

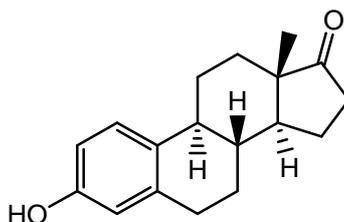
Devoir maison 2 – 25 octobre 2012 :

Chimie organique

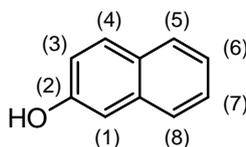
Orbitales moléculaires

1. Estrone

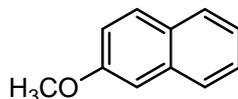
On s'intéresse à la synthèse de l'estrone, hormone stéroïde découverte en 1932 :



On part du 2-hydroxynaphtalène :

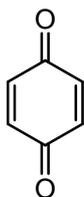


Le 2-hydroxynaphtalène, placé en présence de carbonate de potassium K_2CO_3 et d'iodométhane, conduit au composé **A** :



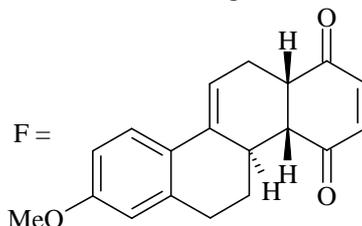
- Quelle est la fonction chimique présente dans le 2-hydroxynaphtalène ?
- Le pK_a de cette fonction est de l'ordre de 9.
 - Ecrire l'équilibre acido-basique concernant ce pK_a .
 - Comparer cette valeur à celle caractéristique des fonctions alcool. Justifier la différence observée.
- Sachant que le pK_a du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} vaut 10,4, proposer un mécanisme pour l'obtention de **A**.
- En absorbant deux équivalents de dihydrogène en présence de nickel de Raney, **A** est transformé en **B** de formule brute $C_{11}H_{14}O$. Puis sous l'action de l'oxyde chromique, **B** donne **C** avec apparition d'une fonction carbonyle en position 5.
 - Dessiner les formules topologiques de **B** et **C**.
 - Ecrire les demi-équations correspondant à la transformation $B \Rightarrow C$ ainsi que l'équation-bilan.
 - Qu'est-ce que le nickel de Raney ? Comment est-il obtenu ?
 - Quel est le rôle de l'étape 2-hydroxynaphtalène $\rightarrow A$?
- La réaction de l'organomagnésien vinylique $CH_2=CH-MgBr$ sur **C** conduit au composé **D** ($C_{13}H_{16}O_2$) puis, avec chauffage en milieu acide sulfurique concentré, au composé **E** ($C_{13}H_{14}O$).
 - Ecrire l'équation-bilan de formation de cet organomagnésien.
 - Indiquer les conditions expérimentales.
 - Dessiner le montage d'une synthèse magnésienne. Citer deux moyens différents de faire démarrer la réaction si nécessaire.
 - Détailler le mécanisme de formation de **D** et représenter **D**.
 - Même chose pour **E**.
 - Justifier la facilité de formation de **E**.

6. E réagit par simple chauffage à 100°C avec la 1,4-benzoquinone dans le toluène pour former F de formule brute C₁₉H₁₈O₃.



1,4-benzoquinone

- Quel est le nom de la réaction $E \rightarrow F$? (*)
- La molécule E présente-t-elle la conformation adéquate pour réagir ? Quel est le nom de cette conformation ? (*)
- Quel est le mécanisme de cette réaction ? (*)
- Quelles sont les caractéristiques de ce type de réaction ? (*)
- Comment peut-on faciliter ce type de réaction, dans le cas général ? Justifier. (*)



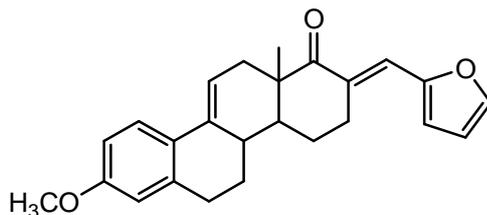
7. Dans des conditions expérimentales convenables, une mole de F peut très facilement être hydrogénée par une mole de dihydrogène en G, en présence de palladium déposé sur graphite. La bande d'absorption IR de la fonction carbonyle se déplace de 1640 à 1670 cm⁻¹.

