

Problème n°3




1) fragment $\begin{matrix} H \\ | \\ H-C \\ | \\ H \end{matrix}$: le carbone apporte 4 électrons de valence
 l'hydrogène apporte 1. électron de valence ($\times 2$)
 \Rightarrow 6 électrons de valence



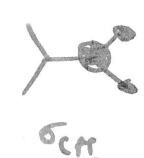
E ↑
 — np
 — ns
 — \bar{u}_{CH_2}
 — $\bar{\sigma}_{CH_2}$

Remplissage des niveaux d'énergie croissants avec deux électrons par orbital

- 2) * np : non liant - localisée seulement sur C
- * $\bar{\sigma}_{CH_2}$ \bar{u}_{CH_2} : liant recouvrement en phase entre C et H
- * ns : très peu liant, quasi non liant : fortement développé sur le C vers l'extérieur - faible recouvrement en phase

C apporte 4 eA : $2s$ $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ - chaque H apporte 1 eA.
 \Rightarrow 6 orbitales attendues, 7 en manque deux

par exemple $\bar{u}_{CH_2}^*$:  recouvrement en opposition de phase entre  et  (plus faible contribution pour cette dernière étant donné la forme de \bar{u}_{CH_2})

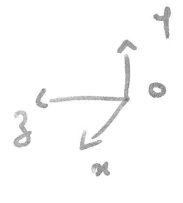
3) $\bar{\sigma}_{CH_2}$  recouvrement en phase entre :  et 

* σ liant stabilisée par rapport à $\bar{\sigma}_{CH_2}$

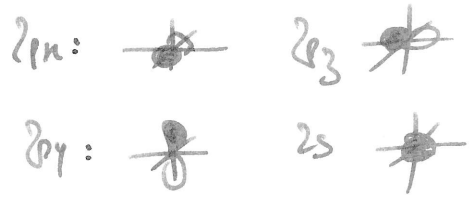
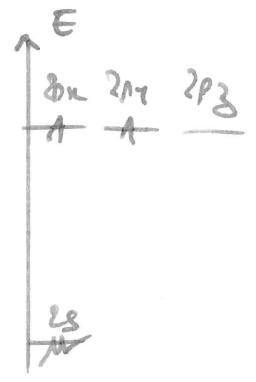
* même contribution pour les deux σ $\bar{\sigma}_{CH_2}$ car leur énergie est la même.

4)

σ	π_3	π_3	π_3
2s	S	S	S
$2p_x$	A	S	S
$2p_y$	S	A	S
$2p_z$	S	S	A



C: $1s^2 2s^2 2p^2$



ne peuvent interagir que les orbitals de même symétrie

* S1S1S : 2s avec σ_{acc} et σ_{acc} : interaction à 3 orbitales $\rightarrow 1, 3, 9$

* A1S1S : $2p_x$ avec π_{acc} : interaction à 2 orbitales $\rightarrow 7, 11$

* S1A1S : $2p_y$ avec π_{acc} : interaction à 2 orbitales $\rightarrow 4, 10$

* S1S1A : $2p_z$ avec σ_{acc}^* et σ_{acc}^* : interaction à 3 orbitales $\rightarrow 2, 5, 12$

* A1S1A : π_{acc}^* 1se liante $\rightarrow 8$

* S1A1A : π_{acc}^* 1se liante $\rightarrow 6$.

les recouvrements impliquant les σ_{acc} et $2p_x$ ou π_{acc} et $2p_y$ sont latéraux - plus faibles que des recouvrements axiaux comme dans $(\sigma_{acc}, \sigma_{acc}, 2s)$. la stabilisation de l'ax est en énergie la plus forte est moins forte (1 est plus stabilisée que se l'est 4.)

