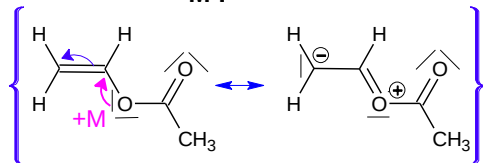


TD Chap A-3 correction

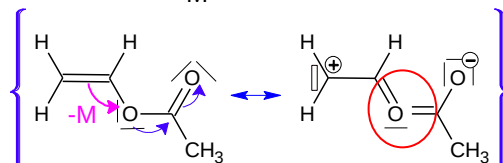
Exercice 1 :

a) Le 1^{er} est le plus difficile : on teste les 2 possibilités et on voit s'il y en a une préférentielle :

• +M :

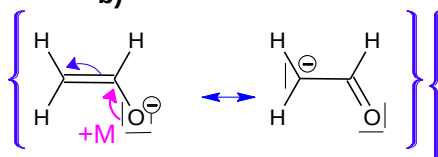


• -M

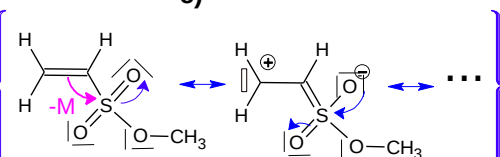


OCTET : ATROCE !!!

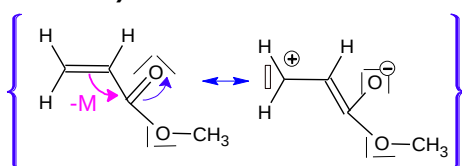
b)



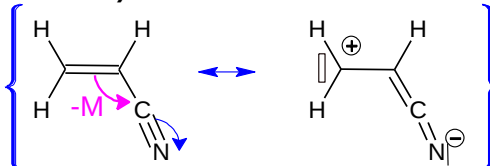
c)



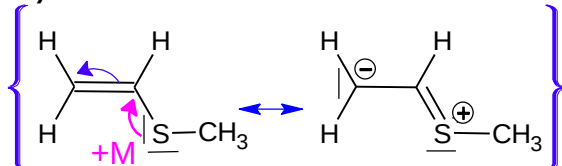
d)



e)



f)



Effet	+M	-M
Substituant	-O-COCH ₃ -O ⁻ -SCH ₃	-SO ₃ CH ₃ -CO ₂ CH ₃ -CN
Caractéristiques	Le 1 ^{er} atome porte au moins un dnl	Le 1 ^{er} atome est lié au 2 nd par une liaison π

Exercice 2 :

carbocation	a	b	c	d	e
-------------	---	---	---	---	---

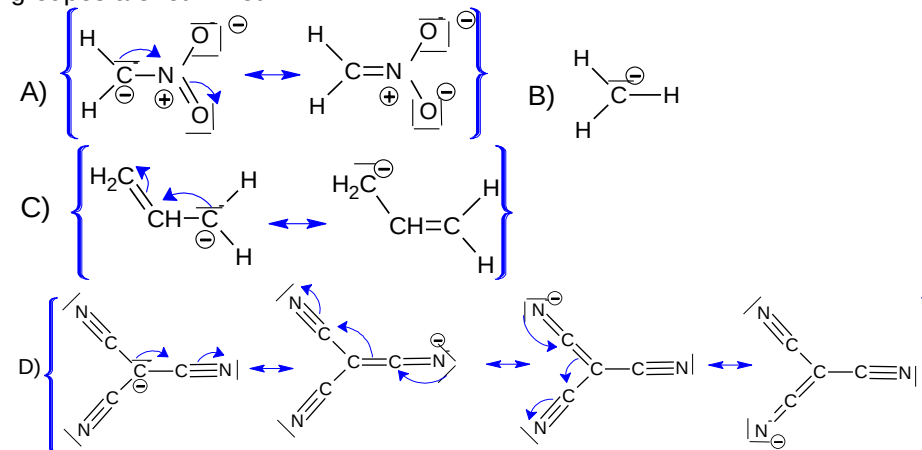
Effets niques	e-	3 +I	2 +I 1 -M	2 +I 1 +M (là le OH est conjugué)	2 +I 1 -I (le OH est trop loin : non conjugué)	2+I 1 +M (très fort)
------------------	----	------	--------------	---	---	----------------------------

⇒ b < d < a < c < e

Rmq : dans d) le OH n'est pas conjugué ⇒ pas d'effet mésomère mais 1 effet inductif, ici -I.

