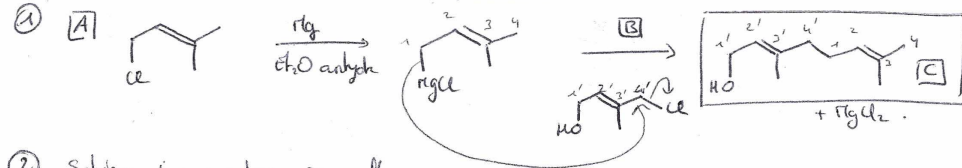


Devoir maison 1 - 4 octobre 2012 :

**Chimie organique
Spectroscopies**

1 - GERANIOL

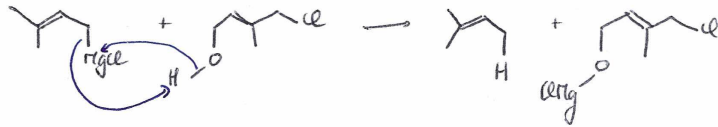
A - Synthèse du geraniol



② Schéma d'un montage à reflux.

Précautions → absence d'eau → verre séché, solvant anhydre, atmosphère inerte.
→ Δ exothermicité → ajout de R'X goutte à goutte, bain de glace à proximité.

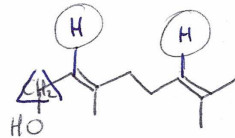
③ [B] possède 1 H labile (H acide du groupe hydroxyle). Comme l'organomagnésien est une base très forte, il peut se produire une réaction acide-base.



④ [C] présente 1 motif centre stéréogène : 1 double C pouvant être Z ou E. (la double liaison extrême porte 2 méthyle sur le π carbone et il n'y a pas de carbone asymétrique)

⇒ 2ⁿ = 2 stéréoisomères de configuration (ce sont les diastéréoisomères Z et E).

⑤ Vers 5 ppm, surtout souvent les H portés par les doubles liaisons C=C.



Les (H) ont des couplages avec uniquement un groupe de CH₂ sur leur C adjacent (gauche) → triplet.

le (CH₂) est très déblindé par l'oxygène du groupe O-H mais n'est pas couplé avec ce H (échange de H sur O). Il est en revanche couplé au H allylique. ⇒ doublet.

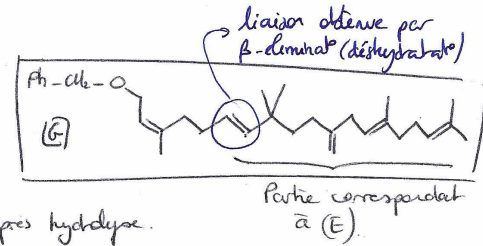
①

⑥ $S = 10^6 \frac{V_{\text{ref}}}{V_{\text{H}}}$ (def° du déplacement chimique).

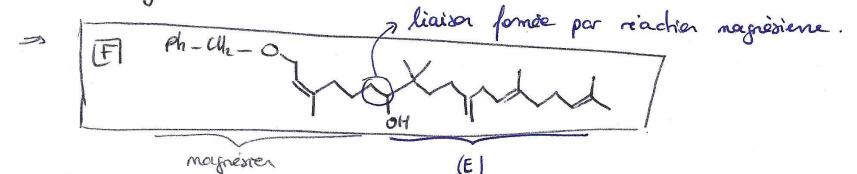
l'écart de S, noté ΔS, vaut donc $\Delta S = \frac{\Delta V_{\text{H}}}{V_{\text{ref}}} = \frac{J}{V_{\text{ref}}} \cdot 10^6$
⇒ $J = \frac{\Delta S \cdot V_{\text{ref}}}{10^6} = \frac{927 \times 200 \cdot 10^6}{10^6} = 7,4 \text{ Hz}$