6) : 16 électrons dans chaque diagramme (chaque C: $4e^-$, chaque H: $1e^-$)

la structure la plus stable correspond à l'énergie la plus basse

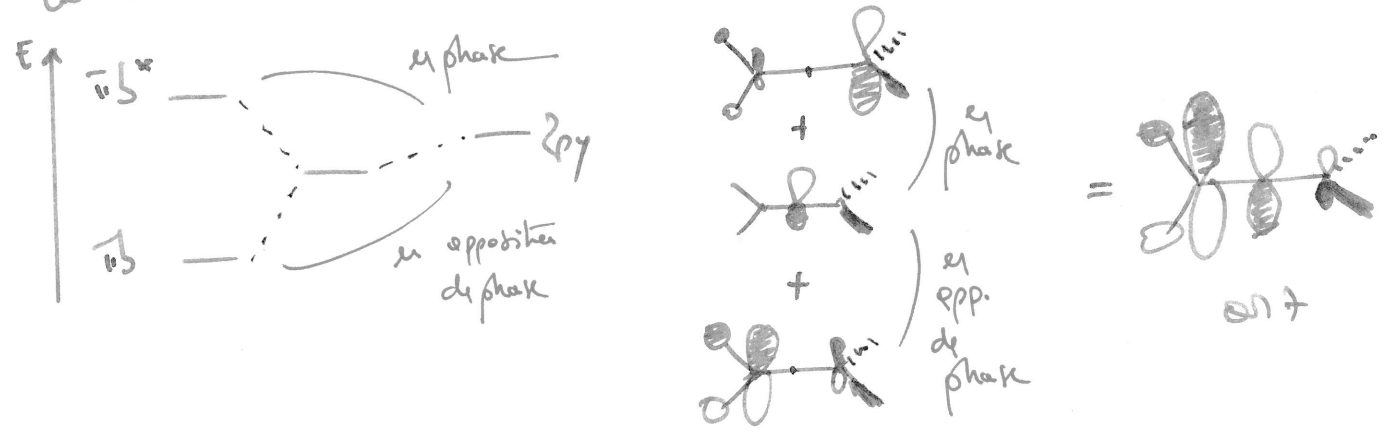
Ⓐ $E = 2 \times (-34.9 - 28.5 - 18.8 - 15.4 - 14.9 - 13.2 - 12.6 - 7.6) = \underline{-291.8 \text{ eV}}$

Ⓑ $E = 2 \times (-34.7 - 28.6 - 17.0 - 14.9 \times 2 - 14.8 - 13.1 \times 2) = \underline{-294.2 \text{ eV}}$

la configuration Ⓑ est plus stable

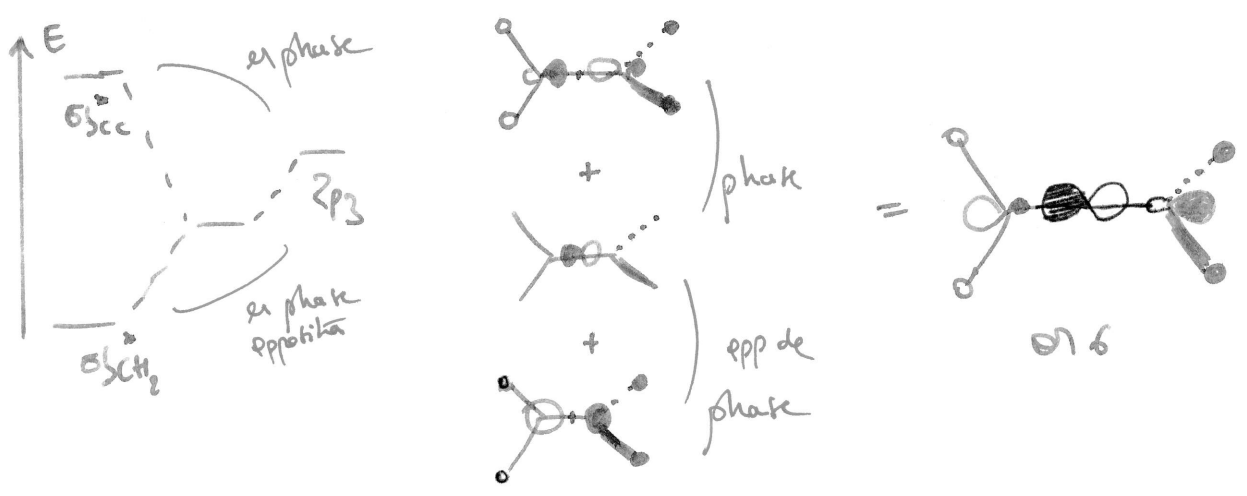
Ⓝ = Ⓞ₇ est l'Ⓞ₇ (-13.1 eV)

Combinaison linéaire de π^*_3 , π_3 et $2p_y$ de C central.