Exercice 3 :

A/ Ce sont les bases qui seront anioniques, on va donc comparer leur stabilité : On examine les carbanions : ils sont d'autant plus stable qu'ils sont entourés de groupes à effet -M et -I



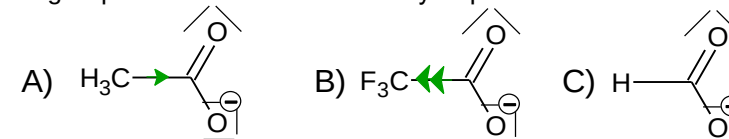
Le carbanion D (3 effets -M) est le plus stable puis A (1 effet -M avec 2 O⁻) puis C (1 effet -M) et enfin B

⇒ pKa(D) < pKa(A) < pKa(C) < pKa(B)

Rmq : Les valeurs expérimentales confirment ce classement :

pKa(D)=5 ; pKa(A)=17 ; pKa(C)=44 ; pKa(B)=55

A/ Ce sont les bases qui seront anioniques, on va donc comparer leur stabilité : On examine les carboxylates : ils sont d'autant plus stable qu'ils sont entourés de groupes à effet -M et -I. Ici il n'y a que des effets I.



TD Chap A-3 correction

Le carboxylate B est stabilisé par un effet $-I$ des F, C n'a pas de stabilité particulière et A est légèrement déstabilisé par effet $+I$ du méthyl.

$\Rightarrow pK_a(B) < pK_a(C) < pK_a(A)$

Rmq : Les valeurs expérimentales sont $pK_a(C)=0.2$, $pK_a(B)=3.8$, $pK_a(A)=4.2$

Exercice 4 :

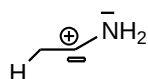
Le H^+ est un électrophile, il interagit donc avec sa BV sur la HO des différents réactifs.

La régiosélectivité est dictée par le principe du recouvrement maximal. Le H^+ s'additionne sur le site de plus gros lobe.

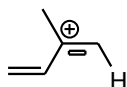
Le postulat de Hammond indique que l'on passe par le carbocation le plus stable, cad celui entouré du maximum de groupement à effet $+M$ ou $+I$.

On observe une parfaite corrélation entre ces 2 méthodes.

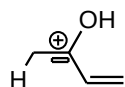
Carbocation
le plus stable



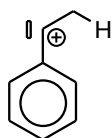
Stabilisé par effet $+M$ de NH_2



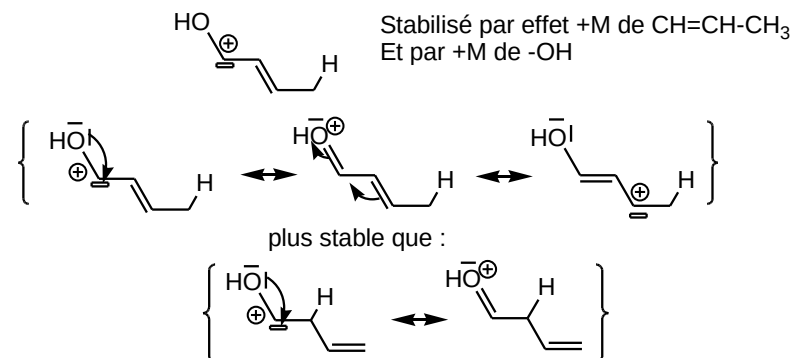
Stabilisé par effet $+M$ de $CH=CH_2$
Et par hyperconjugaison



Stabilisé par effet $+M$ de $CH=CH_2$
Et par $+M$ de $-OH$



Stabilisé par effet $+M$ de $-Ph$



Exercice 5 :

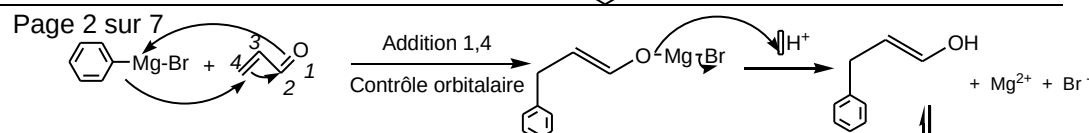
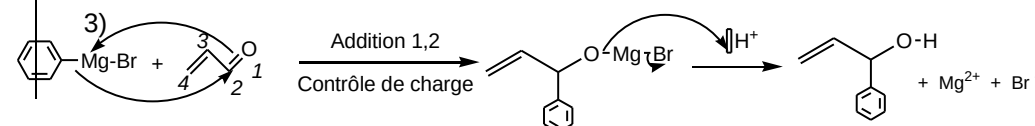
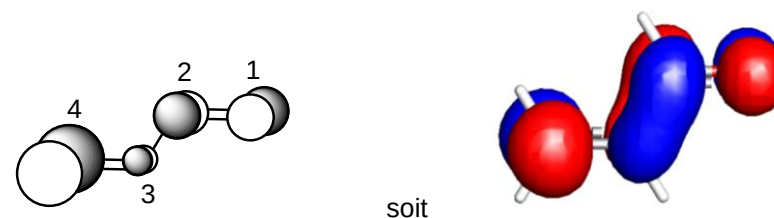
1) Dans l'hypothèse d'un contrôle de charge, l'attaque Nu se fera sur le site qui porte la plus grosse charge partielle positive cad sur C₂, cad le C qui porte la fonction aldéhyde.