B - Analyse rétrosynthétique: rétro

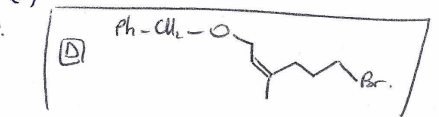
① C correspond à l'éthoxygène de (H) ⇒



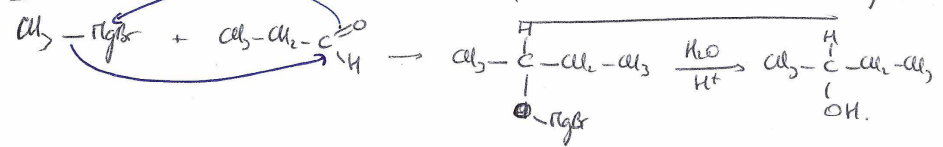
② R-R'X + R'-CHO → R-CH(OH)-R' après hydrolyse.



le magnésien provient d'un dérivé bromé :

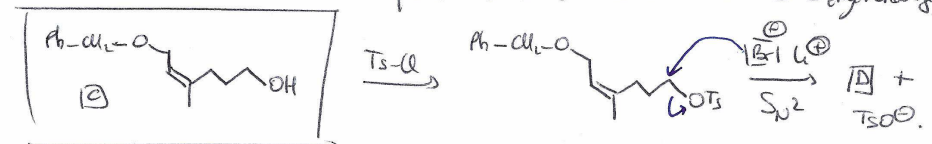


réca



③ le passage de (C) à (D) consiste à remplacer le groupement -OH par -Br.

HB inutilisable car il modifierait aussi la double liaison C=C (hydrohalogénération)

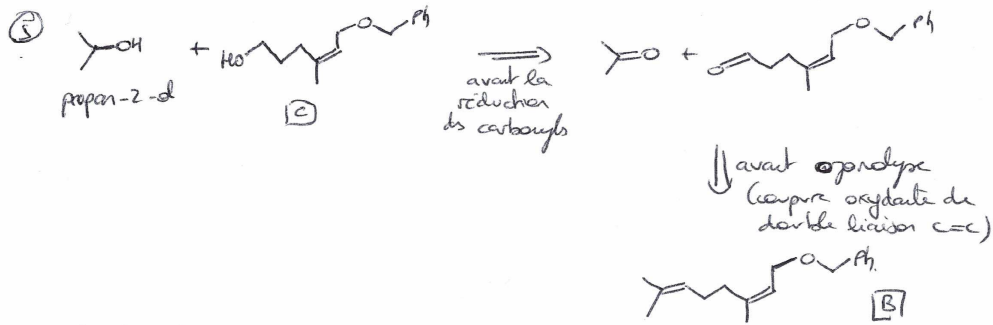


la tosylate d'un groupe hydroxyle (-OH → -OTs) permet d'avoir 1 groupement partant bien meilleur que OH⁻. ⇒ la S_N2 suivante est considérablement accélérée.

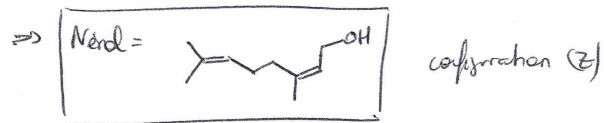
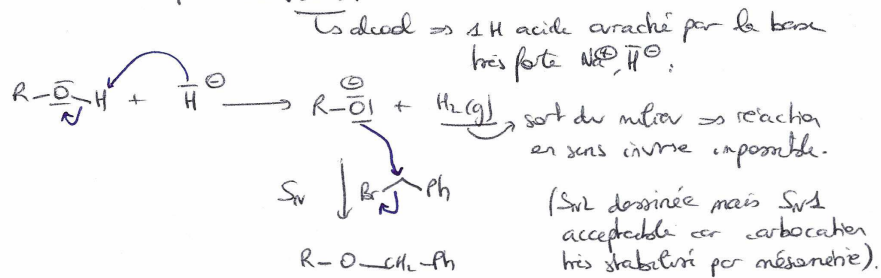
④ S_N2 car -OTs excellent partant.

- S_N1 défavorisé car le carbocation primaire serait très instable.
- Per d'écarterment si porte nucléophile Br⁻, Me sur le carbon électrophile de (C).

