

C3 – Approche quantique de la réactivité et contrôle de sélectivité

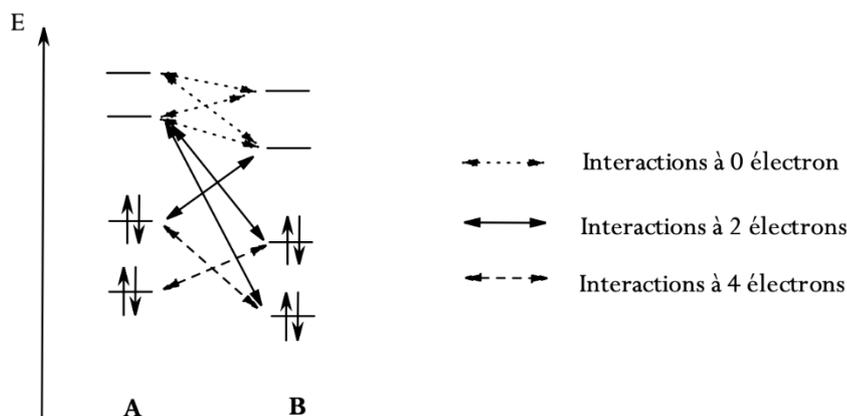


- Utiliser les orbitales frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité.
- Comparer la réactivité de deux entités à l'aide des orbitales frontalières.
- Interpréter l'addition nucléophile et la substitution nucléophile bimoléculaire en termes d'interactions frontalières.

1. Modèle des Orbitales Frontalières (OF)

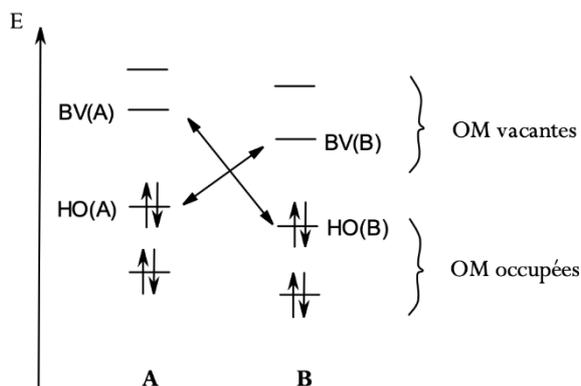
1.1. INTERACTION A DEUX ELECTRONS

- Rappeler le résultat d'une interaction de deux orbitales non orthogonales et les facteurs influençant la stabilisation et la déstabilisation des deux orbitales moléculaires construites.
- Justifier que l'on se limite (hors réactions radicalaires) à des interactions à deux électrons impliquant une OM doublement occupée et une OM vacante.



1.2. THEOREME DE FUKUI (1952)

- Énoncer le théorème de Fukui.
- Indiquer comment déterminer le couple pertinent d'OF lors d'une étude sous contrôle frontalier.
- Indiquer comment identifier une approche optimale pour justifier une régiosélectivité et une stéréosélectivité.
- Sous contrôle frontalier, indiquer comment identifier un site nucléophile et un site électrophile.



Rôles nucléophile et électrophile dans le modèle des OF

Le modèle des orbitales frontalières bouscule les notions classiques d'électrophile et de nucléophile car toute entité présente une HO et une BV, rendant cette dernière potentiellement nucléophile et potentiellement électrophile.

Pourtant l'expérience montre que de nombreuses espèces chimiques jouent essentiellement l'un des deux rôles : soit électrophile, soit nucléophile.

En effet, une espèce chimique essentiellement **électrophile** est caractérisée par des OF basses : elle constitue un bon électrophile (**BV basse**) mais un piètre nucléophile (HO non haute).

Au contraire, une espèce chimique essentiellement **nucléophile** est caractérisée par des OF hautes : elle constitue un bon nucléophile (**HO haute**) mais un piètre électrophile (BV non basse).

