

**I – LES POISONS MONOXYDE DE CARBONE ET CYANURE**

Le fer intervient en milieu biologique pour le transfert d'oxygène et donc la respiration cellulaire. Cependant, des molécules comme CO ou (CN)<sup>-</sup> peuvent facilement substituer l'oxygène et bloquer ainsi l'oxygénation des cellules, entraînant la mort. La compréhension des interactions fortes qu'induisent ces molécules nécessite de considérer leurs diagrammes d'orbitales moléculaires.

Les numéros atomiques des différents éléments sont les suivants :

$$Z(\text{C}) = 6 ; Z(\text{N}) = 7 ; Z(\text{O}) = 8 ; Z(\text{Fe}) = 26.$$

- Donner la configuration électronique de C, N, O, Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>.
  - Justifier la stabilité particulière de l'ion Fe<sup>3+</sup> comparativement à Fe<sup>2+</sup>.
  - Préciser les nombres quantiques  $n$  et  $l$  des orbitales atomiques de valence pour l'ion Fe<sup>3+</sup>.
- Classer les 3 éléments C, N, O par ordre d'électronégativité croissante.
- Donner la formule de Lewis de CO (on rappelle que, si elle existe, une forme dans laquelle chaque atome respecte la règle de l'octet est prioritaire en Lewis). Est-elle en accord avec l'échelle des électronégativités ?
  - En vous basant sur la formule de Lewis prioritaire, représenter le moment dipolaire de CO en précisant la convention choisie.
  - Donner la formule littérale de ce moment dipolaire : on notera  $d$  la distance entre les atomes de carbone et d'oxygène et  $e$  la valeur absolue de la charge de l'électron.
  - La valeur expérimentale du moment dipolaire est de seulement 2 % par rapport à la valeur calculée avec l'expression établie à la question précédente. Commenter, en relation avec la question 3.a).

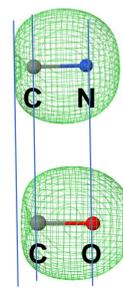
On se propose de construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires des molécules CO et (CN)<sup>-</sup>.

Données : Energie de OA de valence des atomes, en eV.

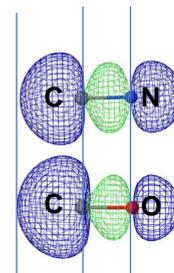
	C	N	O
2s	-19,4	-25,6	-32,4
2p	-10,7	-12,9	-15,9

- Justifier que les diagrammes des OM de CO et CN<sup>-</sup> soient des diagrammes corrélés.
- Pour les 2 molécules, on travaille avec un axe internucléaire (O,z), horizontal, orienté vers la droite. Les diagrammes calculés par ordinateurs sont fournis en annexe. Nommer et préciser clairement quelles orbitales atomiques interagissent entre elles sur ces diagrammes, en les schématisant. Rajouter les traits de liaison mentionnant ces interactions et conduisant aux OM.
  - Préciser pour chaque OM le caractère  $\sigma$ , ou  $\pi$  en remplissant le tableau fourni en annexe. Donner la configuration électronique chaque molécule ( nommer chaque OM par son caractère et son n° -  $\sigma_i$  ou  $\pi_j$  - ). Préciser quelles sont les OM nommées HO et BV.
  - Les OM non liantes ayant été fournies, caractériser, dans le tableau, le caractère liant ou antiliant de toutes les autres OM. En déduire l'indice de liaison dans chaque molécule. Conclure sur la structure de Lewis de CO la plus cohérente avec le modèle des OM.
  - Proposer une schématisation usuelle des OM n° 1, 3et4, 6et7, 8 ( les représenter dans le tableau)

e) Les volumes de probabilité de présence des OM n°1 de CO et CN<sup>-</sup> sont fournies ci-contre, à l'échelle, les verticales aidant à la lecture des tailles relatives des orbitales, à gauche et à droite des noyaux. Justifier les différences.



Les orbitales moléculaires n°5 sont dissymétriques pour CO et (CN)<sup>-</sup>. On fournit les figures d'isodensité pour ces OM n°5 de CO et (CN)<sup>-</sup>.



C'est une interaction entre certaines OA d des ions du fer et l'OM n°5 de CO ou (CN)<sup>-</sup> qui crée la liaison entre le métal et CO ou CN<sup>-</sup>. L'interaction se produit pour réaliser un recouvrement maximal.

6. a) Par quel atome (C ou O/N) ces espèces se lient-elles aux ions Fe<sup>n+</sup> ? (Justifier). Justifier la géométrie linéaire entre l'atome de fer et les atomes des 2 espèces liées. Quelle espèce fournit a priori la liaison la plus forte ?
- b) En appelant z l'axe internucléaire, illustrer cette liaison par un dessin explicitant l'orbitale d convenable du métal et de CO qui peuvent se recouvrir. On précisera le nom de l'orbitale atomique du fer qui est représentée, et le type d'interaction ( $\sigma$  ou  $\pi$ ) qui est ainsi réalisée.