②

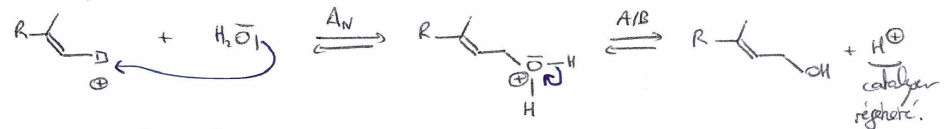
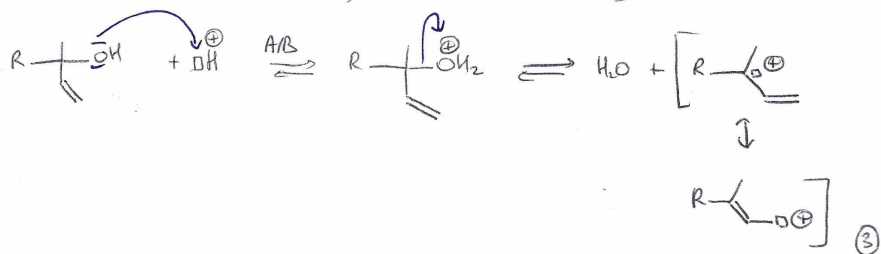
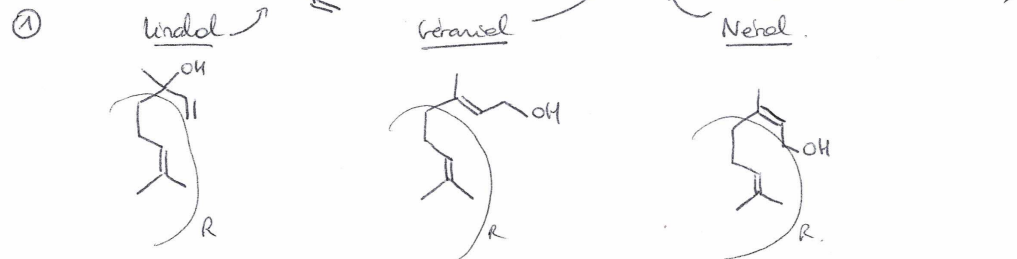


Obtention de B à partir du néral :



⑥ déjà fait dans ⑤.

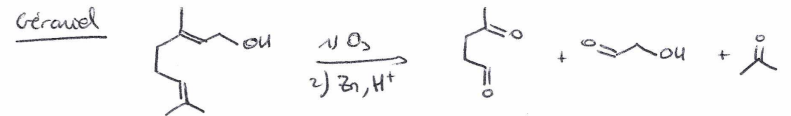
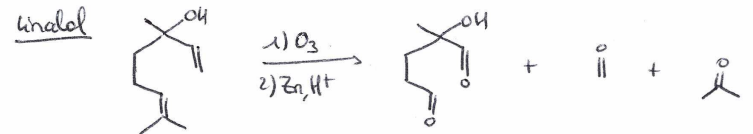
C- Couenners.



② 1) Pour l'oxydation, il faut de l'ozone O_3 .

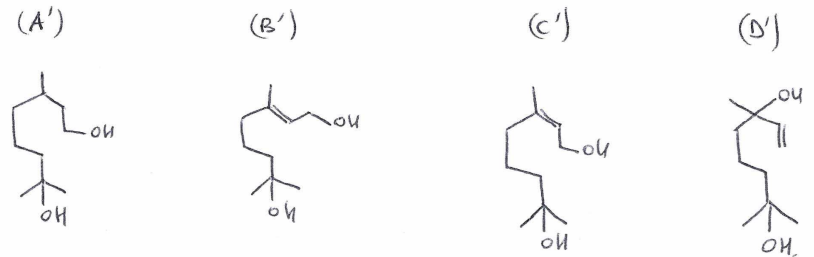
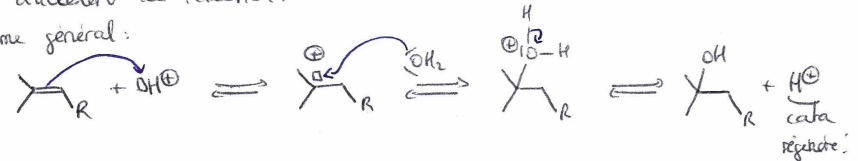
Pour le traitement réducteur : • par expt, $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Ac}$ comme l'acide acétique
• ou encore, le diméthylsulfoxy DMSO .

2) l'oxydolyse avec réducteur consisté simplement à couper la double liaison C=C en 2 et à mettre un O aux extrémités coupées.



