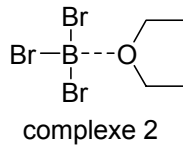
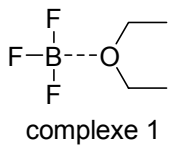


## Etude de la stabilité de deux complexes

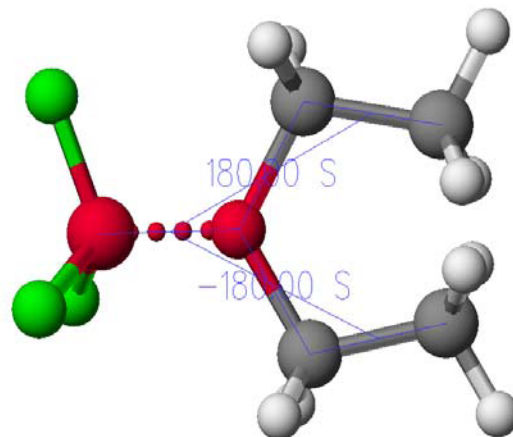
1) Parmi les deux complexes suivants, l'un est parfaitement stable, l'autre se transforme de façon violente à température ambiante. A l'aide de la théorie HSAB, interpréter cette constatation expérimentale



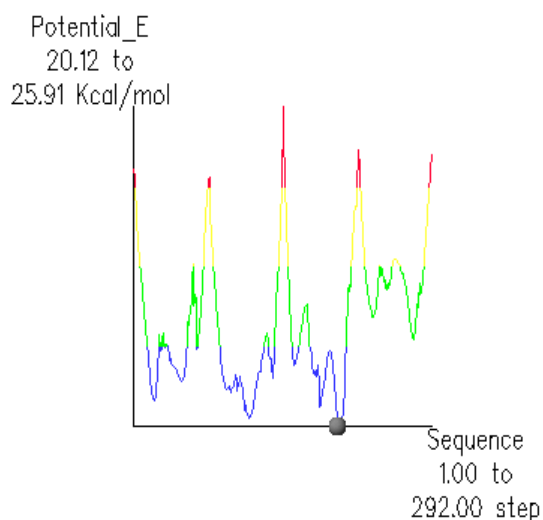
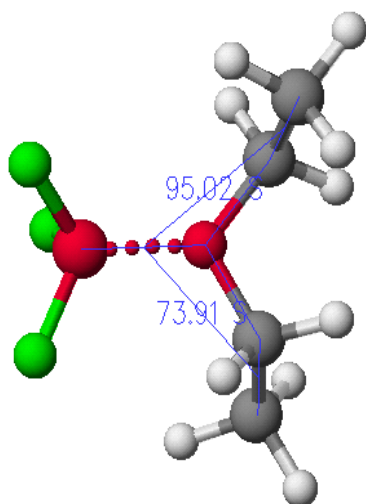
L'oxygène du diéthyléther et le fluorure sont considérés comme des bases dures ; le bromure est lui une base molle. Par effet symbiotique, le bore du BF<sub>3</sub> est un acide dur, il va donc bien s'associer avec Et<sub>2</sub>O. Pour les mêmes raisons, le bore du BBr<sub>3</sub> est un acide mou, c'est donc à priori le complexe 2 qui est instable.

2) Nous allons utiliser le logiciel de modélisation CACHE pour confirmer ou infirmer la prévision

