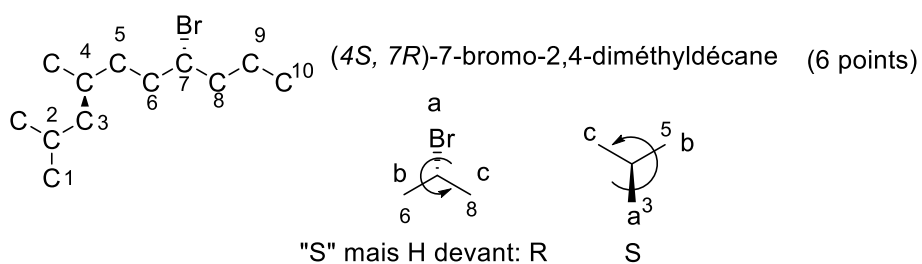
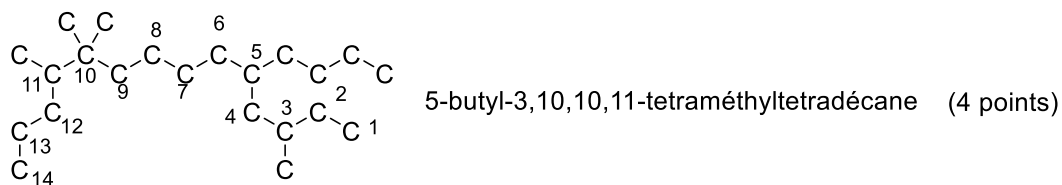
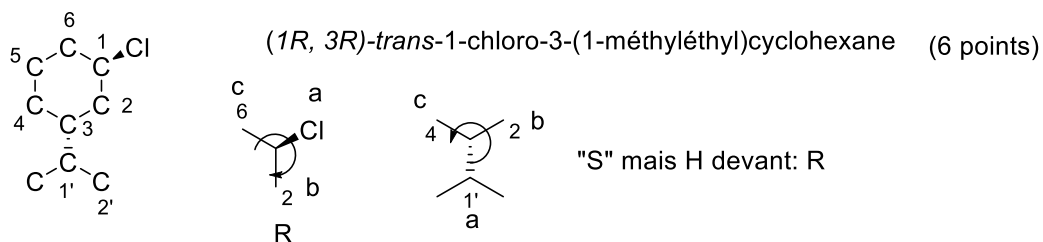
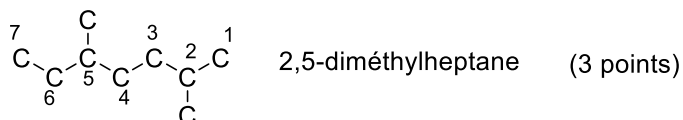
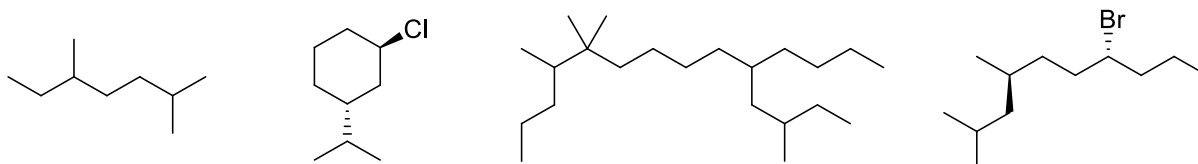


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°4 - 14 mars 2025 - Solutions

Exercice 1 (19 points)

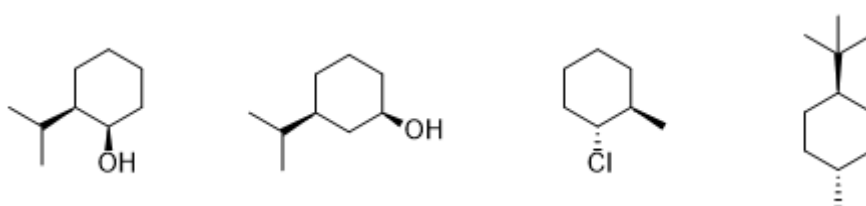
Donner la nomenclature des composés suivants.

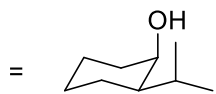
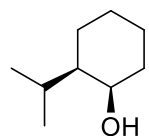
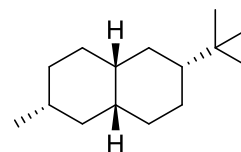
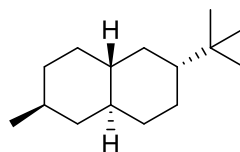
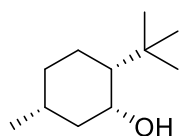
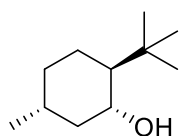


[barème: 1 point pour la chaîne principale, 1 point pour la numérotation, 1 point par substituant, 1 point par stéréocentre]

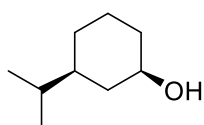
Exercice 2 (20 points)

Représenter les conformations favorisées pour les composés suivants. Justifier votre réponse.