③ Il se produit une hydratation de double liaison C=C. Le pH acide permet d'accélérer la réaction.

Mécanisme général :



2. SPECTROSCOPIE

① Spectre 1 : Bande à 2251 cm^{-1} \Rightarrow elongation de $\text{C}\equiv\text{N}$ \Rightarrow produit de la R^o.

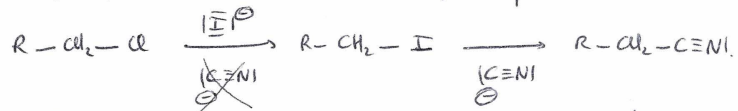
Spectre 2 : Réactif. (Bande à 2251 cm^{-1} absente)

À cours de la réaction, la quantité de produit augmente \Rightarrow l'absorbance due à la bande $\text{C}\equiv\text{N}$ augmente \Rightarrow suivi de la R^o.

② Il s'est produit une S_N1. nucleophile: $\text{C}\equiv\text{N}^-$ (de NaCN)
solvant acétone (polaire).

③ I est 1 atome bp + volumineux que Cl \Rightarrow liaison C-I bp + polarisable que la liaison C-Cl \Rightarrow C-I plus facile à rompre que C-Cl.

D'autre part, I⁻ est un meilleur nucleophile que CN⁻ \Rightarrow réagit + vite que CN⁻.



la 2^{de} réaction est facilitée du fait du très bon caractère partant de I⁻.

④ S_N2 : en faveur de ce mécanisme : faible encombrement du site électrophile (C portant Cl)

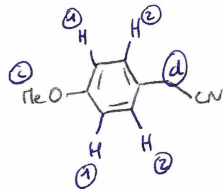
S_N1 : en faveur de ce mécanisme, le carbocation obtenu par départ de Cl⁻ est fortement délocalisé. Par ailleurs, le solvant polaire stabilise le cation \Rightarrow baisse son énergie.



⑤ Vers 7 ppm, signaux des H portés par le cycle aromatique. Il y a 2 groupes de protons, couplés avec 1 H voisin (doublets).

Les signaux à 3,7 et 3,8 ppm ne constituent pas un doublet car les hauteurs des pics devraient être presque identiques. Ce sont 2 signaux distincts. L'un intègre pour 2H, l'autre pour 3H. Les dédoublements forts sont dus à 0 pour CH₃ et à N de la cycle aromatique pour CH₂.

	Nbe	δ (ppm)	
a	2H	7,3	
b	2H	6,8	
c	3H	3,8	Me-O-
d	2H	3,7	Ar-CH ₂ -CN



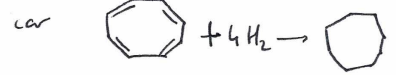
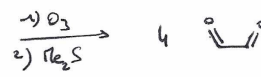
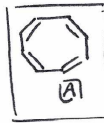
Symétrie \Rightarrow les H symétriques donnent le π signal.

Attribut ① et ② à ④ et ⑤ difficile.

⑤

3. ETUDE DE L'ANNULENE

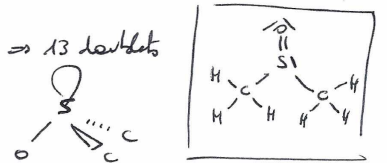
1.1 a



b) $\text{C}_8\text{H}_8 + 4 \text{O}_3 + 4 \text{Pt}_2\text{S} = 4 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 + 4 \text{Pt}_2\text{SO}$ (Pt = méthyl)

c) Nbe e⁻ valence : $6 + 6 + 4 \times 2 + 6 \times 1 = 26 \text{ e}^- \Rightarrow 13 \text{ doublets}$

AX_3E_1 autour de S \Rightarrow pyramidal.



d) A non aromatique car le critère de Hückel n'est pas totalement satisfait.

Le nbe d'e⁻ π délocalisés sur le cycle est de 8. $\neq n \in \mathbb{N}$ tq, $8 = 4n + 2$.

1.2 a

A n'est pas aromatique (si non les déplacements chimiques des H portés par le cycle seraient plus hauts).

D'autre part, les 2 CH₃ dans A-C ne sont pas chimiquement équivalents car sinon, ils donneraient 1 signal commun.

