödinger, tâche particulièrement ardue lorsque de nombreux électrons sont à considérer. On ne s'intéresse qu'aux électrons π de ces composés et on utilisera le modèle du puits de potentiel infini. On suppose les électrons indépendants (approximation orbitale).



Dans le modèle du puits de potentiel infini, on considère une particule de masse m dans un puits de longueur L dont les parois tendent vers l'infini (c'est-à-dire que $E(\frac{L}{2}) = E(-\frac{L}{2}) = +\infty$). La résolution de l'équation de Schrödinger donne :

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}$$

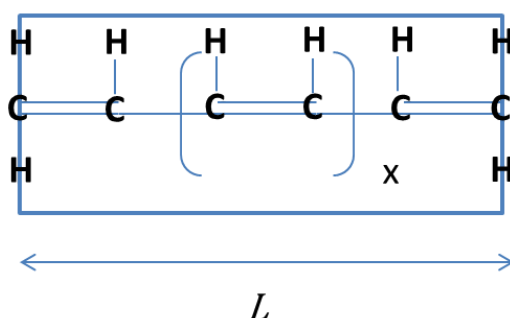
où E_n est l'énergie du niveau n avec $n \in N^*$.

On considère que les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires du système π correspondent à ceux d'un électron π (de masse $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$

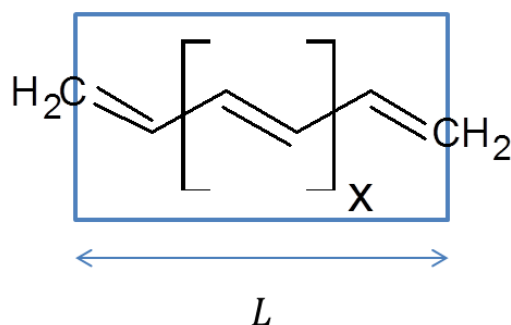
kg) dans un puits de longueur égale à la distance sur laquelle l'électron est délocalisé.

- 1) Donner le principe de l'enregistrement d'un spectre UV-Visible.
- 2) Comment s'appelle la relation $\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$?
- 3) Donner k le nombre de doubles liaisons du polymère conjugué linéaire en fonction de x .

Supposons que l'on prenne L la longueur du puits comme une succession linéaire de doubles et simples liaisons comme sur le schéma ci-dessous.



- 4) Dans le cadre de ce premier modèle, donner L en fonction du nombre k de doubles liaisons conjuguées, de la longueur de liaison simple carbone-carbone $d_{C-C, simple}$ et de la longueur de liaison double carbone-carbone $d_{C-C, double}$.
- 5) Rappeler le type VSEPR des atomes de carbone des polyènes. En déduire que la valeur de l'angle formé par deux liaisons carbone-carbone est approximativement 120° .
- 6) Déduire du schéma ci-dessous et des questions précédentes que l'on puisse prendre $L = (2k - 1) \frac{\sqrt{3}}{2} d_{C-C, conj}$ dans le cas des polyènes où k est le nombre de doubles liaisons conjuguées et $d_{C-C, conj}$ la longueur de liaison carbone-carbone dans un système conjugué.



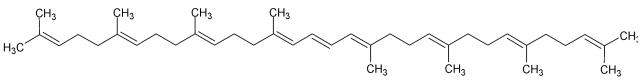
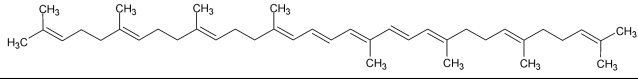
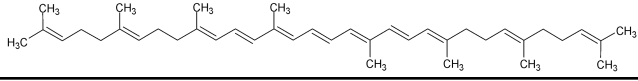
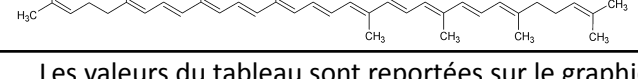
La transition observée est celle qui a lieu entre le niveau énergétique de l'orbitale la plus haute occupée (HO) et celui de la plus basse vacante (BV). On effectuera le remplissage des niveaux énergétiques en utilisant les règles usuelles pour les orbitales moléculaires.

