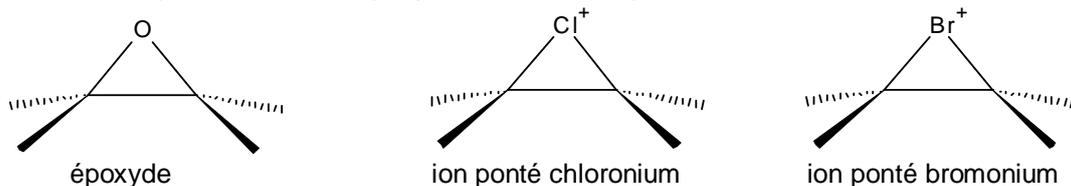


II - ALCENES PONTES

Numéros atomiques : H : 1 O : 8 F : 9 Cl : 17 Br : 35

A partir des alcènes , on peut obtenir des époxydes, ou des ions pontés chloronium, ou bromonium :



Par contre on n'observe jamais la formation d'ion ponté fluoronium, ou avec un H^+ au sommet.

On se propose de justifier ce fait expérimental en étudiant la structure des intermédiaires en cours de formation, à partir d'un alcène et d'un atome « pontant » : O, Cl^+ , Br^+ , F^+ , H^+ .

La géométrie des intermédiaires étudiés sera la suivante :

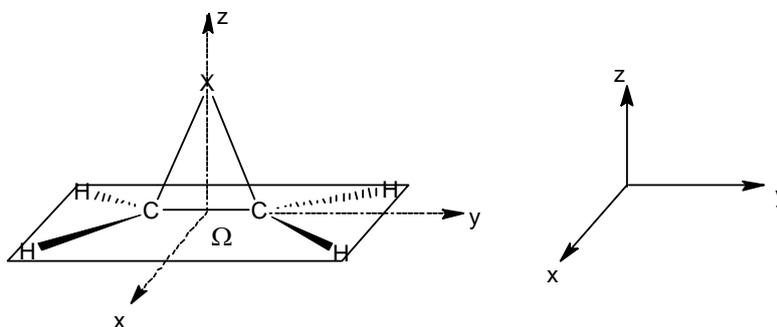
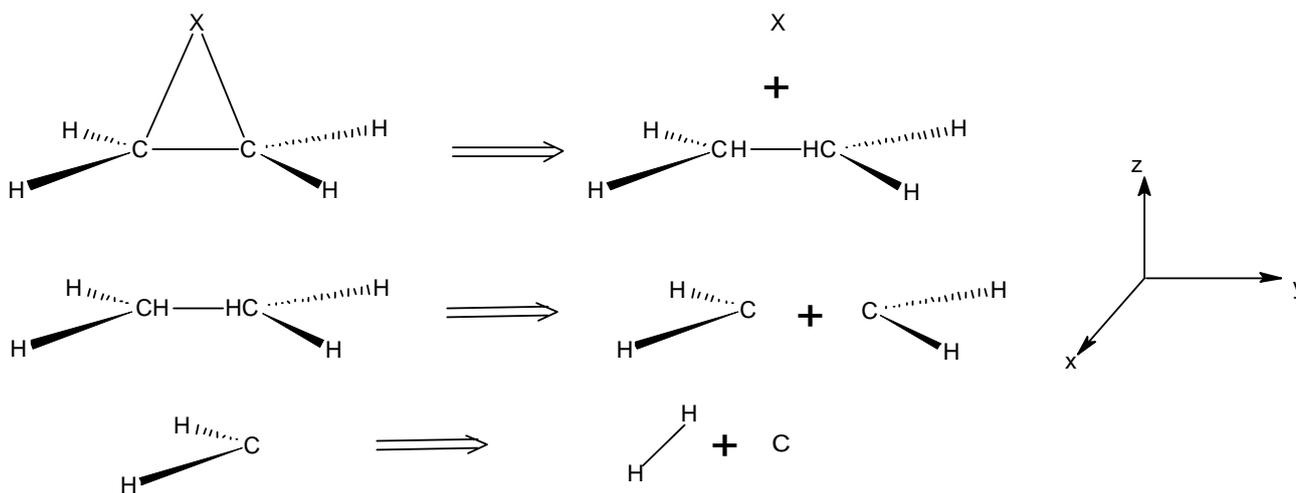


Figure (a)

Les OM de ces intermédiaires pontés peuvent être obtenus par l'interaction du fragment C_2H_4 , dans le plan (Ω, x, y) , avec le fragment X, sur l'axe (Ω, z) , centré entre les 2 carbones.