2) Pour trouver les OF, il faut déterminer le nombre d'e- de valence $N_v = 1 \times 4 + 4 \times 3 + 6 \times 1 = 22 \Rightarrow HO = \psi_{11}$ et $BV = \psi_{12}$.

Dans l'hypothèse d'un contrôle de orbitaire, le Nu interagit avec sa HO sur la BV de l'acroléine. L'attaque Nu se fera sur le site qui porte le plus gros coefficient dans la BV, **d'après le principe de recouvrement maximum**.

Or la CLOM est donnée et on voit que le coefficient le plus gros en valeur absolue est sur le C₄ et plus précisément sur la 2p_y. Donc sous contrôle orbitalaire attaque sur C₄.

BV :



Exercice 6 :

$$1) \text{CH}_3 : N_v = 1 \times 3 + 4 \times 1 = 7 \Rightarrow \psi_{1,A}^2 \psi_{2,A}^2 \psi_{3,A}^2 \psi_{4,A}^1$$

$$\text{CH}_2^+ : N_v = 1 \times 2 + 4 \times 1 - 1 = 5 \Rightarrow \psi_{1,B}^2 \psi_{2,B}^2 \psi_{3,B}^1$$

2) Les niveaux antiliants sont trop hauts en énergie, ils n'interagiront pas car ΔE_{AB} sera trop grand.

3) On regarde les recouvrements NON nuls :

$\psi_{1,A}$, $\psi_{4,A}$, $\psi_{1,B}$ et $\psi_{3,B}$ vont interagir le recouvrement des OM obtenues est de type σ .

$\psi_{2,A}$ et $\psi_{4,B}$ interagissent et forment des OM de type π .

$\psi_{3,A}$ et $\psi_{2,B}$ interagissent et forment des OM de type π .

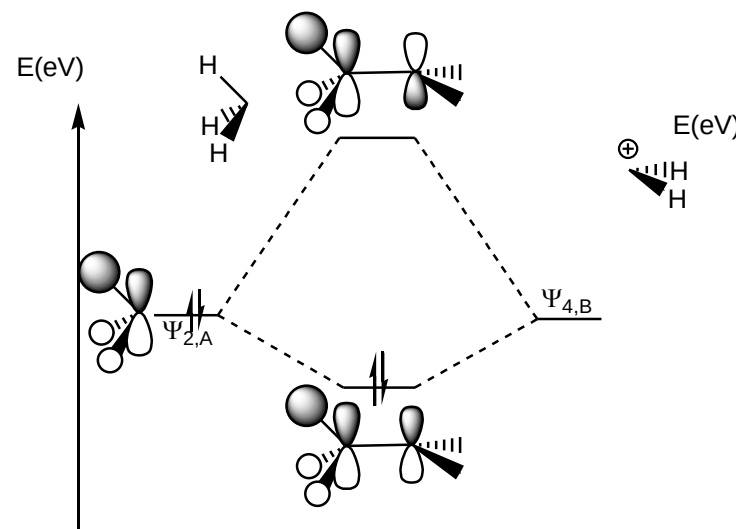
4) Toutes les OM décrivent des liaisons σ , sauf $\psi_{4,B}$ qui est NON liante, c'est donc l'OM non liante de la définition. Elle a la symétrie adéquate pour interagir avec $\psi_{2,A}$ qui est bien de type σ , mais l'OM obtenue par CL de $\psi_{4,B}$ et $\psi_{2,A}$ est de type π (cf. 3))

Interaction d'hyperconjugaison : $\psi_{2,A}$ et $\psi_{4,B}$.

5) On a **donc transfert e-nique de $\psi_{2,A}$ vers $\psi_{4,B}$. Or $\psi_{2,A}$ a un caractère prononcé σ C-H (avec le H vers le haut), on affaiblit donc cette liaison puisqu'on dépeuple son OM liante, on forme la liaison π CC.**

Ceci est bien représenté dans le schéma fournis : liaison C-H rompue, liaison π CC formé.

Cependant ses 2 formes **ne sont pas mésomères** puisque dans 2 formes mésomères les liaisons simples (donc σ) doivent rester les mêmes.



6) en effet le groupe méthyl possède 2 e- dans $\psi_{2,A}$ qui sont capables d'interagir pour former des OM π .