- 7) Exprimer le nombre d'électrons π du système en fonction du nombre k de doubles liaisons conjuguées. Quel niveau n d'énergie E_n correspond à la HO ? Même question pour la BV.
- 8) Montrer que l'énergie de la transition entre la HO et la BV s'écrit dans le cadre de ce modèle :

$$\Delta E_{HO-BV} = \frac{2k+1}{(2k-1)^2} \frac{h^2}{6md_{C-C,conj}^2}$$

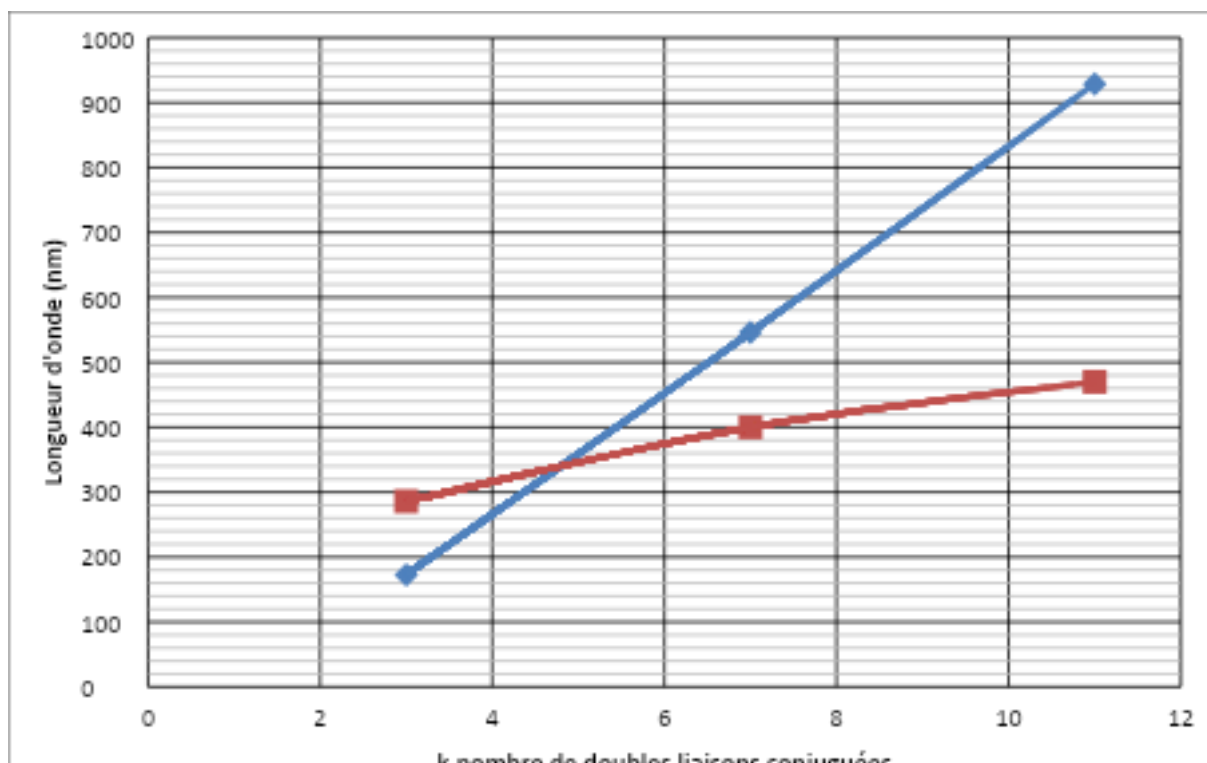
- 9) Compléter le tableau ci-dessous.

λ_{HO-BV} est la longueur d'onde associée à $\Delta E_{HO-BV} / d_{C-C,conj} = 140 \text{ pm}$.

Composé	λ_{exp} (nm)	k : Nombre de doubles liaisons conjuguées	ΔE_{HO-BV} (J)	λ_{HO-BV} (nm)
Phytoène 	286	3	$1,15 \cdot 10^{-18}$	173
Phytofluène 	348			
ζ -carotène 	400	7	$3,64 \cdot 10^{-19}$	546
Lycopène 	470	11	$2,14 \cdot 10^{-19}$	929

Les valeurs du tableau sont reportées sur le graphique ci-dessous.

Graphique représentant la longueur d'onde d'absorption expérimentale et la longueur d'onde issue du calcul par le modèle du puits de potentiel infini en fonction du nombre k de doubles liaisons



