

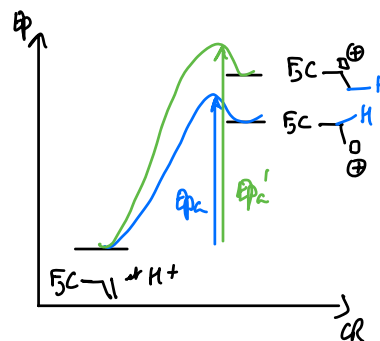


1- ADDITION D'UN PROTON SUR UN DERIVE ETHYLENIQUE:

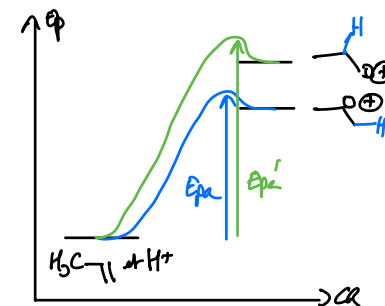
- ① Le proton H^+ est ici électrophile : le dérivé éthylénique intervient par sa HO (nucléophile)
 → le meilleur nucléophile est celui dont la HO est la + haute ⇒ le propène

Le modèle classique aurait conduit à la même conclusion...
 - CF_3 group fortement attracteur diminue la densité électronique entre les 2 atomes de C
 ⇒ $F_3C-CH=CH_2$ est nucléophile qu'éthène
 - CH_3 est donneur d'électrons donc accroît la densité électronique ⇒ $H_3C-CH=CH_2$ + nucléophile qu'éthène.

- ② Le dérivé éthylénique intervient par sa HO. le site nucléophile (qui va fixer H^+) est le site le + contributif à la HO.



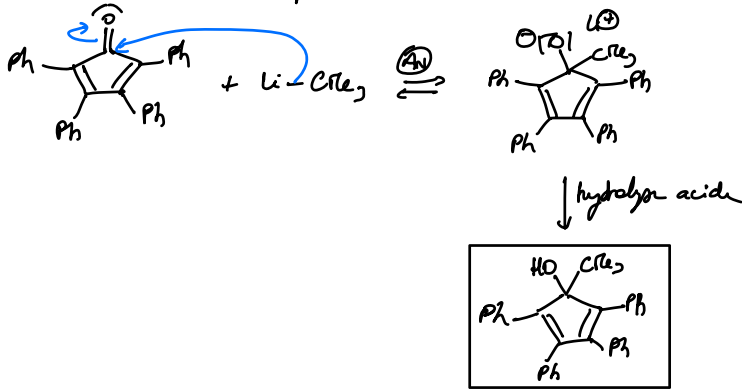
Fixation préférentielle sur C_2
 car le carbocation obtenu par fixation de H^+ sur C_2 est très stabilisé (lacune au pied du groupe $-CF_3$ très attracteur)



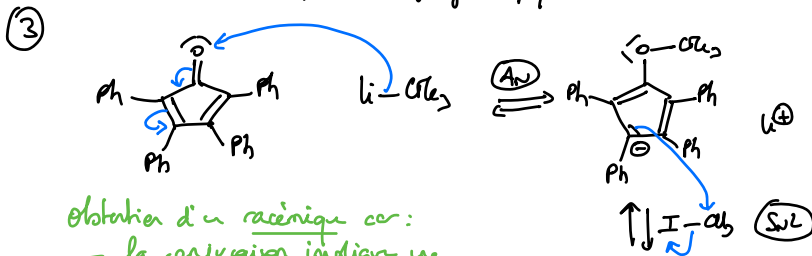
Fixation de H^+ préférentiellement sur C_3 (l'autre carbocation est moins stabilisé par hyperconjugaison).

2 - ADDITION D'UN NUCLEOPHILE SUR UN CARBONYLE.

- ① Contrôle de charge : le nucléophile agit sur le site le + chargé positivement, donc a priori l'atome de carbone relié à O.

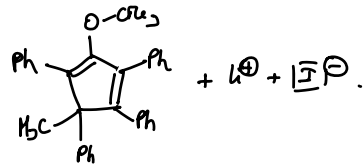


- ② La cétone joue le rôle d'électrophile : sa BV sur l'OF permette. Le site le + contributif à la BV de la cétone est l'atome d'oxygène ⇒ c'est le site électrophile sous contrôle orbitalaire. Le nucléophile s'y fixe préférentiellement.



