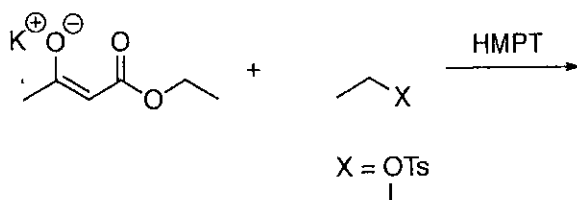


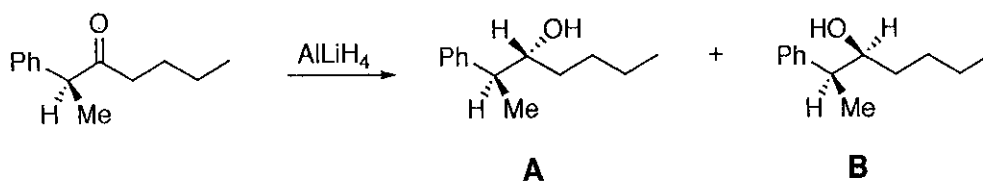
I. La réaction suivante de condensation d'un groupement éthyle activé par un nucléofuge noté X sur l'ester  $\alpha,\beta$ -insaturé donne deux produits d'addition. Représenter ces deux produits. Expliquer la régiosélectivité (en précisant le produit majoritaire et le produit minoritaire) de cette réaction en considérant X = OTs dans un premier cas et X = I dans un second cas, en vous aidant des règles de dureté et de mollesse.



II. Dans un mélange eau/EtOH, le 2-chloro-2-méthylpropane en présence de nitrate d'argent conduit à la formation d'un solide blanc. Par-contre, la réaction du 1-chlorobutane avec le nitrate d'argent ne conduit pas à la formation de ce solide blanc. Expliquer ces résultats.

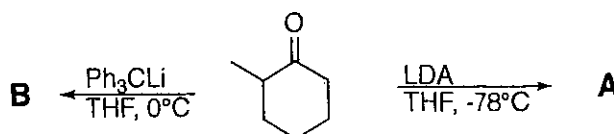
Donner dans les deux cas, les mécanismes mis en jeu et le(s) produit(s) formé(s).

III. Soit la réaction suivante :

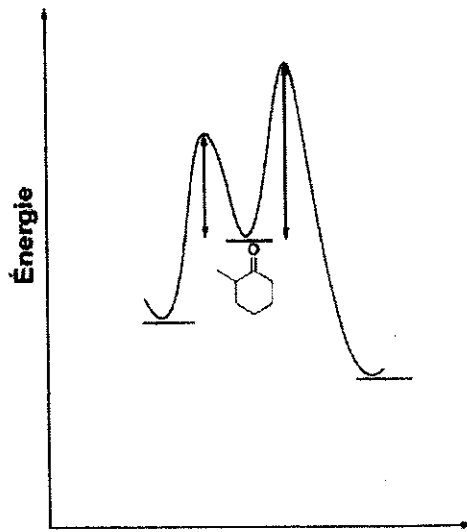


Préciser quel est le produit majoritaire et minoritaire issu de cette réaction de réduction en précisant et en justifiant le modèle utilisé.

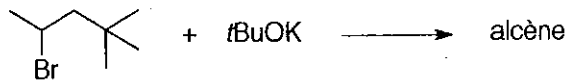
IV. Représenter les deux énolates lithiés obtenus à partir du dérivé de cyclohexanone. Justifier.



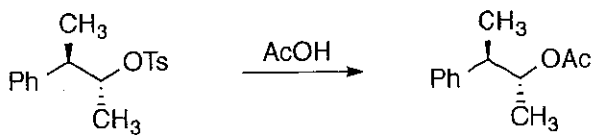
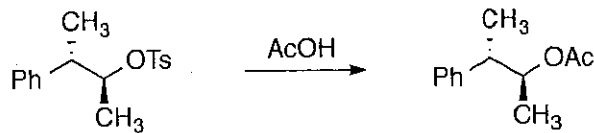
Reproduire la figure ci-dessous. Compléter le diagramme énergétique suivant en positionnant les deux énolates et les intermédiaires réactionnels.



V. Le produit ci-dessous en présence de  $t\text{BuOK}$  conduit à une élimination de type  $\text{E}_2$ . Représenter le produit attendu sachant que la réaction est sous contrôle cinétique. Expliquer.



VI. Expliquez à l'aide de l'assistance anchimérique, la formation des produits obtenus. Comment appelle-t-on l'intermédiaire réactionnel ?



