

# Corrigé du TD Q3

## Dynamique réactionnelle.

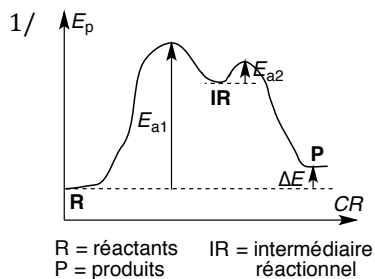
### Réactivité sous contrôle cinétique. Contrôle frontalier

#### QCM DE COURS

- 1/ **Faux** : c'est toujours le cas (principe de stabilité).  
 2/ **Vrai**                    3/ **Faux** : si c'est le cas, c'est parce que la BV du méthanal est principalement localisée sur cet atome.  
 4/ **Faux** : le propène est aussi le meilleur nucléophile car sa HO est plus haute en énergie que celle de l'éthylène.  
 5/ **Vrai**                    6/ **Faux** : il réagit avec le meilleur nucléophile, celui dont la HO est plus haute en énergie.

#### EXERCICES DE COMPETENCES

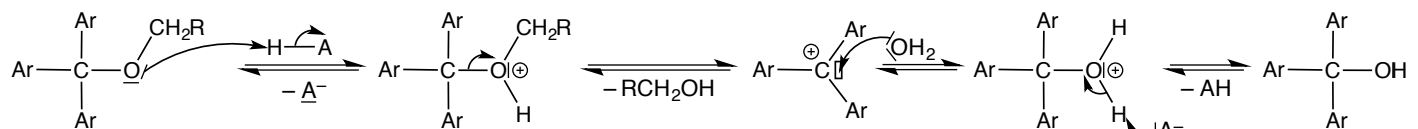
##### EXERCICE 1 : UNE REACTION ENDOTHERMIQUE...



- 2.a/ D'une part,  $E_{a \rightarrow C_1} < E_{a \rightarrow C_2}$ , donc  $C_1$  est le produit cinétique.  
 D'autre part,  $E_{C_2} < E_{C_1}$ ,  $C_2$  est plus stable que  $C_1$ , c'est donc le produit thermodynamique.  
 2.b/ Si  $T$  diminue, cela favorise le produit cinétique, donc  $C_1/C_2$  augmente.  
 2.c/ Si on augmente le temps de réaction, on favorise le produit thermodynamique, donc  $C_1/C_2$  diminue.

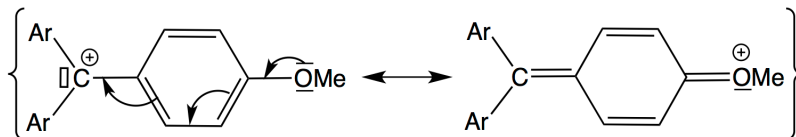
##### EXERCICE 2 : REACTIONS DE $S_N1$

1/ Ces réactions suivent un mécanisme de  $S_N1$ , avec activation électrophile préalable :



L'étape cinétiquement déterminante est l'élimination conduisant au carbocation, espèce instable ; son état de transition est tardif. D'après le postulat de HAMMOND, la vitesse de cet acte élémentaire, donc de la réaction globale, sera d'autant plus élevée que le carbocation formé sera stable.

Or, la substitution d'un H par un groupement méthoxy -OMe, électrodonneur par effet mésomère (+M), sur l'un des cycles aromatiques, stabilise le carbocation (voir ci-dessous) ; ceci est d'autant plus vrai si l'on substitue deux ou trois cycles Ar :



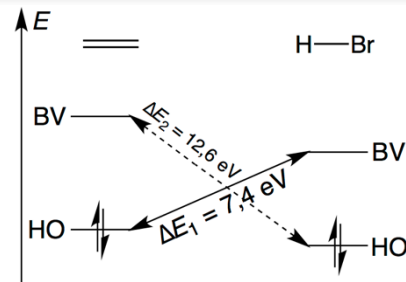
Ceci est bien cohérent avec les résultats expérimentaux.