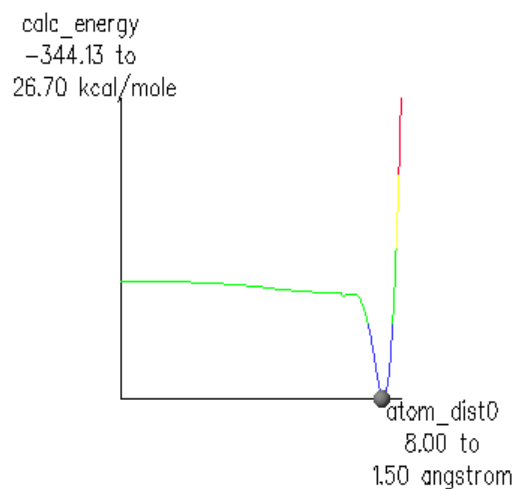
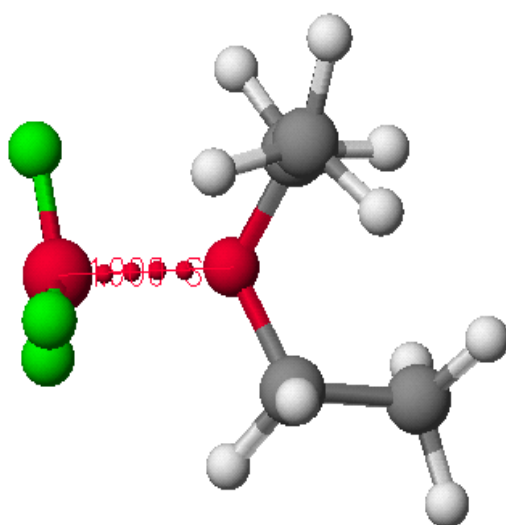
1. dessiner dans le work space le complexe BF<sub>3</sub>(OEt<sub>2</sub>) en déclarant la liaison B--O comme une liaison faible.
2. définir automatiquement les labels correspondant aux angles diédraux (dans adjust/geometry label wizard) pour des angles de -180 à 180° en 72 étapes.



3. débiter une recherche des différentes conformations, à l'aide de la mécanique moléculaire (new experiment/chemical sample.  
conformation/Property : sequence conformations/Using : MM3 multiple passes
4. copier la conformation de plus basse énergie, supprimer les labels correspondant aux angles diédraux.

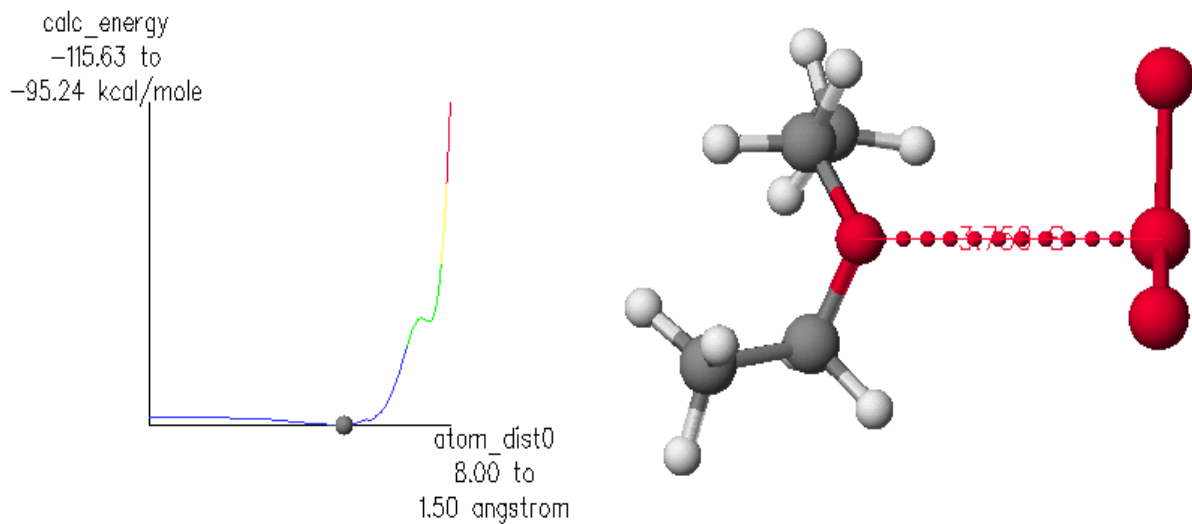


5. définir un nouveau label correspondant à la distance B--O (on recherchera entre 1,5 et 10 Angstrom avec des pas de 0,05 Angstrom).
6. appliquer une nouvelle expérience : chemical sample conformation/Property : optimised map/Using : AM1 energie (one label)



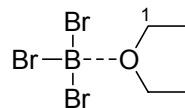
On obtient un minimum d'énergie pour  $d_{(B-O)}=1,90$  angstrom

7. Un complexe stable peut-il se former ? Si oui, quelle est la distance entre O et B ?
8. Récupérer la structure obtenue à la partie 5, remplacer les F par des Br, et répéter la suite des opérations. Que peut-on en conclure ?

