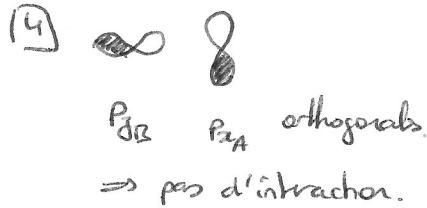
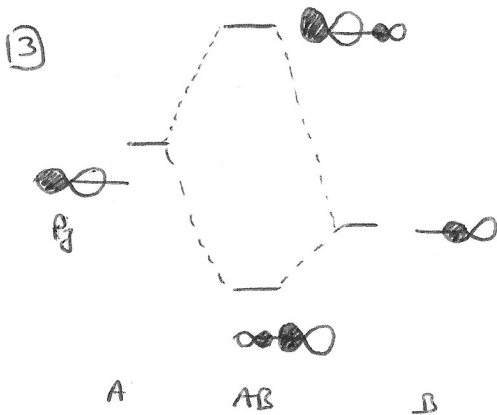
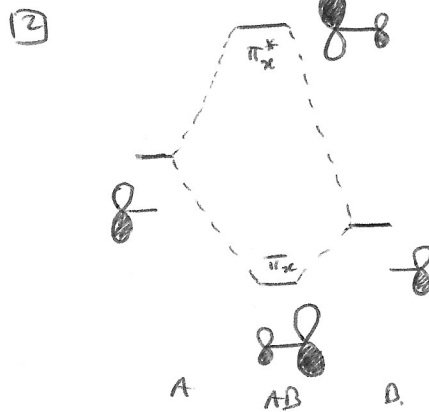
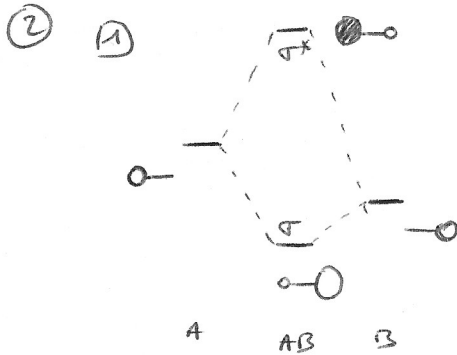




1- ORBITALES MOLECULAIRES DU METHANE.

1. questions préliminaires

(1) 2 conditions d'interaction  $\left\{ \begin{array}{l} \text{recouvrement non nul} \\ \text{énergies proches.} \end{array} \right.$



⚠ atome B plus électro-négatif  
=> ses OA sont + basses en énergie.

2 - Géométrie tétraédrique.

(1) Analyse des symétries  
(d'abord par rapport à (xy), puis par rapport à (xyz))

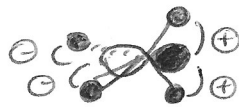
	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_3$	$\psi_4$	$\psi_5$	$\psi_6$	$\psi_7$	$\psi_8$
Symétrie	SS	SS	SS	SS	AS	AS	SA	SA

$\underbrace{SS}_{(SS)}$     $\underbrace{SS}_{(SS')}$     $\underbrace{AS}_{(AS)}$     $\underbrace{SA}_{(SA)}$

forment 2 groupes indépendants car ces orbitales sont orthogonales.

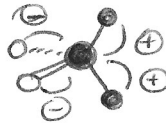
⚠ Il faut toujours s'assurer que le recouvrement global n'est pas nul. L'analyse des symétries permet de détecter les cas d'orthogonalité, mais rassure pas que le recouvrement est non nul.

Exd:  $\psi_1(ss)$  avec  $p_x(ss')$ :



→ recouvrement globalement nul.

$\psi_2(ss')$  avec  $p(ss)$ :



② Voir annexe.

### 3- Géométrie plane carrée

① Analyse des symétries des orbitals des fragments.

