

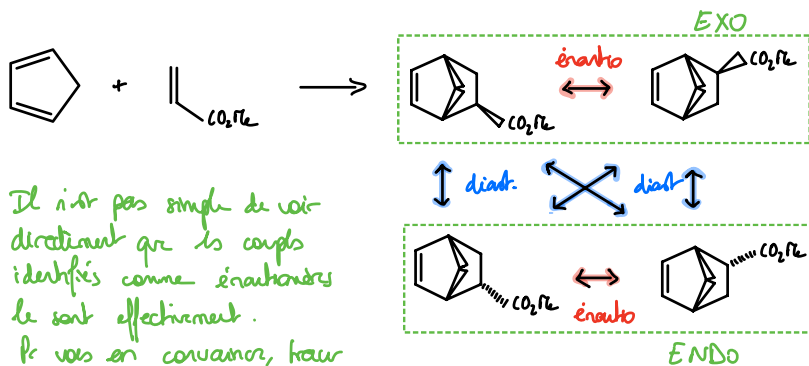


(Orger Mines 2022)

A. Exfoliation du graphite par fonctionnalisation du graphène

① Lors d'une réaction sous contrôle cinétique orbitalaire
x le produit final majoritaire est la + vite forme
x l'identification du prod majoritaire s'opère par
analyse des interactions frontalières entre les réactifs
(et non à partir de critères stériques ou de charge)

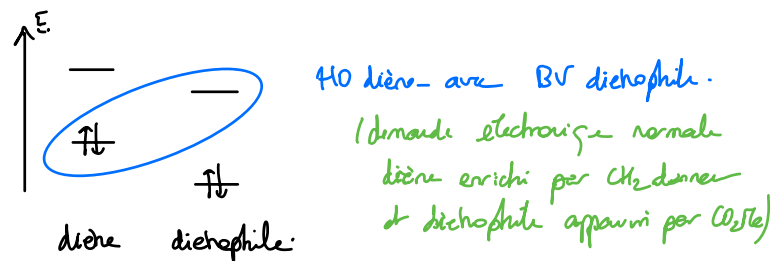
② 4 possibilités d'approche respectant l'approche supra-supra
③ x diène au-dessus ou en-dessous du diérophile
x groupe carboxylate en endo ou exo.



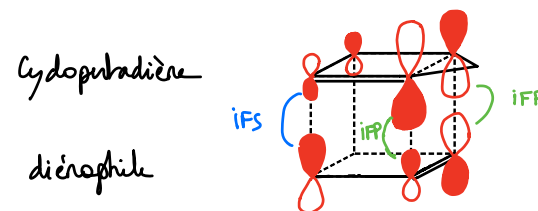
Il n'est pas simple de voir directement que les couples identifiés comme énantiomères le sont effectivement. Pt vers en conformation, tracer l'image spéculaire de l'une des entités puis opérer des rotations jusqu'à obtenir l'autre.

④ l'approche endo est favorisée car elle induit des recouvrements diéants secondaires.

Identification de l'interaction frontalière pertinente :



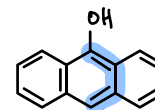
Représentation de l'interaction frontalière maximisant le recouvrement



Interactions frontalières principales (IFP) communes par les 2 approches endo et exo.