Exercice 7 :

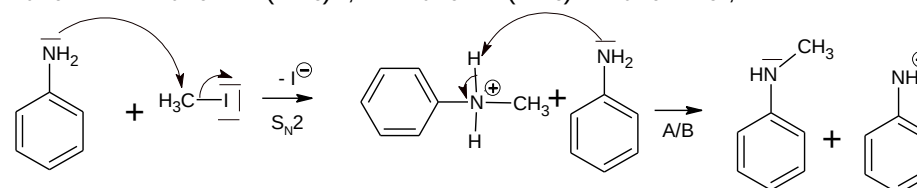
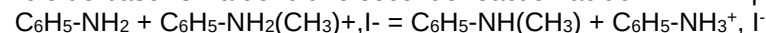
1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ est une amine primaire

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH(CH}_3\text{)}$ est une amine secondaire

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+\text{, I}^-$ est un sel d'ammonium primaire

2. La première réaction qui se produit est une $\text{S}_{\text{N}}2$ (car le RI est nul donc le, R^+ est instable) conduisant à un sel d'ammonium secondaire : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 + \text{CH}_3\text{I} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2(\text{CH}_3)^+\text{, I}^-$

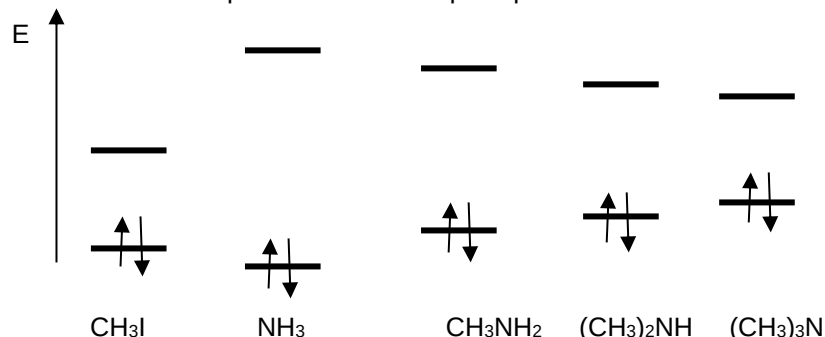
Ce sel d'ammonium secondaire est ensuite déprotoné par une base présente dans le milieu. Comme l'aniline est introduite en excès, cette molécule joue le rôle de base. On a donc une seconde réaction acide-base d'équation :



3. Il peut se former une amine tertiaire et des sels d'ammonium secondaire, tertiaire et quaternaire



4. CH_3I a sa BV très basse en énergie $\Rightarrow$ il joue le rôle de nucléophile, l'amine joue le rôle du nucléophile. L'interaction principale est donc $\text{HO}_{\text{amine}}/\text{BV}_{\text{CH}_3\text{I}}$.



En présence de NH_3 et de CH_3I , il y a réaction :

$\text{CH}_3\text{I} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{I}^-$ (1), puis la réaction A/B forme CH_3NH_2

Puis CH_3NH_2 qui est meilleur nucléophile car sa HO est plus haute que NH_3 va réagir plus vite selon (2) :

$\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{I}^-$ (2) puis la réaction A/B forme $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

Mais $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ est meilleur nucléophile car sa HO est plus haute que NH_3 et CH_3NH_2 va réagir plus vite selon (3) :

$\text{CH}_3\text{I} + (\text{CH}_3)_2\text{NH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{I}^-$ (3) puis la réaction A/B forme $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Enfin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ est meilleur nucléophile car sa HO est plus haute que NH_3 , CH_3NH_2 et $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ va réagir plus vite selon (4) :

$\text{CH}_3\text{I} + (\text{CH}_3)_3\text{N} \rightarrow (\text{CH}_3)_4\text{N}^+ + \text{I}^-$ (4)

$\Rightarrow$ la formation d'ammonium quaternaire est alors inévitable si CH_3I est en excès.

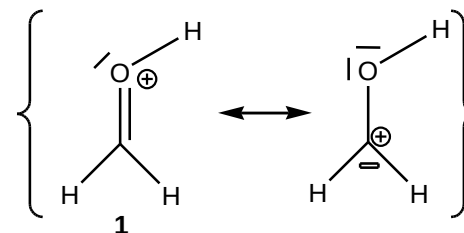
En effet plus la classe de l'amine est élevée, plus l'écart d'énergie entre sa HO et la BV de CH_3I est faible, plus la réaction d'alkylation est rapide.

Il est donc plus facile de préparer un sel d'ammonium quaternaire que n'importe quel composé de classe intermédiaire.

Exercice 8 : Acétalisation

On étudie la réaction suivante :

a) Les 2 sites électrophiles de **1** sont le C et le O d'après les 2 formes mésomères suivantes :



b) $N_v = 4 + 3 + 6 - 1 = 12 \Rightarrow \text{HO} = \Psi_6, \text{BV} = \Psi_7$

c) **1** est électrophile, **2** est nucléophile. Or l'interaction principale est entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile, cad la **HO de 2** et la **BV de 1**.

d) Le principe qui dicte la régiosélectivité est le **principe de recouvrement maximum**.