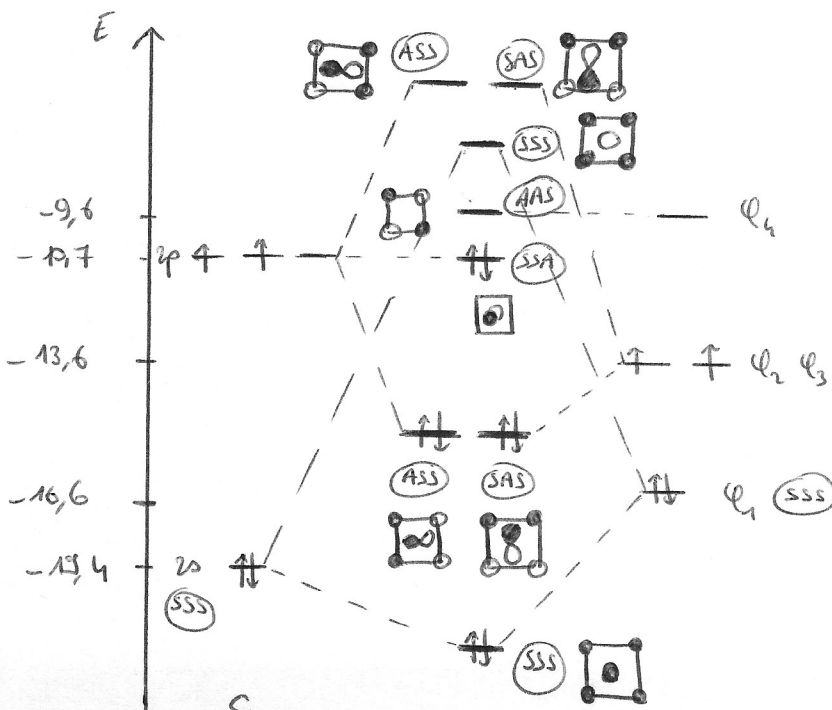
Éléments de symétrie communs aux fragments et à la molécule.

- plan (xy)
- plan (yz)
- plan (xz)

(xy)	S	A	S	A	S	S	S	A
(yz)	S	<del>S</del>	A	A	S	A	S	S
(xz)	S	S	S	S	S	S	A	S
Parité	SSS	ASS	SAS	AAS	SSS	SAS	SSA	ASS

↓  
non liant  
(-9,6 eV)

↓  
non liant  
(-10,7 eV)



Rq: il est impossible de prévoir simplement que le niveau anti-liant SSS est sous les niveaux ASS et SAS anti-liants.

Annexe (à rendre avec la copie)

C: 4 e<sup>-</sup> de valence

H<sub>4</sub>: 4 e<sup>-</sup> de valence

CH<sub>4</sub> possède 8 e<sup>-</sup> de valence



Configuration  $(1a_1)^2 (1t_2)^6$

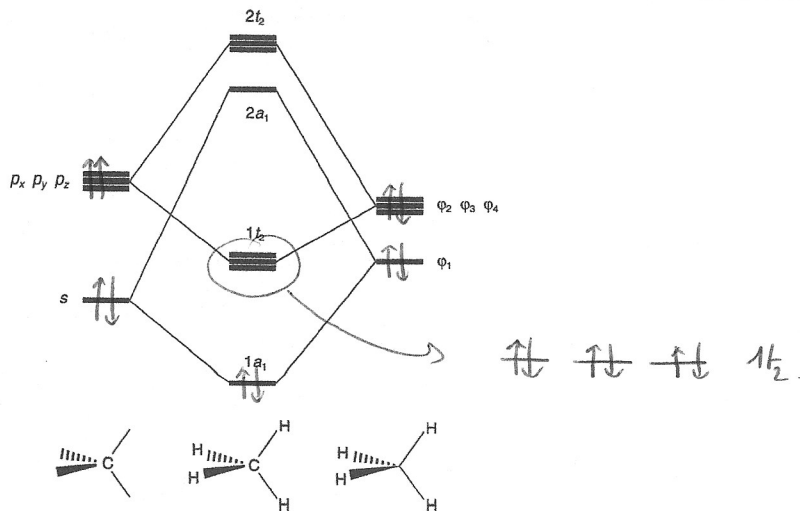
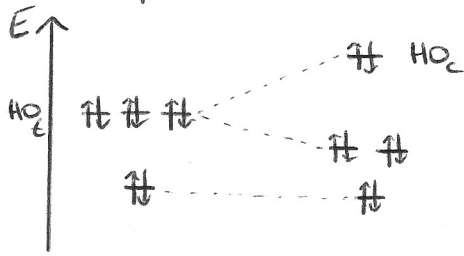