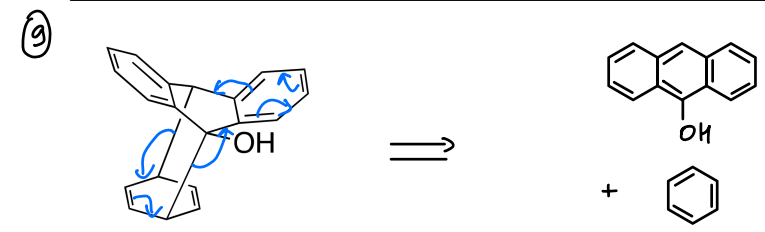
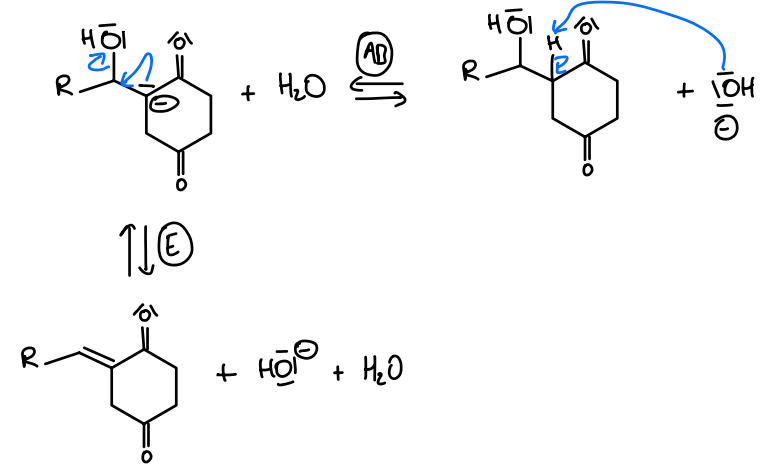
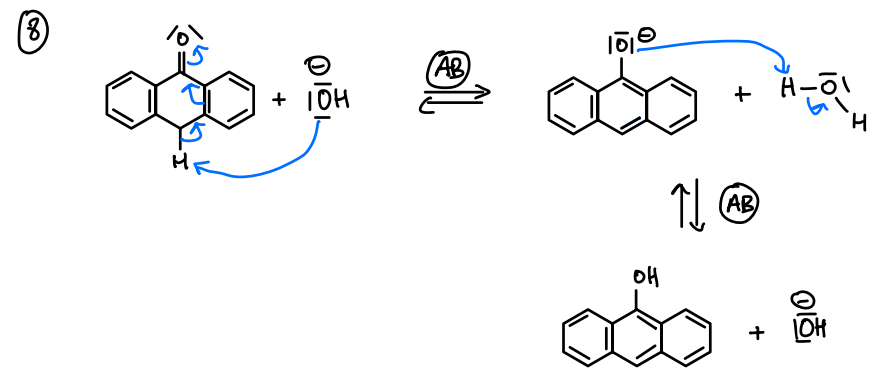
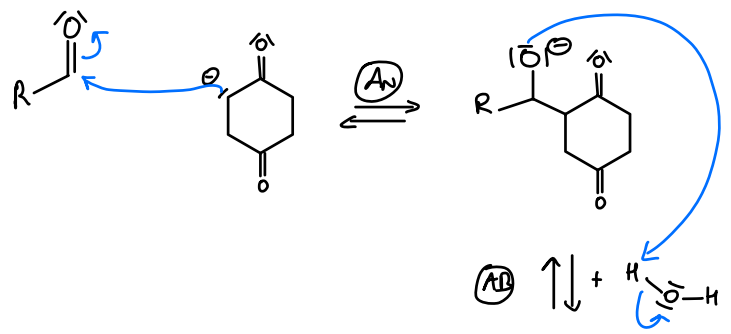
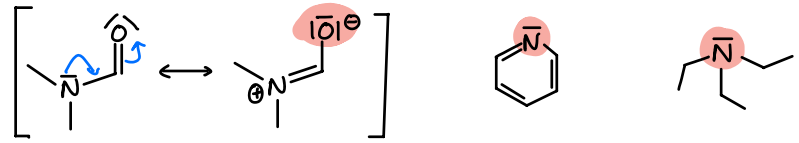
Interaction frontalière secondaire (IFS) : spécifique à l'approche endo.

⑤ L'anthracène sous sa forme endo joue le rôle de diène



⑥ Par rapport à l'anthracène, le diène est enrichi par l'effet mésomère donneur (+M) du groupe hydroxyle, ce qui tend à augmenter l'énergie des orbitales frontalières.
=> écart HO-BV réduit
=> cinétique améliorée) = règle d'Alder.