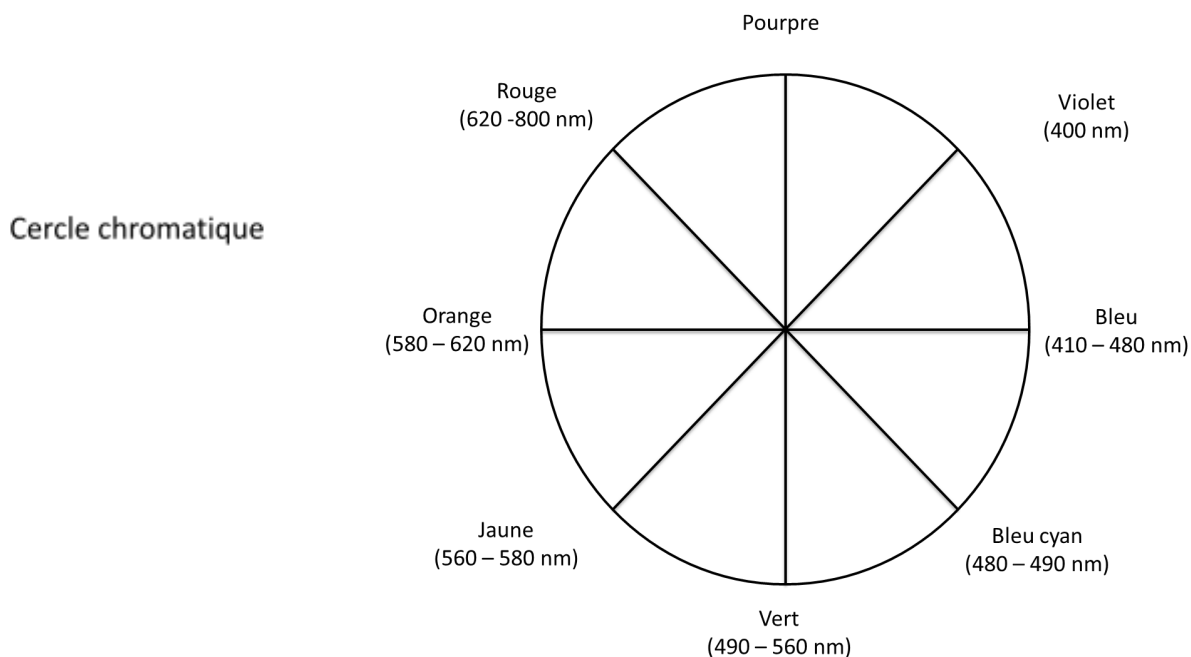
- 10) Quelles observations pouvez-vous faire sur les résultats du tableau et du graphique précédents ?
- 11) Qu'en déduisez-vous sur l'influence de la délocalisation de l'électron sur la longueur d'onde d'absorption ?
- 12) A votre avis, quels sont les défauts de ce modèle ?
- 13) Un autre caroténoïde, la neurosporène, absorbe à 439 nm. En vous appuyant sur la courbe (ou une régression linéaire) de $\lambda_{exp} = f(k)$, déduire le nombre de doubles liaisons conjuguées de la neurosporène.

Lorsque l'on ajoute une solution de dibrome dans une solution de lycopène, on s'aperçoit que le mélange se décolore progressivement.

- 14) En vous aidant du tableau ci-dessus et en utilisant le cercle chromatique, retrouver la couleur du lycopène.
- 15) Quelle est la réaction chimique qui a lieu ?
- 16) En vous appuyant sur la question 9) et en admettant qu'aucune autre transition que celle étudiée antérieurement ne se situe dans le domaine du visible, expliquer pourquoi la solution se décolore.

Légende : - Rouge :
- Bleu :

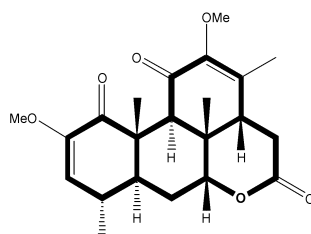
Donnée :



