

1- Questions de cours. (max. 10 lignes par question + figures + équations)

a- Des mesures de position x et d'impulsion p sont effectuées sur une particule quantique de masse m . Une première mesure de position donne un résultat x_0 . Quels sont les résultats possibles si on fait une autre mesure de x juste après la première (avec quelles probabilités)? Quels sont les résultats possibles si la deuxième mesure est une mesure de vitesse? Que peut-on alors trouver si on remesure la position juste après?

b- Résumez l'approche de Bohr de la physique quantique.

c- Quels sont les niveaux d'énergie possibles de l'oscillateur harmonique et ceux de l'atome d'hydrogène. Dans les deux cas, donnez la fréquence et la longueur d'onde de l'onde émise lorsque le système saute d'un niveau d'énergie (n) au niveau immédiatement inférieur ($n-1$).

d- Qu'est-ce qu'une fonction d'onde? Qu'est-ce qu'une fonction d'onde stationnaire?

e- Équations de Schrödinger dépendante du temps et indépendante du temps. Comment passe-t-on de l'une à l'autre?

2- Equation de Schrödinger.

a- Écrivez le hamiltonien quantique \hat{H} d'un oscillateur harmonique 1D de masse m et de constante de raideur K . Écrivez l'équation de Schrödinger correspondante sous forme différentielle.

b- On cherche une fonction propre sous la forme : $\varphi(x) = x \cdot \exp(-x^2/a^2)$. Trouvez la valeur de a et l'énergie propre correspondante. *Comment évolue-t-elle?*

c- Normalisez cette fonction d'onde et tracez la.

e- Quelle est la probabilité de trouver la particule entre $-a$ et $+a$.

d- On prépare l'oscillateur en $t=0$ avec la fonction d'onde précédente. Trouvez son évolution (compliqué!) *si la particule est libre.*

Rappels : $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Énergie classique oscillateur $E = p^2/2m + \frac{1}{2}Kx^2$.

Transfo. de Fourier : $\text{TF}(\exp(-x^2/a^2)) = \exp(-k^2 a^2)$; $\text{TF}(x^2 g(x)) = d^2g/dk^2$

3- Quantification de Bohr.

a- Rappelez les valeurs des énergies ϵ_n des orbites stationnaires de l'atome de Bohr en

fonction de l'énergie fondamentale $\varepsilon_1 = -13,6 \text{ eV}$.

b- Un photon d'énergie ε_{ph} est absorbé par l'atome. Quelle est la fréquence de l'onde associée à ce photon ? On suppose, pour l'instant, que l'atome ne recule pas sous l'action du choc. En utilisant la conservation de l'énergie, déterminez l'énergie et la fréquence du photon pour que l'atome saute dans son deuxième niveau excité ($n=3$).

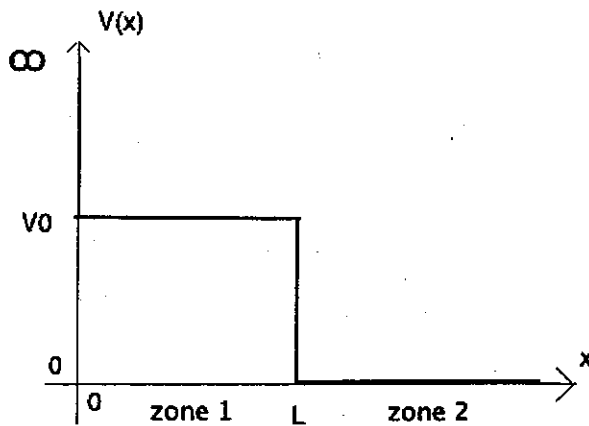
c- L'atome se désexcite ensuite vers son état fondamental en deux étapes. Calculez les énergies et fréquences des deux photons émis.

d- On tient maintenant compte du recul de l'atome, qui part après l'absorption du photon avec une vitesse v dans la direction de ce dernier (en sens inverse). L'atome saute encore de son niveau fondamental vers son deuxième niveau excité. Ecrivez les équations de conservation de l'énergie et de l'impulsion (attention, c'est un problème 1D puisque toutes les vitesses sont parallèles !).

e- Déterminez la fréquence du photon et la vitesse v .

4- Barrière de potentiel.

Une particule de masse se déplace dans un potentiel 1D ayant la forme suivante :



Pour $x < 0$, le potentiel est infini et la particule ne peut s'y trouver. La fonction d'onde y est donc nulle.

a- Solutions stationnaires d'énergie $0 < \varepsilon < V_0$. Que dit la méthode de Bohr sur le caractère continu ou discret du spectre énergétique ? Exprimez, dans les zones 1 et 2, la forme générale d'une solution stationnaire. De combien de paramètres dépend-elle ? A combien de conditions aux limites la fonction d'onde doit-elle satisfaire ? Que peut-on en déduire sur le caractère discret ou continu du spectre énergétique, et sur la dégénérescence des niveaux d'énergie ?

b- Ecrivez les conditions aux limites. Utilisez-les pour exprimer trois des paramètres en fonction du quatrième. Exprimez la fonction d'onde stationnaire dans les zones 1 et 2 en fonction de du quatrième paramètre.