⑦ la forme enol est susceptible d'établir des liaisons H stabilisées avec le solvant accepteur de liaisons hydrogène
 c'est le cas des solvants listés dont les sites accepteurs sont identifiés



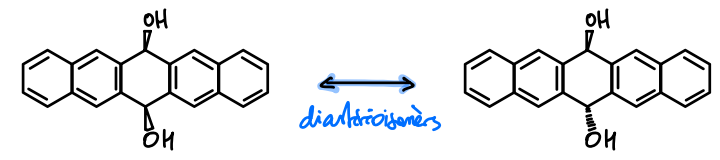
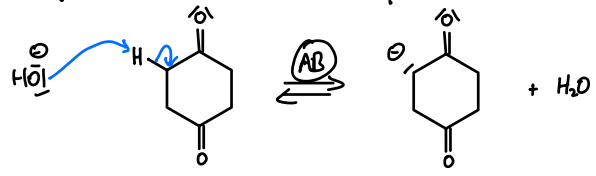
⑪ Réduction des cétones

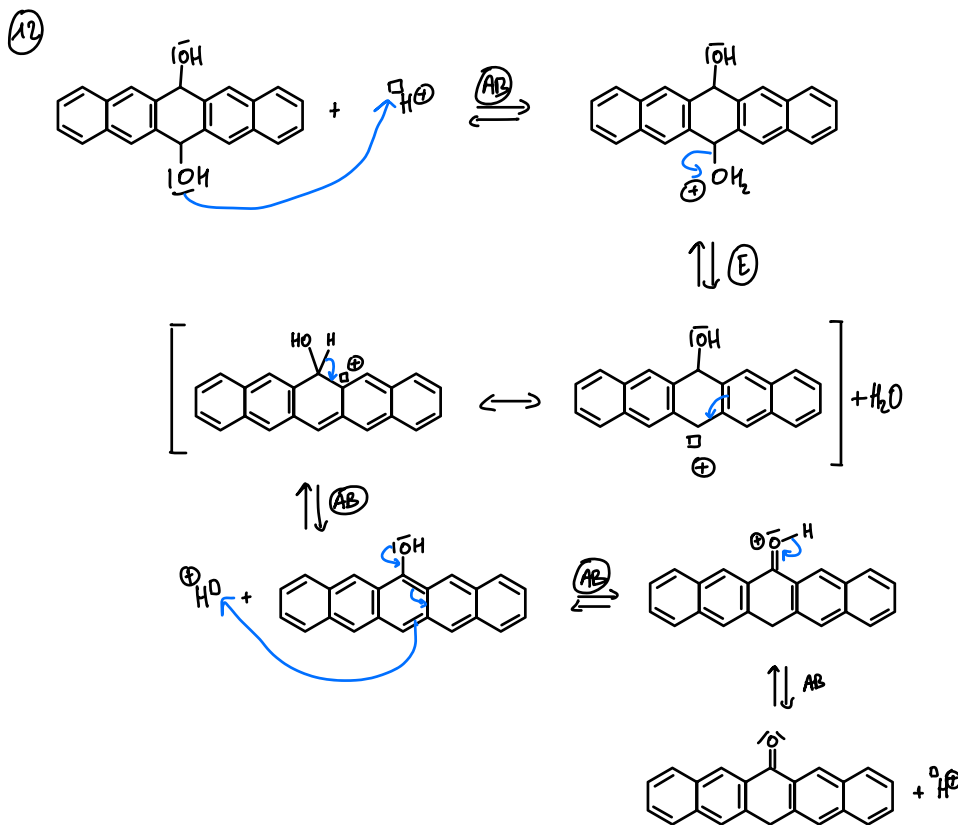
Structure 2D: A bicyclic diol with two hydroxyl groups on adjacent carbons.