Problème 2 : Synthèse totale d'un quassinoidé

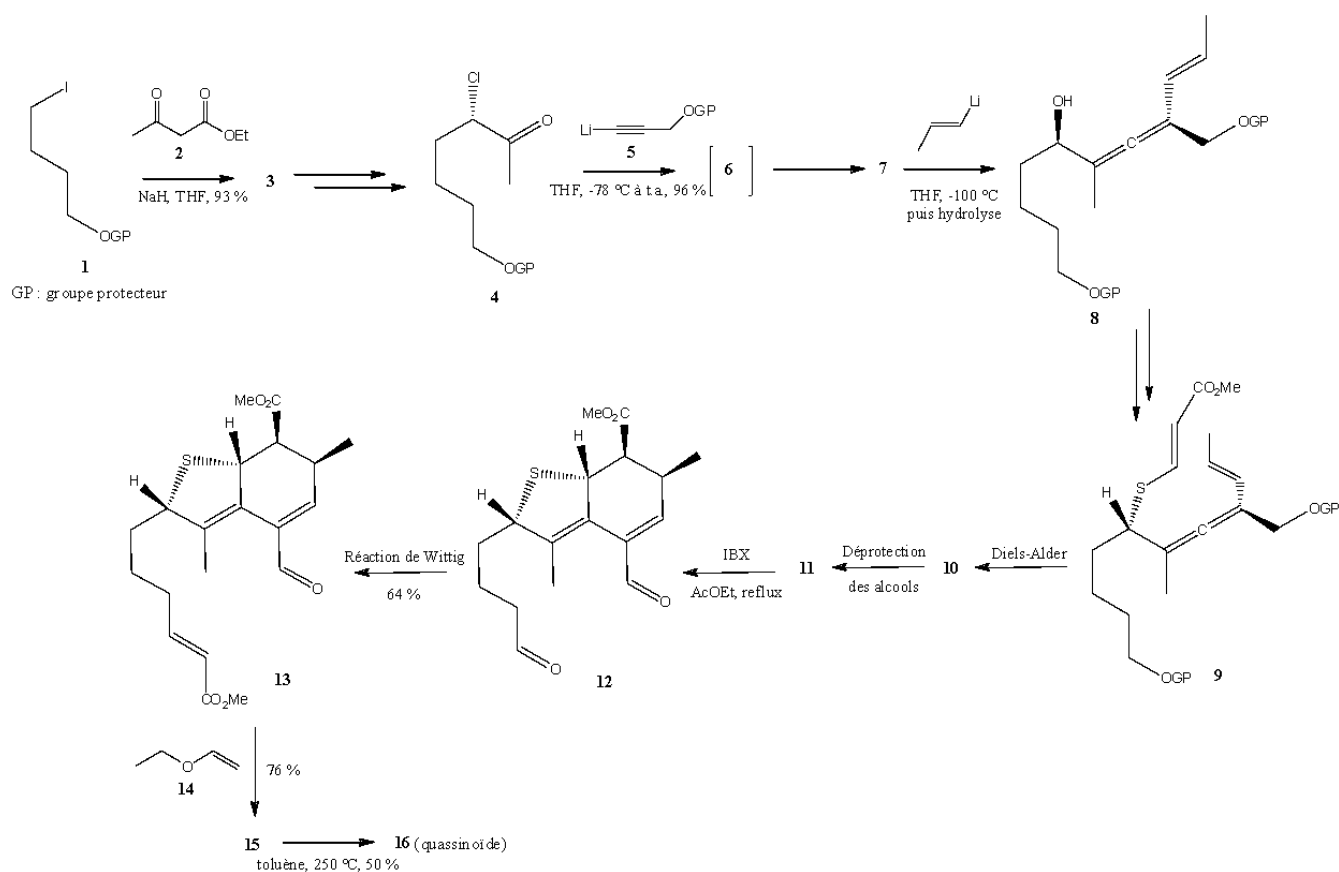
(d'après Spino C. *et coll.*, *Org. Lett.*, **2005**, 7, (25), 5601-5604).

Les quassinoides, triterpènes présents dans certains arbres subtropicaux, ont le même squelette que la molécule qui a donné le nom à cette famille : la quassine. Leur synthèse s'avère particulièrement difficile compte tenu de la complexité de la structure moléculaire.



Quassine

En 2005, Spino a établi une voie de synthèse élégante du quassinoidé **16**, utilisant la réaction de Diels-Alder comme étape clé :



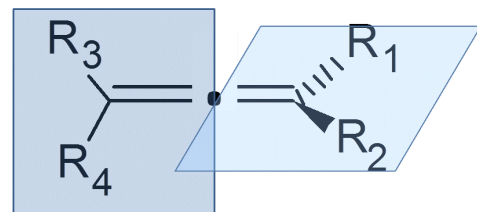
- 1) Donner en nomenclature systématique, le nom du composé **2**.
- 2) Quel est le proton le plus acide de **2** ? Ecrire l'équation de la réaction entre **2** et NaH.

- 3) Le réactif **1** possède une fonction protégée par un groupe protecteur. Proposer un groupe susceptible de jouer ce rôle ainsi que les réactifs nécessaires pour effectuer cette protection. Pourquoi protège-t-on le groupe hydroxyle de la molécule **1** dans la réaction de formation du composé **3** ?
- 4) Quelle réaction permet de passer de **1** à **3** ? Ecrire le mécanisme associé en le justifiant. Donner la formule topologique de **3**.
- 5) Combien de centres stéréogènes sont présents dans la molécule **4** ? Donner leur(s) descripteur(s) stéréochimique(s). Combien de stéréoisomères possède la molécule **4** ? Les écrire et indiquer la relation de stéréochimie qui les lie à **4**.