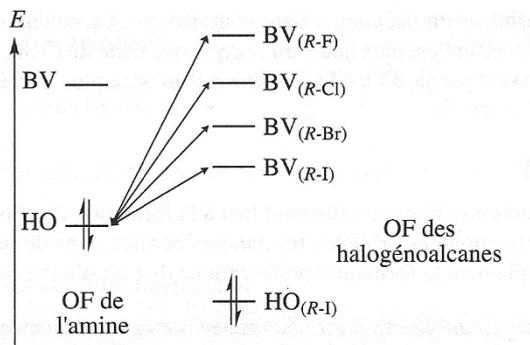
Typiquement, les nucléophiles communs ont des HO situées à des énergies de l'ordre de -10 eV (globalement entre -11 et -8 eV) alors que les électrophiles communs ont des BV autour de 0 eV (globalement entre -2 et $+2$ eV).

Des précautions doivent accompagner ces valeurs car les énergies calculées des OF dépendent des méthodes de calcul utilisées ainsi que de la prise en compte ou non d'effets de solvants dans le logiciel de modélisation.

1.3. APPLICATION 1 : COMPARER LA REACTIVITE D'ESPECES CHIMIQUES



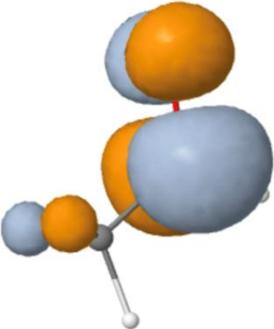
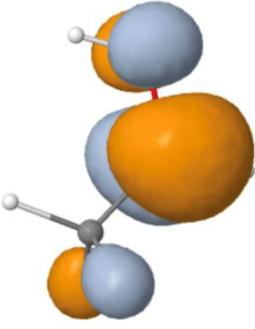
Comparer la réactivité électrophile de dérivés halogénés du méthane ($\text{H}_3\text{C-X}$) vis-à-vis de l'action d'un nucléophile par substitution nucléophile bimoléculaire ($\text{S}_{\text{N}}2$) dans le modèle des OF. Comparer avec les prévisions du modèle classique.





Justifier qu'un travail en milieu acide est de nature à activer l'électrophilie d'un carbonylé.

Données relatives aux OF de l'éthanal et de l'éthanal protoné

	Éthanal	Éthanal protoné
HO	0,8 eV	-7,1 eV
BV	-10,7 eV	-19,2 eV
Surface d'isodensité de la BV		



Comparer, dans le modèle des orbitales frontalières, la réactivité électrophile de l'éthanal et de l'acide éthanoïque. Comparer avec la prévision du modèle classique.

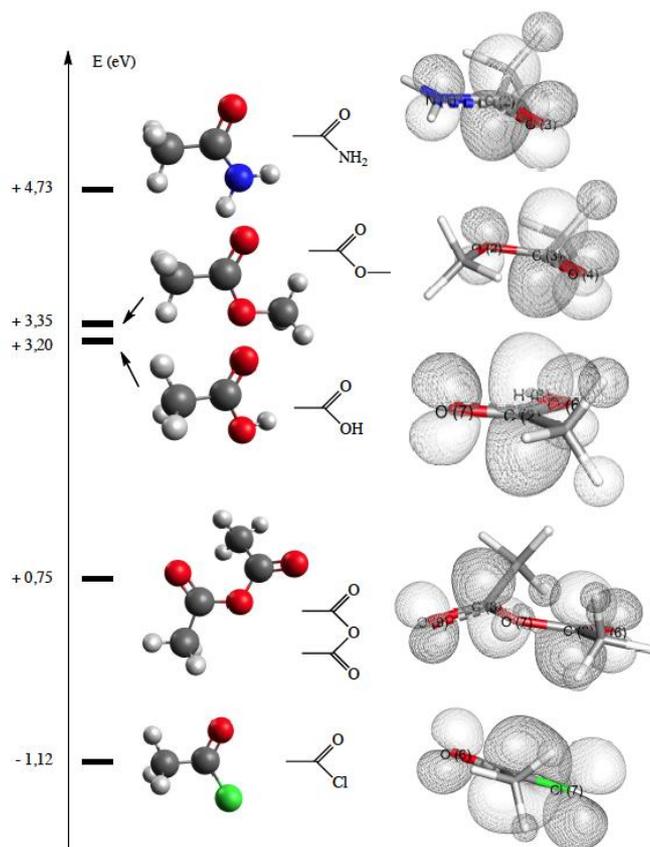
Énergie des BV de l'éthanal et de l'acide éthanoïque

	Éthanal	Acide éthanoïque
BV	0,8 eV	3,2 eV



Comparer la réactivité électrophile des dérivés d'acides carboxyliques vis-à-vis de réactifs nucléophiles dans le modèle orbitalaire. Comparer avec les prévisions du modèle classique.