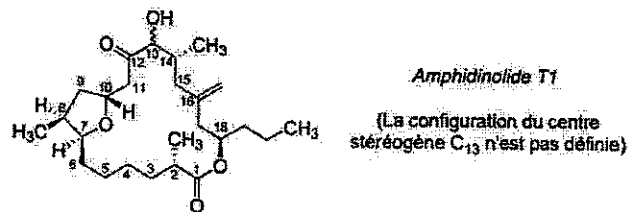
c- Mêmes questions pour $\epsilon > V_0$.

Synthèse organique 1

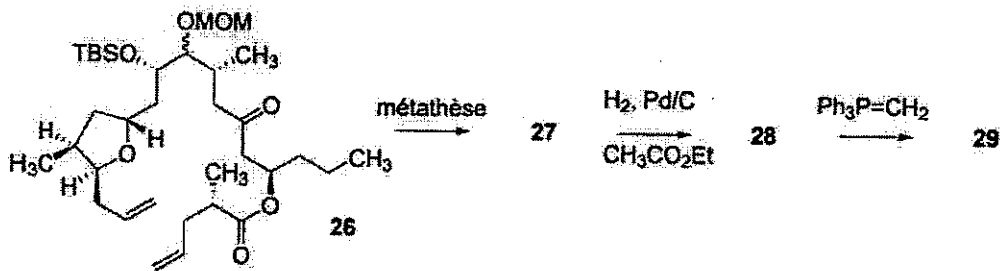
Session 1 2022-2023

Partie 1 (Pour indication 1h20)

Exercice 1 : Nous nous proposons d'étudier les dernières étapes de la synthèse totale de l'Amphidinolide T1, molécule naturelle aux propriétés anti-cancéreuses.

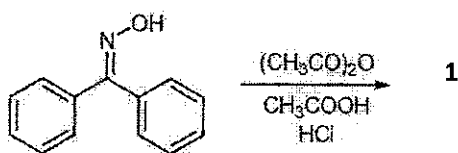


La dernière partie de cette synthèse totale est décrite ci-dessous à partir du composé **26**.



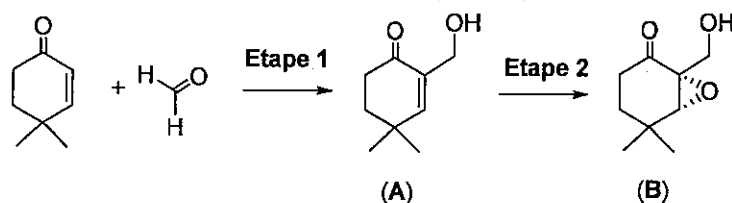
- 1) Transformation de la molécule **26** en produit **27** : écrire le mécanisme de cette réaction dites de métathèse en utilisant le modèle simple classiquement utilisé. Lors de cette étape il est nécessaire d'utiliser un catalyseur, nommez l'un des plus connus.
- 2) Le produit **27** est en réalité obtenu sous forme de mélange : donner les structures des produits **27a** et **27b** obtenus par réaction de métathèse à partir de **26**.
- 3) Quel type d'isomérisation existe-t-il entre **27a** et **27b** ?
- 4) Le mélange de **27a** et **27b** nommé **27** est hydrogéné pour conduire à **28**. Quelle est la structure du produit **28** ? Pourquoi n'était-il pas nécessaire de séparer **27a** et **27b** ?
- 5) Quel est le nom de la réaction de formation de **29** à partir de **28** ?
- 6) Donner le mécanisme de cette réaction.
- 7) Ecrire la structure de **29**.
- 8) Donner les réactifs permettant la préparation de : $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, détaillez les mécanismes mis en jeu.

Exercice 2 : Réarrangement de Beckmann



- 1) En vous basant sur vos connaissances de la réaction de réarrangement de Beckmann, écrire le mécanisme probable de la réaction ci-dessus.
- 2) Quel est le produit **1** obtenu ? Donner sa structure.

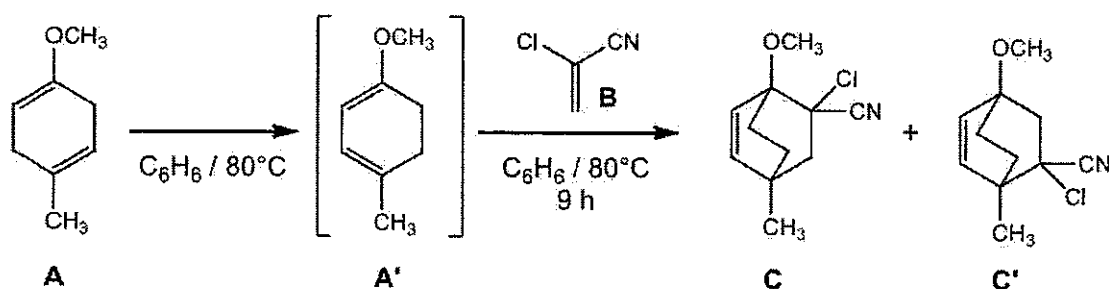
Exercice 3 : Nous nous proposons d'étudier les deux premières étapes d'une synthèse d'une molécule appelée Maoecrystal V (J. Am. Chem. Soc. 2014, (136), pp17750).