2 sites → 2 orientations Δ ou ≡

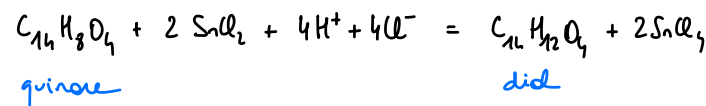
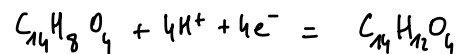
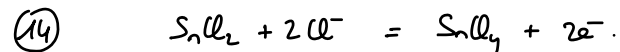
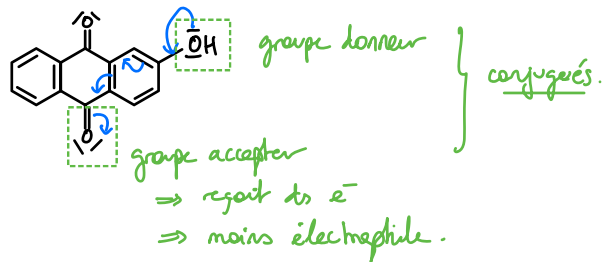
⚠ En 3D, on pourrait s'attendre à former 2x2 = 4 stéréoisomères de configuration mais le caractère achiral de ceux-ci (mésos) réduit ce nombre à 2 (il n'y a pas de carbone asymétrique).

⑩ Il s'agit d'une condensation aldolique (aldolisation + crotonisation).

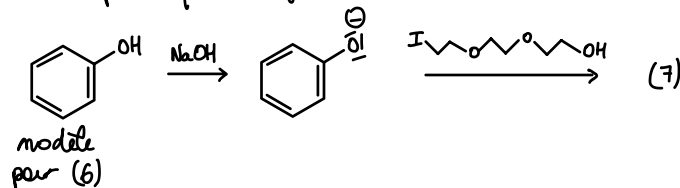




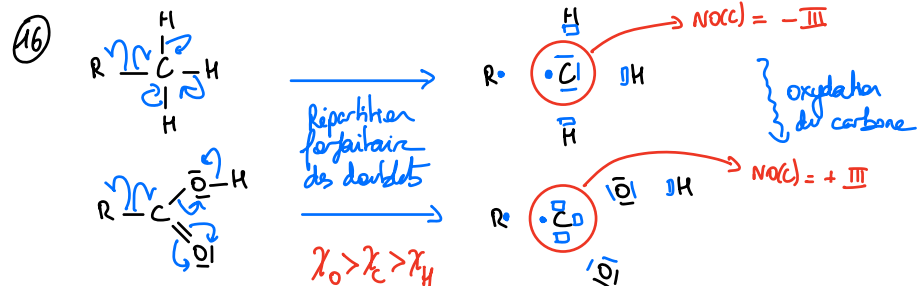
13 La quinone est stabilisée par 2 groupes hydroxyles donneurs qui limitent l'électrophilie des carbonyles (ion hydron H^+ nucléophile).



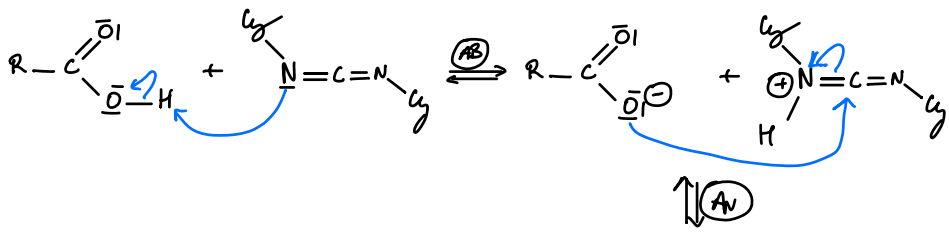
15 Il s'agit de former des éthers \Rightarrow méthode de Williamson.
Les phénols sont assez faciles à déprotéger.
Typiquement, phénol (phénate) ≈ 10 .
Le nucléophile formé agit sur un haloalkane.