Obtention d'un racémique car :

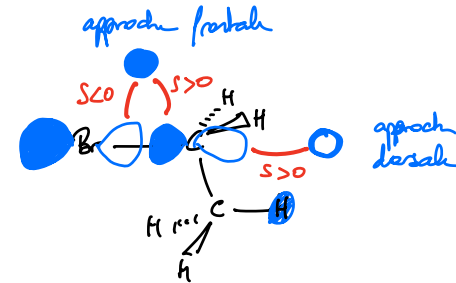
- la conjugaison implique une planéité locale
- les 2 faces du carbanion sont d'accessibilité identiques : l'électrophile CH_3I peut s'approcher par les 2 faces sans qu'une voie ne soit privilégiée.



3 - ETUDE ORBITAIRE DE REACTIONS SUR HALOGENOALCANES.

- ① Le nucléophile agit par sa HO : il apporte des e^- dans la BV du bromoéthane :

- la BV est anti-liée entre C et Br : apporte des e^- de cette σ^* entraîne donc la rupture de liaison C-Br
- l'approche associée au recouvrement maximal (donc au chemin réactionnel le + bas en énergie, donc le + facile) est l'approche dorsale



La coloration de l'orbitale du nucléophile stéréotypée par permet de recouvrement en phase avec l'OA du carbone puisque le nucléophile se lie à cet atome

Lors de la E_2 , la base / nucléophile agit sur la BV de l'halogénoalcane. L'atome d'hydrogène y contribue de manière moins forte que le carbone fonctionnel, mais il existe une probabilité non nulle que le nucléophile / base s'y lie.

- ② (a) Contrôle de charge exclu car ce n'est dans ce cas le fluoroéthane qui vait de + réactif. (χ_F maximale ⇒ charge partielle maximale sur C)

Contrôle de charge : $\text{EtF} > \text{EtCl} > \text{EtBr} > \text{EtI}$.
 or $\chi_F > \chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{I}}$.

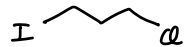
B) Dans la S_N2 , l'halogénure est l'électrophile \rightarrow étude de sa BV.

+ la BV est bas, + l'électrophile est réactif sans contrôle stérique.

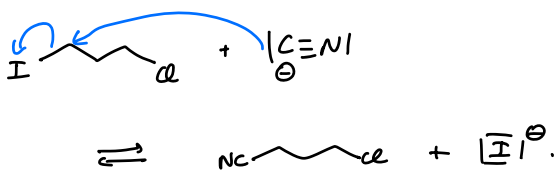


Rq dans le modèle classique, l'ordre de réactivité des halogénures est rationalisé en comparant la polarisabilité de la liaison C-X:
 I est le + volumineux (rayon \uparrow qd on \downarrow colonne)
 \rightarrow le + polarisable
 \rightarrow rupture de liaison C-X facilitée.

C)



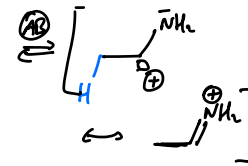
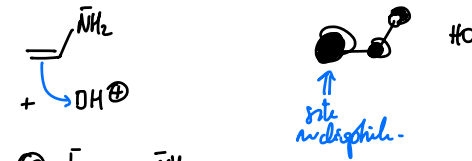
liaison C-I + polarisable que C-Cl.
 $\Rightarrow S_N2$ sur site iodé majoritairement.



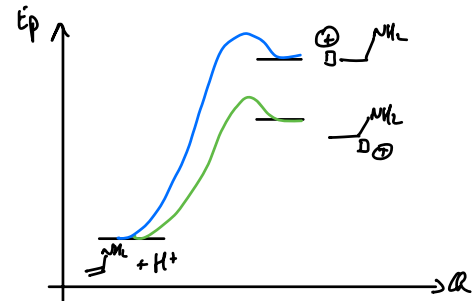
4- ADDITION D'UN PROTON SUR UN DERIVÉ ETHYLENIQUE.

Le proton DH^+ est l'électrophile ; le dérivé éthylénique est ici le nucléophile : le proton se fixe majoritairement sans contrôle cinétique préalable sur le site le + contributif de la HO.