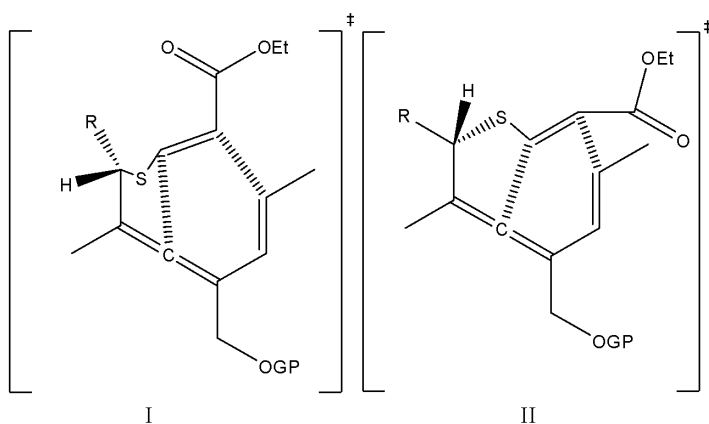
Le composé **5** est un organolithien dont la réactivité est proche de celle des organomagnésiens.

- 6) Sans préciser la stéréochimie de l'espèce chimique, donner la structure de **6**.
- 7) **6** est un intermédiaire réactionnel chargé qui se transforme spontanément en **7**. Sachant que la formule brute de **7** est $C_{10}H_{16}O_3$ dans le cas où GP = H et que le spectre infrarouge de **7** possède une bande fine à 1250 cm^{-1} , donner **7**.

La réaction de transformation de **7** en **8** est une S_N2' , impliquant l'attaque du nucléophile (ici, l'organolithien (le (1E)-prop-1-èn-yl-lithium)) sur la triple liaison et aboutissant à la formation d'un allène. Un allène (figure ci-contre) est un diène dont les deux doubles liaisons sont cumulées. Les groupes portés par les atomes de carbone sont dans des plans orthogonaux.



- 8) Proposer un mécanisme pour la réaction de transformation de **7** en **8**.
- 9) La transformation de **9** à **10** est une réaction de Diels-Alder avec deux états de transition possibles :



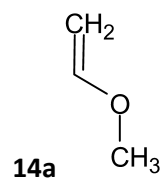
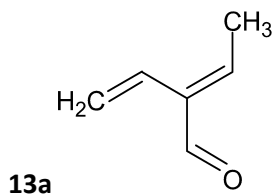
Expliquer lequel est le plus favorisé et donner **10** avec la bonne stéréochimie.

- 10) Donner **11**.

Lors de la transformation de **13** à **15**, l'éthylvinyléther **14** est utilisé pour réaliser une réaction d'hétéro-Diels-Alder. Cette réaction s'étudie de façon similaire à la réaction de Diels-Alder sauf qu'elle implique un hétéroélément (ici l'oxygène).

- 11) Expliquer pourquoi ce n'est pas le diène conjugué qui réagit suivant une réaction de Diels-Alder classique.

Afin de simplifier les calculs, on modélisera le composé **13** par le composé **13a** et l'éthylvinyléther **14** par le composé **14a**. On prendra respectivement 8 et 6 électrons π pour les composés **13a** et **14a**.

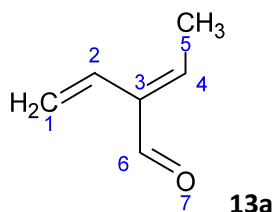


- 12) En vous appuyant sur les données issues du calcul par théorie de Hückel simple, donner la HO et la BV des composés **13a** et **14a**.
- 13) Quelle est l'interaction stabilisante prépondérante ? Cette réaction de Diels-Alder est-elle à demande normale ou à demande inverse ?
- 14) En déduire la structure de **15**.
- 15) En vous inspirant de la structure de la quassine, donner **16**.

Données :