Données relatives aux BV de plusieurs dérivés de l'acide éthanoïque

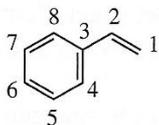


1.4. APPLICATION 2 : IDENTIFIER LES SITES ELECTROPHILES/NUCLEOPHILES D'UNE ESPECE CHIMIQUE



Identifier le site électrophile et le site nucléophile du styrène sous contrôle frontalier.

Données orbitales relatives au styrène



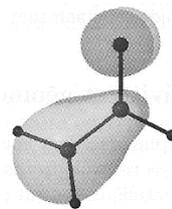
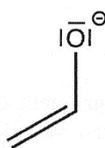
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄ et C ₈	C ₅ et C ₇	C ₆
HO	0,60	-0,39	-0,33	0,31	0,13	-0,39
BV	-0,60	-0,39	0,33	0,31	-0,13	-0,39



Montrer que le modèle classique permet de prévoir deux sites nucléophiles dans l'ion éthénolate. Identifier le site nucléophile sous contrôle frontalier et sous contrôle de charge.

Données relatives à la base conjuguée de l'éthanal

	Charge de Mulliken
O	-0,60
C ₁	+0,14
C ₂	-0,54



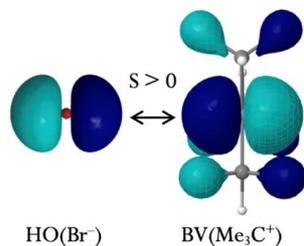
1.5. APPLICATION 3 : DETERMINER UNE GEOMETRIE D'APPROCHE OPTIMALE

a. Non stéréosélectivité de l'approche d'un nucléophile sur un carbocation (application à la S_N1)



Justifier l'équiprobabilité des approches d'un nucléophile par les deux faces du carbocation méthyle dans le modèle orbitalaire. Comparer avec l'argument donné dans le cadre du modèle classique.

Approches de l'ion bromure (HO de type p) sur la BV du carbocation tertibutyle



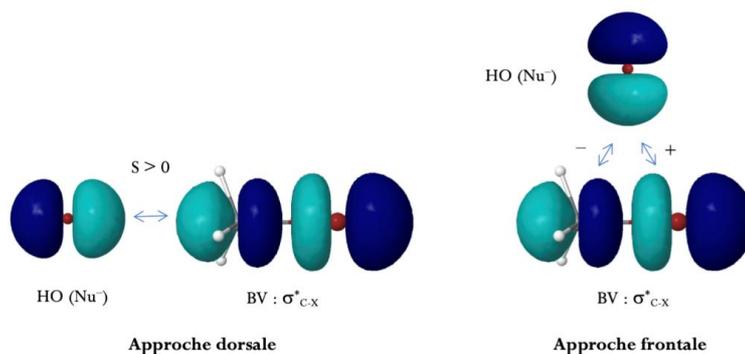
b. Approche dorsale du nucléophile dans le cas d'une substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2)



En supposant la S_N2 sous contrôle frontalier, comparer les approches dorsale et frontale schématisées plus loin. Conclure quant à la prévalence de l'approche dorsale dans la S_N2 .

Justifier que l'action du nucléophile sur l'halogénoalcane entraîne la rupture de la liaison C-X.

Approche dorsale dans le cadre d'une S_N2 (HO du nucléophile et BV de l'halogénoalcane).



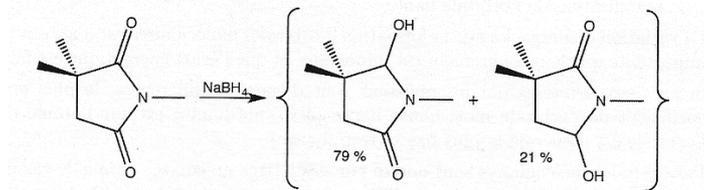
c. Addition d'un nucléophile sur un groupe carbonylé (aldéhyde ou cétone)



Justifier, dans le cadre d'une addition nucléophile sur carbonylé, l'existence d'un angle d'approche optimal d'environ 107° (angle de Burgi-Dunitz). On considérera que la BV du carbonylé électrophile est de type π^* . En déduire une explication à la sélectivité observée dans l'expérience décrite plus bas.