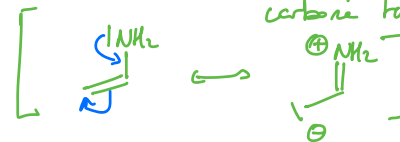
a)

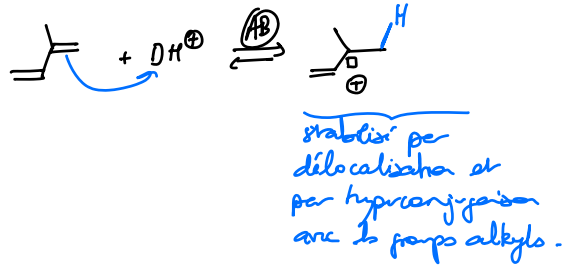
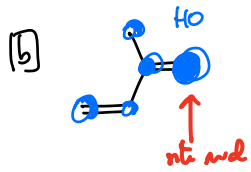


cohérent avec modèle classique car carbocation + stabilisé que celui obtenu avec fixation H^+ sur autre carbone. (délocalisation).

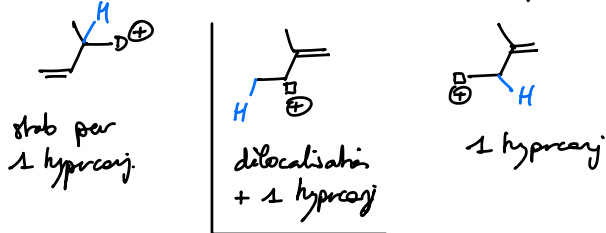


Avec argument classique l'étude de réactivité montre \perp charge partielle négative sur le carbone terminal.



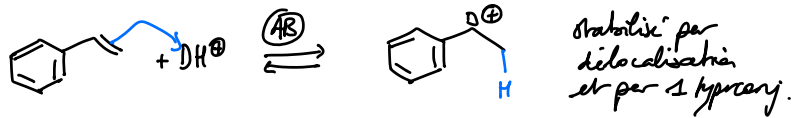
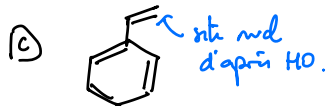


Autre carbocation qui aurait pu être formé par addition sur C=C

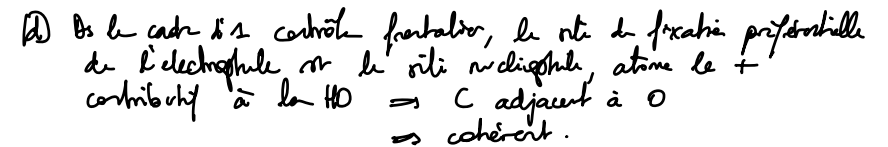
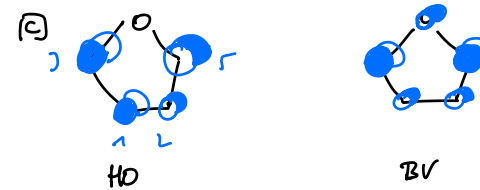
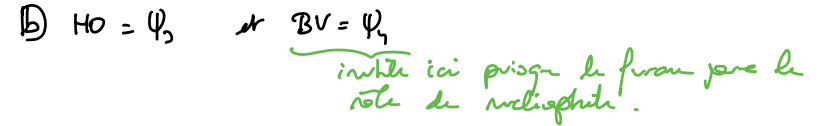
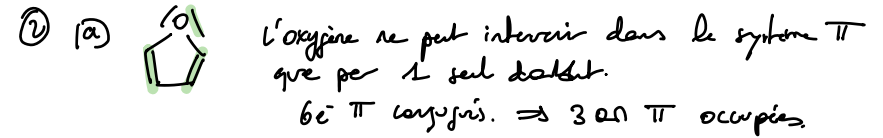
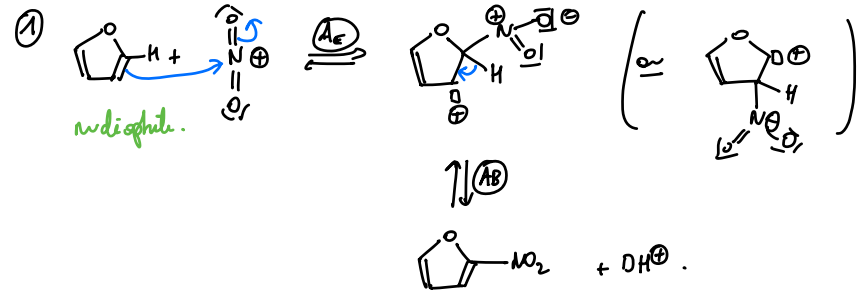