Diagramme d'OM de CH<sub>4</sub> tétraédrique

OM	Caractère liant/anti-liant	Représentation
2t <sub>2</sub>	Anti-liant	
	Anti-liant	
	Anti-liant	
2a <sub>1</sub>	Anti-liant	
1t <sub>2</sub>	liant	
	liant	
	liant	
1a <sub>1</sub>	liant	

#### 4- Choix d'une géométrie.

$\text{CH}_4$  possédant 8 e<sup>-</sup> de valence, la HO est la plus haute orbitale représentée sur le diagramme fourni



La HO étant + haute en énergie dans la géométrie carrée, on en déduit que cette géométrie conduirait à une énergie supérieure à celle de la géométrie tétraédrique.

Tétraédrique + stable que carré pour  $\text{CH}_4$ .  
Cohérent avec VSEPR.

#### 5- Comparaison $\text{CH}_4$ et $\text{BH}_4^-$ .

$\text{CH}_4$  : 8 e<sup>-</sup> de valence.

$\text{BH}_4^-$  : 3 e<sup>-</sup> pour B (+) 4 e<sup>-</sup> pour les 4 H (+) 1 e<sup>-</sup> de la charge négative  
⇒ 8 e<sup>-</sup> de valence également.

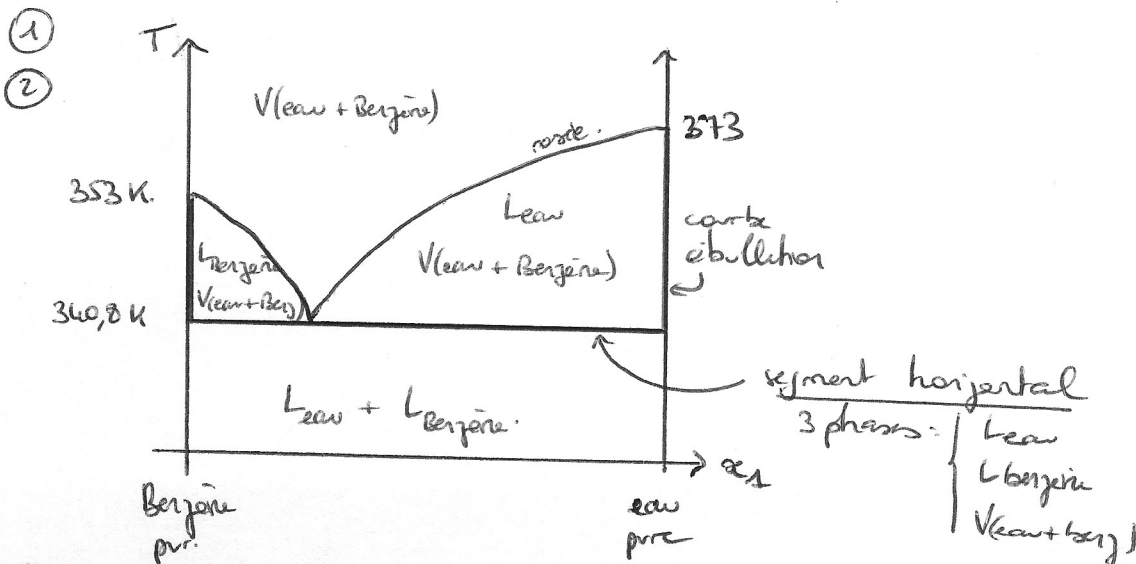
$\text{CH}_4$  et  $\text{BH}_4^-$  sont isoelectroniques.

Dans  $\text{CH}_4$ , l'orbitale liante est + développée sur C.

Dans  $\text{BH}_4^-$ , la probabilité de présence augmente vers les H.

⇒ Cohérent avec les électronégativités :  
 $\chi_C > \chi_H \Rightarrow$  C attire légèrement les e<sup>-</sup> des liaisons C-H.  
 $\chi_B < \chi_H \Rightarrow$  e<sup>-</sup> des liaisons B-H attirés par les H.