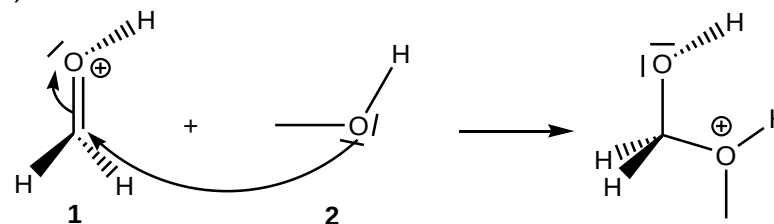
e) En appliquant ce principe, c'est le **C de 1** qui interagit avec le **O de 2**.

f) Le transfert électronique va toujours de la HO vers la BV, mais il faut identifier le type de HO et de BV. Ici la BV est de type π^* et la HO de type n_l de O. Donc **il y a transfert électronique du n_l de O vers la π^* C=O**.

g) La liaison fragilisée est la π C=O puisque l'on peuple l'anti-liante correspondante.

h) La liaison formée est la **C(réactif 1)-O(réactif 2)**

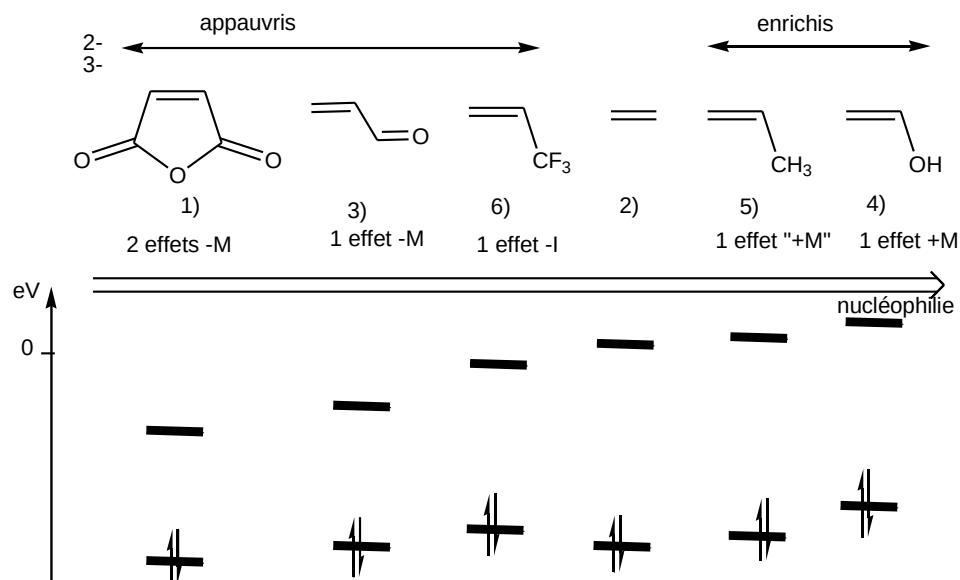
i)



Exercice 9 :

1-

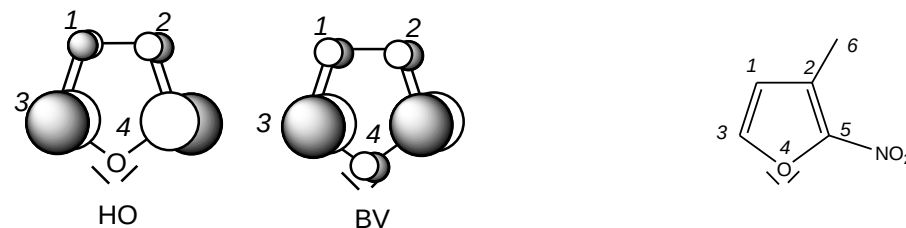
Groupe	C=O	OH	CH_3	CF_3
Effet électronique	-M	+M	+I, "+M" (hyperconjugaison)	-I



4- Globalement un groupement électrodonneur augmente l'énergie des OF_{π} . Inversement un groupe électroattracteur diminue l'énergie des OF_{π} . Le meilleur nucléophile est celui qui possède la HO la plus haute en énergie, soit 4). Ceci est conforme aux effets électroniques : -OH est le meilleur groupe électrodonneur parmi ceux proposés, il enrichi donc la C=C, la rendant meilleur nucléophile. Le meilleur électrophile est celui qui possède la BV la plus basse en énergie, soit 1). Ceci est conforme aux effets électroniques : 2 groupes C=O appauvrissent fortement la C=C, la rendant meilleur électrophile.

Exercice 10 :

- 1) On obtient un isomère de position majoritaire, la réaction est donc **régiosélective**.
- 2) étape 1 : addition ; étape 2 : élimination. Le furane joue le rôle de nucléophile.
- 3) a- L'1 des doublets NON liants du furane peut être délocalisé par mésomérie : Le O du furane apporte 2 e- π , chaque C apporte son e- π : les 4 C forment les 2 liaisons π (4 e- π)
Donc en tout $N\pi=2+1\times4 = 6$ e- π
b- HO = ψ_3 et BV = ψ_4 .
c-