2^{ème} option mais moindre stabilisation

Le coef du carbone terminal de gauche dans la HO n'est pas si faible par rapport à celui de droite. \Rightarrow mélange vraisemblable.

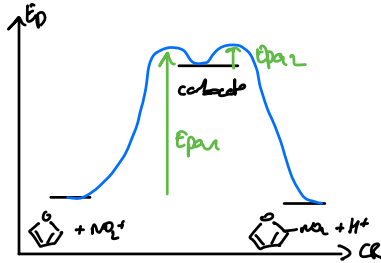


5- NITRATION D'UN COMPOSE AROMATIQUE.



Rq la symétrie du furan fait que les 2 atomes de carbone adjacents à O sont de rôles équivalents. (ils en sont parfaitement symétriques en termes de contributions par ce atome : coef au carré).

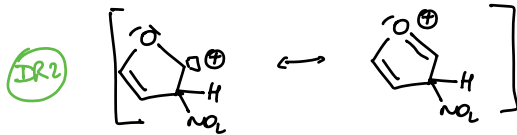
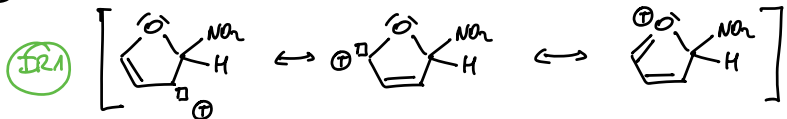
③ a) le carbocation n'est haut en énergie malgré la délocalisation électronique qui le stabilise. sa formation est l'ECS.



$E_{pa1} \gg E_{pa2}$
 $\Rightarrow k_1 \ll k_2$
 $\Rightarrow (1)$ n'est pas l'ECS.

C'est bien l'étape durant laquelle se pose la régiosélectivité car la question est celle du lieu de fixation de NO_2^+ , fixation qui entraîne la formation du carbocation.

b) 2 options



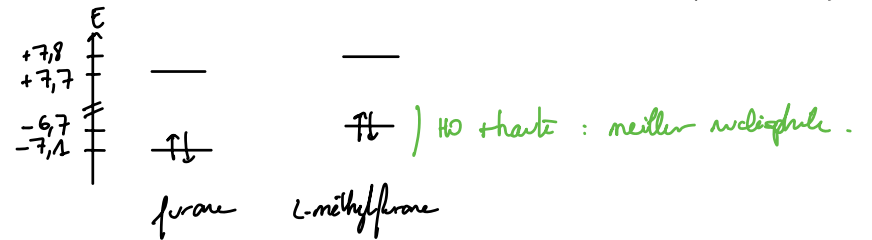
IR1 + stabilisé
 \Rightarrow + bas en énergie
 \Rightarrow Epa 1 + facile pour accéder à IR1 (Hammond)

Le produit majoritaire sous contrôle cinétique n'est pas le + vite formé, donc le + facile à former lors de l'ECS.
 \Rightarrow c'est le produit issu du carbocation IR1.
 \Rightarrow cohérent.

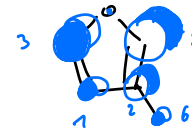
④ l'aromatisme pour le rôle de nucléophile : il agit d'abord + vite que sa HO n'est haute.