Le fragment C_2H_4 est lui même obtenu par l'interaction de 2 fragments CH_2 , eux mêmes obtenus par interaction des fragments H_2 et C.



Construction du fragment CH_2

- 1- Rappeler le diagramme des OM d'un fragment H_2 , disposé dans le plan (Ω, x, y) parallèlement à l'axe (Ω, x) .
- 2- Par l'étude des symétries (sous forme d'un tableau) par rapport aux plans (C, y, z) et (C, x, y) , étudier les interactions possibles entre les OA de valence du fragment C, et les OM du fragment H_2 .
- 3- Compléter le diagramme fourni des orbitales du fragment CH_2 (figure 1, annexe à rendre avec la copie), et associer les schématisations conventionnelles mentionnées. Préciser leur caractère liant (l), antiliant (a) ou non liant (n).

Construction du fragment plan C₂H₄

- 4- Combien d'OM le fragment C₂H₄ possède-t-il ?
- 5- Préciser les numéros d'ordre (énergie croissante) de l'orbitale la plus haute occupée (HO), et de la plus basse ne contenant pas d'électron dite basse vacante (BV) .

Les deux orbitales HO et BV du fragment C₂H₄ sont les 2 seules qui seront retenues pour étudier l'interaction avec le fragment X qui constituera le pont. Leur schématisation est proposée figure 2 de l'annexe.

- 6- A partir de quelles OM des fragments CH₂ ont-elles été construites ?
- 7- Préciser laquelle est la HO , et laquelle est la BV, et dans quel ordre d'énergie elles sont rencontrées.

Construction des OM de l'intermédiaire ponté

- 8- Quel est les deux points communs aux fragments O, Cl⁺ , Br⁺ , F⁺ ? Préciser les OA à considérer pour la construction des OM. Ces atomes seront appelés X dans la suite
- 9- Procéder à l'étude des symétries, par rapport aux plans (Ω,y,z) et (Ω,x,z) (voir figure(a) page précédente) , des OA de X d'une part, et des orbitales retenues pour le fragment C₂H₄, notées HO et BV. En déduire les interactions possibles.
- 10- Procéder de même pour le fragment H et les orbitales retenues pour le fragment C₂H₄, notées HO et BV. En déduire les interactions possibles.

Les diagrammes des OM résultant des interactions déterminées aux questions **9** et **10** sont donnés dans l'annexe, figure 3, au verso de l'annexe.

- 11- Rappeler les 2 critères qui favorisent une interaction forte (le critère de symétrie étant acquis).
- 12- Pourquoi les orbitales s des fragments X n'ont-ils pas été pris en compte dans les constructions de la figure 3 ?
- 13- Annoter les différents diagrammes par les traits de construction, les caractéristiques liantes (l), antiliantes (a) ou non liantes (n) des différentes OM . Procéder au remplissage électronique.
- 14- Analyser et justifier la force relative des interactions selon les différentes structures. Justifier que l'on n'observe jamais la structure pontée pour X = F⁺ ou avec H⁺ .
- 15- Quelle est la structure pontée la plus favorable et pourquoi ?
- 16- Justifier à partir des résultats précédents que les structures pontées sont toutes plus électrophiles que les alcènes.