Ⓞ₆ est l'Ⓞ₆ (-14.8 eV)

Combinaison linéaire de $\sigma^*_{CH_2}$, $2p_z$ de C central et σ^*_{CC}



8) Selon le diagramme σ_B est issue de σ_{CH_2} , σ_{CC} et $2s(C)$ 6/11

* Coef. -0.77 pour chaque 1sH : Comme dans les trois orbitales de fragment

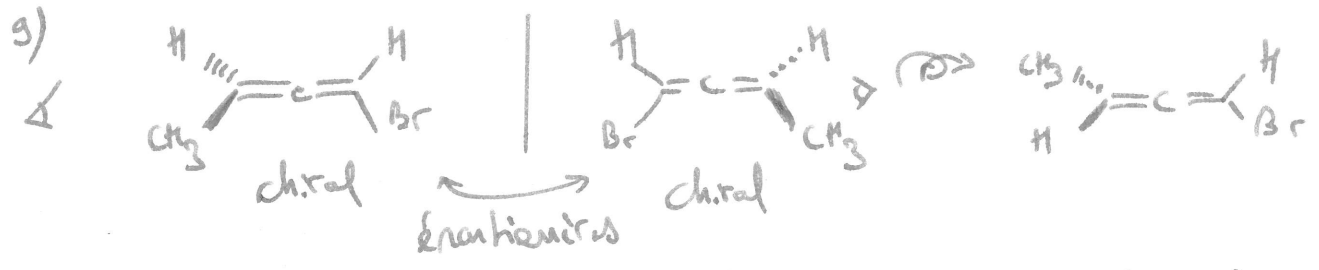
* Coef. identiques pour chaque C : Comme dans les trois orbitales de fragment

* Seule σ_{CC} contribue avec des coef. non nuls pour des $2p_z$ - Ces deux coef. sont de signe opposés dans σ_B comme dans σ_{CC}

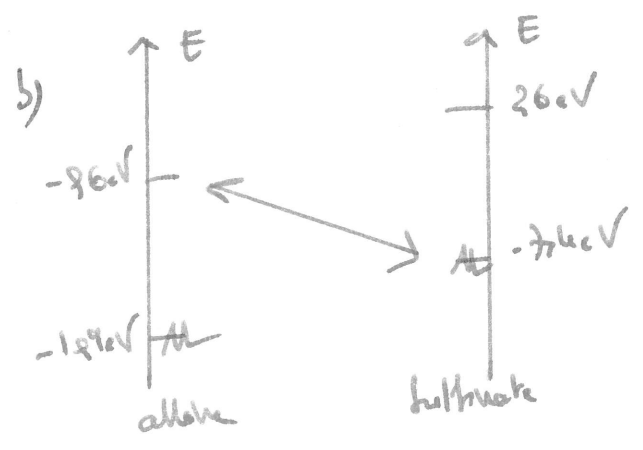
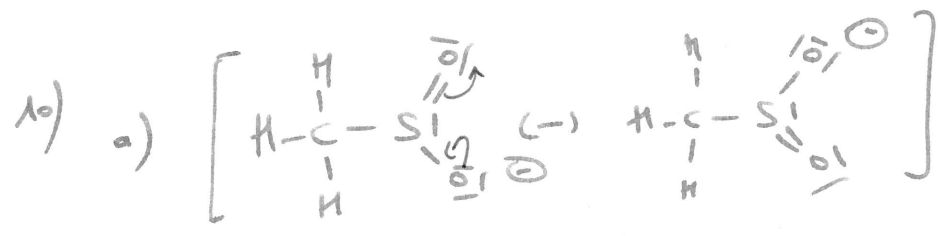
* dans σ_B , fort coef. pour $C(2)_{1s}$, compat. avec une proximité énergétique entre $C(2)_{1s}$ et σ_B .

