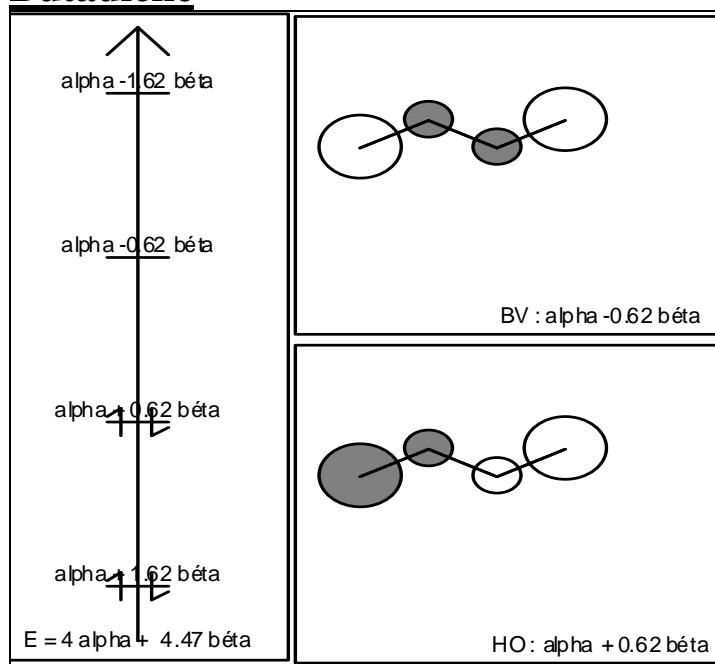


Butadiène

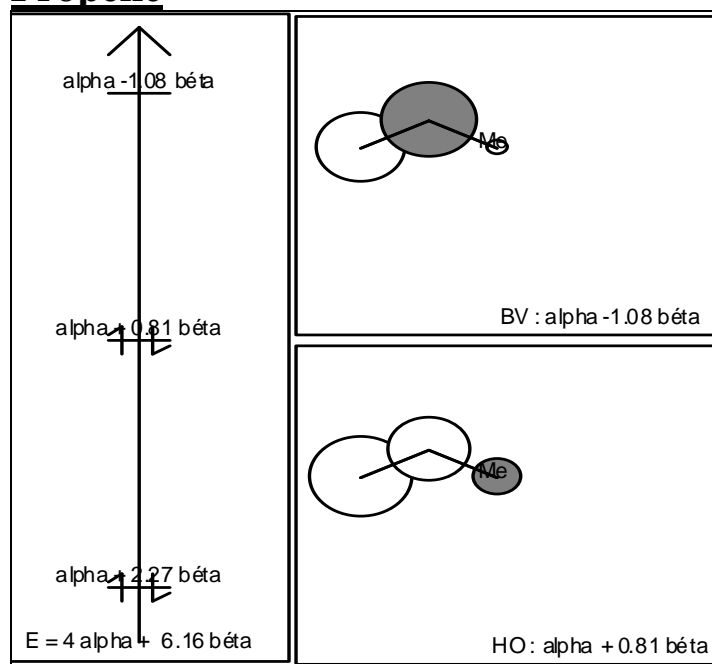


Énergies : 1.618 ; 0.618 ; -0.618 ; -1.618

coefficients des OM

OM N°1	0.3717	0.6015	0.6015	0.3717
OM N°2	-0.6015	-0.3717	0.3717	0.6015
OM N°3	0.6015	-0.3717	-0.3717	0.6015
OM N°4	0.3717	-0.6015	0.6015	-0.3717