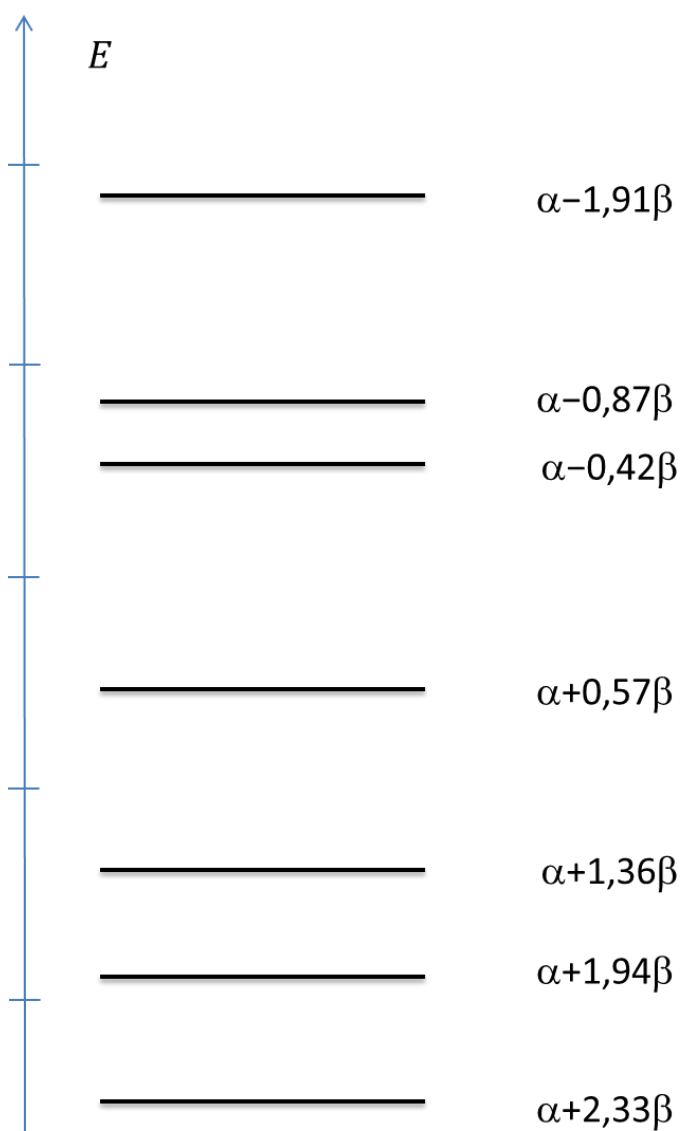
Energie et coefficients des orbitales des composés 13a et 14a par théorie de Hückel simple

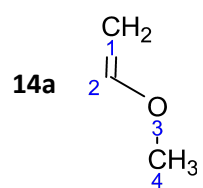
Les orbitales moléculaires (OM) sont données par ordre d'énergie croissante.



Energies	$\alpha+2,33\beta$	$\alpha+1,94\beta$	$\alpha+1,36\beta$	$\alpha+0,57\beta$	$\alpha-0,42\beta$	$\alpha-0,87\beta$	$\alpha-1,91\beta$
----------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

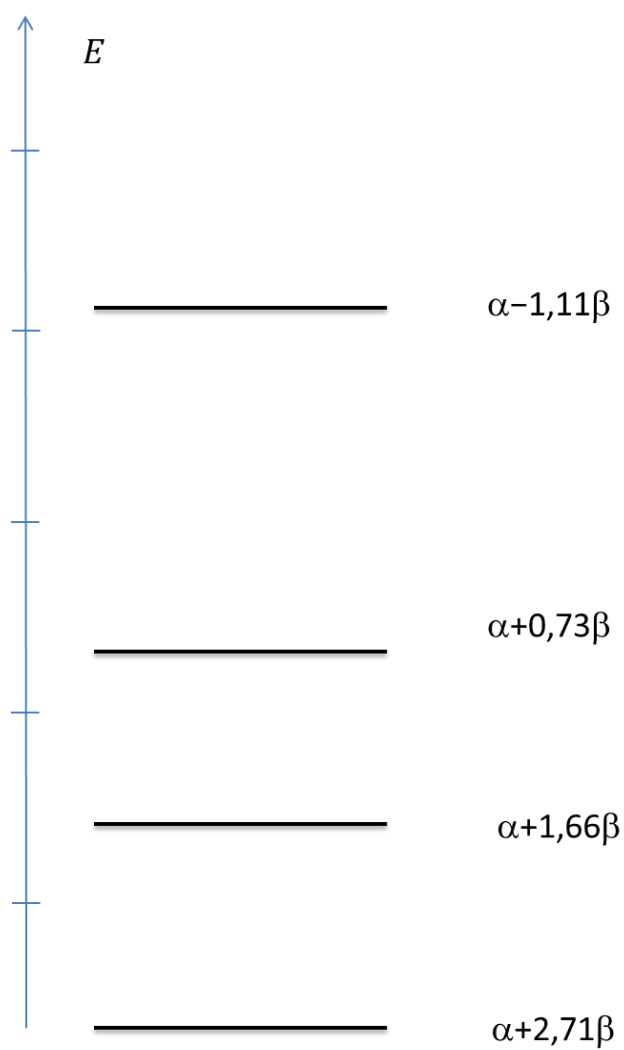
Coefficients des OM	1	2	3	4	5	6	7
OM N° 1	0,07	0,17	0,32	0,38	0,81	0,21	0,15
OM N° 2	0,15	0,29	0,42	0,04	-0,48	0,48	0,51
OM N° 3	-0,37	-0,51	-0,32	-0,15	0,16	0,23	0,63
OM N° 4	-0,60	-0,34	0,40	0,44	-0,21	0,14	-0,32
OM N° 5	-0,18	0,08	0,15	-0,68	0,20	0,54	-0,38
OM N° 6	0,62	-0,54	-0,15	0,22	-0,05	0,45	-0,24
OM N° 7	0,24	-0,46	0,64	-0,36	0,06	-0,41	0,14