Approche d'un nucléophile sur un aldéhyde ou une cétone

La réduction d'une dicétone dissymétrique par le tétrahydrudoborate de sodium fournit un produit majoritaire.



2. Effets électroniques vus sous l'angle orbitalaire

Deux types d'effets électroniques ont été introduits plus tôt dans l'année : les effets inductifs (donneur +I et attracteur -I) et les effets mésomères (donneur +M et attracteur -M).

L'utilisation du qualificatif donneur ou accepteur est lié à la capacité d'un substituant d'accroître ou de réduire la densité électronique sur l'atome de carbone auquel il est lié.

2.1. EFFET INDUCTIF

Dans le modèle classique, l'**effet inductif** est relié à la notion d'**électronégativité** : un atome d'un élément chimique plus électronégatif que le carbone exerce sur celui-ci un effet attracteur, alors qu'un atome d'un élément chimique moins électronégatif que le carbone exerce sur lui un effet donneur. Ce faisant, une différence d'électronégativité entre deux atomes liés induit une polarisation de la liaison.

Dans le cadre du modèle orbitalaire, la polarisation est la conséquence d'une dissymétrie énergétique entre les orbitales combinées.



Réaliser un schéma d'interaction entre deux orbitales non orthogobales et montrer sa cohérence avec les prévisions du modèle classique utilisant la notion classique d'électronégativité.

2.2. EFFET MESOMERE

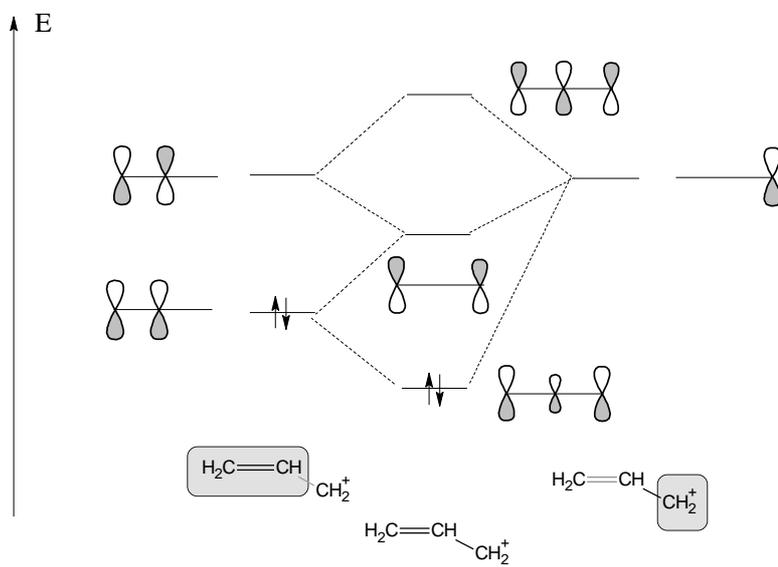
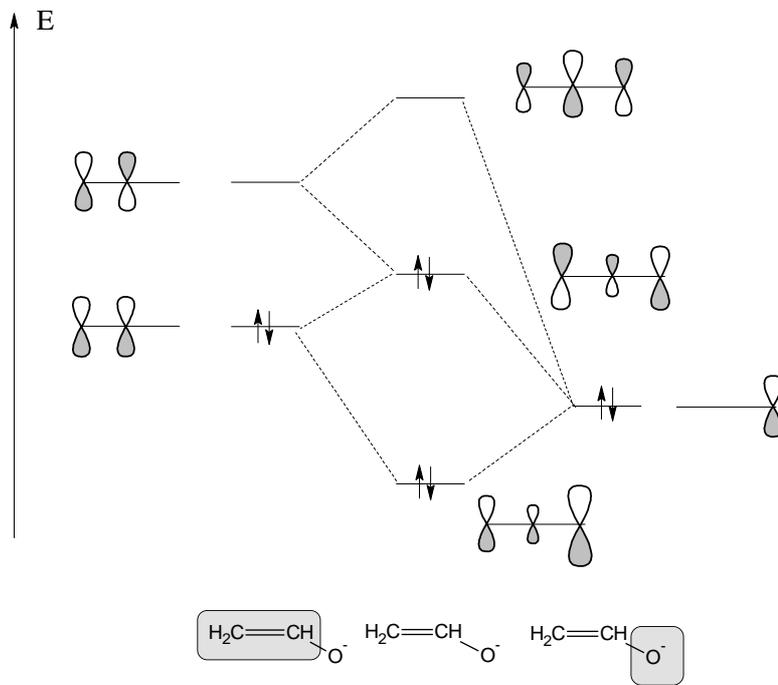
L'**effet mésomère** est une conséquence, dans les **édifices localement plans**, d'un **recouvrement latéral π entre des orbitales p orthogonales au plan moléculaire** (ce plan constituant un plan d'antisymétrie pour ces orbitales).

