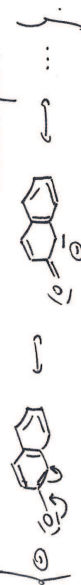


Devoir maison 2 - 25 octobre 2012 :

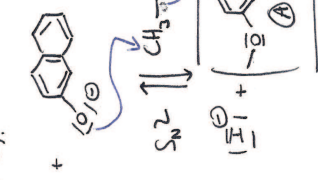
Chimie organique
Orbitales moléculaires

1-ESTRONE

- ① Phénol (et surtout pas alcool car 1 alcool correspond à la présence d'un groupe hydroxyle -OH porté par 1 atome de carbone tétraédrique).
- ② $\text{HO-C}_6\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (éqvant de R^{\ominus} associée à H^+).
- ③ Phénols bp + acides que les alcools car la base conjuguée (ou phénolate) est stabilisée par délocalisation électronique.



- ④ $\text{CO}_2^- \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{CO}_2\text{H}$ / $\text{A-O}^- \xrightarrow{\text{A-OH}}$
- Déprotonation du naphthalène favorisée ($K^{\ominus} > 1$).
- $\text{S}_{\text{N}}2$ a priori car l'électrophile CH_3I est très peu encombré.

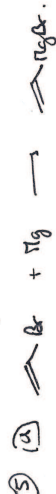


- ⑤ $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$: Nbre d'insaturations = $\frac{11 \times 2 + 2 - 14}{2} = 5$ (dans A, il y en avait 7).
- 2 double liaisons C=C ont été hydrogénées (voir formule du composé final).



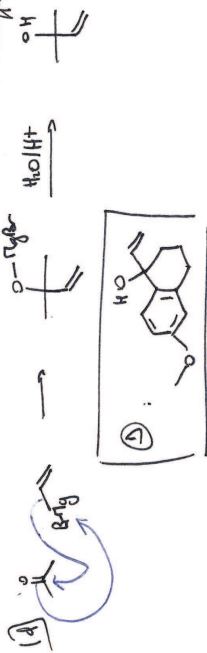
- ⑥ 2 couples en jeu : $\text{CrO}_2/\text{Cr}^{3+}$: $\text{CrO}_2 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- 3 $\text{B} + 4\text{CrO}_2 + 12\text{H}^+ = 4\text{Cr}^{3+} + 3\text{C} + 9\text{H}_2\text{O}$ (1)

- ⑦ Nickel de Raney : Alliage nickel-aluminium traité en milieu très basique pour donner un nickel très poreux (grande surface spécifique) par élimination de l'aluminium sous forme Al(OH)_4^- .
- ⑧ Protection de la fonction phénol d'une éventuelle oxydation par l'acide chromique.

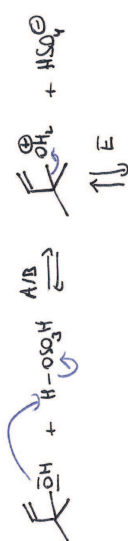
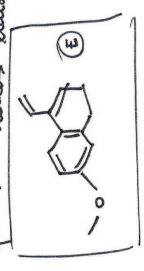


- ⑩ Voir cours.
- ⑪ Méthyle : voir cours.

Astères pour dériver la β^{\ominus} (éventuellement) : ajout de 99 cations de diiode. CH_3 chauffé très léger.



⑫ Déshydratation d'alcool en milieu acide sulfurique concentré \rightarrow l'alcène le + stable est obtenu par β -élimination (ici 1 seul possible). A noter que les 2 doubles liaisons sont conjuguées \rightarrow processus très favorable.

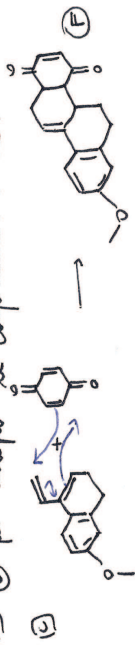


$\text{H}_2\text{O} + \text{C}^{\oplus} \rightarrow$ carbocation stabilisé par délocalisation.

⑬ Conjugaison importante dans E.

⑥ Réaction de Diels-Alder. ⑤ = diène benzogénine = diénophile.

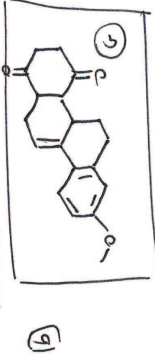
⑦ ⑥ peut adapter la conformation s-cis.



⑧ R^o de Diels-Alder = exothermique, réversible. stéréospécifique et régiosélective.