2/ Les substituants (+M) comme -CH=CH<sub>2</sub> (bon (+M)) ou -Br ((+M) moyen, et (-I)) stabilisent le carbocation intermédiaire. A moindre échelle, c'est aussi le cas des substituants alkyle (+I). En revanche, -CN est inductif attracteur (-I) et déstabilise le carbocation intermédiaire. Par un raisonnement similaire au précédent, on en déduit que les bromoalcane sont hydrolysés selon une  $S_N1$  avec une vitesse décroissante selon la série suivante : 2-bromo-2-méthylbut-3-ène > 2,2-dibromopropane > 2-bromo-2-méthylpropane > 2-bromo-2-méthylpropanenitrile.

##### EXERCICE 3 : HYDROBROMATION DES ALCÈNES

1.a/ Toutes les OM de l'éthylène présentées sont des OM de valence. Or, l'éthylène possède au total  $4 \times 2(C) + 1 \times 4(H) = 12$  électrons de valence. D'après le principe de stabilité, les six OM les plus basses en énergie sont donc occupées dans l'état fondamental. On en déduit que la HO est l'OM ayant pour énergie -10,6 eV, et la BV celle d'énergie 1,4 eV.

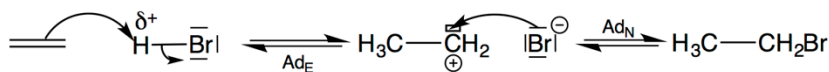
En revanche, pour HBr, seules les cinq OM les plus hautes en énergie sont des OM de valence (les OM d'énergies proches de  $-75$  eV sont des OM de cœur concentrées sur l'atome de brome). Avec  $1(\text{H}) + 7(\text{Br}) = 8$  électrons de valence, on en déduit que les électrons de valence occupent les OM d'énergie  $-24,4$  eV ;  $-15,1$  eV ;  $-11,2$  eV et  $-11,2$  eV. La HO a donc pour énergie  $-11,2$  eV, et la BV  $-3,2$  eV.



**Interactions frontalières** : l'interaction frontalière principale est celle entre la HO de l'éthylène, qui joue donc le rôle de nucléophile, et la BV de HBr, qui joue donc le rôle d'électrophile dans cette réaction, car cette paire d'orbitales frontalières possède le plus petit écart HO-BV.

1.b/ On additionne un électrophile au substrat éthylène, de sorte qu'il s'agit d'une addition électrophile ( $\text{Ad}_E$ ).

**Mécanisme** :



2.b/ **Cas du propène** : la HO (OM n°9 : 18 électrons de valence) est davantage localisée sur  $\text{C}_1$  que sur  $\text{C}_2$ . L'électrophile se fixera donc préférentiellement sur cet atome, sous contrôle frontalier, lors de l'étape d' $\text{Ad}_E$ , cinétiquement déterminante. Le produit majoritaire en résultant est le 2-bromopropane.

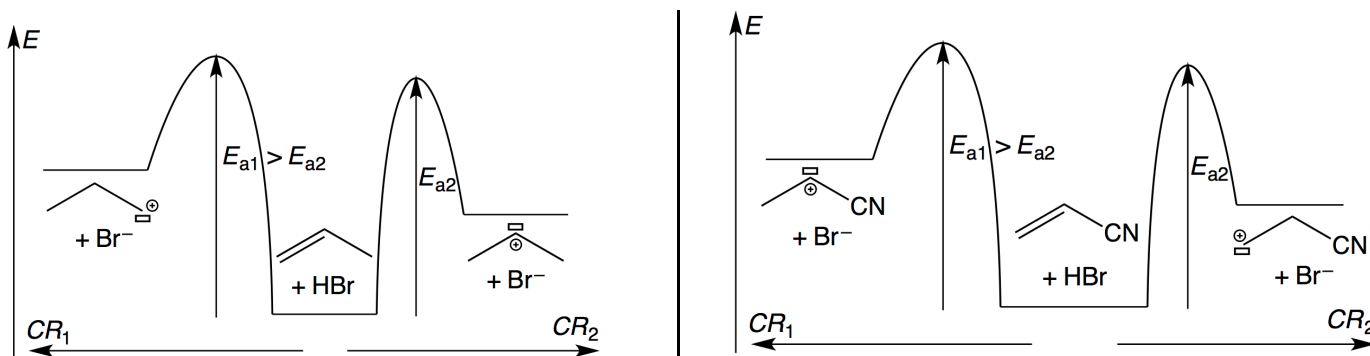
**Cas du propènitrile** : la HO (OM n°10 : 20 électrons de valence) n'est pas localisée sur l'un des deux atomes de carbone. On regarde donc la HO-1 (OM n°9), davantage localisée sur  $\text{C}_1$  que sur  $\text{C}_2$  également. De même, le produit majoritaire prévisible sous contrôle frontalier est le 2-bromopropanenitrile. *NB* : une modélisation à un niveau supérieur montrerait en fait que les niveaux des OM n°9 et 10 sont inversés. L'OM n°9 est en réalité bien la HO du propènitrile...