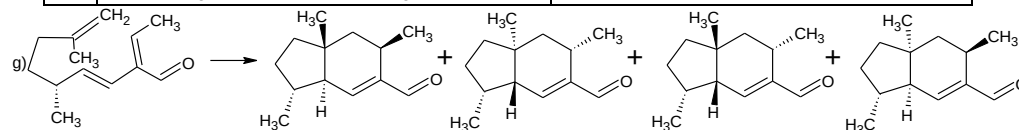
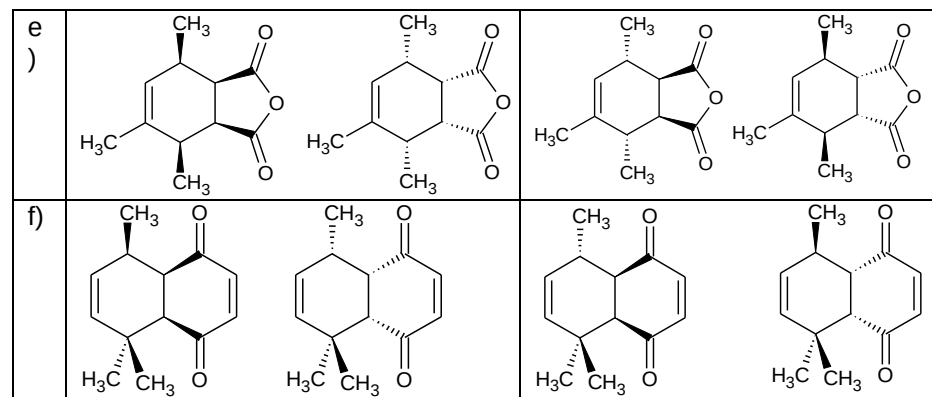
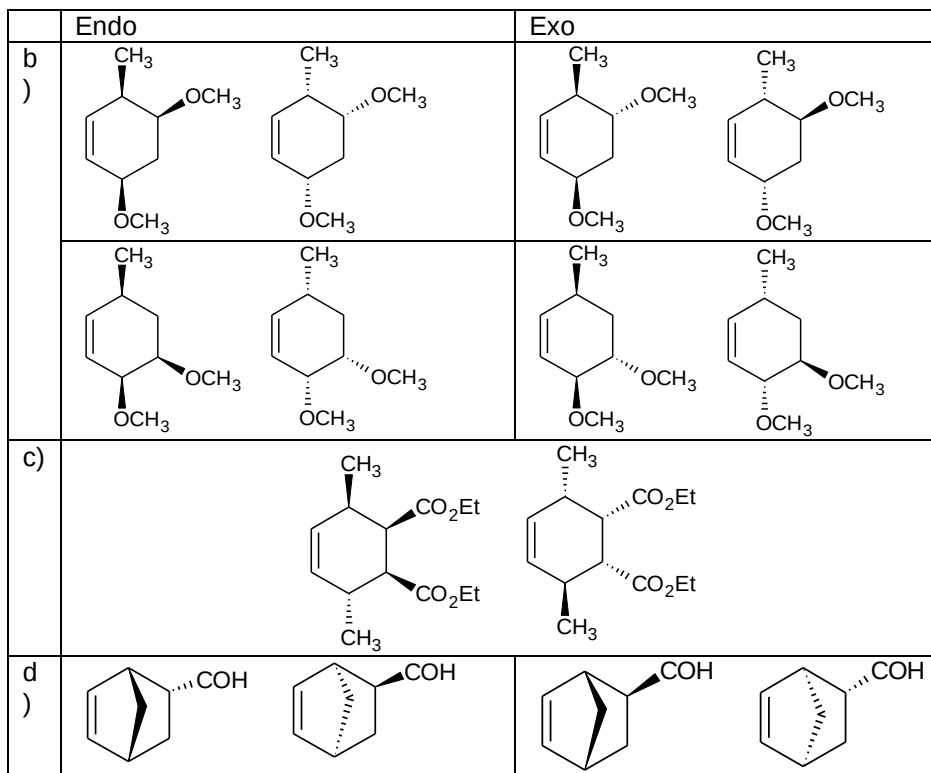
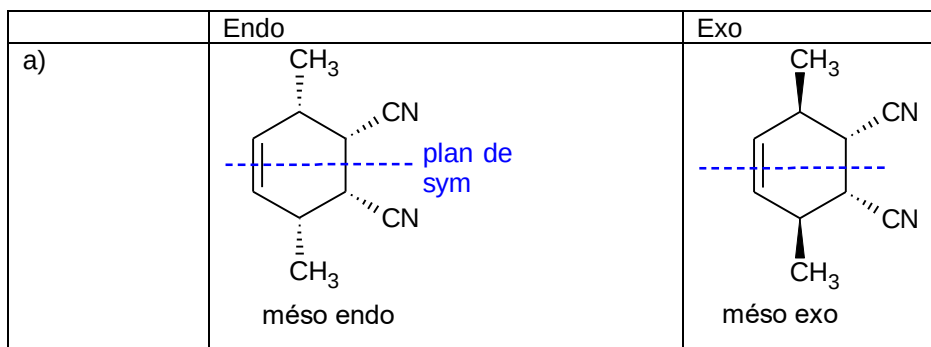
d- réaction : furane nucléophile + NO_2^+ électrophile
interaction principale : HO du furane avec BV de NO_2^+ .
La régiosélectivité est dictée par le principe de recouvrement maximal : or les plus gros lobes de la HO sont situés sur C3 et C5, la régiosélectivité est bien celle attendue sous contrôle orbitalaire.
4- $N\pi(2\text{-méthylfuran}) = 2 + 1\times4 + 2 = 8$ e- π car le méthyl apporte 2 e- π .
Donc HO(2-méthylfuran) = ψ_4 .
 $E_{HO}(2\text{-méthylfuran}) = E_4' = \alpha + 0.566 \beta$ et $E_{HO}(\text{furan}) = E_3 = \alpha + 0.62 \beta$
Donc $E_{HO}(2\text{-méthylfuran}) > E_{HO}(\text{furan})$ car α et β sont négatifs
Or un nucléophile est d'autant meilleur que sa HO est plus haute en énergie, donc **le 2-méthylfuran est meilleur nucléophile, donc la réaction sera plus rapide avec le 2-méthylfuran.**