1) Questions de cours (5 points). Une dizaine de lignes ; qq. figures, équations, exemples.

- a- Différences entre la physique classique et la physique quantique.
- b- Relations d'incertitude position/impulsion et temps/énergie.
- c- Effet photo électrique. Comparaison expérience/théories (classique et quantique).
- d- Fluctuations et superpositions quantiques. Idée générale et formalisation quantique.
- e- Qu'est-ce qu'une fonction d'onde ?

2) Effet Compton (5 points).

Un photon de fréquence  $\omega$  (et de vecteur d'onde  $\vec{k}=k\vec{e}_x$ ) se déplace suivant la direction Ox (de la gauche vers la droite) et vient percuter un électron immobile. On suppose qu'après le choc l'électron se dirige dans la direction Ox avec une vitesse  $\vec{v}=v\vec{e}_x$ . Le photon se dirige donc nécessairement dans la direction -Ox avec une fréquence  $\omega'$  (et un vecteur d'onde  $\vec{k}'=k'\vec{e}_x$ ).

a- Exprimez  $\omega$  et  $\omega'$  en fonction des vecteurs d'onde  $k$  et  $k'$  puis en fonction des longueurs d'onde  $\lambda$  et  $\lambda'$  (on note  $c$  la vitesse de la lumière). Attention,  $k'<0$  et  $\lambda'>0$ .

b- Exprimez les énergies  $\epsilon_{ph}$  et  $\epsilon_{ph}'$  (avant et après le choc) et les impulsions  $p_{ph}$  et  $p_{ph}'$  du photon en fonctions de  $\lambda$  et  $\lambda'$ .

c- Donnez les deux équations traduisant la conservation de l'énergie et de l'impulsion (suivant  $x$ ), en ne gardant comme variables que  $\lambda$ ,  $\lambda'$  et  $v$  (en plus des paramètres  $\hbar, c, m$ ). Précisez les inconnues et discuter leur nombre ( $\lambda$  étant connu).

d- Éliminez  $v$  entre les deux équations (par substitution) pour obtenir une équation à une seule inconnue  $\lambda'$  (mais qui dépend aussi de  $\lambda$  et du paramètre  $\lambda_c=2\pi\hbar/mc$ ). En faisant le changement de variables :  $\Lambda=\lambda/\lambda_c$ ,  $\Lambda'=\lambda'/\lambda_c$ , montrez que cette équation peut se mettre sous la forme d'une équation du second degré en  $\Lambda'$ .

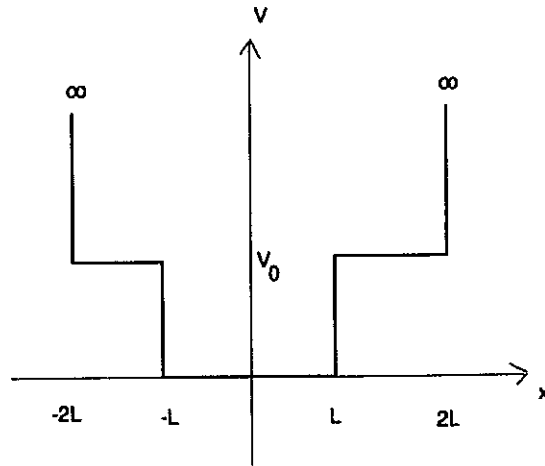
e- Calculez  $\lambda'$  à partir de cette équation, puis  $v$ .

f- L'électron percute ensuite un photon de même fréquence  $\omega$  venant de la droite. Après le choc, l'électron se dirige encore parallèlement à  $x$  avec une vitesse  $u\vec{e}_x$  ( $u$  peut être positive ou négative) et l'impulsion du photon est  $\hbar k\vec{e}_x$ . Écrivez les équations de conservation de l'énergie et de l'impulsion.

g- Est-il possible que l'électron s'arrête après le choc ? Si oui, quelles sont les énergies des deux photons après le choc.