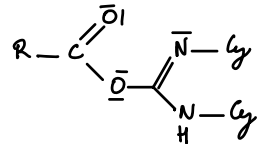
B- Post-fonctionnalisation des adduits de graphène



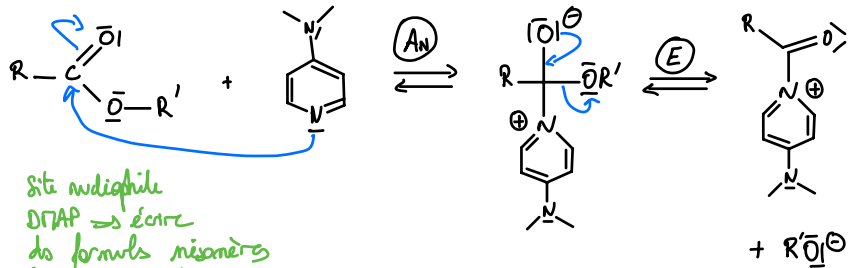
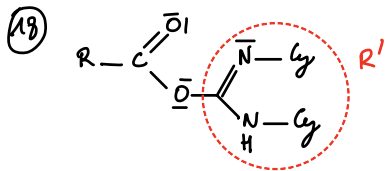
17 L'acide carboxylique cède 1 proton au DCC (base) ce qui permet d'activer son électrophilie.



peut être vu dans
certaine façon comme
1 anhydride d'acide.



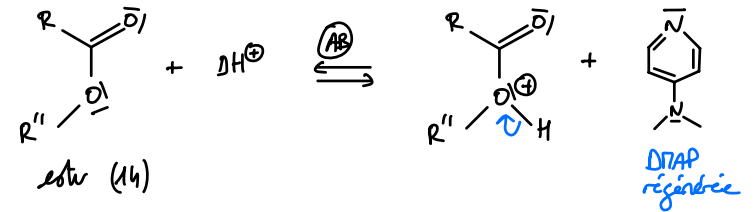
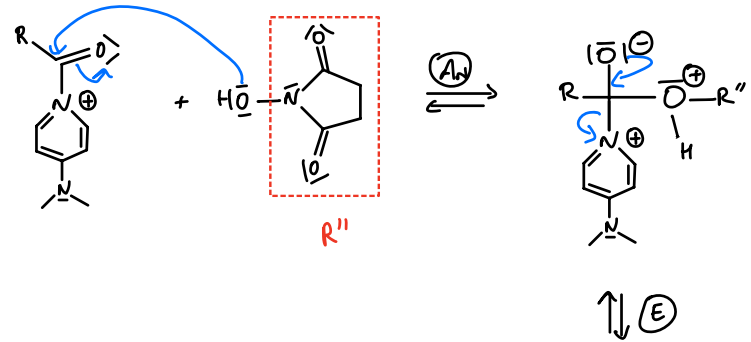
Cette première étape a servi à activer l'électrophilie de l'acide carboxylique.



Site électrophile
DCC ⇒ écrire
des formules mésonères
(Atome d'azote extra-ylidique
porter d'une charge partielle
positive)

L'acide s'additionne ensuite (AN+E+AB) sur la dernière
entité écrite (prêt d'addition de la DCC sur l'adduit
Acide carboxylique-DCC)

La DMAP sera cette fois le catalyseur. Elle contient un excellent
groupe partant, tout en activant l'électrophilie du carbone fonctionnel.
(pas d'effet mésonère de l'atome d'azote chargé \oplus et
effet inductif attracteur marqué).