### 2- BINAIRE EAU - BENZENE.



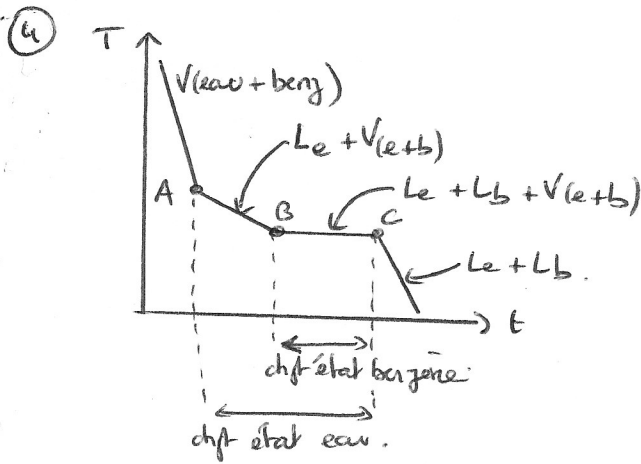
③ Non miscibilité à l'état liquide.



La non miscibilité est prénisible :

- H<sub>2</sub>O est polaire et protique
  - Benzène est apolaire et aprotique
- Les interactions intermoléculaires diffèrent.

Protique : possède 1 H labile capable d'être mis en jeu dans des liaisons H, ou d'être arraché par 1 base de force adéquate.



- A : apparition 1<sup>ère</sup> goutte d'eau.
- B : apparition 1<sup>ère</sup> goutte benzène
- C : disparition dernière bulle de vapeur contenant eau + benzène.

A → début de liquéfaction ⇒ phénomène exothermique qui ralentit le refroidissement.

B → la 2<sup>nd</sup> liquéfaction s'ajoute à la 1<sup>ère</sup> ⇒ ralentissement du refroidissement encore + fort.

Palier BC : Espèces présents : Eau(l), Benzène(l), Eau(v), Benzène(v).

⇒ Paramètres intensifs décrivant le système :  $T, P, x_{eau}^l, x_{eau}^v, x_{benz}^l, x_{benz}^v$  }  $K=6$ .

⇒ Relations entre ces paramètres intensifs :

$$\left. \begin{aligned} x_{eau}^l &= 1 \\ x_{benz}^l &= 1 \end{aligned} \right\} \Delta \text{ phases liquides pures.}$$

$$x_{eau}^v + x_{benz}^v = 1.$$

Changement d'état de l'eau :

$$Eau(l) = Eau(v) \Rightarrow K_1^0 = 1 \Rightarrow K_1^0 = \frac{P_{eau}/P^0}{1} = x_{eau}^v \left( \frac{P}{P^0} \right)$$

$$Benz(l) = Benz(v) \Rightarrow K_2^0 = x_{benz}^l \left( \frac{P}{P^0} \right)$$

$$\Rightarrow \nu = K - Y = 6 - 5 = 1 \text{ DDL.}$$

La pression étant fixée, le système ne dispose plus d'aucun degré de liberté.

⑤ Mélange équimolaire  $\Rightarrow x_1 = 0,50$ .

① Début d'ébullition à 340,8 K.

Phase vapeur: composition hétéroazeotrope:  $x_1^v = 0,26$ .

② Dès que  $T$  dépasse 340,8 K, le benzène liquide a totalemment disparu.