Donc σ_B résulte raisonnablement d'une interaction entre deux orbitales de fragment (σ_{CH_2} et σ_{CC}) et une

OA ($2s(C_2)$)

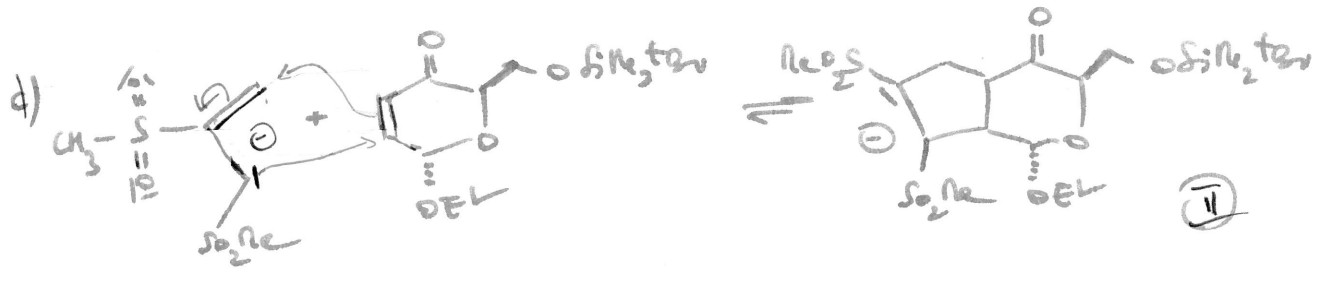
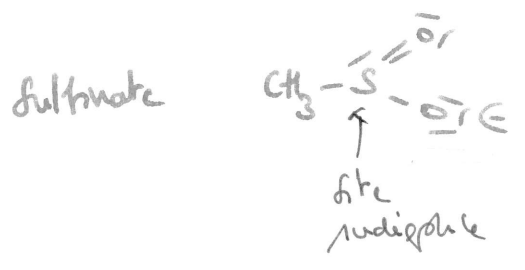


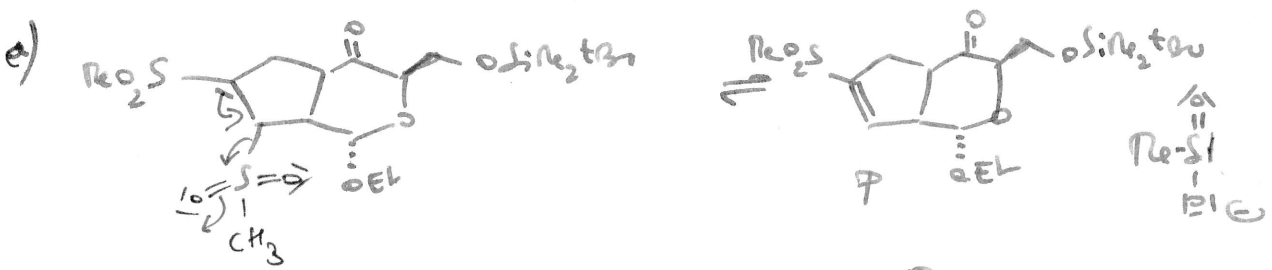
2 stéréoisomères de configuration qui sont énantiomères



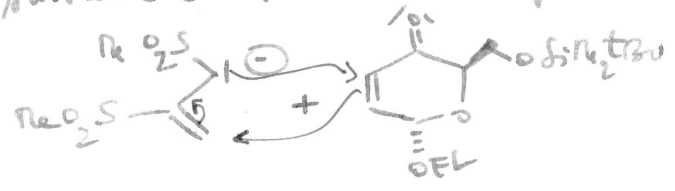
Centre radicalaire. Les deux molécules interagissent via leurs orbitales frontalières
 AE Ho sulfonate BV allène est le plus petit
 => allène: électrophile
 sulfonate: nucléophile