Propène

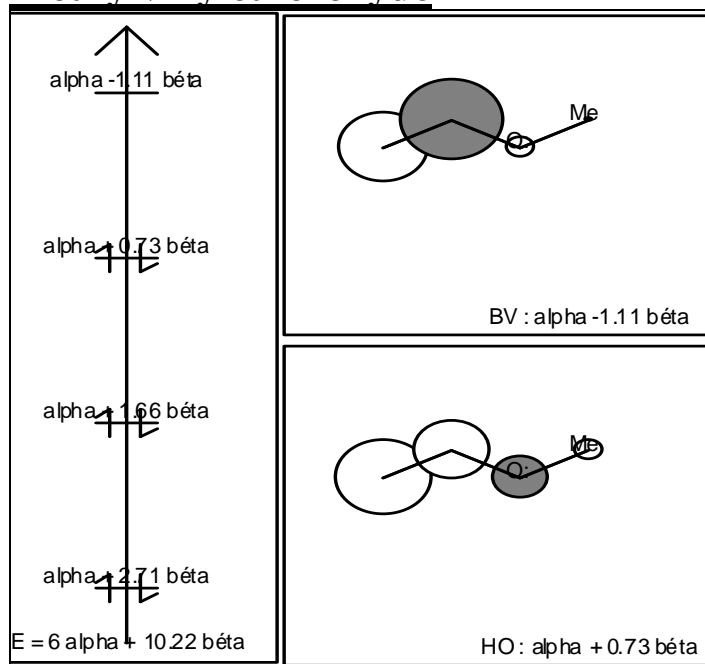


Énergies : 2.268 ; 0.814 ; -1.083

coefficients des OM

	C1	C2	Me
OM N°1	0.1558	0.3534	0.9224
OM N°2	0.7265	0.5917	-0.3494
OM N°3	0.6693	-0.7246	0.1645

Méthylvinylétheroxyde



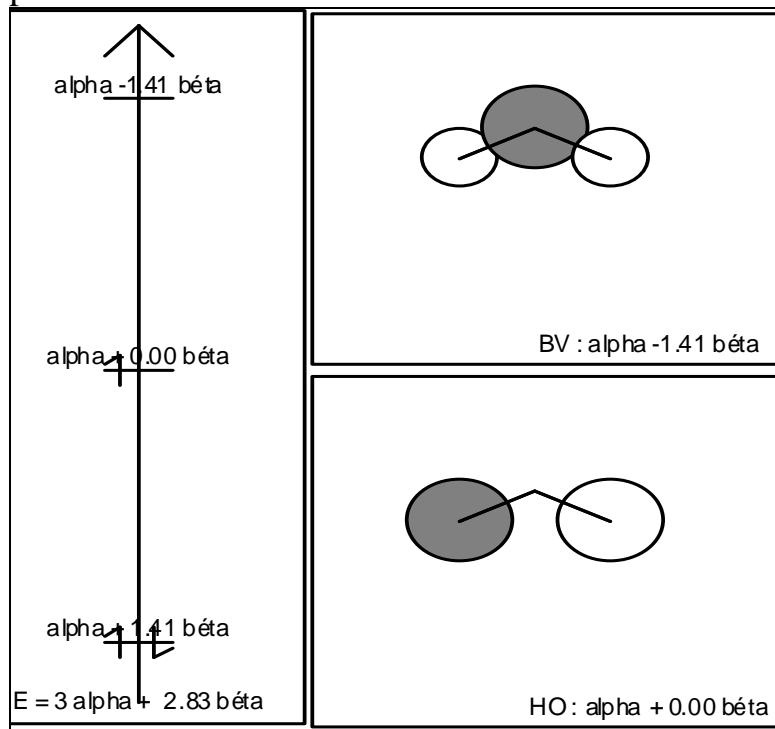
Énergies : 2.713 ; 1.665 ; 0.734 ; -1.112

Coefficients des OM

OM N°1	0.0951	0.2580	0.7561	0.5939
OM N°2	-0.2113	-0.3518	0.4681	0.7826
OM N°3	0.7187	0.5275	-0.4144	0.1833
OM N°4	0.6556	-0.7290	0.1937	-0.0349

Ions :

Seule la charge donc le nombre d'électrons varie ainsi que HO et BV. Les énergies ne varient pas.