HO de furane : $-7,1$ eV. (Ψ_2)

HO de 2-méthylfurane : $-6,7$ eV (Ψ_1 car $\delta e^- \pi$: 2 apports par groupe π d'après enoncé)



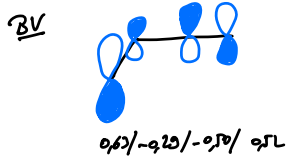
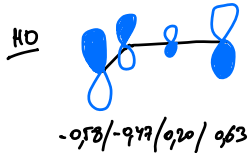
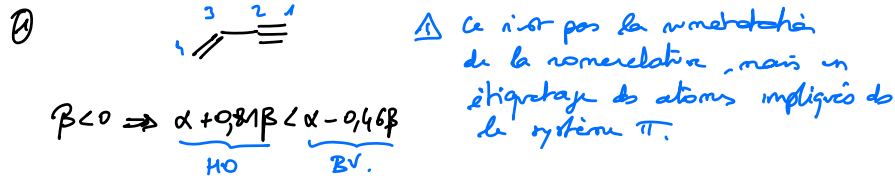
Représentons la HO de 2-méthylfurane



⚠ les numéros ne sont pas ceux de la nomenclature officielle, seulement les indices dans le logiciel de modélisation.

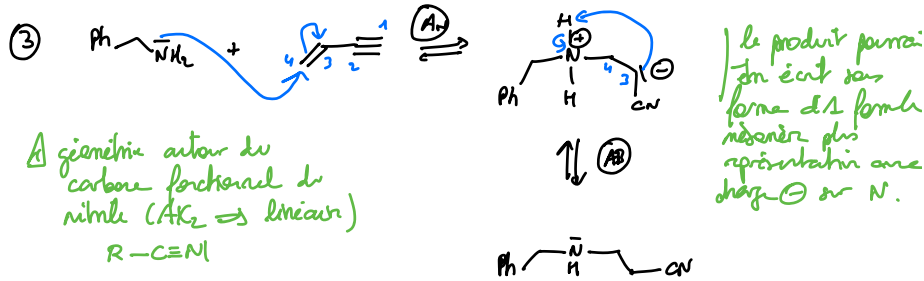
Le groupement méthyle n'a pas seulement accru la vitesse en élevant l'énergie de la HO. Il a également dissymétrisé la HO en augmentant les écarts de contribution entre les atomes 2 et 5. (ou 2 et 1).
 \Rightarrow la régiosélectivité n'est améliorée.

6 - NITRILE α, β -INSATURÉ.

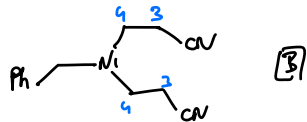


⚠ Ce n'est pas la nomenclature de la nomenclature, mais un étiquetage des atomes impliqués de la système π .

② La HO d'un nitrile intrayait avec la BV du propène nitrile. La BV se principalement développée sur l'atome de carbone terminal (4)



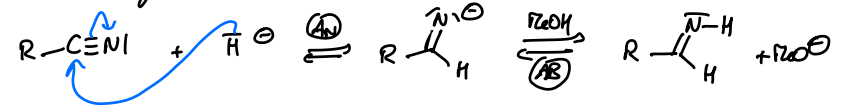
Puis l'amine secondaire formée peut à nouveau s'additionner sur une entrée de propène nitrile (signature Av + AB) par conduire à



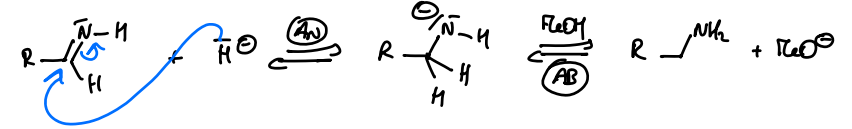
④ Action d'un hydrure H^- sur un carbonyle



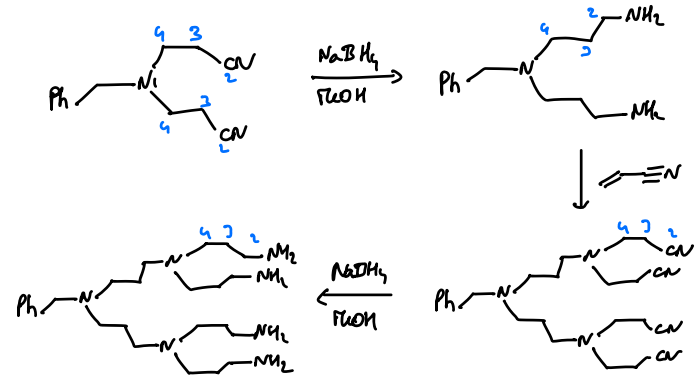
Action du hydrure sur un nitrile.