Pour le ligand CO exclusivement, un surcroît de stabilité est apporté par interaction supplémentaire, de la (des) plus basse(s) orbitale(s) moléculaire(s) vacante(s) (BV) de CO avec certaines orbitales atomiques d occupées du métal.

7. Faire un schéma des orbitales d qui peuvent interagir avec la(les) BV de CO, en précisant le nom de l'orbitale d du métal choisie. Quel type de liaison,  $\sigma$  ou  $\pi$ , s'établit-il dans ce cas ? Justifier.





## REVISIONS DE CHIMIE ORGANIQUE

### II-RECONNAISSANCE DE FONCTIONS

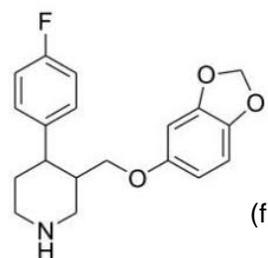
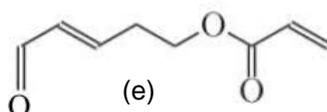
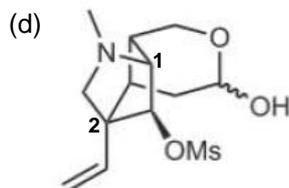
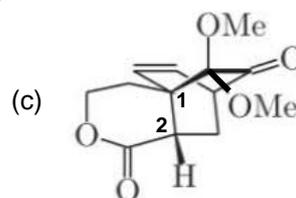
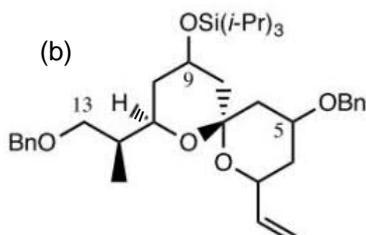
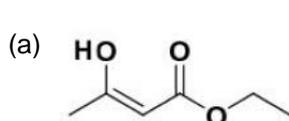
#### 1

Donner un exemple de produit contenant les fonctions suivantes. Nommer le produit choisi en exemple, pour les fonctions soulignées et marquées d'une étoile\*

- (a) Aldéhyde\*    (b) Ester\*    (c) Acétal    (d) Enol    (e) Hémiacétal  
(f)  $\alpha$ -énone\*    (g) Ether\*    (h) Acide carboxylique\*

#### 2 ( réponse à rédiger sur le document réponse fourni en annexe )

- Citer les fonctions présentes dans les produits suivants :



- Préciser la configuration ( justifier ) des carbones asymétriques notés 1 et 2 des molécules (c) et (d).

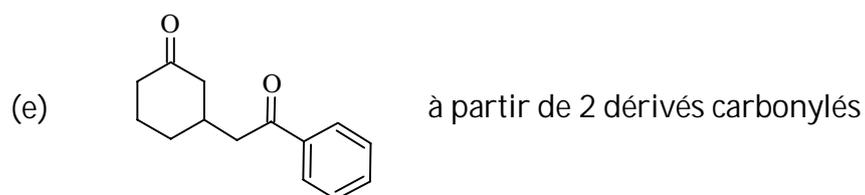
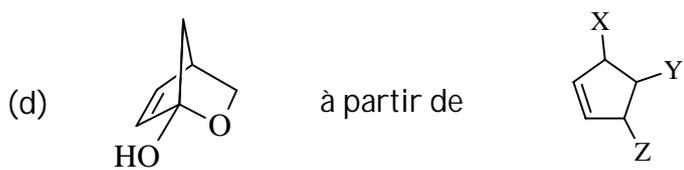
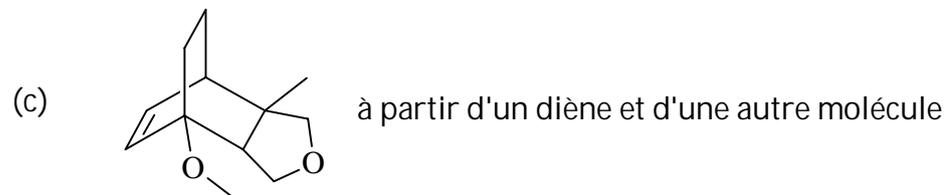
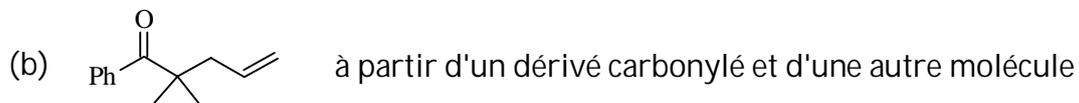
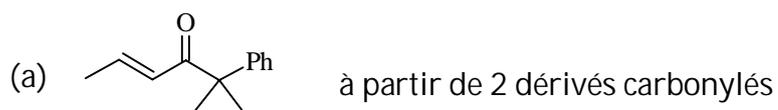
### III- MECANISMES