Énergies : 1.414 ; 0.000 ; -1.414

Coefficients des OM

OM N°1	0.5000	0.7071	0.5000
OM N°2	-0.7071	-0.0000	0.7071
OM N°3	0.5000	-0.7071	0.5000

Exercice 1

On note $\Delta E = E(BV) - E(HO)$

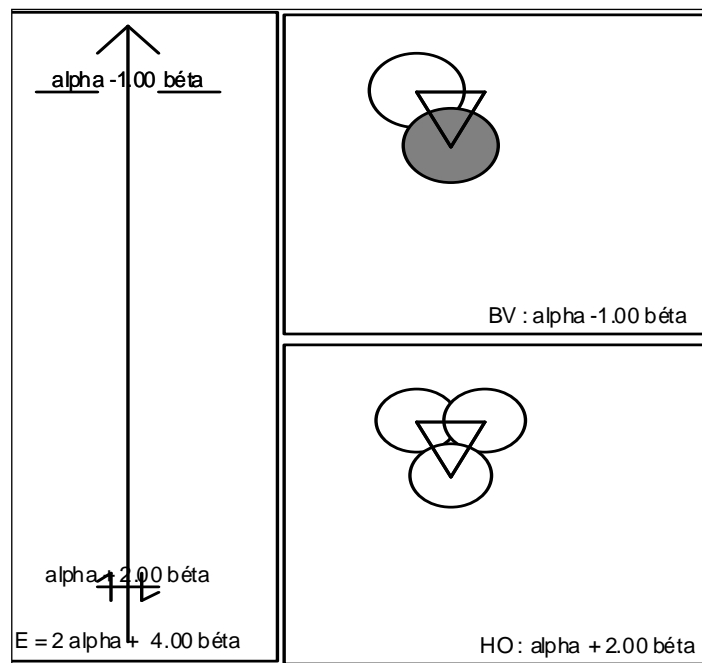
a) Éthylène : $E(HO) = \alpha + \beta$; $E(BV) = \alpha - \beta$

$$\Delta E = 2,00\beta$$

Photon d'énergie $h\nu$ donc UNE MOLE de photons : $N_A \cdot h\nu = \Delta E = 2\beta$

b) Butadiène : $E(HO) = \alpha + 0,62\beta$; $E(BV) = \alpha - 0,62\beta$

donc $\Delta E = 1,24\beta$



c) Hexatriène : $E(HO) = \alpha + 0,44\beta$;

$E(BV) = \alpha - 0,44\beta$ donc

$$\Delta E = 0,88\beta$$

d) Effet bathochrome : ΔE diminue quand la conjugaison augmente.

Exercice 2

a) Cation cyclopropénium :

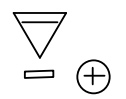


schéma ci-contre.

Énergies : 2.000 ; -1.000 ; -1.000

coefficients des OM

OM N°1	0.5774	0.5774	0.5774
OM N°2	0.7071	-0.0000	-0.7071
OM N°3	0.4082	-0.8165	0.4082

b) Énergie du système π : $E = 2\alpha + 4\beta$

Énergie de l'éthène : $E' = 2\alpha + 2\beta$

Énergie de résonance : $E - E' = 2\beta$

c) Le cation est aromatique car cyclique, plan et $4n+2$ électrons π délocalisés avec $n = 0$.

Exercice 3

a) Propène : voir page 1

b) Dans l'addition électrophile de HBr sur le propène sous contrôle orbitalaire, le propène joue le rôle du nucléophile et interagit par sa HO.

On constate que la HO est plus développée sur le carbone TERMINAL de C=C donc le proton se fixe préférentiellement en bout de chaîne pour former le carbocation le plus stable ; cqfd.

Exercice 4

L'organomagnésien mixte noté RMgX est le nucléophile et interagit par sa HO.

Les réactifs interagissent par leurs BV.

On relève que : $E(\text{BV propanone}) = \alpha - 0,87\beta$, $E(\text{BV éthanamide}) = \alpha - 0,94\beta$,

$E(\text{BV chlorure d'éthanoyle}) = \alpha - 0,79\beta$ et $E(\text{BV éthanotate de méthyle}) = \alpha - 0,92\beta$.

Soit $E(\text{BV chlorure d'acide}) < E(\text{BV cétone}) < E(\text{BV ester}) < E(\text{BV amide})$.

Or plus la BV est basse en énergie, plus le réactif est électrophile et réactif.

La réaction la plus rapide est celle de RMgX sur le chlorure d'acide ; etc...