Dès lors, **chaque atome ne peut contribuer que par une seule orbitale au système π de l'édifice**.



Justifier le qualificatif donneur du substituant $-O^-$ ou accepteur du substituant CH_2^+ dans le modèle classique. Analyser l'interaction mise en jeu entre le système π de l'éthène d'une part, et une orbitale non liante vacante (cas du substituant CH_2^+) ou occupée (cas du substituant O^-). Justifier les qualificatifs donneur et accepteur conférés à ces substituants à l'aide du modèle orbitalaire.

Observer l'effet de ces substituants sur le niveau d'énergie des orbitales frontalières de l'éthène.





Effet d'un groupe donneur ou accepteur sur le niveau d'énergie des OF

Un groupe donneur tend à augmenter le niveau d'énergie des orbitales frontalières, alors qu'un groupe accepteur tend à les faire baisser.



Analyser l'effet de différents substituants sur le niveau d'énergie des orbitales frontalières en prenant l'éthène comme référence.

En cas d'effets inductif et mésomère antagonistes, conclure quant au comportement prédominant.

	-NO ₂	-CF ₃	-Cℓ	-H	-CH ₃	-OCH ₃	-NH ₂
BV (eV)	-0,9	0,2	0,9	1,4	1,4	1,5	1,5
HO (eV)	-11,9	-11,6	-10,2	-10,6	-10,0	-9,4	-8,8
Effets				Référence			

2.3. HYPERCONJUGAISON

Le modèle classique ne parvient pas à rationaliser l'effet donneur du groupement méthyle (et plus généralement, des groupements alkyles). En effet, sur le plan inductif, s'agissant de liaison carbone-carbone, la liaison n'est *a priori* pas polarisée. Sur le plan mésomère, le groupe méthyle ne semble pas permettre de délocalisation électronique.

Le modèle des OM permet cependant de rationaliser cet effet.

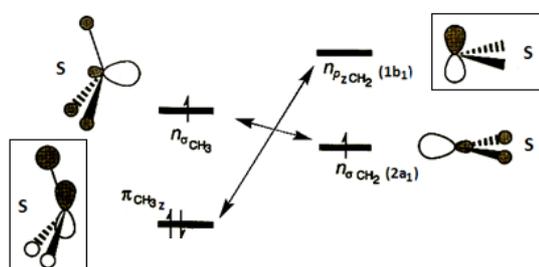
Considérons l'interaction entre les orbitales du groupement méthyle et celles du groupement CH_2^+ .



Représenter les diagrammes d'interaction à deux électrons mettant en jeu les couples d'orbitales identifiés dans la figure ci-après.

Ces diagrammes permettent-ils de justifier le fait que la liaison CC dans ce carbocation éthyle ait une longueur (144 pm) intermédiaire entre les longueurs ordinaires d'une liaison C–C simple (154 pm) et d'une liaison C=C double (134 pm) ?

Justifier le caractère π -donneur du groupe méthyle et analyser la conséquence de son intervention en termes de stabilisation du carbocation.



Effet donneur des groupements alkyles par hyperconjugaison

Les groupements alkyles ont un effet mésomère donneur faible, qualifié d'hyperconjugaison. Cet effet peut être vu comme le résultat de la participation d'une orbitale du fragment alkyle au système π d'un carbocation ou d'un dérivé éthylénique insaturé.