3) Puits de potentiel. (6 points)

Un électron de masse  $m$  se déplace dans un champ de forces décrit par le potentiel  $V(x)$ . On cherche les fonctions d'onde stationnaires  $\psi(x)$  et les énergies propres  $\epsilon$  correspondantes pour  $\epsilon < V_0$ . On se restreindra aux solutions paires :  $\psi(x)=\psi(-x)$ .



a- Analysez qualitativement les solutions classiques (pour  $\epsilon < V_0$ ) et déduisez-en les propriétés du spectre quantique attendu.

b- Écrivez (pour  $\epsilon < V_0$ ) la forme des solutions stationnaires paires dans les trois zones spatiales :

( $-2L < x < -L$ ,  $-L < x < L$ ,  $L < x < 2L$ ), et donnez le lien entre les paramètres ( $r$  ou  $k$ ) des exponentielles et l'énergie  $\epsilon$ .

c- Écrivez les conditions aux limites aux points  $L$  et  $2L$ . Comparez les nombres d'inconnues et d'équations, et déduisez-en les propriétés du spectre quantique. Mettez les équations correspondantes sous forme matricielle.

d- A quelle condition l'équation matricielle précédente a des solutions non nulles ? Montrez par une méthode graphique comment on trouve les valeurs possibles de  $r$  et  $k$ . Trouver explicitement  $r$  et  $k$  pour l'état fondamental lorsque  $V_0$  est petit et déduisez-en  $\epsilon$ .

e- Donnez la solution générale de l'équation matricielle trouvée en c- (càd exprimez deux des inconnues en fonction de la troisième) lorsque la condition d- est satisfaite. Donnez, pour l'état fondamental la forme de la fonction d'onde dans les différentes zones spatiale et tracez-la (approximativement). Calculez sa norme en fonction de l'inconnue restée libre. Quelle valeur doit prendre cette dernière pour que la fonction d'onde soit normée ?

#### 4) Fonctions d'onde. (4 points).

a- Rappelez l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Cherchez les solutions stationnaires sous la forme  $\psi(t, \vec{r}) = \beta(t)\phi(\vec{r})$  et déduisez-en l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour  $\phi$ .

b- Déterminez les fonctions propres communes aux trois opérateurs impulsion :  $\hat{P}_x$ ,  $\hat{P}_y$  et  $\hat{P}_z$ , correspondant aux valeurs propres  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ .

c- La fonction d'onde  $\phi(x)$  d'une particule libre 1D est donnée par :

$$\phi(x) = 0, \text{ si } x < -a \text{ ou } x > a \text{ et } \phi(x) = 1 \text{ pour } -a < x < a.$$

Calculez sa norme  $\sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(x)|^2 dx}$ . Donnez la fonction d'onde normalisée. Quelle est la probabilité de trouver la particule entre 0 et  $a/2$  ?

d- Calculez la TF quantique  $\tilde{\phi}(p)$  de  $\phi(x)$ . Calculez sa norme  $\sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{\phi}(p)|^2 dp}$ . Quelle est la probabilité de trouver la vitesse de la particule entre  $-\frac{\hbar}{a}$  et  $+\frac{\hbar}{a}$  ?

e- La particule est préparée dans l'état précédent à l'instant  $t=0$  :  $\psi(x,0) = \phi(x)$ . Développez  $\psi(x,0)$  en intégrale de Fourier quantique (utilisez l'expression de  $\tilde{\varphi}(p)$  calculée en d). Que devient-elle à un instant  $t>0$  ?

Supplément : TF quantique :  $\tilde{\varphi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) e^{-i\frac{px}{\hbar}} dx$ . Intégrale de Fourier quantique :

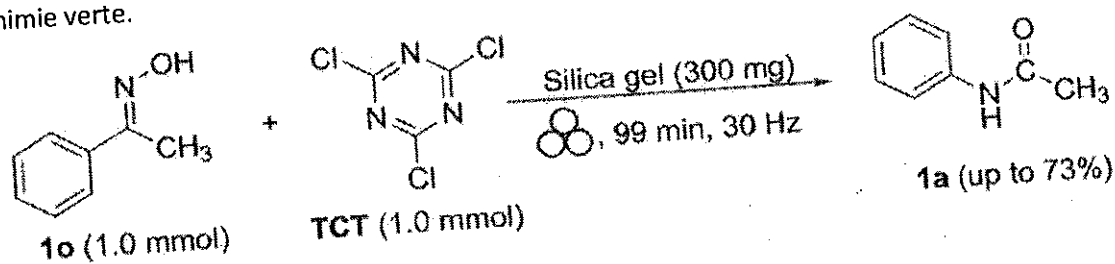
$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\varphi}(p) e^{i\frac{px}{\hbar}} dp.$$

Synthèse organique 1

Session 1 2021-2022

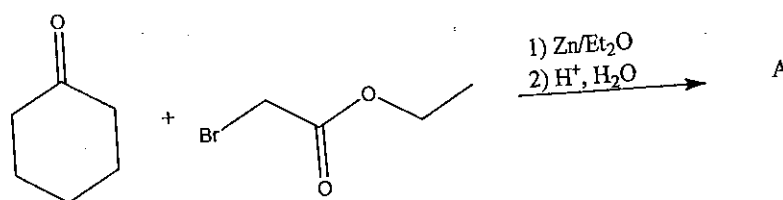
**Partie 1 (Pour indication 1h20)**

**Exercice 1 :** Très récemment, un article dans ACS Sustainable Chem. Eng. 2021, 9, 5, 2100-2114 remet en lumière une réaction bien connue de formation des liaisons amide en accord avec les règles de la chimie verte.