Exercice 5

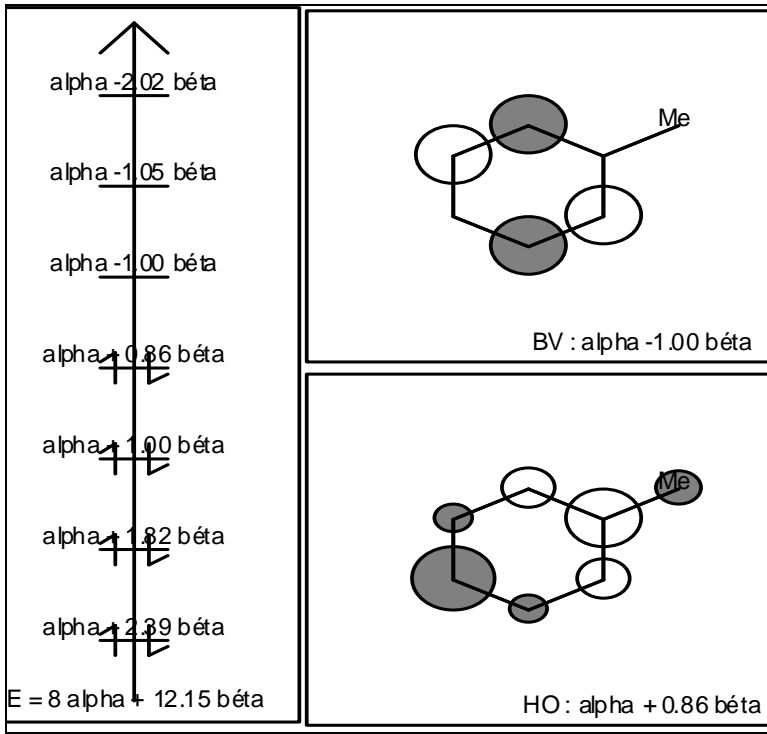
a) Nitration du benzène : cours.

b) Règle de Holleman : Me exerce un effet inductif donneur vis-à-vis du cycle. Me est donc un groupe activant et orientant en ortho/para.

c) Le toluène est un nucléophile donc on regarde sa HO :

coefficients des OM

OM N°1	0.1346	0.1610	0.2506	0.4384	0.2506	0.1610	0.7824
OM N°2	0.4524	0.4119	0.2979	0.1306	0.2979	0.4119	-0.5113
OM N°3	0.0000	-0.5000	-0.5000	-0.0000	0.5000	0.5000	0.0000
OM N°4	-0.5372	-0.2315	0.3376	0.5225	0.3376	-0.2315	-0.3214
OM N°5	-0.0000	0.5000	-0.5000	-0.0000	0.5000	-0.5000	0.0000
OM N°6	0.5779	-0.3045	-0.2570	0.5754	-0.2570	-0.3045	-0.1319
OM N°7	0.3933	-0.3976	0.4104	-0.4321	0.4104	-0.3976	0.0752



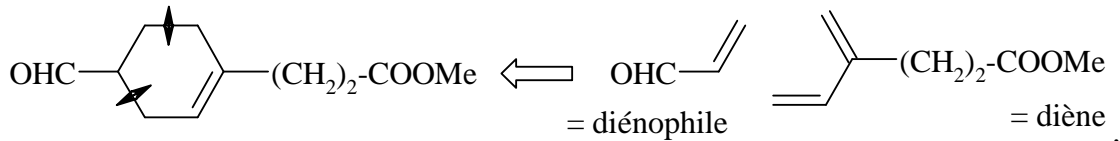
Énergies des OM :

2.392 ; 1.821 ; 1.000 ; 0.862 ; -1.000 ;
 -1.054 ; -2.022

La HO est l'OM n°4. Elle est développée sur le carbone en para cfd.

