

Etude de la stabilité de deux complexes

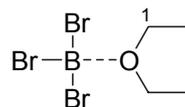
1) Parmi les deux complexes suivants, l'un est parfaitement stable, l'autre se transforme de façon violente à température ambiante. A l'aide de la théorie HSAB, interpréter cette constatation expérimentale



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

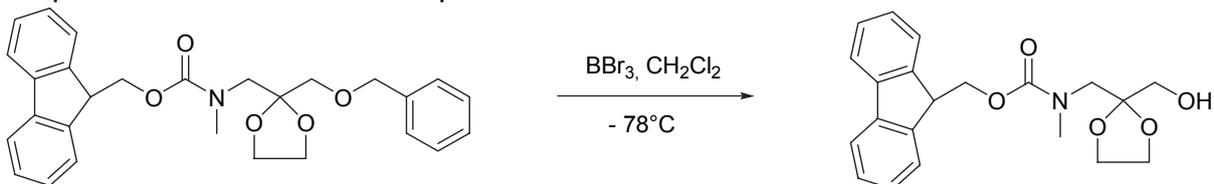
1. dessiner dans le work space le complexe $\text{BF}_3(\text{OEt}_2)$ en déclarant la liaison B--O comme une liaison faible.
2. définir automatiquement les labels correspondant aux angles diédraux (dans adjust/geometry label wizard) pour des angles de -180 à 180° en 72 étapes.
3. débiter une recherche 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)
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 ?

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



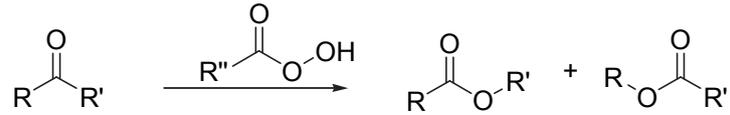
On se donne la distance Br--C comme nouveau label. La recherche sera effectuée pour une distance variant de 8 à 1,5 angstrom avec un pas de 0,1 angstrom. Que peut-on conclure du profil énergétique.

Proposer alors un mécanisme pour la réaction :



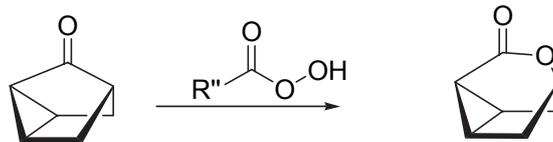
Réaction de *Baeyer Villiger*

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 > methyl

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



Recherche d'un mécanisme

Proposer un mécanisme pour la réaction suivante :