- Quelle est l'origine d'un tel déplacement, en spectroscopie IR ?
- Dessiner la formule topologique de G.

8. Une solution de dibrome dans le toluène se décolore rapidement en présence de G, de même qu'une solution aqueuse de permanganate de potassium dilué.

- Qu'indiquent ces deux réactions ?
- De quelles couleurs sont les deux solutions utilisées ?
- Détailler le mécanisme de la réaction en présence de dibrome dans le toluène. Quelle est la configuration du produit obtenu ?
- Quel est le produit obtenu lors de la réaction en présence de permanganate de potassium dilué, à froid ? Quelle est la configuration obtenue ?

9. Après une série de réactions non étudiées ici, on forme le produit K, de formule topologique :



On mélange K à de l'eau oxygénée et à du tétraoxyde d'osmium, puis on additionne au mélange réactionnel du sulfure d'hydrogène. Puis, une réaction avec l'acide periodique HIO₄ conduit au produit L.

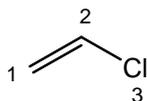
- Nommer les différentes réactions qui se produisent, sachant que seule la double liaison conjuguée à la C=O est touchée.
- Représenter les produits obtenus.
- En général, le tétraoxyde d'osmium n'est utilisé qu'en quantité catalytique. Pourquoi ?
- Quel autre réactif aurait-on pu utiliser, et dans quelles conditions expérimentales ?

L'estrone est finalement obtenue après quelques traitements supplémentaires, non étudiés ici.

2. Réactivité organique

1. Étude du chloroéthène

La formule du chloroéthène est :



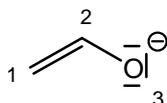
Le tableau des coefficients des OA dans les OM π calculées par la méthode de Hückel est :

Énergies	Atome 1	Atome 2	Atome 3
$\alpha + 2,10 \beta$	0,113	0,238	0,965
$\alpha + 0,93 \beta$	0,710	0,660	-0,246
$\alpha - 1,03 \beta$	0,695	-0,713	0,094

- Rappeler les approximations de la théorie de Hückel.
- Donner le signe et la signification physique des paramètres α et β .
- Montrer, par l'écriture d'hybrides de résonance, quels sont les atomes qui interviennent dans la délocalisation des électrons π de la molécule.
- D'après ces formules mésomères, combien d'électrons π comporte le système ? Tracer le diagramme énergétique des OM π et les représenter.
- Commenter les signes des coefficients attribués aux différents atomes dans chaque OM π .
- Quelle est l'OM HO du chloroéthène ? Quelle est son OM BV ?
- On rappelle que la molécule d'éthène possède deux OM π d'énergies $\alpha + \beta$ et $\alpha - \beta$. Quel est l'effet de l'atome de chlore sur les niveaux d'énergie de l'éthène (si on considère que le chloroéthène provient de l'interaction d'un atome de chlore et d'une molécule d'éthène) ? Le chlore a-t-il un effet donneur ou accepteur (il s'agit ici d'un effet mésomère) ?
- Calculer la charge nette sur les carbones 1 et 2 ainsi que sur l'atome de chlore. Est-ce en accord avec un effet inductif dû à l'atome de chlore ?
- Le chlorure d'hydrogène réagit en solution avec le chloroéthène : on obtient le 1,1-dichloroéthane. Proposer un mécanisme pour cette réaction.
- On suppose que la première étape de cette réaction s'est faite sous contrôle frontalier : le résultat obtenu est-il en accord avec les règles de régiosélectivité régissant ce contrôle ?
- Quelle règle est habituellement invoquée lors de l'étude de la régiosélectivité d'une addition électrophile sur un alcène ? Cette règle est-elle suivie ici ?

2. Réactivité électrophile ou nucléophile

L'ion éthénolate est :



Le tableau des énergies et des coefficients des OA dans les OM π de l'ion éthénolate est donné :

Énergies	Atome 1	Atome 2	Atome 3
$\alpha + 1,84 \beta$	0,33	0,60	0,73
$\alpha + 0,41 \beta$	-0,75	-0,31	0,59
$\alpha - 1,28 \beta$	-0,58	0,74	-0,35

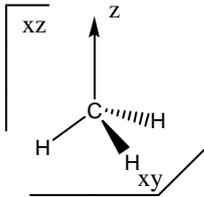
- Combien d'électrons π comporte cet ion ?
- Déterminer les charges nettes présentes sur les atomes de carbone et d'oxygène de l'éthénolate.
- Quel site de l'ion éthénolate réagira avec un réactif électrophile sous contrôle de charge ?
- Même question sous contrôle frontalier.
- En déduire le produit de réaction entre l'ion éthénolate et le 1-bromobutane dans le cas d'un contrôle de charges, et dans le cas d'un contrôle frontalier.