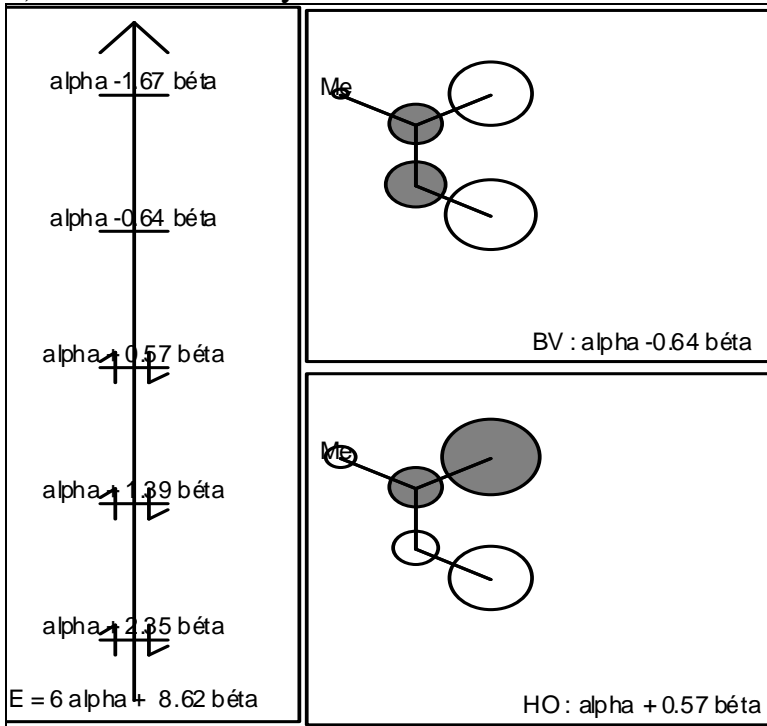
On note que le coefficient du carbone portant Me est important. La substitution en IPSO est également importante.

Oral de centrale



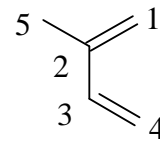
a) Rétrosynthèse :

b) Diène = 2-méthylbutadiène :

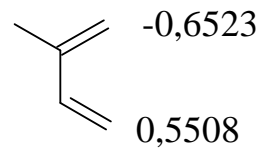


HO = OM n°3 : $E(\text{HO}) = \alpha + 0,57\beta$,
 BV = OM n°4 : $E(\text{BV}) = \alpha - 0,64\beta$,

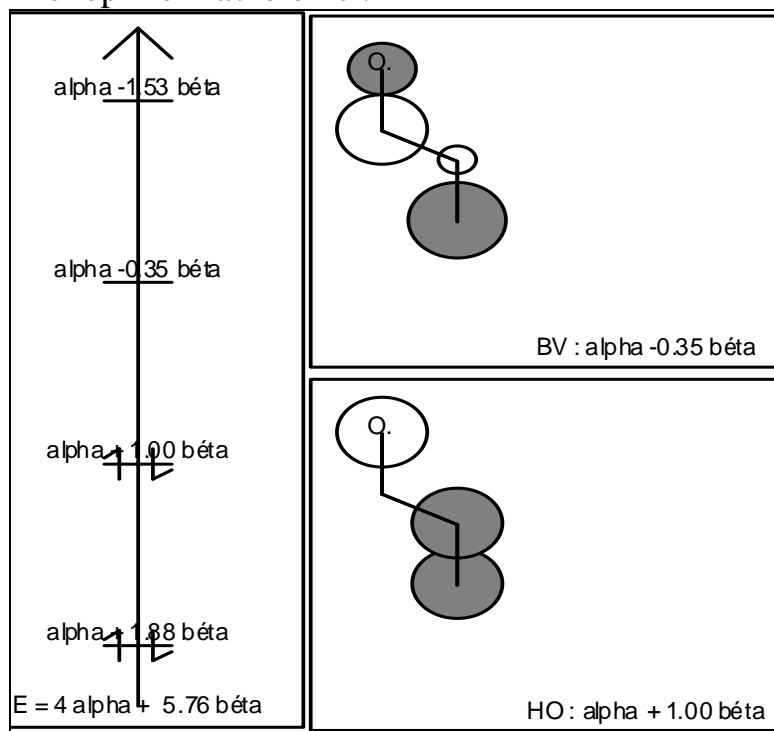
Numérotation :



Coefficients des atomes n°1 et 4 dans la HO :



Diénoophile = acroléine :

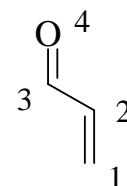


$$HO = OM n^{\circ} 2 : E(HO) = \alpha + \beta,$$

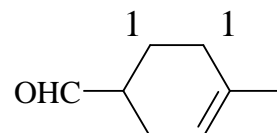
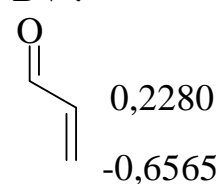
$$BV = OM n^{\circ} 3 : E(BV) = \alpha - 0,35\beta,$$

Numérotation :

remarque la numérotation dépend de la façon dont a été dessinée la molécule donc O n'est pas FORCEMENT l'atome n°1...