- 1) De quelle réaction s'agit-il ?
- 2) Sachant que TCT a un rôle d'activant du même type que le chlorure de tosyle, proposer un mécanisme pour cette réaction.
- 3) Comment peut-on préparer le composé **1o** ? Donner les substrats nécessaires ainsi que le mécanisme de formation.

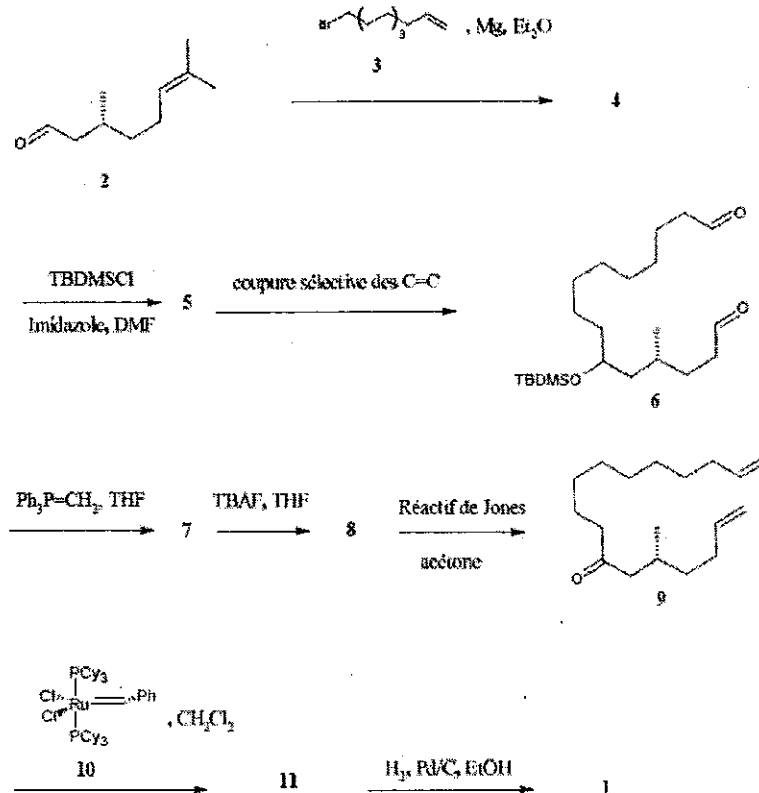
**Exercice 2 :**



- 1) Donner le nom de cette réaction ainsi que la structure du produit **A**.
- 2) Ecrire le mécanisme de cette réaction.
- 3) Pourquoi les auteurs ont-ils utilisé du zinc ?

### Exercice 3 : Synthèse de la (R)-(-)-muscone à partir du citronnellal

La molécule responsable du parfum caractéristique du musc a été isolée pour la première fois par le chimiste allemand Heinrich Walbaum qui l'a nommée muscone. La synthèse de la (R)-(-)-muscone **1**, proposée en 1998 par Masayoshi Ando et son équipe est étudiée ici.



- 1) Dans la première étape, comment nomme-t-on le réactif formé entre **3** et le magnésium ?
- 2) Donner la structure de **4** et le mécanisme de sa formation.

L'étape de formation de **5** est une protection d'un alcool en éther silylé (R-OTBDMS). Cette réaction ne sera pas étudiée ici.

- 3) Donner des conditions réactionnelles pour la réaction de coupure sélective des liaisons C=C conduisant à **6**.
- 4) Quelle est la réaction de formation de **7** ? Ecrire son mécanisme. Comment prépare-t-on le réactif phosphoré nécessaire ?

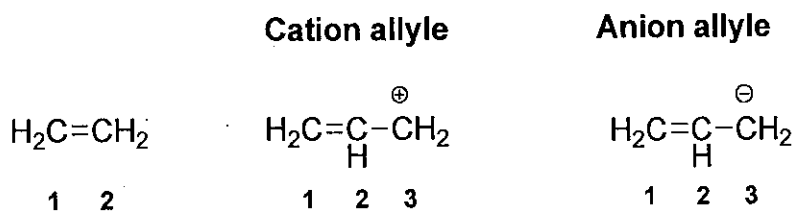
L'étape avec TBAF permet de déprotéger l'éther silylé. Nous ne discuterons pas de cette réaction ici.