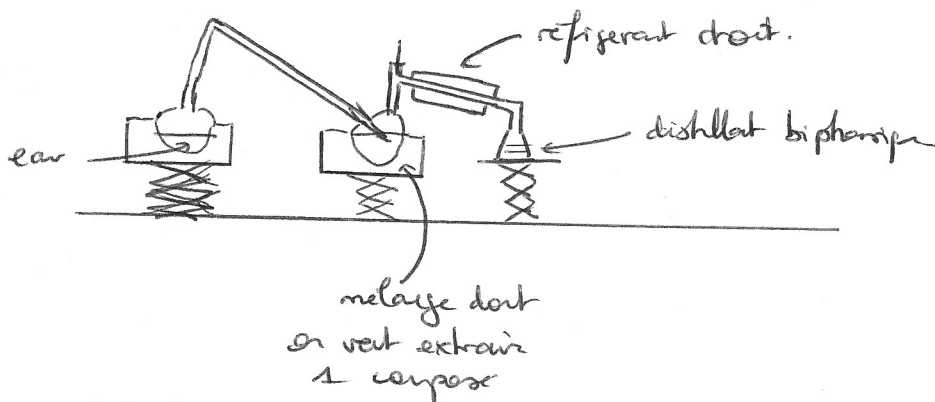
La phase vapeur a la composition du mélange hétéroazeotrope.  
(théorème de l'horizontale ds le domaine diphasé).

③ Entraînement à la vapeur = extraction d'un composé organique présent au sein d'un mélange par introduction de vapeur d'eau chaude.

- la vapeur d'eau chaude permet de faire bouillir le liquide  $\Rightarrow$  Vapeur produite = mélange hétéroazeotrope.

- Après liquéfaction, les 2 liquides (eau + orga) se séparent.

④



⑥ ① Sous le segment horizontal: 2 phases liquides  $\left\{ \begin{array}{l} n_{eau}^l = 1,4 \text{ mol} \\ n_{benz}^l = 0,60 \text{ mol} \end{array} \right.$

② Dans le domaine diphasé lateral droit. Eau liquide pure  $\oplus$  Vapeur (eau + benzène)

Théorème horizontal:  $x_1^l = 1$   $x_1^v = 0,50$   $x_1^{\text{global}} = 0,70$ .

Th. moments:  $n_{\text{tot}}^l + n_{\text{tot}}^v = 2,0 \text{ mol}$ .

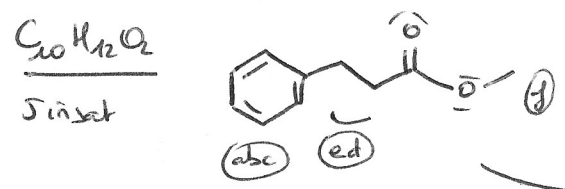
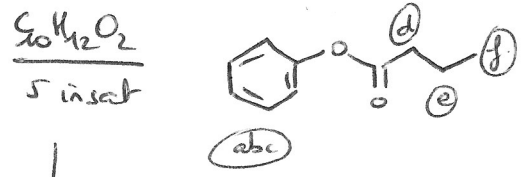
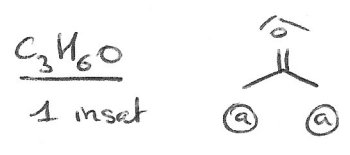
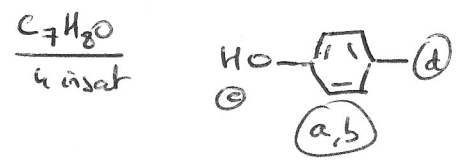
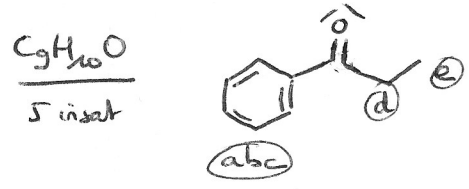
$$M_L \cdot n_{\text{tot}}^l = M_V \cdot n_{\text{tot}}^v \Rightarrow (1 - 0,70) n_{\text{tot}}^l = (0,70 - 0,50) (2,0 - n_{\text{tot}}^l)$$

$$\Rightarrow n_{\text{tot}}^l = 0,80 \text{ mol} \Rightarrow \frac{n_{eau}^l}{n_{\text{tot}}^l} = 0,80 \text{ mol (liq = eau pure)}$$

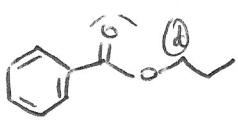
$$n_{\text{tot}}^v = 1,20 \text{ mol} \Rightarrow \frac{n_{benz}^v}{n_{\text{tot}}^v} = 0,60 \text{ mol et } n_{eau}^v = 0,60 \text{ mol}$$

③ 1 seule phase vapeur contenant 1,4 mol d'eau et 0,60 mol de benzène.