Coefficients des atomes n°1 et 2 dans la BV :



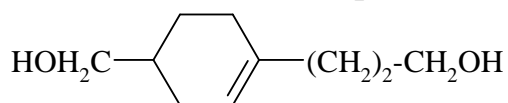
Le meilleur recouvrement conduit à la connexion 1-1 donc au régioisomère « pseudo para » :

c) Pour passer de A à B : on protège la fonction aldéhyde (action de l'éthane-1,2-diol en milieu acide APTS) et on fait agir MeMgBr en large excès (> 2eq) sur la fonction ester suivie d'une hydrolyse acide, douce à froid (chlorure d'ammonium). On déprotège (hydrolyse acide à chaud en présence d'acide sulfurique) pour récupérer l'aldéhyde.

d) $AlLiH_4$ réduit les fonctions aldéhyde et ester en fonctions alcool.

Mécanisme par Addition nucléophile sur les aldéhyde/cétone et par addition nucléophile suivie d'élimination pour l'ester.

La réaction n'est pas stéréosélective car les deux fonctions sont planes ET l'attaque de part et

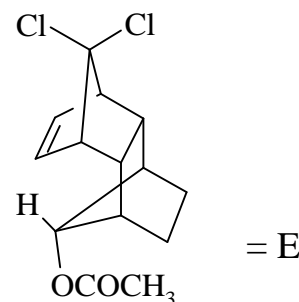


d'autre du plan équiprobable. On obtient :

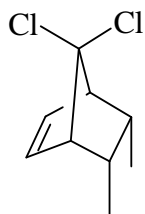
e) Suite réactionnelle :

E est issu d'une réaction de Diels-Alder entre C et D :

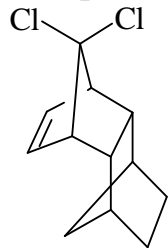
L'approche en endo est privilégiée par rapport à C positionné arbitrairement au dessus du diénoophile dans les schémas qui suivent.



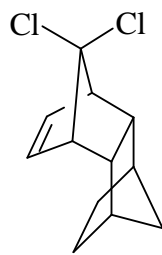
Il faut donc dessiner
 En revanche D, diénophile présente une liaison C=C dont les deux faces sont encombrées différemment ; c'est la face la moins encombrée, exo, qui réagit



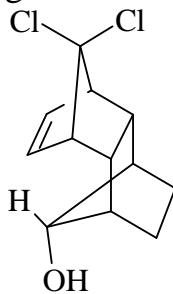
donc il faut dessiner et



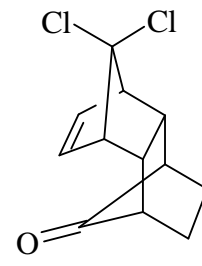
pas reste à placer le groupe ester.



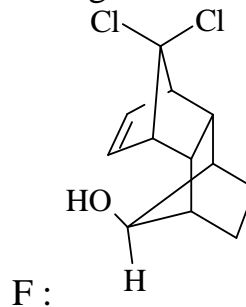
F est l'alcool isologue :



G est la cétone correspondante :



H est l'alcool épimère (diastéréoisomère de F ne différent que par la configuration d'un seul C*) de



Remarquons que E, F, G et H sont achiraux car méso.

Pour la dernière réaction, en milieu acide, on peut éventuellement penser à la déshydratation mais ici une double liaison C=C ne peut pas se former en tête de pont.

On peut également protoner la liaison C=C déjà présente (indifféremment sur l'un des deux C par symétrie). Le carbocation formé évolue vers un étheroxyde par addition nucléophile du groupe OH. Le produit perd sa symétrie et devient chiral.