D'après les surfaces d'isovale

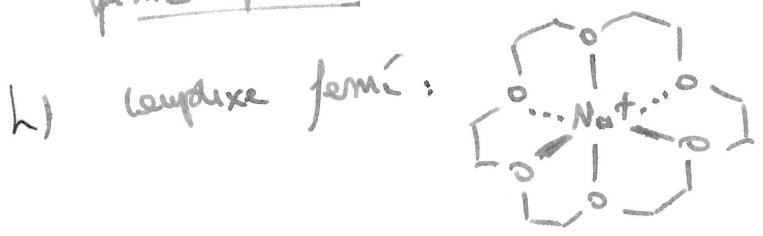




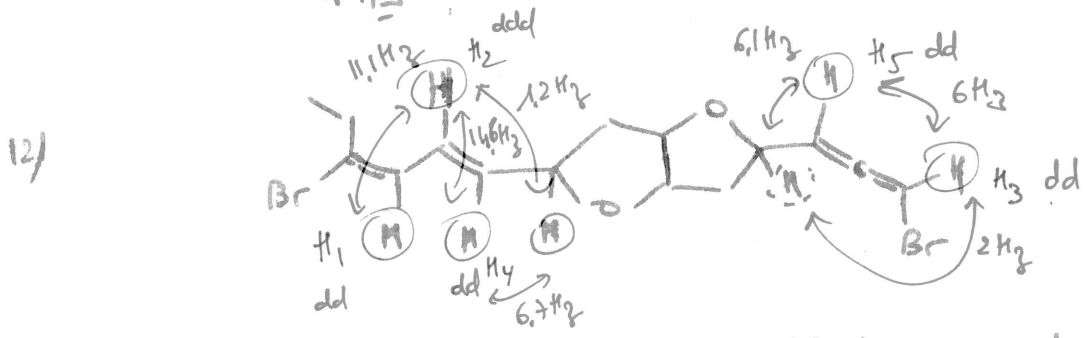
b) se peut aussi obtenir P^1 : en envisageant l'approche suivante à la déprotonation:



g) le sulfonate est régénéré à la fin de la réaction, une petite quantité est suffisante



Na^+ est piégé, I^- est alors éloigné de l'ion sulfonate permettant une meilleure réaction nucléophile de celui-ci



chaque valeur de constante est cohérente avec la gamme proposée en annexe pour ce type de couplage

on a bien obtenu l'alcène bromé attendu

13) a) cf cours

b) l'extraction est plus efficace

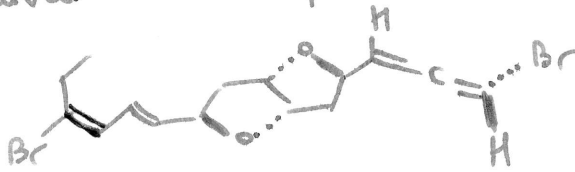
c) avec du sulfate de magnésium anhydre $MgSO_4$ qu'on ajoute sous agitation à la phase organique à sécher jusqu'à ce qu'il se mette à l'état de poudre "v. revoltante".

d) $n_{LiClO_4} = 0,25 \times 3,8 = 0,95 \text{ mmol}$

soit 1,90 mmol de "Br⁻" pour 0,18 mmol de A qui est donc
en défaut

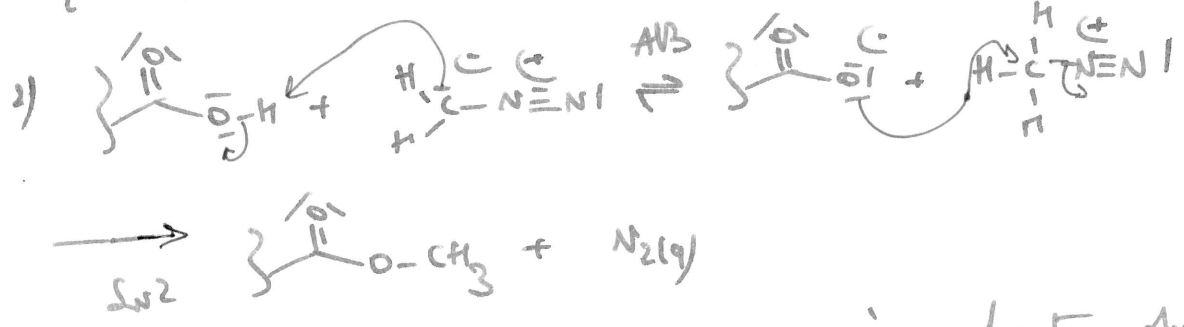
$$\underline{Y} = \frac{M_{\text{exp}}^{\text{produit}}}{M_{\text{th}}^{\text{produit}}} = \frac{M_{\text{exp}}^{\text{produit}}}{n_{\text{produit}}^{\text{th}} \cdot n_{\text{produit}}^{\text{produit}}} = \frac{42}{0,18 \times 390} = \frac{42}{70,2} \approx 60\%$$