2.c/ Sous contrôle frontalier, le substrat le plus réactif est celui dont la HO est la plus haute en énergie : c'est le propène.

3.a/ En réalité, pour l'étape conférant à la réaction sa régiosélectivité, qui est l'étape d' $\text{Ad}_E$ , l'état de transition est tardif (un carbocation est par nature un intermédiaire réactionnel instable). Notre raisonnement se fondant sur l'approche des réactants entre eux n'est pas valable !

3.b/ Le résultat du 2.c/ n'est pas remis en cause par cette remarque. En effet, la liaison double  $\text{C}=\text{C}$  du propène est bien plus riche en électrons que celle du propènitrile (substituant  $-\text{CN}$  fortement électroattracteur par effets inductif et mésomère). Tout carbocation formé à partir du propènitrile est également moins stable que ceux formés à partir du propène à cause de l'effet inductif attracteur du substituant  $-\text{CN}$ , déstabilisant par là-même l'état de transition de la première étape (d'après le postulat de HAMMOND appliqué à un acte élémentaire à état de transition tardif), ce qui rend la réaction avec le propènitrile plus lente qu'avec le propène.

3.c/ Le seul raisonnement acceptable pour déterminer *a priori* la régiosélectivité de ces réactions est de comparer la stabilité des deux carbocations pouvant être formés dans chacune des réactions.



Le carbocation secondaire étant plus stable que le primaire, d'après le postulat de HAMMOND, l'état de transition associé sera plus bas en énergie, donc le carbocation secondaire sera formé plus facilement sous contrôle cinétique, conduisant au produit majoritaire, le 2-bromopropane.

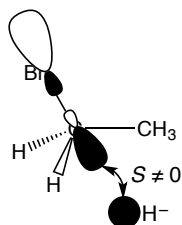
Le carbocation primaire est cette fois-ci plus stable que le secondaire, fortement déstabilisé de par l'effet inductif attracteur du groupement  $-\text{CN}$  ; d'après le postulat de HAMMOND, l'état de transition associé sera plus bas en énergie, donc le carbocation primaire sera formé plus facilement sous contrôle cinétique, conduisant au produit majoritaire, le 1-bromopropanenitrile (les OM avaient bien faux !)

**EXERCICE 4 : ÉTUDE DE REACTIONS SUR LES HALOGENOALCANES SOUS CONTRÔLE FRONTALIER****1/ Réactions de  $S_N2$** 

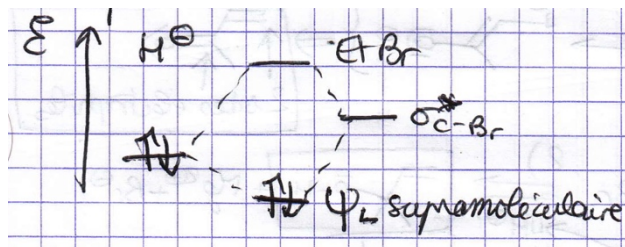
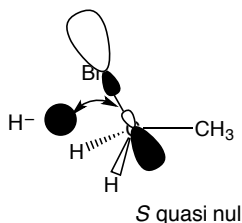
1.a/ Dans les deux conformations, cette OM a une symétrie de révolution autour de l'axe de liaison  $C_\alpha - Br$ , et change de signe entre ces deux atomes (il existe un plan nodal entre eux). Il s'agit donc d'une OM antiliante entre  $C_\alpha$  et  $Br$  :  $\sigma_{C_\alpha-Br}^*$ .

