

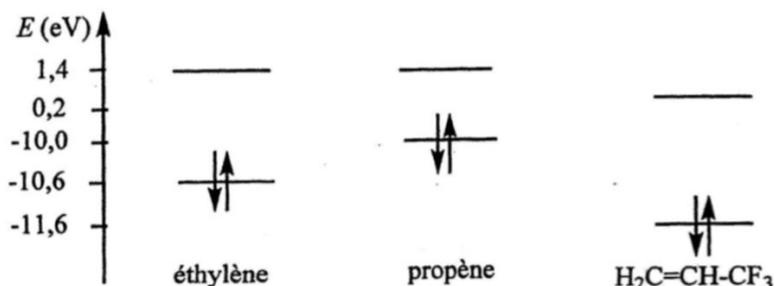
C3 – Approche orbitale de la réactivité en chimie organique

Extraits de rapports récents

- Les effets électroniques ne sont pas assez maîtrisés et par conséquent insuffisamment exploités pour permettre une interprétation correcte de la réactivité des molécules. Beaucoup de candidats confondent encore effets inductifs et mésomères et se trompent souvent entre effets donneurs et accepteurs. Pour illustration, les carbocations en alpha des fonctions carbonyles ne sont en rien stabilisés par délocalisation de la liaison C=O, au contraire ! (X)
- Si les candidats connaissent l'ordre de stabilité des carbocations simples (primaire/secondaire/tertiaire), la justification du résultat est laborieuse et l'étude de carbocations avec un groupement non alkyle devient hasardeuse... Il ne suffit pas de compter les substituants pour juger de la stabilité d'un carbocation ! Il faut analyser l'effet électronique des substituants. (X)
- Les valeurs de pK_a des fonctions classiques ne sont pas suffisamment connues. Il est laborieux d'obtenir le bon ordre de grandeur du pK_a du couple ammonium/amine ou encore de faire le lien avec les couples classiques vus de manière récurrente en chimie des solutions (acide acétique, phosphorique, ammoniac, thiols). (X)
- L'écriture des doublets ou des lacunes impliqués dans la réactivité sont trop souvent négligés. (X)
- La prédiction de la réactivité de petites molécules dont le diagramme [d'OM] a été tracé est problématique : peu de candidats relient le caractère nucléophile ou électrophile d'un atome au fait que les orbitales frontalières d'un diagramme présentent des contributions importantes sur ledit atome. (X)
- Même si les candidats connaissent pour la plupart les différences de réactivité entre les fonctions carbonyle, il est regrettable qu'un grand nombre de candidats n'invoque que des considérations électroniques pour les expliquer alors même que la plupart maîtrise assez bien la méthode des fragments. (ENS)

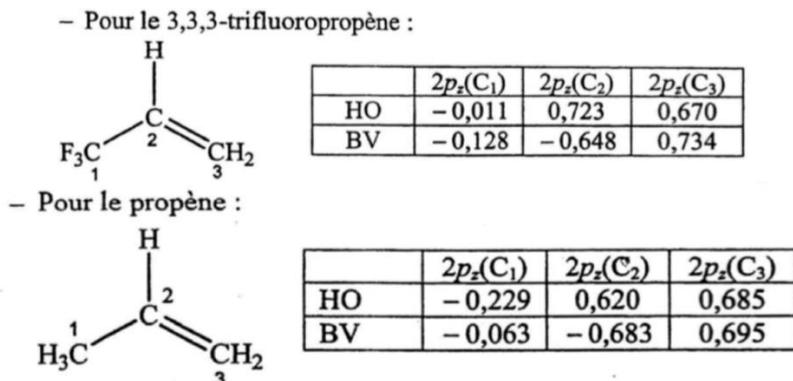
1. Addition d'un proton sur un dérivé éthylénique

On considère que l'addition d'un proton H^+ sur un dérivé éthylénique est sous contrôle orbitalaire. Trois dérivés éthyléniques sont envisagés (éthène, propène et 3,3,3-trifluoropropène). Les énergies des OF de ces espèces sont précisées ci-après.



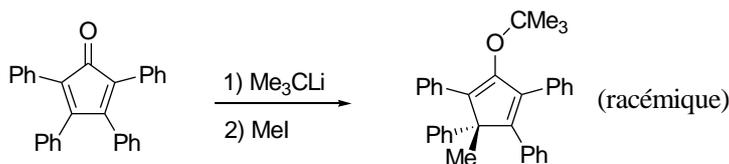
1. Identifier le dérivé éthylénique le plus réactif vis-à-vis du proton. Comparer le résultat avec les conclusions du modèle classique.