- 1) L'étape 1 est une réaction à nom, laquelle ? Donner les conditions réactionnelles nécessaires à la transformation ainsi que le mécanisme détaillé qui conduit à (A).
- 2) Lors de l'étape 2, quel(s) réactif(s) doit-on utiliser pour obtenir le produit (B) ? De quelle réaction s'agit-il ?

Exercice 4 : Synthèse du (±)-2-thiocyanatoneopupekanane

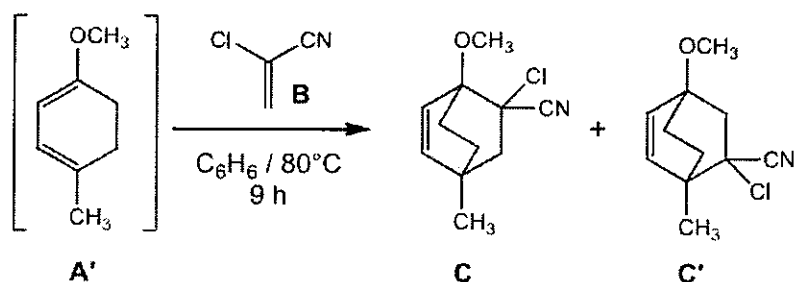
Dans du benzène, on introduit du 1-méthoxy-4-méthylcyclohexa-1,4-diène **A** et du 2-chloroacrylonitrile **B**, puis le milieu est porté au reflux pendant 9h. Dans le milieu réactionnel, **A** s'isomérise facilement en 1-méthoxy-4-méthylcyclohexa-1,3-diène **A'** qui réagit ensuite avec **B** pour donner **C** et **C'** avec un rendement global de 72%.



- 1) Quelle grande réaction connaissez-vous qui permet d'obtenir **A** à partir du *p*-méthoxytoluène ? Ecrire le mécanisme expliquant la sélectivité observée.
- 2) Quelle grande réaction a lieu entre **A'** et **B** pour donner **C** et **C'** ? Préciser le mécanisme impliqué.

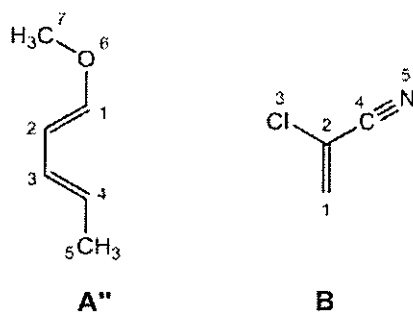
Partie 2 (Pour indication 0h40)

Exercice 1 Etude de la réaction $A' \rightarrow C + C'$

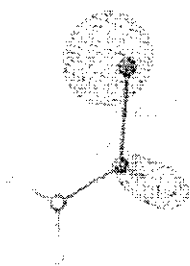
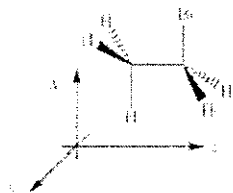


Expérimentalement, on observe que la réaction précédente est très fortement régiosélective puisque dans le mélange final, on a plus de 99,9% de **C** et moins de 0,1% de **C'**.

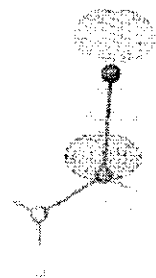
On suppose que la réaction entre **A'** et **B** peut être modélisée par la réaction « modèle » entre **A''**, de structure voisine de **A'**, et **B** ci-dessous.



Les orbitales moléculaires des systèmes π de **A''** et **B**, obtenues par la méthode « Hückel simple », sont détaillées dans les Tableaux 1 et 2. **A''** possède 4 e^- sur son système π qui sont complétés par 2 e^- de l'oxygène et 4 e^- apportés par les méthyles. **B** possède, quant à lui, 2 e^- sur son système π complétés de 2 e^- du chlore et 2 e^- du nitrile. On rappelle que $\beta < 0$.



$E = -10,7 \text{ eV}$



$E = 0,8 \text{ eV}$

- 2) Placer sur un diagramme énergétique les OM des deux réactifs.
- 3) Identifier la HO et la BV du bromoéthane.
- 4) Identifier l'interaction orbitale prépondérante.
- 5) Peut-on avec ces données prévoir si la E2 ou la SN2 sera prépondérante ? Justifier.