1.b/ L'examen de l'interaction entre la HO du nucléophile (l'OA 1s) et la BV  $\sigma_{C_\alpha-Br}^*$  du bromoéthane montre que l'approche qui maximise le recouvrement frontalier est l'approche *anti* (ou dorsale). On note que la conformation n'a aucune influence sur cette analyse.

Approche dorsale



Approche latérale



1.c/ En terme d'interaction, on a un peuplement partiel de la  $\sigma_{C_\alpha-Br}^*$  par les électrons issus de la HO du nucléophile lors de l'approche (voir ci-dessus). Ainsi, le caractère antiliant de cette OM désormais partiellement peuplée tend à expliquer la rupture de la liaison  $C_\alpha - Br$ .

**2/ Compétition  $S_N2/E2$** 

- Dans la conformation décalée, la  $\sigma_{C_\alpha-Br}^*$  est aussi développée sur la liaison  $C_\beta - H$  en anti. Le nucléophile, également base, peut aussi attaquer sur ce H et l'arracher, provoquant également, par peuplement de l'OM  $\sigma_{C_\alpha-Br}^*$ , la rupture de la liaison  $C_\alpha - Br$  dans le même acte élémentaire : c'est le  $\beta$ -E2 conduisant à l'éthène.
- On voit qu'en conformation éclipsée, la  $\sigma_{C_\alpha-Br}^*$  n'est cette fois pas du tout développée sur les H en  $\beta$ . La réaction de  $\beta$ -E2 ne se déroule que sur la conformation décalée, avec le H en  $\beta$  en position antipériplanaire avec la  $C_\alpha - Br$ . On a donc expliqué la stéréospécificité de la réaction de  $\beta$ -E2 avec des arguments orbitaux !

**3/ Ordre de réactivité en  $S_N2$** 

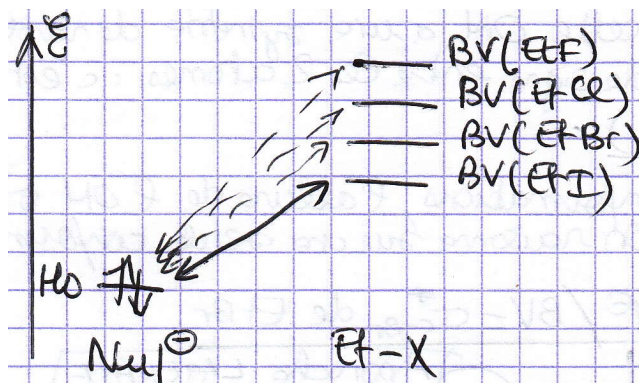
3.a/ Les liaisons  $C - X$  sont, dans cet ordre, de plus en plus polarisables ; de même, les nucléofuges  $X^-$  sont de plus en plus bons. Cela explique que la vitesse de  $S_N2$  augmente.

3.b/ Contrôle stérique : il est ici peu probable car la  $S_N2$  n'est sensible à l'encombrement sur le carbone électrophile que sur la face d'attaque dorsale, qui est ici assez dégagée (halogénoalcane primaire). Même si la réaction était sous contrôle stérique, cela ne permettrait pas d'expliquer les différences de réactivité observées.

Contrôle de charge : comme  $\chi_F > \chi_{Cl} > \chi_{Br} > \chi_I$ , le carbone fonctionnel est davantage chargé  $\delta^+$  pour le fluoroéthane que pour le chloroéthane que pour le bromoéthane que pour l'iodoéthane. Si la réaction était sous contrôle de charge, on observerait donc une réactivité relative inversée...