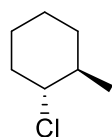




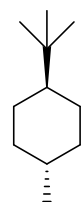
plus grand groupe isopropyle
en position équatorial favorisé
(2.5 points)



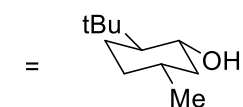
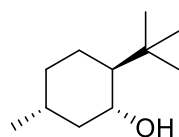
Les 2 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



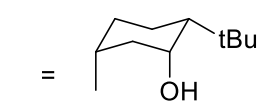
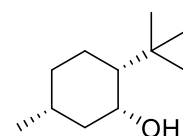
Les 2 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



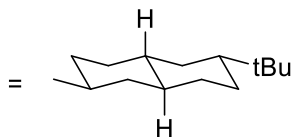
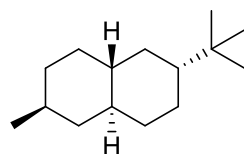
Les 2 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



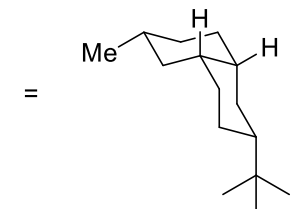
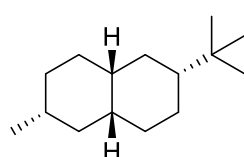
Les 3 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



Le plus grand groupe tert-butyl est en équatorial
(2.5 points)



une seule géométrie possible à cause de la trans-décaline
(2.5 points)



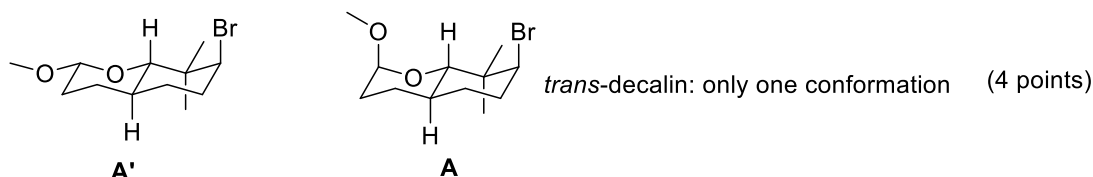
Conformation avec le tert-butyl en équatorial favorisée.
(2.5 points)

[barème: 1 point par centre correct + 0.5 point pour la justification]

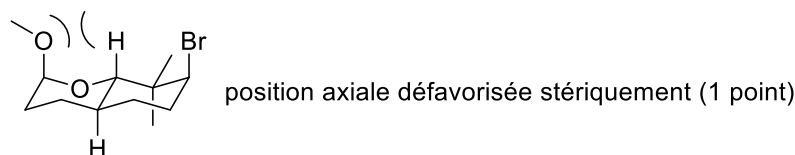
Exercice 3 (12 points, examen 2020)

Dessiner la conformation la plus favorable pour A et A' et justifier votre choix.

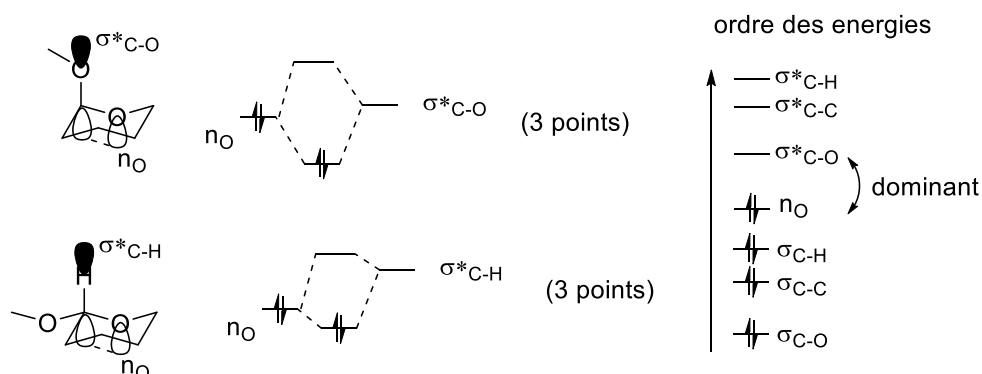
A est plus stable que A'. Pourquoi? Justifier votre réponse en vous reposant sur une analyse de la stérique et des interactions entre orbitales. Pour les orbitales, dessiner les interactions orbitales et les diagrammes d'énergie.



Pour dessiner les deux molécules, il est conseillé de d'abord dessiner un cyclohexane correctement, puis rajouter le second adjacent. Comme les deux hydrogènes sont de côtés opposés, il y a une seule conformation possible. A la fin, on peut rajouter l'oxygène dans le cycle et les substituants en respectant la stéréochimie (au-dessus ou en-dessous du cycle). La stéréochimie détermine alors si le substituant est équatorial ou axial.



Analyse des orbitales:



L'interaction dominante $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ favorise la position axiale, l'effet domine sur la stérique! (1 point)

La seule différence entre les molécules A et A' est la position du groupe MeO en équatorial ou axial. Du point de vue stérique, la position axiale est défavorisée à cause des interactions 1,2-diaxiales entre le groupe OMe et les hydrogènes en axial (Ici seulement une des deux interactions est dessinée pour ne pas surcharger le dessin).