puis la signature se répète sur l'imine



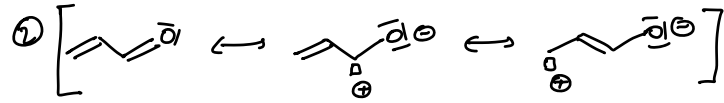
⑤ Le produit d'addition B de PhCH₂NH₂ sur le propène nitrile se d'abord réduit par NaBH₄ de le nitrile. Les amines primaires formées sont ensuite utilisées comme nucléophiles sur le propène nitrile. Enfin, l'étape de réduction se répète.



7 - ADDITIONS 1,2 et 1,4 SUR LE PROPENAL

① Les 8 π sont des combinaisons exclusives d'OA p normales au plan moléculaire.
 \Rightarrow 8 / 10 / 12 / 13.

Au total, 20 OA ont été combinés \Rightarrow 20 ON ont été construits
 \Rightarrow 4 ON n'ont pas été affichés.



2 sites partiellement chargés positivement apparaissent:
 sites électrophiles.

③ Un nucléophile agit sous contrôle de charge sur l'atome de l'électrophile le + chargé positivement: atome C₃.

④ Un nucléophile agit sous contrôle frontalier sur l'atome de la plus contributeur à la BV de l'électrophile.

Nbe e de valence total:

$$C_3H_4O : 3 \times 4 + 4 + 6 = 22 \Rightarrow 11 \text{ ON occupés.}$$

$$\Rightarrow \boxed{BV = \text{ON } 12}$$

\hookrightarrow site le + contributeur = C₁

Remarque

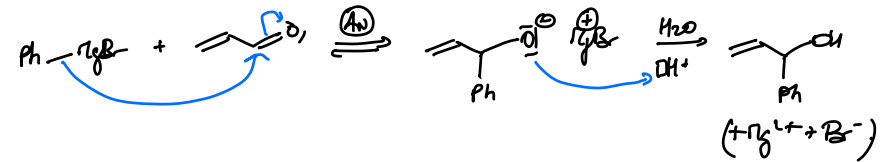
Il y a 4 ON π (1 OA p apportée par les 3C et par O)

Il y a 4 e π ()

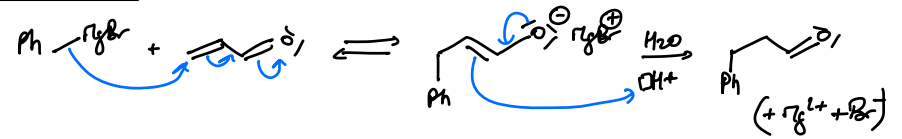
$$\Rightarrow \begin{array}{|l} \text{ON } 8 \text{ et } 10 \text{ st occupés} \\ \text{ON } 12 \text{ et } 13 \text{ st vacants} \end{array}$$

On constate que la HO qui est l'ON 11 n'appartient pas au système π .
 C'est plutôt une ON non liée car quasi-exclusivement développée sur O.

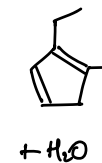
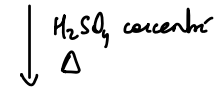
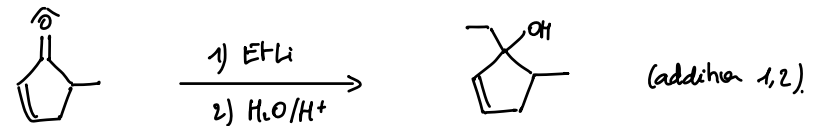
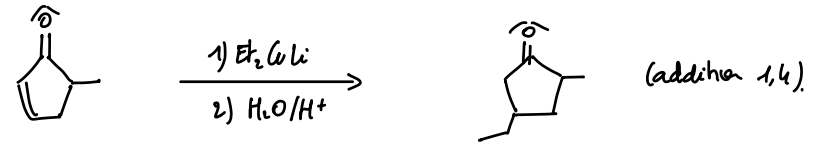
⑤ Addition 1,2



Addition 1,4



⑥



déshydratation, isomérisation Zaitsev majoritaire car fortement stabilisée par délocalisation conjugative π - σ - π)
 $+ H_2O$