3 - DIAGNOSTIC RMN.

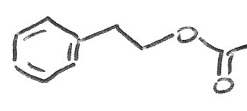


↳ A

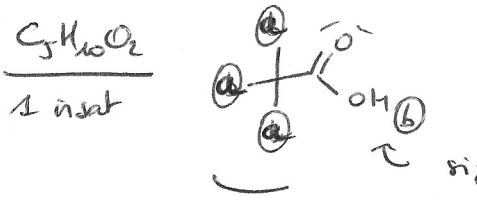


demanderait les mêmes couplages (m multiplicité) mais le signal (d) serait beaucoup plus déblindé.

↳ m q p

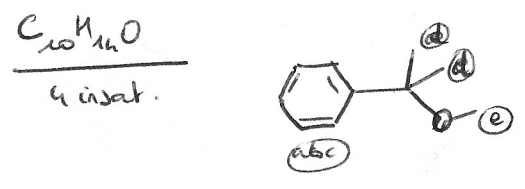
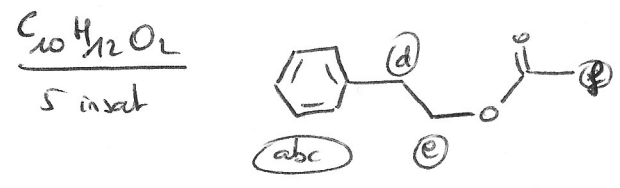


(f) serait moins déblindé.

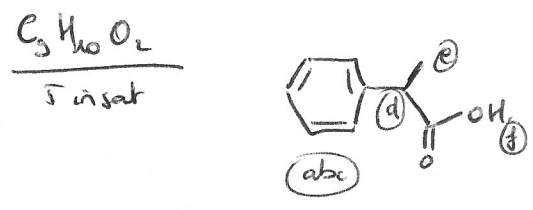


signal > 9 ppm => H d'un aldehyde ou d'un acide carboxylique

9H = 3CH<sub>3</sub> équivalents.



erreur d'énoncé : ce ne pouvant pas être C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>

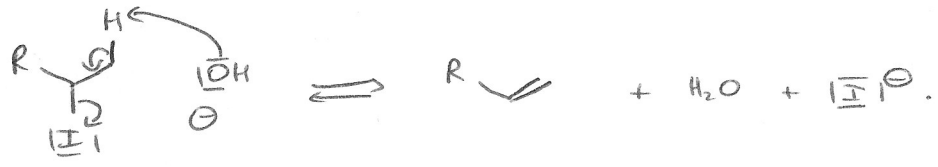


Commentaire l'analyse des multiplicités (singlet / doublet / ...) et des intégrations est prioritaire devant l'utilisation des tables, hormis pour les H portés par cycles aromatiques (7 à 8 ppm), les groupes aldehydes ou acides carboxyliques.

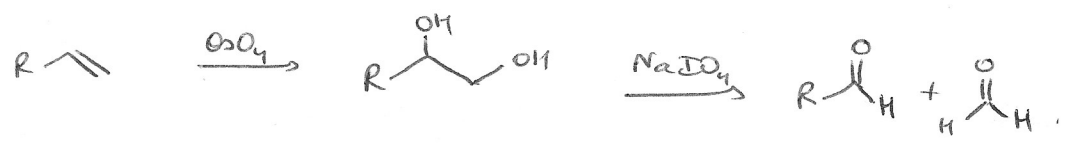
les tables servent à trancher entre 2 structures.

3. ETUDE D'UNE SYNTHÈSE

① Il y a  $\beta$ -élimination, vraisemblablement bimoléculaire.  
 Il faut 1 base forte (NaOH par exemple) et un chauffage fort.

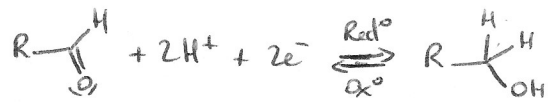


② Il y a couple oxydant de la double liaison C=C.  
 ⇒ Réactif de Lemieux-Johnson.