Le fait que la molécule A avec OMe en axial est plus stable ne peut donc pas être expliqué par la stérique, il faut examiner les orbitales.

Il y a ici beaucoup de liaisons et donc d'orbitales. Pour identifier les interactions correctes il faut:

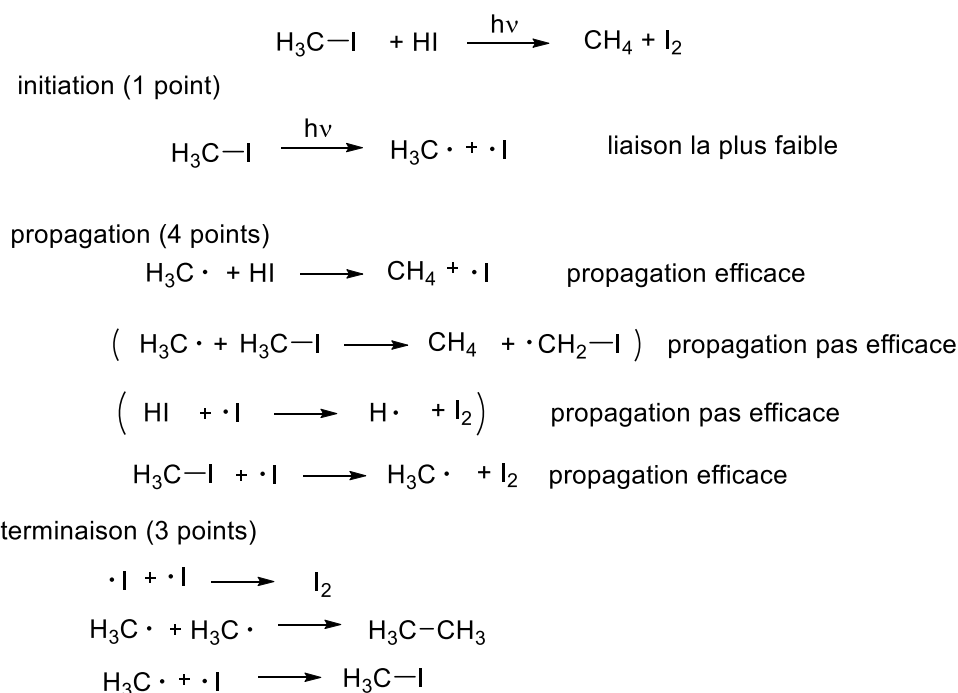
- 1) Inclure des orbitales du substituant qui change de position entre A et A' (pure logique, c'est la seule différence entre les molécules)
- 2) Chercher les orbitales suffisamment proche pour se superposer: donc uniquement celles proches du groupe OMe
- 3) Considérer les énergies des orbitales: L'interaction la plus forte se fera entre la HOMO (highest occupied molecular orbital) et la LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital). L'ordre d'énergie des orbitales s'obtient d'abord dans l'ordre: liante, non-liante, anti-liante et ensuite par rapport à l'électronégativité des atomes contenus dans la liaisons (EN: $O > C > H$, plus l'électronégativité est haute plus l'énergie est basse). La HOMO est donc la paire non-liante de l'oxygène, et la LUMO et l'orbital σ^*_{C-O} .

Dans la molécule A, il y a une interaction possible entre la paire d'électrons de l'oxygène et l'orbitale σ^*C-O . Par contre dans la molécule A', l'interaction est entre la paire d'électrons de l'oxygène et l'orbitale σ^*C-H plus loin en énergie. La stabilisation est donc plus forte pour la molécule A, et cet effet est plus fort que l'effet stérique.

[Barème: Structure: 2 points pour la décaline, 2 points pour les substituants (-0.5 points pour chaque erreur. Stabilité: 1 point pour l'effet stérique, Orbitales: 1.5 point pour les interactions, 1.5 points pour les énergies. 1 point pour la justification finale)]

Exercice 4 (8 points)

Proposez un mécanisme détaillé pour la réaction suivante



Pour identifier l'étape d'initiation, il faut trouver la liaison la plus faible. Selon la table en page 26 de l'introduction du cours, on a: C-H: 105 Kcal/mol, C-I: 57 kcal/mol, H-I: 71 kcal/mol. C'est donc la liaison C-I qui va se briser par irradiation.

Pour identifier les bonnes réactions de propagation, il faut utiliser des réactions qui génèrent un produit observé et/ou régénère un radical nécessaire pour la propagation, de telle sorte que la réaction peut continuer sans initiation. C'est le cas des deux équations proposées. Les autres réactions conduisent soit à des produits non observés, ou à la formation de radicaux instable, comme le radical d'hydrogène.

Pour la terminaison, on peut considérer recombiner tous les radicaux formés durant la réaction, conduisant soit à des produits désirés, soit des produits secondaires formés en petite quantité.

[barème: 1 point par équation chimique. Remarque: une initiation démarrante par le clivage de HI est également possible, mais moins facile à cause de la liaison plus forte]