Energies	$\alpha+2,71\beta$	$\alpha+1,66\beta$	$\alpha+0,73\beta$	$\alpha-1,11\beta$
----------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

Coefficients des OMs	1	2	3	4
OM N° 1	0,10	0,26	0,76	0,59
OM N° 2	-0,21	-0,35	-0,47	0,78
OM N° 3	0,72	0,53	-0,41	0,18
OM N° 4	0,66	-0,73	0,19	-0,03

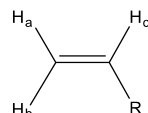


Tables de RMN du ^1H

Protons sur des chaines aliphatiques (ppm):

R =	R-CH ₃	R-CH ₂	R-CH
CH ₂ -R'	0,7	1,2	1,5
OH	3,8	3,6	3,4
OR'	3,6	3,4	3,3
C=CR'	1,7	1,7	1,7

Protons éthyléniques (ppm) : pour la molécule



R =	H _a	H _b	H _c
Ph	5,1	5,5	6,7
CH ₃	4,9	5,0	5,9
OH (R')	4,0	4,2	6,5

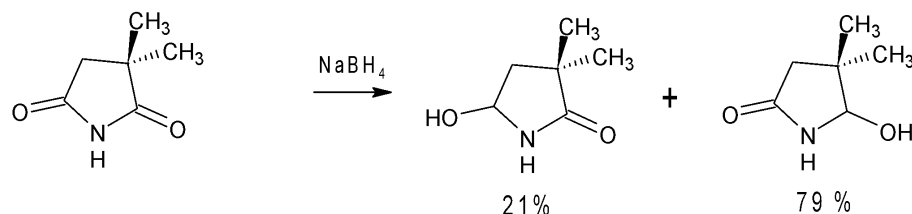
Tables des bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

Fonction	Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
alcane	C-H	2850-3000
alcool	O-H	3200-3450
cétone	C=O	1705-1725
aldéhyde	C=O	1720-1740
ester	C=O	1730-1750
	C-O	1050-1300
époxyde	C-O-C	1200-1250
éther	C-O-C	1000-1150

Problème 3 : L'hydrure qui se prenait pour un avion...

(D'après P. Hiberty, N. Trong-Anh, Chimie quantique)

Lors d'une réaction de réduction de carbonyle par le borohydrure de sodium, des expérimentateurs ont observé le résultat suivant :



1) Qu'est-ce que ces résultats ont de surprenant ?

Afin de comprendre ce problème, nous allons étudier la réactivité des carbonyles en s'intéressant au système d'orbitales moléculaires du monoxyde de carbone CO.

- 2) Rappeler les trois règles qui permettent de déterminer la configuration électronique fondamentale des atomes. Donner celles du carbone ($Z=6$) et de l'oxygène ($Z=8$).
- 3) Ecrire une formule de Lewis du monoxyde de carbone.
- 4) Donner les trois approximations fondamentales utilisées pour la construction des orbitales moléculaires.

Certaines orbitales moléculaires du monoxyde de carbone sont représentées dans un ordre quelconque ci-dessous. L'orbitale de gauche est celle du carbone, celle de droite de l'oxygène.

Orbitale moléculaire	Type d'orbitale	Orbitale moléculaire	Type d'orbitale

- 5) Remplir le tableau ci-dessus en indiquant pour chaque orbitale si elle est de type σ ou de type π ainsi que son caractère liant, non-liant ou anti-liant.
- 6) Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de CO en ne considérant que les orbitales atomiques issues des couches de nombre quantique principal $n=2$. On veillera à respecter le fait que les orbitales atomiques de l'atome le plus électronégatif sont plus basses en énergie.