③ le groupe alcool est protégé sous forme d'ester dès l'étape 1 → 2. La déprotection intervient de 5 → 6.  
 Le groupe aurait pu être oxydé lors de l'étape 3 → 4.

④ 6 → 7 est une réduction du groupe aldéhyde en alcool primaire.



Réduction = gain d'e<sup>-</sup>.

⑤ le groupe aldéhyde est associé à 1 bande de vibration très forte vers 1700 cm<sup>-1</sup>, due à l'élongation de la liaison C=O.

la réaction fait disparaître ce groupe, et donc la bande associée en spectroscopie IR.

La R<sup>o</sup> forme un groupe alcool, mais le réactif en possédait déjà 1. La bande associée n'apparaît donc pas lors de la réaction.

⑥ l'absorbance du milieu réactionnel suit la loi de Beer-Lambert si le milieu n'est pas trop concentré.

$$A = \epsilon l [c=O]$$

↳ on se place à la longueur d'onde d'absorption liée à c=O.

$$\nu = - \frac{d[c=O]}{dt} = k [c=O]^\alpha \Rightarrow \boxed{- \frac{dA}{dt} = k A^\alpha} \quad \text{car } [c=O] = \frac{A}{\epsilon l}$$

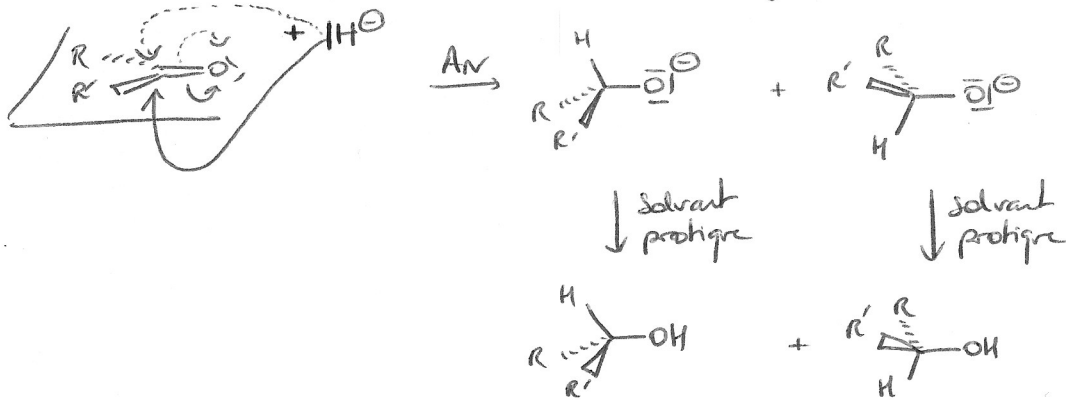
La loi de Beer-Lambert ne s'applique pas uniquement aux rayonnements UV ou visibles.

En faisant des hypothèses sur l'ordre  $\alpha$ , le tracé de  $A = f(t)$ ,  $\ln A = f(t)$  et  $\frac{1}{A} = f(t)$  permet d'identifier l'ordre partiel associé à l'aldéhyde.

La perte du seul tracé linéaire permet de remonter à la valeur de la constante de vitesse k.

# 4 - SYNTHÈSE DE LA CLAWKERINE A

① Addition d'un nucléophile sur un carbonyle:



le solvant est généralement un alcool (EtOH).  
Il peut céder 1 H.

L'addition crée 2 stéréoisomères  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Si} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} \right] \text{R} \neq \text{R}' \text{ et } \text{R} \neq \text{H}, \text{R}' \neq \text{H}.$

Il ne faut pas chercher à qualifier la relation de stéréoisomérisie sans savoir si R et R' portent des C\*.

② Réductions = étapes 1 et 9. (carbonyle → alcool)  
On utilise classiquement  $\text{NaBH}_4$  (tétrahydroborate de sodium)  
L'hydrolyse acide permet de séparer la partie métallique (bore) de l'alcool formé (l'alcool joue le rôle de ligand)

ce rôle est analogue à celui observé par la synthèse magnésienne.