- Donner **les conditions expérimentales** des transformations décrites ci-dessous, en donnant le produit majoritaire dans les conditions choisies. En préciser **le mécanisme pour les transformations (i)\***.  
( on attend des produits neutres en fin de transformation )

- (a) \* Hydratation acide du phényl éthène  
(b) \* Aldolisation ( cétolisation ) de la propanone.  
(c) \* Hydroboration du 5-méthyl 3-benzyl hex-2-ène  
(d) Epoxydation du but-2-ène  
(e) \* Déshydratation du 1-phényl butan-2-ol  
(f) \* Condensation aldolique mixte entre la propanone et le 2,2 diméthyl propanal  
(g) Oxydation ménagée du propan-1-ol.  
(h) \* Addition de Mickaël du bromure d'éthyl magnésium sur du 4-méthyl pent-1-èn-3-one  
(i) \* Réduction du benzoate d'éthyle par  $\text{LiAlH}_4$   
(j) \* Crotonisation en milieu basique du 3-hydroxy 4-méthyl pentanal  
(k) Tautomérie céto énolique du 3-oxo 4-méthyl pentanoate de méthyle.  
(l) \* Réduction du 4-oxo hexanoate de méthyle par  $\text{NaBH}_4$   
(m) \* Hydrolyse de l'époxyde issu du Z-pent-2-ène  
(n) Hydrogénation ménagée du but-2-yne ( nommer les étapes )  
(o) \* Addition de Mickaël de la propanone sur la 4-phényl hex-3-en-2-one  
(p) \* Réaction de Diels Alder entre le (2Z,4E) 6-oxa hepta-2,4 diène et le Z pent-2-ène, les groupes méthyl attaquant en endo.  
(q) \* Hydrolyse acide de (b) ( Partie I-2 )

## IV-RETROSYNTHESE

Proposer les réactifs et les conditions expérimentales, pour obtenir les produits suivants. Nommer la réaction utilisée.  
(aucun mécanisme n'est demandé dans cette partie )

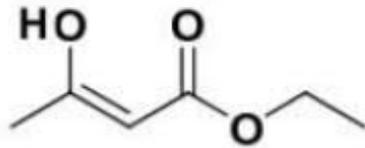


## ANNEXE / DOCUMENT REPONSE Q II-2

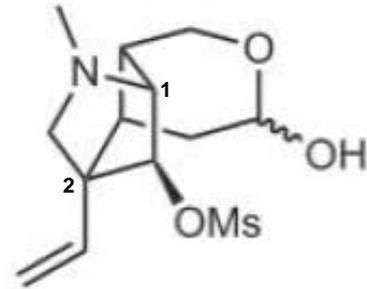
2

- Citer les fonctions présentes dans les produits suivants :

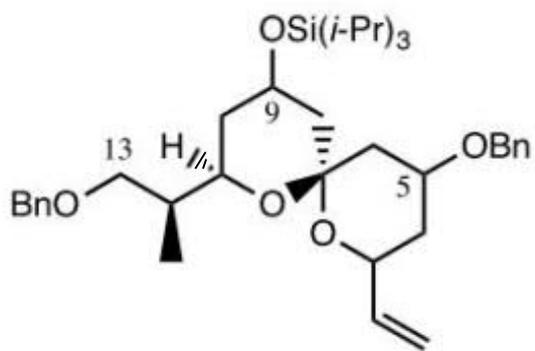
(a)



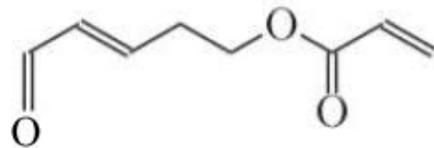
(d)



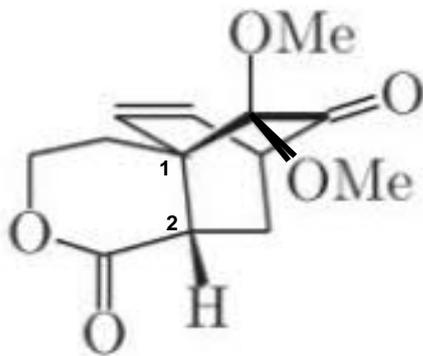
(b)



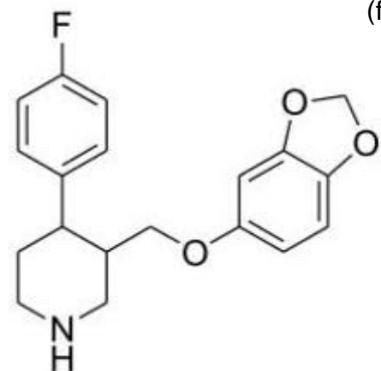
(e)



(c)



(f)



- Préciser la configuration (justifier) des carbones asymétriques notés 1 et 2 des molécules (c) et (d).