TD CM5 - Corrigé

I. Applications Directes Du Cours

Ex 1.

1. interaction prépondérante entre la différence HO-BV la ⊕ petite
   ⇒ HO de NH_3 et BV de BH_3
   → électrophile : BH_3 nucléophile : NH_3
2. Liaison entre N et B



3. l'OM formée est proche de la HO de NH_3 (en nrg)
   ⇒ majoritairement situé sur N.

N°

Ex 2.

1. Nucléophile $HO^{\ominus}$ site électrophile : C central de 
2. électrophile donc BV
3. chlorure d'acyle > anhydride d'acide > acide carboxylique > ester > amide
4. acide faible → réaction acide-base avec HO^- primordiale

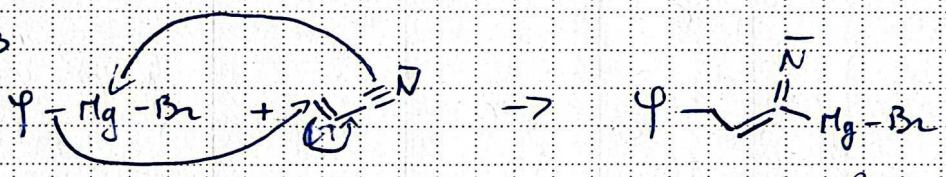
N° .../...

Ex 3.

1. Bromure de phénylmagnésium = nucléophile

⇒ acrylonitrile = électrophile → on cherche la BV la + importante

⇒ C3

2. 

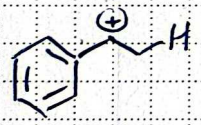
↓ hydrolyse acide

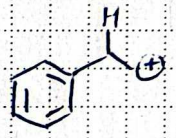


$Mg^{2+} + Br^-$

3. Sous contrôle de charge, on cherche l'atome le ⊕ δ^+ ⇒ C1

4. H^+ électrophile → styrène = nucléophile → ⊕ haute HO → C1



5. 

sur C2

carbocation secondaire ⊕ stable car charge délocalisée dans le cycle, ce qui stabilise → en accord avec l'étude orbitale

S'entraîner

Ex 1.

1. S → $\cdot\underline{\underline{S}}\cdot$ O → $\cdot\underline{\underline{O}}\cdot$

$\underline{\underline{O}}=\underline{\underline{S}}=\underline{\underline{O}}$ ⇒ AX_2E_1 donc coudée à 120°

2. S, O et O apportent chacun 4 OA qui vont générer $4\times3=12$ OM.

3. S apporte 6 e^-, chaque apporte 6 e^-

⇒ 18 e^- à placer sur les OM

HO = OM 9 et BV = OM 10

Les écarts d'nrj entre butadiène et SO_2 montre que l'interaction se fait entre BV_{SO_2} et HO_{but} (8,38 < 10,59)

Cette OM est constitué principalement de 3py, 2py et 2py

d'après les signes et les valeurs des coefficients

4. $3p_{yS}$, $2p_{yO}$, $2p_{yO}$ c'est une π antiliant

5. Il faut que chaque lobe issue de $3p_{yS}$ puisse interagir avec un C du butadiène, ce qui justifie l'orientation de SO_2

⇒ recouvrement maximal

N°

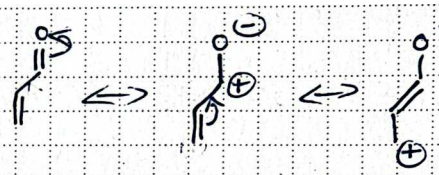
ne rien écrire dans

la partie barrée

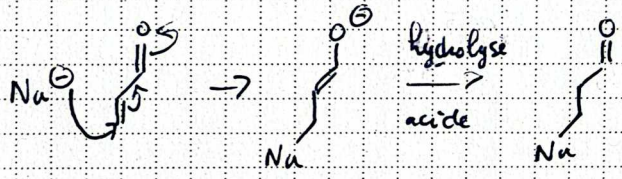
Approfondir

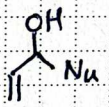
Ex 1.

Ex 4

1. 

2. Avec un Nu^-, l'acroléine joue le rôle d'électrophile donc on regarde la BV or, c'est C3 qui a le ⊕ haut coeff sur la BV



3. Sous contrôle de charge, on regarde le C qui a la ⊕ grande charge ⇒ C1 → mécanisme différent 

4. Pour le contrôle orbitalaire, la HO de Me_2CuLi est la + proche de la BV de l'acroléine ⇒ schéma 2

Pour MeLi, la HO est basse en nrj et va peu interagir avec la BV de l'acroléine ⇒ contrôle de charge

N°

Ex 2.

1. Pour C_6H_{12} on reconnaît les 2p de C et les 1s de H.

Pour C_3H_6, on voit que les 2p de C prennent toute la place



2. Il y a une réaction entre la BV des cycles et la HO du Nu or la BV de C_3H_6 est ⊕ basse → ⊕ réactive

3. On observe des liaison C-C à caractère antiliant → fragile sous l'action d'un Nu

4. 