2. Les orbitales frontalières de ces entités appartiennent au système π . Les coefficients des OA p des atomes de carbone dans les OF du propène et du 3,3,3-trifluoropropène sont donnés ci-dessous. Identifier le régiomère majoritaire sous contrôle frontalier pour ces deux additions. Le modèle classique conduisait-il aux mêmes conclusions que le modèle frontalier ? Justifier en utilisant le postulat de Hammond.

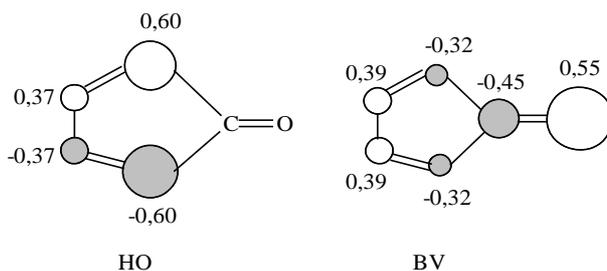


2. Addition d'un nucléophile sur un groupe carbonyle

On souhaite rationaliser l'orientation surprenante de l'addition d'un organométallique sur une cétone :



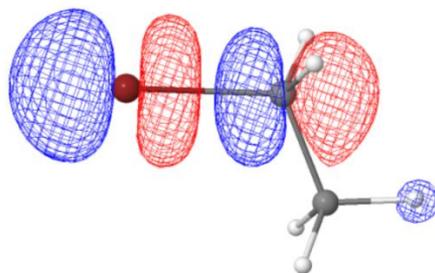
1. Identifier le produit a priori attendu à l'issue de la première étape en la supposant sous contrôle de charge.
2. À l'aide de la HO et de la BV de la cétone, justifier la régiosélectivité observée dans la première étape. Ces orbitales frontalières sont des OM π représentées en vue de dessus selon un axe orthogonal au plan moléculaire. Les nombres mentionnés correspondent aux coefficients de la combinaison d'orbitales p orthogonales au plan moléculaire.



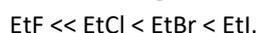
3. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du produit obtenu à l'issue de la seconde étape sans chercher à justifier la régiosélectivité. Justifier l'obtention d'un mélange racémique.

3. Étude orbitale de réactions sur les halogénoéthan

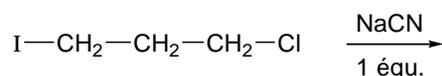
1. À partir de la surface d'isodensité de la BV du bromoéthane, justifier la rupture de la liaison C–Br et l'inversion de Walden observée lors d'une substitution nucléophile bimoléculaire. Expliquer également la compétition possible avec une élimination bimoléculaire.



2. Lors d'une substitution S_N2 , l'ordre de réactivité des halogénoéthan est le suivant :



- a. Conclure au fait que la transformation ne peut pas être sous contrôle de charges. Rappeler l'argument classique évoqué dans le modèle classique pour justifier cet ordre de réactivité.
- b. Les énergies des BV de EtF, EtCl, EtBr et EtI sont respectivement 3,5 eV, 1,5 eV, 0,8 eV et 0,5 eV. Conclure.
- c. Prévoir la régiosélectivité de la transformation suivante.

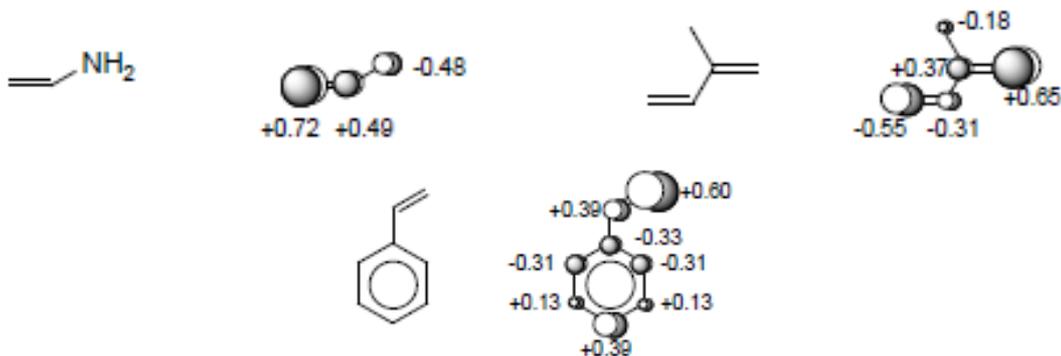


4. Addition d'un proton sur des dérivés éthyléniques

Les HO de plusieurs molécules possédant des doubles liaisons carbone-carbone sont représentées ci-dessous.