3. Étude du système π du propène (5/2)

En théorie de Hückel, on a l'habitude de considérer le groupement méthyle comme un hétéroatome apportant des électrons π . Ceci suppose l'existence, dans la structure du groupement méthyle, d'orbitales analogues à celles intervenant dans la délocalisation des électrons π sur les atomes communément étudiés dans cette théorie.

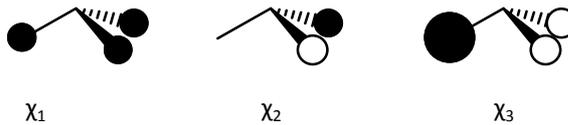
- a) Rappeler quelles sont les orbitales atomiques utilisées pour construire le système π d'une molécule conjuguée en théorie de Hückel, pour les atomes de carbone, oxygène ou azote. On précisera clairement les systèmes d'axes utilisés. Quelle propriété de ces orbitales fait qu'elles sont les seules à être retenues pour la construction du système π ?
- b) Les orbitales du fragment méthyle peuvent être considérées comme le produit de l'interaction des orbitales de l'atome de carbone et de celles d'un fragment « H_3 », correspondant à 3 atomes d'hydrogène disposés en triangle équilatéral, l'atome de carbone étant positionné hors du plan du triangle H_3 .

On considère que les 3 atomes d'hydrogène appartiennent au plan xy , et que l'atome de carbone est positionné sur l'axe z :



Les orbitales respectives considérées dans ces deux fragments sont représentées ci-dessous :

- **Orbitales du fragment H_3 :**



- **Orbitales de l'atome C :**



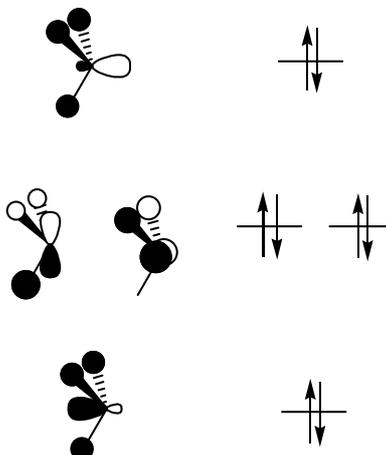
Nommer les orbitales atomiques de valence de l'atome de carbone, dans le système d'axe choisi ici (vous préciserez comment vous orientez O_x et O_y).

- c) Pour combiner ces orbitales entre elles et former le système d'orbitales du fragment méthyle, il faut s'intéresser à la symétrie respective de ces orbitales.

L'élément de symétrie principal retenu est le plan xz . Donner la symétrie (« A » pour antisymétrique, « S » pour symétrique) des sept orbitales étudiées par rapport à ce plan.

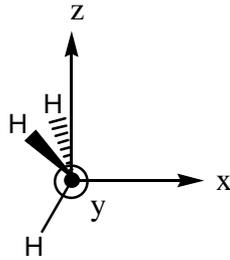
- d) En déduire quelles orbitales vont être combinées ensemble pour former le système d'orbitales du fragment méthyle.

- e) Les orbitales remplies du fragment méthyle sont les suivantes :



On constate l'existence de deux orbitales dégénérées.

On considère un nouveau système d'axes, par rapport au fragment méthyle construit :



- i - Représenter, dans le même système d'axes, les orbitales moléculaires de la molécule d'éthène, si le plan xOy est celui de la molécule.
- ii - La molécule de propène est considérée comme une interaction d'une molécule d'éthène et d'un fragment méthyle. Déduire de l'allure des orbitales du méthyle laquelle permet de considérer ce groupement comme un hétéroatome intervenant dans la délocalisation des électrons π sur la molécule de propène ; retrouver le nombre d'électrons π qu'il apporte à la délocalisation.