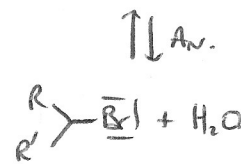
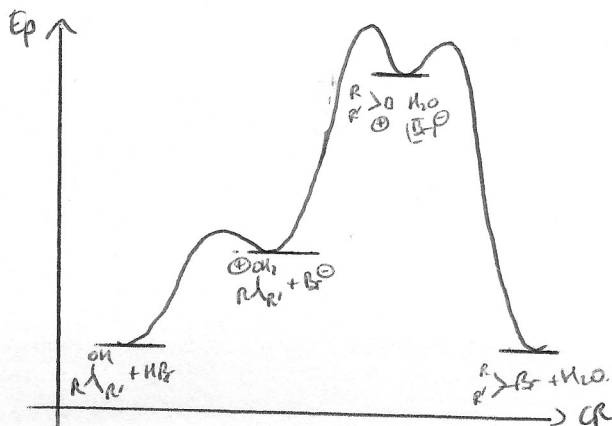
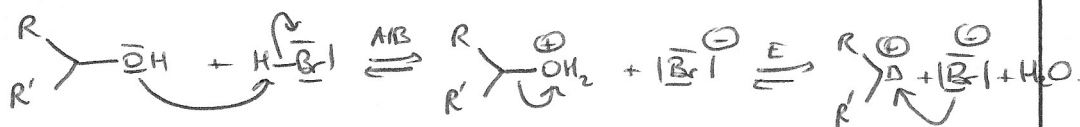
③ le plus simple pour transformer le groupe hydroxyle en brome, est d'utiliser  $\text{PBr}_3$ .



Autre option: formation d'un éther sulfonique, puis substitution par l'ion bromure



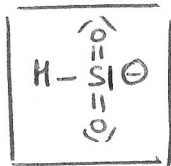
④ Mécanisme de la réaction entre un alcool et HBr.



3 étapes  
⇒ 3 cols à franchir.

la formation du carbocation est vraisemblablement l'étape la plus difficile de ce mécanisme

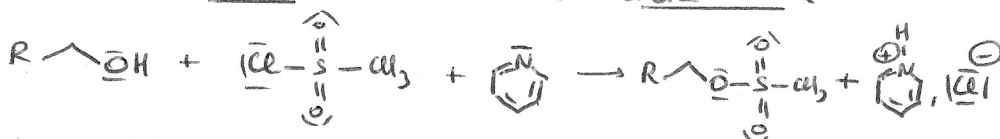
⑤ Schéma de Lewis :



⑥ Il y a substitution de Br par l'ion sulfinate. Probablement  $S_N2$  car le site bromé (électrophile) est très accessible (par encombrement).



⑦ la formation d'éther sulfoné (ici un mésylate) nécessite l'utilisation de  $\text{Ms-Cl}$  et l'utilisation d'une base.



Intérêt de l'étape: remplacer  $-\text{OH}$  par un meilleur groupe partant.

⑧ L'étape 9 est stéréosélective.

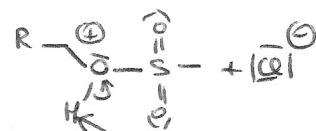
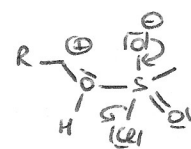
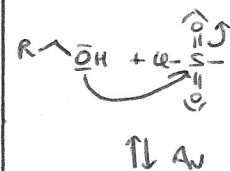
L'addition de l'hydrogène par l'une ou l'autre des faces du carbonylé crée 2 configurations possibles.

Ici, seule une des 2 est obtenue.

Rq: il y a de fortes chances que le réducteur utilisé ne soit pas  $\text{NaBH}_4$  (qui s'additionnerait de façon à peu près équivalente sur les 2 faces du carbonylé) mais plutôt une enzyme (hautement sélective)

S:  $6e^-$   
O:  $6e^-$   
H:  $1e^-$   
}  $20e^-$  de valence  
R  $\text{H-SO}_2^-$

Mécanisme hors-prof



Méca d'A<sub>N</sub>+E (et non de S<sub>N</sub>)  
= comme par les chlorures d'acyle.