14) se pouvait aussi former :



stéréoisomère de
configuration de
(-)-Alyssolol

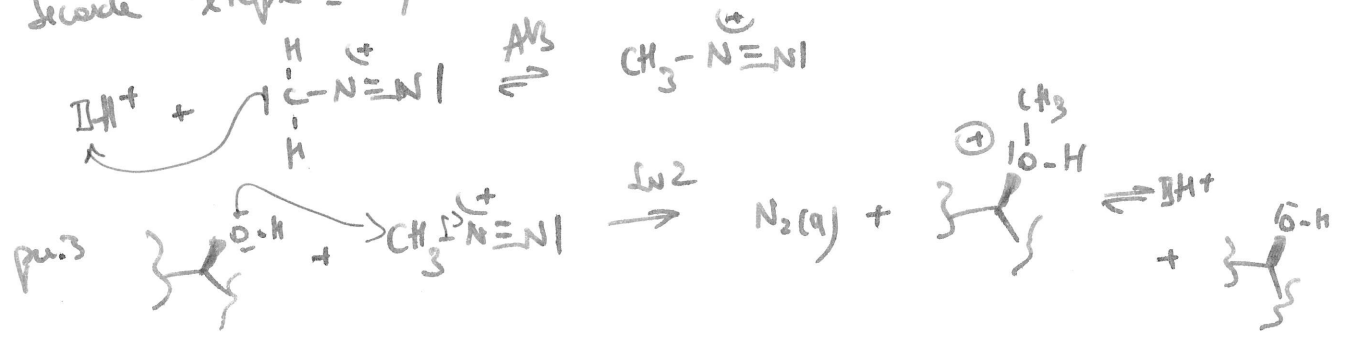
diastéréoisomères car Br ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir plan.



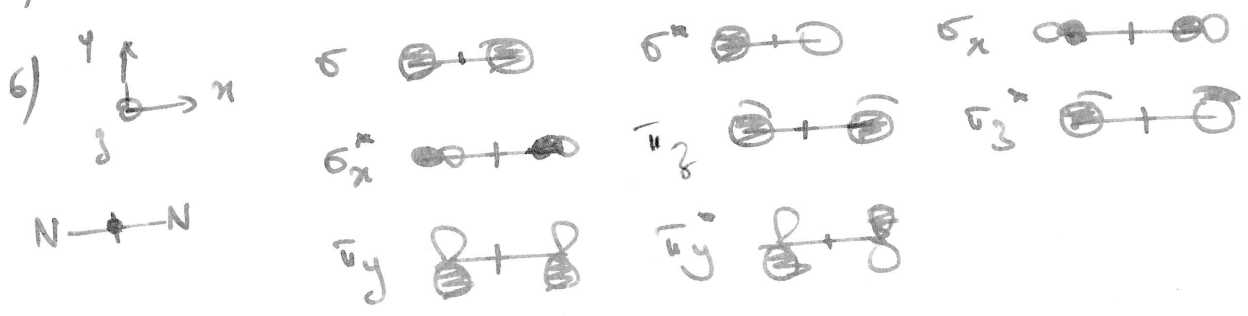
3) me fonction alcool est moins acide qu'une fonction phénol
 $\text{pKa}(\text{ROH}/\text{RO}^-) \sim 15-19$ et $\text{pKa}(\text{PhOH}/\text{PhO}^-) \approx 10$
 Et elle PhO^- est stabilisée par mésomerie à la différence
 d'un alcoolate RO^-

* première étape : sélectionnée parce que CH_2N_2 ne doit pas être
 assez basique pour réagir avec un alcool.

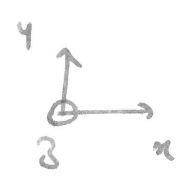
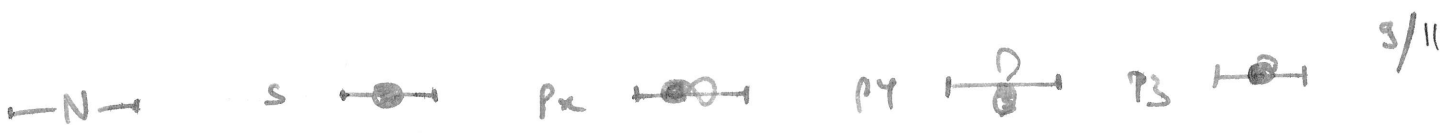
* seconde étape - mécanisme alternatif :