ANNEXE

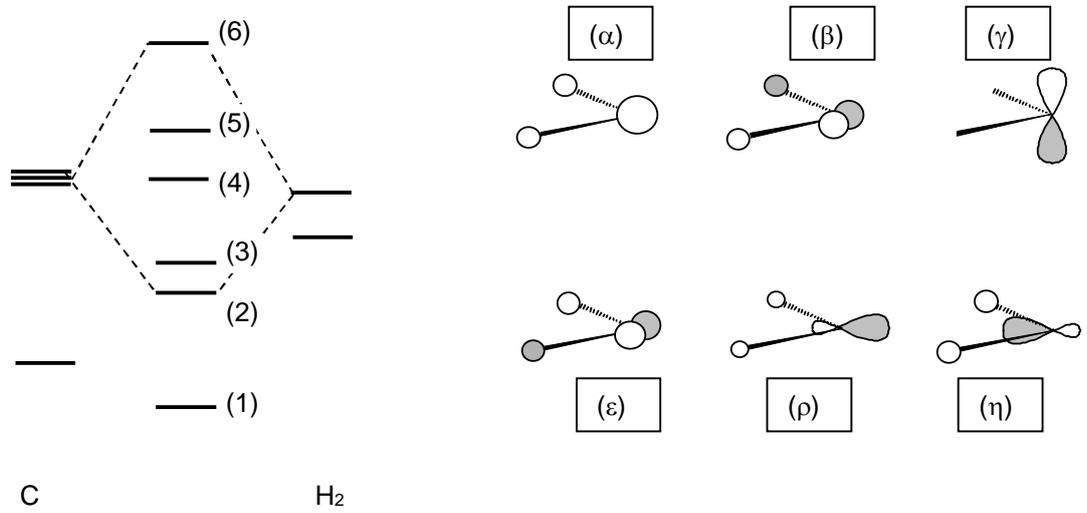


Figure 1
Construction du fragment CH₂



Figure 2
Orbitales actives du fragment C₂H₄, nommées HO et BV

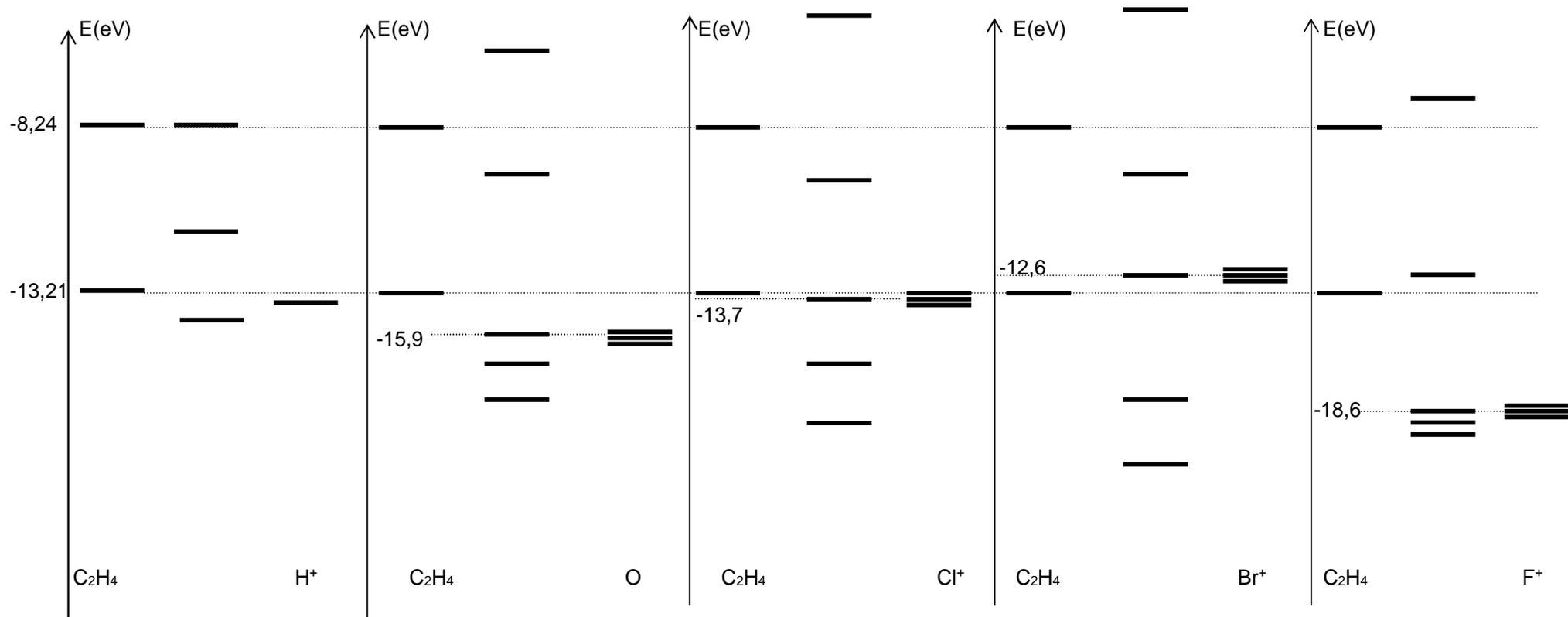


Figure 3
Construction des OM des intermédiaires pontés