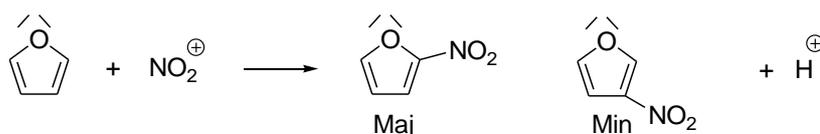
En considérant que la fixation d'un proton sur ces édifices est raisonnablement modélisable par un contrôle cinétique orbitalaire, déterminer la structure du carbocation majoritaire formé par addition de H^+ sur $\text{C}=\text{C}$.

Comparer avec les résultats obtenus en utilisant le postulat de Hammond.

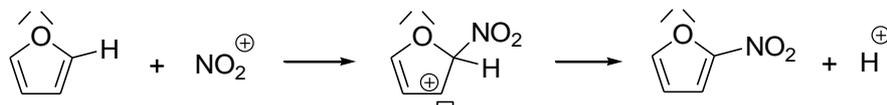


5. Nitration d'une espèce aromatique

La nitration du furane a donné les résultats suivants :



1. Le mécanisme est représenté ci-dessous. Le compléter en représentant le schéma de Lewis de l'ion nitreux NO_2^+ et en faisant apparaître les flèches courbes modélisant les mouvements de doublets d'électrons.



Qualifier chacune des étapes (substitution, addition, élimination, oxydation, réduction, réaction acido-basique...). Identifier le rôle joué par le furane dans cette transformation.

2. Dans le cadre d'un contrôle frontalier de la réactivité, les expressions et les énergies des OM π du furane sont fournies ci-dessous.

- Dénombrer les électrons contribuant au système π possède le furane.
- En déduire la HO et la BV.
- Donner les représentations conventionnelles de ces OF.
- Dans le cadre d'un contrôle frontalier, comparer la régiosélectivité prévue avec le résultat expérimental concernant la fixation de l'ion nitreux pendant la première étape du mécanisme.

3. Utilisation du postulat de Hammond.

- Identifier l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme. Indiquer s'il s'agit de l'étape au cours de laquelle se joue la régiosélectivité.
- À l'aide d'un raisonnement utilisant le postulat de Hammond, identifier le produit majoritaire attendu. Conclure quant à la pertinence d'une modélisation orbitale.

4. Réactivité comparée de deux espèces aromatiques

Les OM du 2-méthylfurane ont été calculées en considérant que le groupe méthyle contribuait au système π en lui apportant 2 électrons. Dans le cadre d'un contrôle orbitalaire, identifier le réactif (furane et 2-méthylfurane) le plus rapidement transformé. Indiquer si la régiosélectivité de la nitration est modifiée par rapport à celle observée pour le furane.

Données orbitales relatives au furane

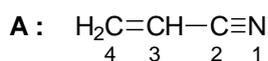
	OM	Énergie					
	1	-14,9eV	0,20	0,20	0,33	0,83	0,33
	2	-8,7eV	0,60	0,60	0,19	-0,44	0,19
		-7,1eV	-0,37	0,37	-0,60	0,00	0,60
		7,7 eV	-0,30	-0,30	0,59	-0,32	0,59
		10,4eV	0,60	-0,60	-0,37	0,00	0,37

Données orbitales relatives au 2-méthylfurane

	OM	Énergie						
		-15,3 eV	0,22	0,28	0,30	0,75	0,33	0,29
		-14,2 eV	0,08	0,29	-0,11	-0,41	-0,01	0,85
		-8,3 eV	0,64	0,44	0,29	-0,38	0,11	-0,36
		-6,7 eV	-0,27	0,40	-0,55	-0,04	0,64	-0,19
		7,8 eV	-0,33	-0,29	0,61	-0,31	0,56	0,06
	10,3 eV	0,57	-0,62	-0,34	0,00	0,37	0,11	

6. Nitrile α,β -insaturé

L'entité de propènitrile est représentée ci-dessous.