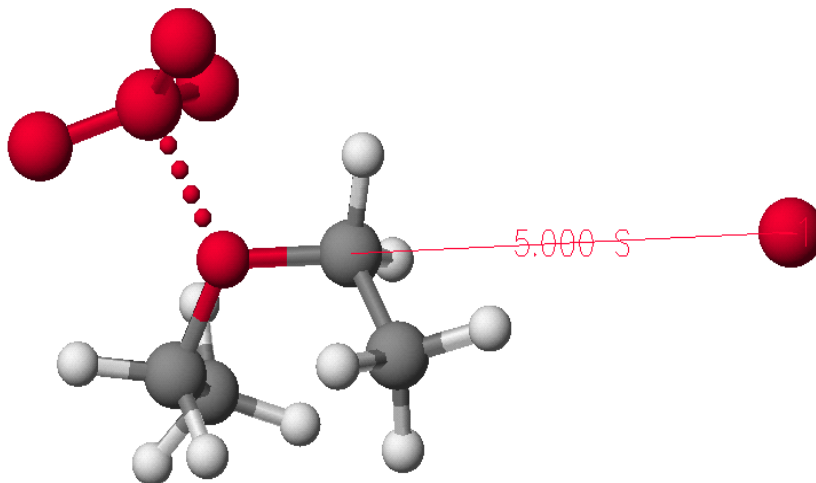


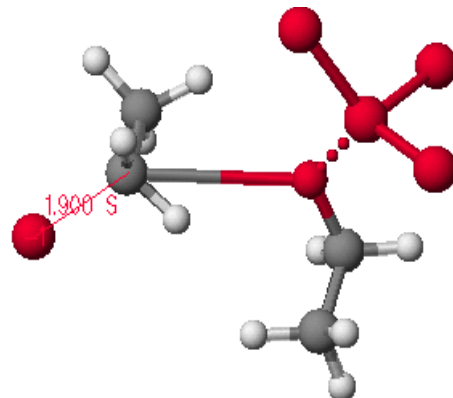
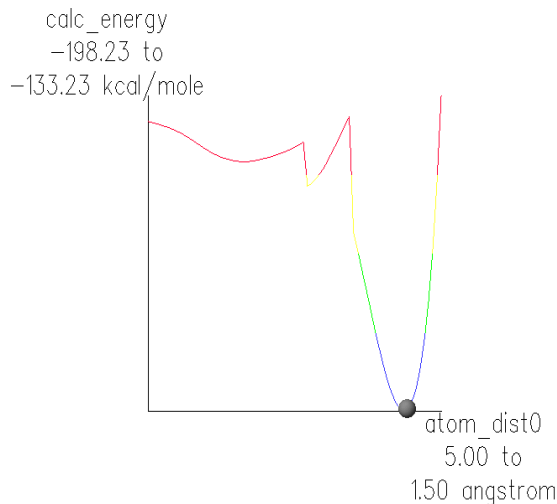
Ici, on obtient un minimum très peu marqué et correspondant à une distance B--O de 3,75 angstrom. Ici, aucun complexe ne se forme.

3) A partir de la figure utilisée à la partie 8, dessiner l'approche d'un ion  $\text{Br}^-$  vers le carbone 1

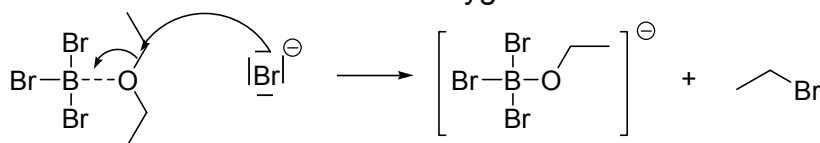


On se donne la distance Br--C comme nouveau label. La recherche sera effectuée pour une distance variant de 5 à 1,5 angstrom avec un pas de 0,05 angstrom. Que peut-on conclure du profil énergétique ?