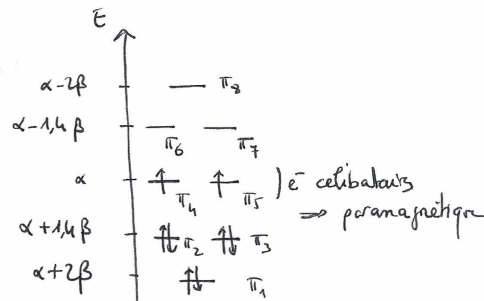
b) \Rightarrow Molécule non symétrique \Rightarrow le cycle doit être distordu/non plan.

1.3 a

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}$$

b) $D=0 \Rightarrow x=0$ (2 fois) $\Rightarrow 20\pi$
 $x=+2 \Rightarrow 10\pi$
 $x=-2 \Rightarrow 10\pi$
 $x=+\sqrt{2}$ (2 fois) $\Rightarrow 20\pi$
 $x=-\sqrt{2}$ (2 fois) $\Rightarrow 20\pi$
80 π .

(normal car la délocalisation se fait sur 8 sites $\Rightarrow 80\pi$ réelles $\Rightarrow 80\pi$).



Configuration électronique : $(\pi_1)^2 (\pi_2)^2 (\pi_3)^2 (\pi_4)^2 (\pi_5)^2$

Energie électronique :

$$E = 8\alpha + 9,66\beta$$

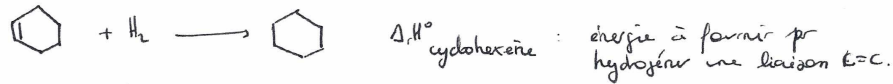
⑥

Molécule fictive sans délocalisation : les $e^- \pi$ appartiendraient à 4 molécules d'éthane $\Rightarrow E_{\text{localisation}} = 8(\alpha + \beta)$.

$$\Rightarrow E_r = (8\alpha + 9,66\beta) - (8\alpha + 8\beta) \Rightarrow \boxed{E_r = 1,66\beta} < 0 \text{ la conjugaison abaisse l'énergie de la molécule } \Rightarrow \text{la stabilise.}$$

Pour le benzène, $E_r = 2\beta \Rightarrow$ la stabilisation est + forte pour le benzène.

d)

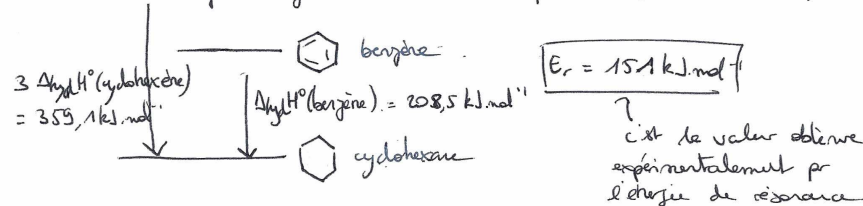


En supposant que le benzène contienne 3 doubles liaisons indépendantes les unes des autres, il faudrait donc $3 \times \Delta_r H^\circ_{\text{cyclohexène}} = 359,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Or, seuls $208,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ sont nécessaires.

La différence d'énergie correspond au fait que les doubles liaisons C=C du benzène ne sont pas indépendantes : c'est l'énergie de conjugaison.

— favorise benzène avec 3 C=C indépendants (non délocalisés)



Avec le m raisonnement, c1ccccc1 \rightarrow Enthalpie d'hydrogénation réelle : $410,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

\rightarrow Enthalpie d'hyd^o si les 4 doubles L étaient indépendantes : $4 \times 96,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\boxed{E_r = -25,6 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

\rightarrow La déstabilisation mesurée est beaucoup moins que celle prévue par Hückel.

Hückel : $\frac{1,66\beta}{2\beta} = 0,83$

Par les enthalpies : $\frac{25,6}{151} = 0,17$

Problème de la méthode de Hückel :

Par défaut, elle suppose le système plan et conjugué \rightarrow délocalisation parfaite \Rightarrow grande stabilisation.

En réalité, le composé A n'est pas plan \Rightarrow conjugaison non parfaite \Rightarrow stabilisation bien moindre

Le système est même instable (anti-aromatique)