Ceci n'est pas très étonnant puisque le méthyl est donneur d'e- (+M) donc le cycle devient plus riche en e- donc plus nucléophile.
La régiosélectivité est (encore) par le principe de recouvrement maximal : or les plus gros lobes de la HO (ψ_4') est situé sur C5. La régiosélectivité est commune attaque sur un C adjacent à O. Cependant elle n'est pas totalement équivalente, car on a perdu la symétrie de la molécule, donc les 2 sites adjacents à l'oxygène ne sont pas équivalents, l'attaque se fait majoritairement sur C5 pour obtenir le produit ci-contre.

Exercice 11 :

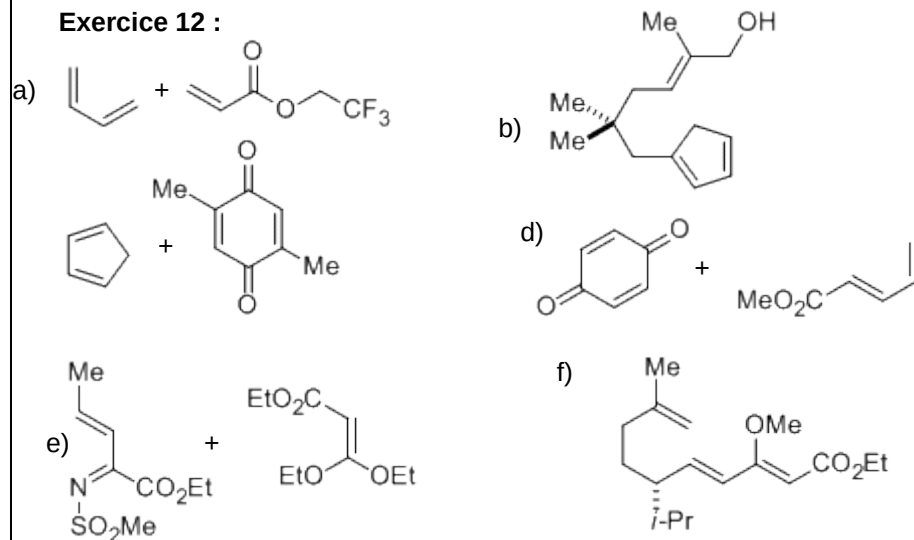
Il y a régiosélectivité si le diène et le diénophile sont dissymétriques : cas **b et g**. D'après la règle d'Alder, la réaction est rapide si un des réactif est enrichi, l'autre appauvri.

	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)
Sym diène	Oui	NO N	OUI	OUI	NON	NON	NON
Rich / pôv	Rich	Rich	Rich	Rich	Rich	Rich	Pôv
Sym diénophile	Oui	NO N	OUI	NON	OUI	OUI	NON
Rich / pôv	Pôv	Rich	Pôv	Pôv	Pôv	Pôv	Rich
Rapide/lent	Rapide	Lent	Rapide	Rapide	Rapide	Rapide	Rapide