⑨ Règle d'Allyl : R^o + facile/rapide si l'un des réactifs est apparié en diélectrons (ici benzogénine apparié car les 2 groupes carbonyls sont attracteurs) et l'autre est enrichi (diène substitué par groupes carbonés donneurs d'e⁻).
↳ si les réactifs sont diélectrophiles.

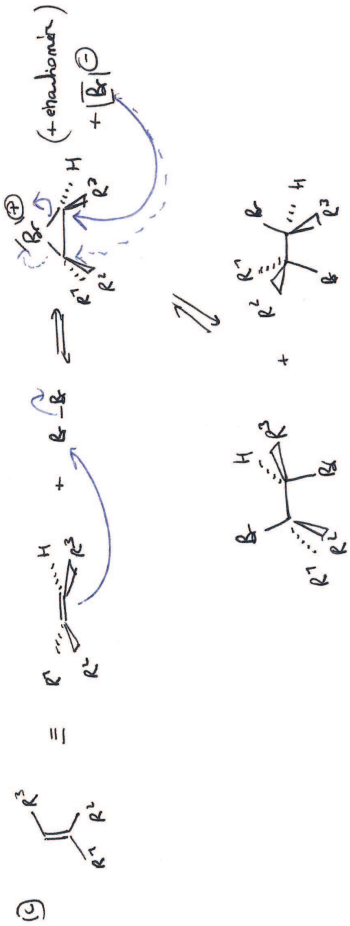
⑩ La bande d'absorption se déplace vers des nombres d'ondes + importants car la double liaison C=O devient + forte : perte de la conjugaison.



La double liaison C=C du cycle adjacent est + excentrée vs réactif moins vite (hydrogène catalytique sans contrôle stérique)

⑪ Br₂ (coloré) et permanganate (violet) réagissent avec les alcènes car la disposition des réactifs entraîne une perte de coloration.

⇒ int^o = présence double liaison C=C.



⑬

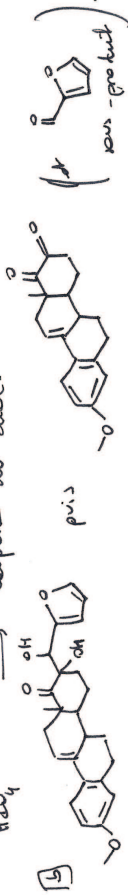
Produits obtenus sont



⑭ NaO₂ réalise une syn-dihydroxylation des alcènes s'il est dilué et à froid.



⑮ O₃ et H₂O₂ → syn-dihydroxylation de la double liaison = format s'in diol
H₂O₄ → coupure du diol.



⑯ O₃ et très toxique.

⑰ NaO₂ dilué à froid fait la même chose que O₃ mais avec de très mauvais rendements.

2- REACTIVITE ORGANIQUE

1- Etude du chlorométhane

⑱ Intégrale de résonance { H_{ij} = β si atomes indiqués i et j sont liés.
H_{ij} = 0 si atomes _____ ne sont pas liés.

Intégrale de recouvrement { S_{ii} = 1 (à 4 nomée)
S_{ij} = 0 (i ≠ j)

⑲ α = intégrale carbonéenne ≈ énergie d'un e⁻ appartenant à l'OA 2^e de l'atome isolé.

β = intégrale de résonance : rend compte de la force de la liaison entre 2 atomes.

⑳



2) $4e^-$ mis en jeu de la système π : 2 de la double liaison et 2 du DNL de O.



3) 2 signés opposés pr le O et de 2 atomes adjacents indiquent la présence d'un plan nodal.
 \Rightarrow + l'OR est haute en énergie, + elle contient de plans nodaux.

4) d) 3)

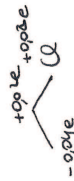
5) $\text{HO} : \alpha + \beta$ (éthère) $\rightarrow \alpha + 0,93\beta$ (chloroéthère)
 $\text{OV} : \alpha - \beta$ (éthère) $\rightarrow \alpha - 1,03\beta$ (chloroéthère)

\Rightarrow le chloro a augmenté le niveau d'énergie de SF (HO est EV).
 le chloro a 1 effet mésomère donneur comme l'est montré les formels mésomères écrites en 6).