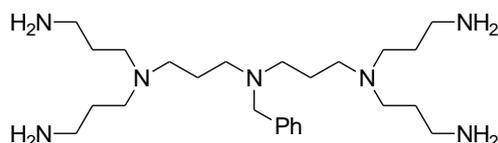


Les énergies et les expressions de ses deux orbitales frontalières, toutes deux appartenant au système π , sont indiquées plus bas. Ces résultats ont été obtenus grâce à la méthode de Hückel qui introduit les grandeurs α et β , toutes deux négatives.

$$E = \alpha - 0,46\beta \quad : \quad \Psi = 0,63\varphi_4 - 0,29\varphi_3 - 0,50\varphi_2 + 0,52\varphi_1$$

$$E = \alpha + 0,81\beta \quad : \quad \Psi = -0,58\varphi_4 - 0,47\varphi_3 + 0,20\varphi_2 + 0,63\varphi_1$$

1. Donner la représentation conventionnelle des OF du propènitrile.
2. Indiquer, dans le cadre de l'approximation des orbitales frontalières, quel est le site de fixation préférentielle d'un nucléophile sur le propènitrile.
3. Ecrire le mécanisme de l'action de l'amine primaire Ph-CH₂-NH₂ sur **A** sachant qu'il se produit 2 additions conjuguées (additions 1,4) successives ?
4. Par analogie avec la réaction sur un dérivé carbonylé, proposer un mécanisme simplifié de la réduction d'un nitrile en amine primaire par action de NaBH₄ dans le méthanol.
5. En utilisant les résultats des questions précédentes, expliquer comment former le dendrimère à partir de **A** et de l'amine primaire Ph-CH₂-NH₂ comme réactifs organiques.



7. Addition 1,2 ou 1,4 sur le prop-2-éнал

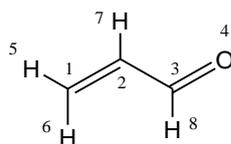
Les énergies (en eV) et les expressions des 16 OM de plus basse énergie de l'acroléine (ou prop-2-éнал), ainsi que les charges partielles des différents atomes (charges de Mulliken) sont rassemblées à la page suivante.

1. Identifier les OM π de l'acroléine. Dénombrer les OM qui n'ont pas été affichées dans le tableau.
2. Écrire les formules mésomères de l'acroléine. Montrer que le modèle classique prévoit deux sites électrophiles.
3. Dans l'hypothèse d'un contrôle de charge, indiquer sur quel site de l'acroléine on s'attend à observer l'addition du nucléophile.
4. Dans l'hypothèse d'un contrôle orbitalaire, indiquer sur quel site de l'acroléine on s'attend à observer l'addition du nucléophile.
5. Ecrire les produits d'addition 1,2 et 1,4 obtenus lors de l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'acroléine, suivie d'hydrolyse acide. Préciser pour chaque produit un schéma réactionnel.
6. Application en synthèse organique : la « famille » des composés organométalliques offre des possibilités intéressantes en termes de sélectivité. En modulant le choix du centre métallique, il est possible d'orienter l'addition quasi-exclusivement sur l'un des sites :
 - les organolithiens RLi (liaison C-Li) favorisent un contrôle de charge en raison du caractère très contracté des OA du lithium,
 - les organocuprates lithiés R₂CuLi (liaison C-Cu) favorisent un contrôle frontalier du fait du caractère beaucoup plus diffus des orbitales du cuivre.

À partir de réactifs judicieusement choisis, proposer un schéma de synthèse permettant de transformer la 5-méthylcyclopent-2-én-1-one en :

- a) 4-éthyl-2-méthylcyclopentanone ;
- b) 2-éthyl-1-méthylcyclopenta-1,3-diène.