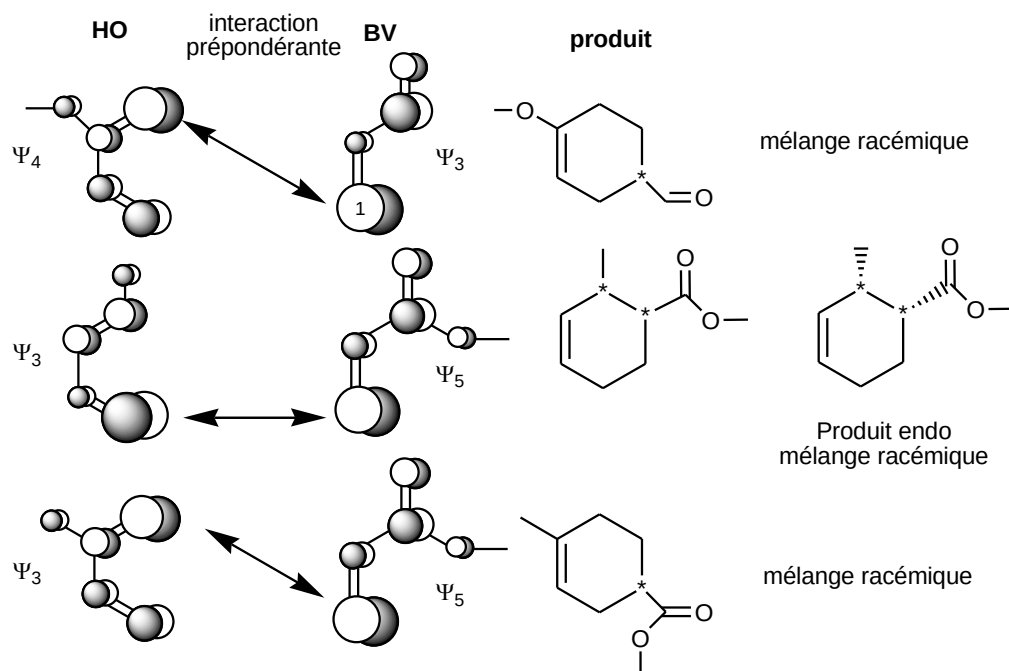
Ce qui est important :
Le CH₃ qui est à l'arrière sur le réactif, reste à l'arrière sur tous les produits car il n'est pas généré par la réaction.

Exercice 12 :



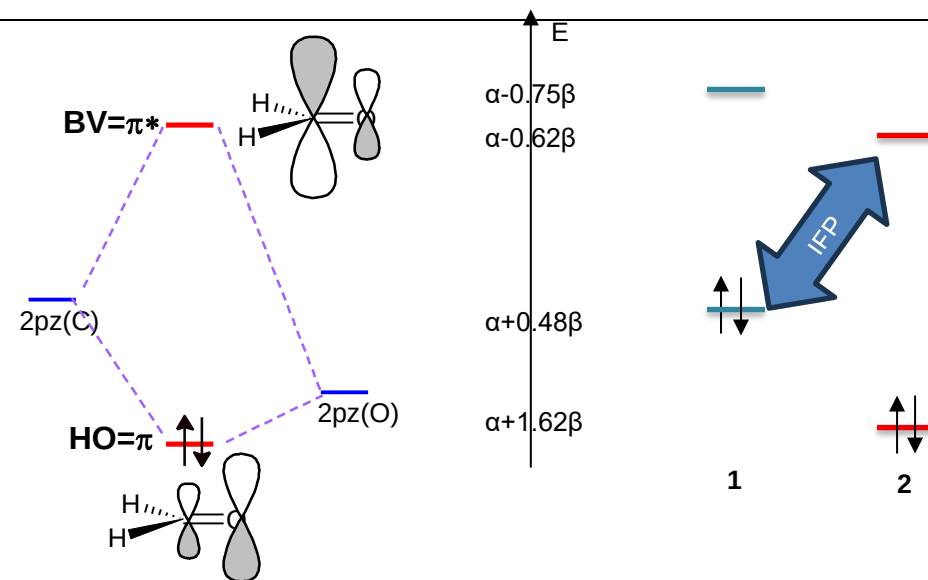
Exercice 13 :

Dans tous les cas, le diène est enrichi en e-, le diénophile appauvri : il faut considérer l'interaction $HO_{\text{diène}}/BV_{\text{diénophile}}$



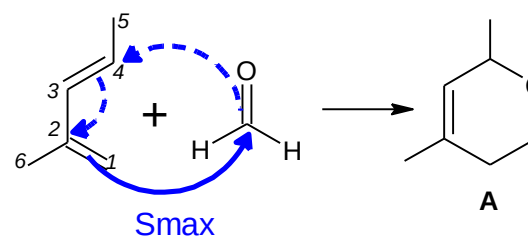
Exercice 14 :

1) Système π du méthanal : seuls le O et le C participent au système π . Comme il est perpendiculaire au plan de la molécule, on ne considère que la $2p_z(C)$ et la $2p_z(O)$, avec l'axe z perpendiculaire à la molécule. $E_{2p(C)} > E_{2p(O)}$ car O est plus électronégatif que C. On a donc une interaction entre 2 OA différentes (cf. Chap A-2). Par ailleurs, comme α et β sont négatives, on a : $E_{HO} = \alpha + 1.62\beta$ et $E_{BV} = \alpha - 0.62\beta$



IFP : $HO(1)/BV(2)$

Régiosélectivité : principe du S max : la HO de (1) est plus développée sur C_1 , la BV de (2) est plus développée sur le C : C_1 va donner ses e- au C du méthanal.



A est le régio-isomère prépondérant.