En pratique, il est aussi évoqué pour justifier le rôle activateur
de la DCC que le produit formé lors de son élimination
(page précédente) forme un précipité ou forme une phase
différente du milieu réactionnel, effet qui peut être
interprété comme analogue à un déplacement d'équilibre

Signal	δ (ppm)	Interprétation	Multiplicité	Conclusion
A	1,2-1,7	12H	m	H_{10}, H_{11} et H_{12}
B	2,2	4H	t, $J=7,1 Hz$	H_{13} couplés à $2H_{12}$
C	3,3	4H	dt ($J=6,3 Hz$ et $7,0 Hz$)	H_9 couplés à $1H_8$ et $2H_{10}$
D	7,84	2H	d ($J=4,6 Hz$)	H_6 couplés à H_5
E	8,79	2H	s	H_3 isolés
F	8,86	2H	d ($J=4,6 Hz$)	H_5 couplés à H_6
G	8,95	2H	t ($J=6,3 Hz$)	H_8 couplés à $2H_9$
H	12	2H	s	H des groupes $-SO_3H$.

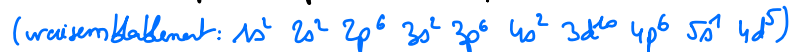
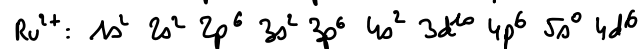
Attribut D/E proposée en raison de la position de H_6 sur une position apparue en électrons par $C=O$ contrairement à H_5



⚠ attribution pouvant être contradictoire.

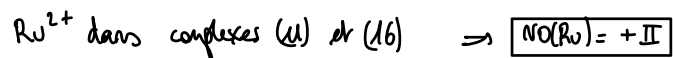
(20) 5^{ème} période : 5s utilisée
3^{ème} colonne (6^{ème} colonne bloc d) : dernière sous-couche $4d^6$.

En suivant la règle de Klechkowsky :



(21) Indice de coordination = 6 \Rightarrow géométrie octaédrique

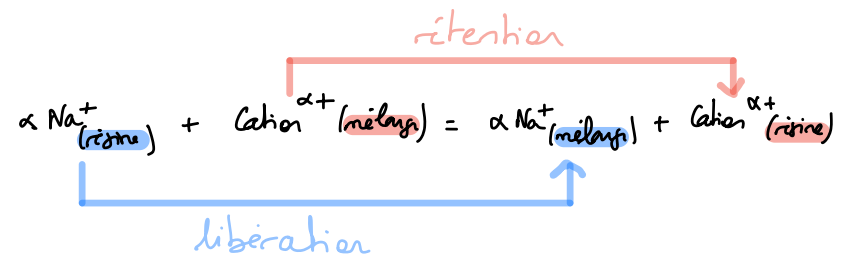
(22) ligands bipyridine = neutres
chlorure = anionique (Cl^-)



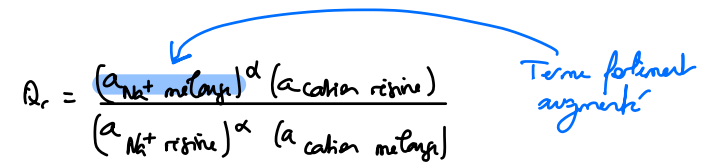
(23) Une résine échangeuse d'ions est 1 matériau polymère dont les unités de répétition présentent un groupe chargé comme $-SO_3^-$ dans certains résines échangeuses de cations).

Avant l'échange, les groups anioniques de la résine sont associés à des cations comme Na^+ .

En procédant à l'élution d'un mélange contenant des ions, les cations du mélange sont retenus par la résine, qui libère des ions Na^+ qu'elle contenait préalablement pour maintenir une électroneutralité.



La résine peut être régénérée après utilisation en provoquant 1 déplacement d'équilibre au moyen d'une solution d'ion Na^+ très concentrée.



$Q_r \uparrow \uparrow$ et passe au-dessus de K^0 .

$Q_r > K^0$: évolution de la sens inverse

Ds le cas présent, un complexe est neutre (complexe 11) et l'autre chargé (complexe 16): le complexe 16 est retenu par la résine, alors que le complexe 11 traverse la résine sans être retenu \Rightarrow SEPARATION.