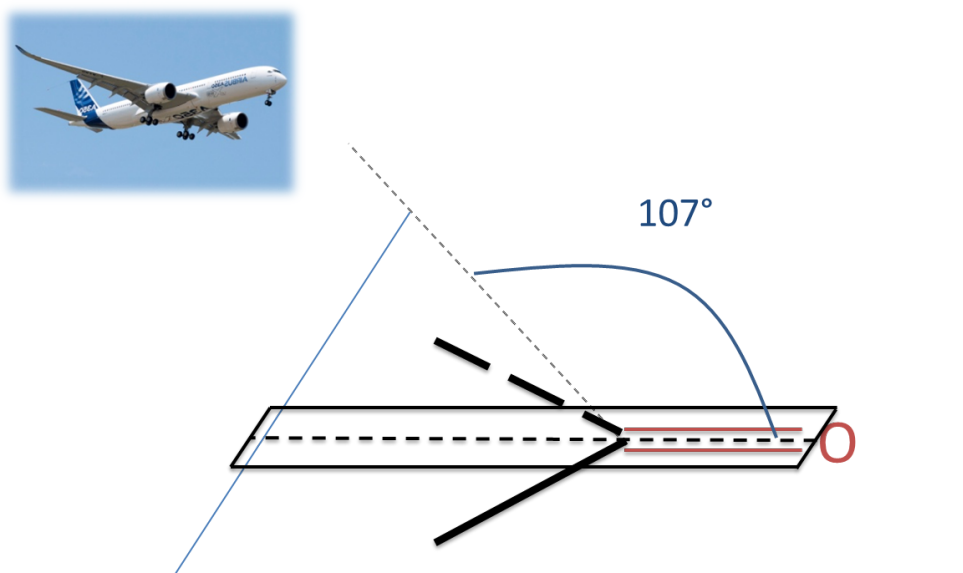
L'ordre des orbitales moléculaires est le suivant $1\sigma, 2\sigma^*, (\pi_y, \pi_z), 3\sigma, (\pi_y^*, \pi_z^*), 4\sigma^*$. (La notation (π_y, π_z) signifie que ces orbitales sont dégénérées).

- 7) En vous appuyant sur l'ordre des orbitales, assigner chacune des orbitales moléculaires du tableau ci-dessus à son niveau énergétique dans votre diagramme.

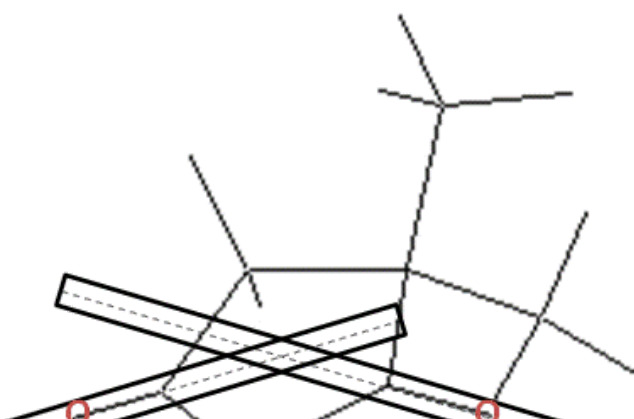
On modélise le carbonyle par les orbitales moléculaires π du monoxyde de carbone et le borohydrure de sodium par l'ion hydrure H^- à travers son orbitale $1s$ fondamentale.

- 8) Indiquer les orbitales moléculaires π de la molécule CO. Comment se comparent-elles aux orbitales du système π de la molécule de formaldéhyde (CH_2O) (remarque introductive) obtenues par la méthode de Hückel ?
- 9) Identifier la HO et la BV de la molécule de CO.
- 10) Dessiner le diagramme des orbitales frontières représentant la fonction carbonyle (système π de CO ou de CH_2O) avec l'orbitale $1s$ de l'ion hydrure H^- . Indiquer l'interaction stabilisante.
- 11) Indiquer quel composé est le nucléophile et lequel est l'électrophile.
- 12) En vous intéressant à l'interaction stabilisante, montrer que l'approche sur la direction perpendiculaire au plan du carbonyle n'est pas la plus favorable.

L'angle d'approche d'environ 107° est appelé angle de Dunitz-Burgi.



- 13) Quelle approche sur le schéma ci-contre est la plus favorable pour éviter le crash aérien ? En déduire une explication aux résultats expérimentaux.



- 14) Question de culture générale : Cet avion est un A350XWB, long-courrier du groupe européen Airbus dont le premier vol d'essai a été réalisé depuis l'aéroport de Toulouse-Montaudou le 14 juin 2013. Quelle est la particularité des matériaux utilisés pour ce nouveau type d'avion ?