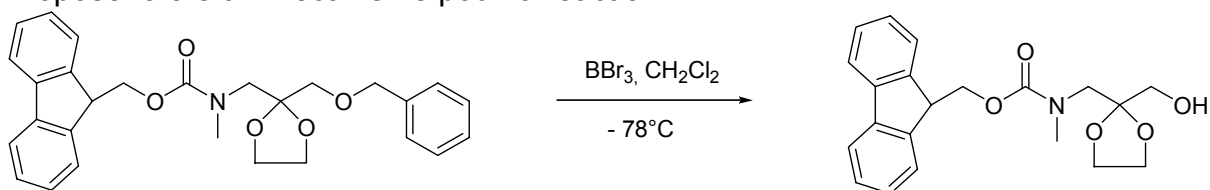




L'ion bromure se substitue à l'oxygène :

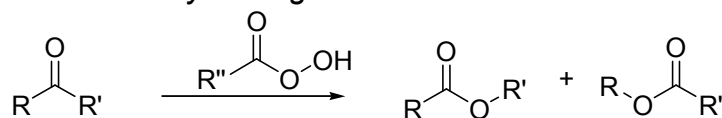


Proposer alors un mécanisme pour la réaction :



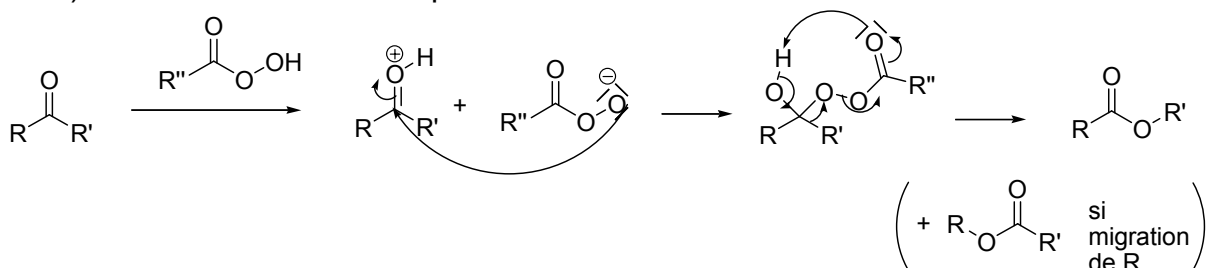
## Réaction de *Baeyer Villiger*

Le bilan de la réaction de *Baeyer Villiger* est le suivant :



Les ordres de priorité de migration pour les groupement alkyles sont les suivants : tertiaire > secondaire > primaire > méthyle

1) Donner un mécanisme pour cette réaction



2) Justifier à l'aide de la théorie HSAB les ordres de priorité. On pourra s'aider du logiciel CACHE pour quantifier ces propos

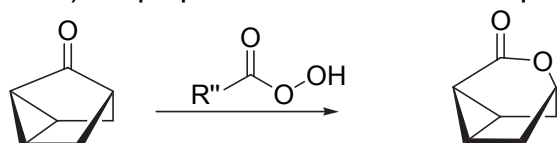
On observe l'addition d'un carbanion sur un oxygène de degré d'oxydation formel d.o. = -I. Si l'oxygène de d.o. = -II est une base dure, l'oxygène de d.o. = -I est un acide mou. Ainsi, plus le carbanion est mou, plus il migrera facilement. Or, plus le

carbanion est gros (donc peu solvato), peu chargé, avec des orbitales de fort caractère p, plus il sera mou. On retrouve alors les ordres de priorité énoncés auparavant.

On peut s'en convaincre en modélisant  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$ , avec la méthode PM5. La lecture du fichier mopac.out donne l'accès aux données concernant l'atome chargé négativement :

molécule	atome	charge	nombre d'e <sup>-</sup>	s-Pop	p-Pop
$\text{CH}_3^-$	C	-0.931129	4.9311	1.45255	3.47858
$\text{CH}_3\text{CH}_2^-$	C	-1.009824	5.0098	1.31000	3.69982
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$	C	-0.918653	4.9187	1.28823	3.63043
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$	C	-0.888429	4.8884	1.20271	3.68572

3) Expliquer l'obtention d'un unique produit pour la réaction suivante



Le carbanion du cyclopropane présente une orbitale de fort caractère s. il est donc plus dur que l'autre anion :

molécule	atome	charge	nombre d'e <sup>-</sup>	s-Pop	p-Pop
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$	C	-0.918653	4.9187	1.28823	3.63043
$(\text{CH}_2)_2\text{CH}^-$	C	-0.686385	4.6864	1.48803	3.19835

## Recherche d'un mécanisme

Proposer un mécanisme pour la réaction suivante :