Expressions et énergies des OM du prop-2-ène (ou acroléine) (calculées avec Jimp2)



		1	2	3	4	5	6	7	8
E (eV)		-39,2346	-32,9895	-27,7886	-25,4300	-22,7459	-21,8380	-20,0590	-19,1992
1 C	2 s	0,02498	0,40753	-0,39096	-0,08655	0,00012	0,00837	-0,00986	-
1 C	2 px	-0,00207	-0,00083	-0,01923	0,09045	0,40199	-0,08432	-0,33311	-
1 C	2 py	-0,00429	-0,11880	-0,12549	-0,13530	-0,04401	-0,50244	0,06632	-
1 C	2 pz	-	-	-	-	-	-	-	0,25896
2 C	2 s	0,06778	0,47075	0,21893	0,20103	-0,01354	0,04493	0,02525	-
2 C	2 px	-0,01882	-0,02082	-0,09003	0,23727	0,25011	-0,03057	0,38911	-
2 C	2 py	0,00734	0,09608	-0,22110	-0,04836	0,06060	0,48544	-0,08514	-
2 C	2 pz	-	-	-	-	-	-	-	0,39772
3 C	2 s	0,34040	0,10765	0,25968	-0,27266	0,05691	-0,11897	-0,09294	-
3 C	2 px	0,00447	0,07291	0,07356	0,19483	-0,31133	-0,14809	-0,30517	-
3 C	2 py	-0,21458	0,12090	0,21726	-0,18589	0,01803	-0,05628	-0,02751	-
3 C	2 pz	-	-	-	-	-	-	-	0,46319
4 O	2 s	0,67243	-0,14207	-0,20948	0,15902	-0,04706	0,16191	0,06308	-
4 O	2 px	0,00010	0,00258	0,01766	0,05959	-0,15834	-0,10967	-0,23102	-
4 O	2 py	0,09000	-0,00680	0,05558	-0,09630	0,05354	-0,13409	-0,11463	-
4 O	2 pz	-	-	-	-	-	-	-	0,44453
5 H	1 s	0,00167	0,06887	-0,22181	-0,04932	0,26740	-0,30045	-0,28582	-
6 H	1 s	0,00406	0,06801	-0,21438	-0,14252	-0,31228	-0,17708	0,34305	-
7 H	1 s	-0,00917	0,08417	0,12433	0,25955	0,12307	-0,21653	0,40159	-
8 H	1 s	0,00895	0,00470	0,14297	-0,33477	0,29797	-0,00731	0,19215	-

		9	10	11	12	13	14	15	16
E (eV)		-16,9349	-15,6320	-11,4511	-3,9514	6,2855	38,2753	53,2172	59,8600
1 C	2 s	0,03646	-	-0,02615	-	-	0,01216	0,14789	-0,68725
1 C	2 px	-0,07942	-	0,02986	-	-	-0,76918	-0,57240	0,10313
1 C	2 py	-0,09093	-	0,06978	-	-	0,03904	-0,32450	-0,91108
1 C	2 pz	-	0,53071	-	0,73121	0,52092	-	-	-
2 C	2 s	-0,03524	-	0,12478	-	-	-0,17942	0,24552	0,18360
2 C	2 px	0,14180	-	-0,25340	-	-	-0,63017	0,00638	-0,09681
2 C	2 py	0,15588	-	-0,17759	-	-	0,19518	-0,44191	-0,51550
2 C	2 pz	-	0,44167	-	-0,44641	-0,84520	-	-	-
3 C	2 s	0,04514	-	0,02872	-	-	-0,15502	-0,68278	0,12504
3 C	2 px	-0,03412	-	0,14800	-	-	-0,51266	0,41048	-0,72497
3 C	2 py	-0,31145	-	0,04864	-	-	-0,03177	-0,84239	-0,10394
3 C	2 pz	-	-0,23530	-	-0,54124	0,81162	-	-	-
4 O	2 s	-0,36573	-	0,00016	-	-	0,05092	-0,34110	-0,17197
4 O	2 px	-0,07781	-	-0,94637	-	-	0,16771	-0,13560	0,17252
4 O	2 py	0,82493	-	-0,05004	-	-	0,07976	-0,12662	-0,12881
4 O	2 pz	-	-0,57926	-	0,60275	-0,46062	-	-	-
5 H	1 s	-0,12501	-	0,09999	-	-	0,64711	0,53434	0,74728
6 H	1 s	0,06116	-	-0,04142	-	-	-0,72253	-0,26471	0,89634
7 H	1 s	-0,00839	-	-0,02898	-	-	0,86376	-0,40602	-0,28390
8 H	1 s	-0,18901	-	-0,32900	-	-	-0,39463	0,96038	-0,55565

Charges atomiques de Mulliken

1 C	2 C	3 C	4 O	5 H	6 H	7 H	8 H
0,031	-0,090	0,461	-0,391	0,013	0,014	0,040	-0,079