- 5) A quelle classe de réaction associez-vous la réaction de **8** → **9** ?
- 6) La réaction de **8** → **9** aurait pu être réalisée dans les conditions de Swern. Rappeler ces conditions. Ecrire le mécanisme de la réaction.
- 7) Quelle est le nom de la réaction **9** + **10** (cat.) → **11** ? Ecrire la structure du produit **11** et le mécanisme de sa formation.

## Partie 2 (Pour indication : 40 min)

### Exercice 1 : Nucléophilie et électrophilie de l'éthylène et des ions allyles

L'éthylène et les ions allyles sont représentés ci-dessous :

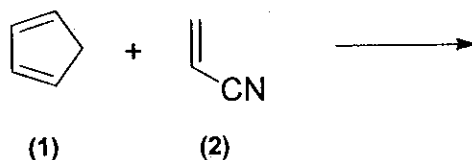


|               | Energie (HO)         | Energie (BV)         |
|---------------|----------------------|----------------------|
| Ethylène      | $\alpha + \beta$     | $\alpha - \beta$     |
| Cation allyle | $\alpha + 1,4 \beta$ | $\alpha$             |
| Anion allyle  | $\alpha$             | $\alpha - 1,4 \beta$ |

- 1) Construire le diagramme d'énergie de l'éthylène et des ions allyles.
- 2) En déduire l'influence d'un substituant donneur ou attracteur sur la réactivité de l'éthylène vis-à-vis d'un électrophile et d'un nucléophile.
- 3) Quel sera le meilleur d'entre eux dans la réaction avec HCl ? Expliquer
- 4) Quel sera le meilleur d'entre eux dans la réaction avec l'hydrure  $\text{H}^-$  ? Expliquer

### Exercice 2 : Cycloaddition

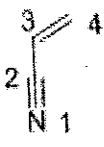
On s'intéresse maintenant à la réaction entre le cyclopentadiène (1) et l'acrylonitrile (2), qui a lieu à température ambiante :

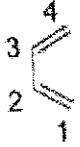


- 1) Donner le nom de cette réaction.
- 2) Écrire la structure des stéréoisomères attendus.
- 3) Le cyclopentadiène stocké dans un flacon est en fait majoritairement présent sous forme d'une molécule dimère appelée dicyclopentadiène. Donner la structure du dimère et expliquer sa formation.

Les énergies des orbitales moléculaires (OM)  $\pi$  et les coefficients relatifs à la combinaison d'orbitales atomiques 2pz pour chaque atome numéroté i dans chaque OM, obtenus par la méthode de Hückel simple, sont indiqués dans les tableaux ci-dessous. Le cyclopentadiène (1) est modélisé par la molécule de butadiène. Les OM de l'acrylonitrile accueillent 4 électrons, celle du butadiène 4 également.



|  | Énergie                  | N <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> |
|---|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|   | $E_1 = -15,8 \text{ eV}$ | 0,50           | 0,60           | 0,54           | 0,31           |
|   | $E_2 = -13,5 \text{ eV}$ | 0,63           | 0,20           | -0,47          | -0,58          |
|   | $E_3 = -10,3 \text{ eV}$ | 0,52           | -0,50          | -0,29          | 0,63           |
|   | $E_4 = -7,45 \text{ eV}$ | 0,29           | -0,59          | 0,64           | -0,41          |

|  | Énergie                   | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> |
|---|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|   | $E'_1 = -15,6 \text{ eV}$ | 0,37           | 0,60           | 0,60           | 0,37           |
|   | $E'_2 = -13,1 \text{ eV}$ | 0,60           | 0,37           | -0,37          | -0,60          |
|   | $E'_3 = -10,0 \text{ eV}$ | 0,60           | -0,37          | -0,37          | 0,60           |
|   | $E'_4 = -7,45 \text{ eV}$ | 0,37           | -0,60          | 0,60           | -0,37          |

- 4) Construire le diagramme d'OM des 2 réactifs.
- 5) Identifier la HO et la BV dans chaque cas.
- 6) Identifier l'interaction frontalière préférentielle entre les réactifs.
- 7) La réaction entre les réactifs (1) et (2) peut être effectuée en présence de trichlorure d'aluminium,  $\text{AlCl}_3$ . Quelle incidence l'utilisation d' $\text{AlCl}_3$  pourra-t-elle avoir sur les niveaux d'énergie des réactifs et sur la réaction ?