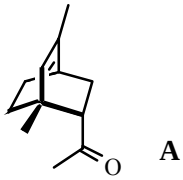
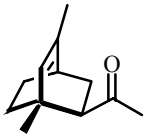
Préparation du squelette du patchoulol

Le patchoulol est un alcool de formule brute $C_{15}H_{26}O$. Il est issu d'une huile essentielle d'une famille de plante, les patchoulis, voisines des menthes, et utilisé en parfumerie.

1- La réaction de Diels-Alder entre un cyclohexadiène disubstitué et la but-3-én-2-one fournit le composé A et B ($C_{12}H_{18}O$) :



A



B

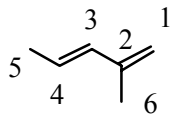
a- Préciser la formule semi-developpée et la nomenclature du cyclohexadiène de départ. Quels sont les produits *endo* et *exo* ?

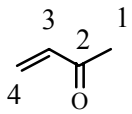
b- Le produit majoritaire est le produit *endo*. Préciser, sans la justifier, l'approche des deux réactifs conduisant au composé *endo*. Quel est le mécanisme de la réaction ?

c- Quels produits secondaires obtient-on en effectuant la réaction ?

2- On donne les orbitales moléculaires obtenues par un calcul de Hückel sur le cyclohexadiène disubstitué modélisé par le 2-méthylpenta-1,3-diène et sur la but-3-én-2-one. Le substituant méthyle est décrit dans cette modélisation comme un hétéroatome à deux électrons défini par les paramètres : $\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$; $\beta_{C-Me} = 0,7\beta$. L'atome d'oxygène est défini par les paramètres : $\alpha_O = \alpha + \beta$; $\beta_{CO} = \beta$.

On rappelle que β est une grandeur négative.





Numérotation des atomes dans les calculs de Hückel

E	$\alpha + 2,38\beta$	$\alpha + 2,24\beta$	$\alpha + 1,30\beta$	$\alpha + 0,48\beta$	$\alpha - 0,71\beta$	$\alpha - 1,69\beta$
C_1	0,163	- 0,075	0,346	- 0,648	0,546	0,361
C_2	0,387	- 0,168	0,451	- 0,309	- 0,309	- 0,608
C_3	0,263	0,046	0,560	0,400	- 0,337	0,584
C_4	0,239	0,272	0,279	0,501	0,632	- 0,376
C_5	0,439	0,803	- 0,281	- 0,230	- 0,163	0,071
C_6	0,710	- 0,496	- 0,454	0,142	0,101	0,116

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 7 pages.

Energies et coefficients des orbitales moléculaires π du 2-méthylpenta-1,3-diène

E	$\alpha + 2,41\,\beta$	$\alpha + 1,58\beta$	$\alpha + 1,00\,\beta$	$\alpha - 0,41\,\beta$	$\alpha - 1,58\,\beta$
O	0,326	0,594	- 0,577	0,390	- 0,234
C_1	0,787	- 0,584	0	0,160	- 0,118
C_2	0,460	0,347	0	- 0,550	0,603
C_3	0,231	0,364	0,577	- 0,275	- 0,637
C_4	0,096	0,223	0,577	0,665	0,403

Energies et coefficients des orbitales moléculaires π de la but-3-én-2-one

a- Identifier les orbitales des deux molécules. Quelle est l'interaction prédominante entre ces orbitales ?

b- En admettant que la liaison carbone-carbone qui se forme de façon privilégiée fasse intervenir les atomes qui ont le plus gros coefficients dans chacune des orbitales interagissantes, justifier le fait que A est le produit majoritaire de la réaction.

c- Expliquer la la stéréosélectivité endo de la réaction.

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 7 pages.