5) AX_2 : géométrie linéaire autour de N central



cf cours - diagramme hypothé sur carbé, comme O_2



orbitale	(x0y)	(x0z)	(y0z)
S	S	S	S
Px	S	S	A
Py	S	A	S
Pz	A	S	S
σ	S	S	S
σ^*	S	S	A
σ_x	S	S	S
σ_x^*	S	S	A
\bar{u}_y	S	A	S
\bar{u}_y^*	S	A	A
\bar{u}_z	A	S	S
\bar{u}_z^*	A	S	A

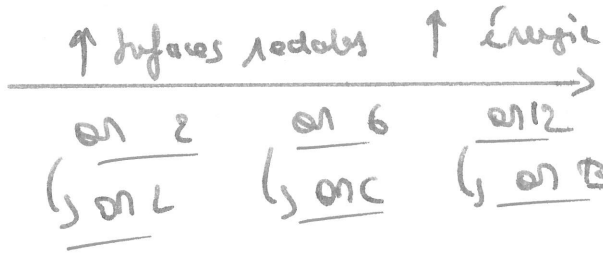
- *) * SSS : S, σ , σ_x) 2 interactions à 3 orbitales
- * SSA : P_x , σ^* , σ_x^*)
- * SAS : P_y , \bar{u}_y) 2 interactions à 2 orbitales
- * ASS : P_z , \bar{u}_z)
- * SAA : \bar{u}_y^*) 2 orbitales non liées
- * ASA : \bar{u}_z^*)

*) * σ , A, E, H : \rightarrow plr avec 3 plans de symétrie de S, σ et σ_x
 \Rightarrow σ , 1, 5, 11 d'après le diagramme
 \uparrow surfaces nodales \uparrow Energie

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)$$

* ON L, C, B : s plr à (noy) et (no3) A plr à (4e3) 10/11
 donc issus de $pe\ 5^+ 6^+$

=> ON 2, 6, 12 d'après le diagramme



* ON 7 et ON 8 : ON 7 (\bar{u}_y^*) et ON 8 (\bar{u}_z^*) aux liaisons.

* on reconnaît bien :

* ON 3 et ON 4 : ON 3 et ON 4 (recouvrement en phase pour py/\bar{u}_y et p_z/\bar{u}_z)

* ON 9 et ON 10 : ON 9 et ON 10 (recouvrement en opposition de phase pour py/\bar{u}_y et p_z/\bar{u}_z)

10) N 7:7 $1s^2 2s^2 2p^3$: $7e^-$ de valence

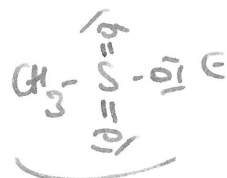
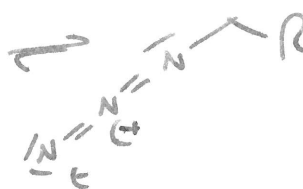
donc N_3^- : $3 \times 7 + 1 = 16e^-$ de valence

état fondamental $(\sigma_{11})^2 (\sigma_{12})^2 (\sigma_{13})^2 (\sigma_{14})^2 (\sigma_{15})^2 (\sigma_{16})^2 (\sigma_{17})^2 (\sigma_{18})^2$

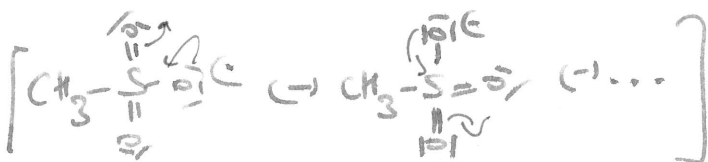
Donc HMO : ON 7 et ON 8 → gros coeff sur N extrêmes
 (BV : ON 9) ⇒ sites nucléophiles



11) Ln^2 :



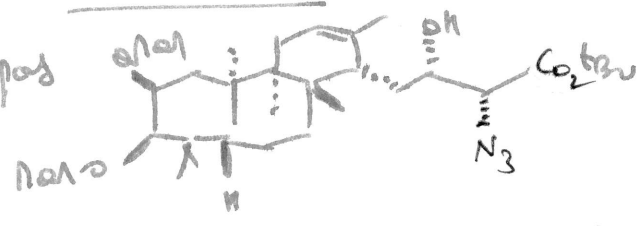
Le groupe partant car stabilisé par mésomérie :



12) - Inversion de Walden caractéristique de la SN2

- ici la réaction est diastérisélective

(suretème pas



diastérisomère du produit observé)