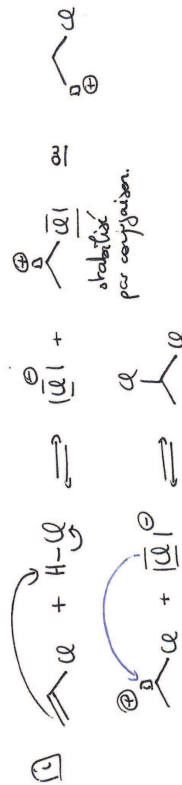
6)

	Charges électrostatiques	Charges nettes
C(1)	$2 \times (0,113)^2 + 2 \times (0,710)^2 = 1,04$	$1 - 1,04 = -0,04$
C(2)	$2 \times (0,238)^2 + 2 \times (0,660)^2 = 0,98$	$1 - 0,98 = 0,02$
O(1,2)	$2 \times (0,265)^2 + 2 \times (0,246)^2 = 1,98$	$2 - 1,98 = 0,02$

7) A) O apporte $2e^-$ au système π .
 car intervient par son DNL.



8) a) 1 effet inductif attracteur: le carbone qui lui est relié se charge positivement \Rightarrow il est π chargé positivement \Rightarrow c'est cohérent.



9)

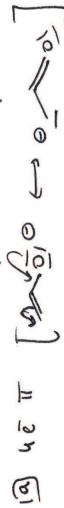
1) Sous contrôle fortalier, comme le dérivé éthylénique pour le rôle de nucléophile se lieant à H^+ (électrophile), la chloroéthère intervient par sa HO.

2) Par principe de recouvrement maximum, H^+ se lie préférentiellement à l'atome de la HO ayant le coefficient le + élevé en valeur absolue \Rightarrow ici, à C₂ (ce qui est observé).

3) Règle de Markovnikov: proba majoritaire issu du carbocat le + vite formé, c'est le + stable (ce se formation correspond à 1 état de transition tardif).
 C'est bien le carbocat stabilisé par mésomérie qui conduit au produit majoritaire.

\Rightarrow les 2 approches sont convergents (non coïncident de chemin réactionnels car approche orbitaire concerne l'approche de réactifs, ce qui ne devrait être évité que pr 1 ET présente).

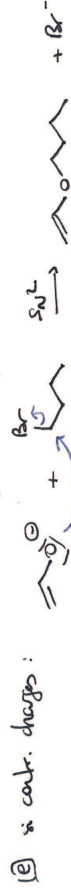
4 - Réactivité électrophile ou nucléophile.



3) pr C(1) et C(2) il y a pas de doute: ils appartiennent à 1 système π . P-O, c'est plus compliqué: la charge globale vaut -1. La somme des charges nette doit donc faire -1 \Rightarrow cela correspond à une contribution de 0 de 1 seul à au système π . L'E oxygénatoire devant la charge \ominus peut être attribué à 1 atome en particulier.

4) Sous contrôle cinétique de charge, l'atome le + susceptible de réagir avec un électrophile est l'atome le + chargé négativement \rightarrow c'est l'oxygène.

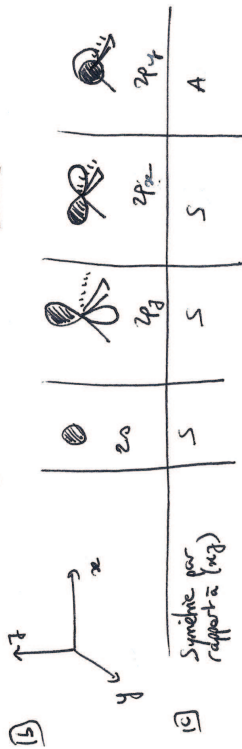
5) Sous contrôle fortalier, l'état de transition par sa HO ($\alpha + 0,93\beta$). L'atome le + contributif à cette OR est C(1). (coefficient + élevé en valeur absolue).



6)

3. Etude du système π du propène

1) Les atomes intérieurement par 1 et 2 sont antisymétriques par rapport au plan de la molécule (donc $2p_z$ et le plan de notation (xOy)).



Par les OI de H_3 :

χ_1 : S χ_2 : A χ_3 : S

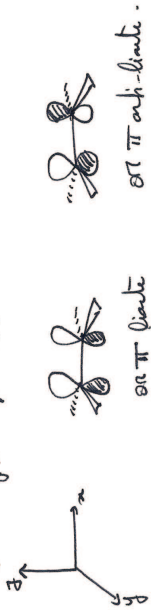
2) Par que 2 OI puissent être combinées, elles doivent présenter la même symétrie.

Ainsi, les OI antisymétriques par rapport à (xOy) , $2p_y$ et χ_2 combinent à un recouvrement non nul:



D'autre part, les OI $2s$, $2p_x$ et $2p_z$ de C peuvent être combinés avec les OI χ_1 et χ_3 du fragment H_3 .

3) i) Dans le plan xOy (horizontal), les OI de l'éthène sont



ii) L'OI du fragment méthyle qui permet d'avoir un recouvrement non nul avec les OI π et π^* de l'éthène est