3.c/ L'interaction frontalière  $HO_{Nu^-}/BV_{EtX}$  est d'autant plus efficace pour stabiliser l'approche des réactants que  $\Delta E_{HO/BV}$  est faible. L'ordre de réactivité électrophile des halogénoalcanes sous contrôle frontalier est donc bien celui observé expérimentalement, d'après le schéma ci-contre.

3.d/ La  $S_N2$  a principalement lieu sur l'atome de carbone lié à l'iode d'après les questions précédentes. Le produit majoritaire sera donc le 4-bromobutanenitrile  $Br - (CH_2)_3 - CN$ .

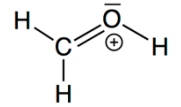
**EXERCICE 5 : REACTIVITE DU METHANAL**

1/ (a) = HO : liante  $\sigma(C-H)$ , antiliante  $\pi^*(C=O)$

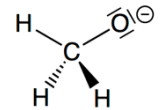
(b) = BV : non liante  $C-H$ , antiliante  $\pi^*(C=O)$

2/ La BV est davantage développée sur l'atome de carbone fonctionnel (coefficient sur la  $2p_y(C)$ ), qui est le site le plus électrophile. A l'inverse, la HO est davantage développée sur l'atome d'oxygène (coefficient sur la  $2p_x(O)$ ), qui est donc le site le plus nucléophile.

3/ Méthanal + H<sup>+</sup> : l'ion hydronium est forcément l'électrophile (il n'a pas d'électrons). On considère donc l'interaction HO(méthanal)/BV(H<sup>+</sup>), la BV de H<sup>+</sup> étant l'orbitale 1s. H<sup>+</sup> attaque donc sur le site le plus nucléophile du méthanal, c'est-à-dire l'oxygène, conduisant au cation ci-contre, conforme à ce que l'on sait.

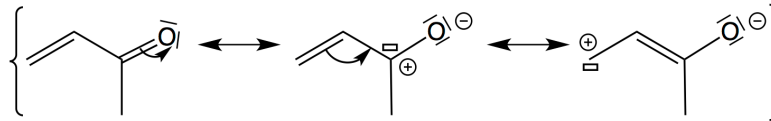


Méthanal + H<sup>-</sup> : la BV de l'ion H<sup>-</sup> est très haute en énergie (c'est la 2s) ; on considère donc l'interaction HO de H<sup>-</sup> / BV du méthanal, qui joue donc ici le rôle d'électrophile. H<sup>-</sup> attaque sur le site le plus électrophile, soit le carbone fonctionnel, conduisant par Ad<sub>N</sub> à l'ion méthanolate ci-contre.

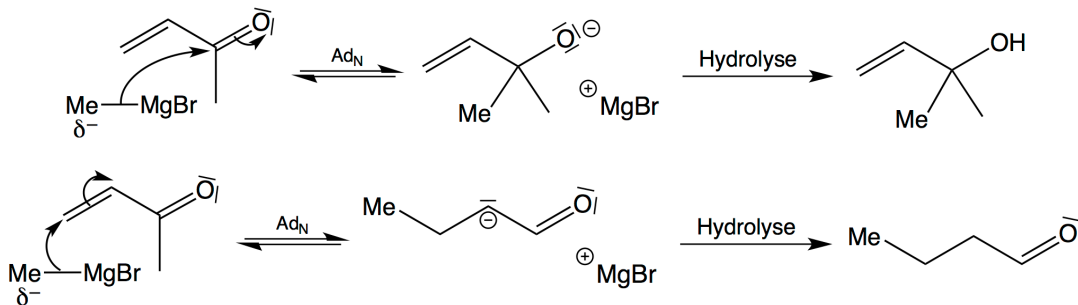


**EXERCICE 6 : AD<sub>N</sub> D'UN ORGANOMETALLIQUE SUR LA BUT-3-EN-2-ONE**

1/ On peut écrire deux formules mésomères faisant apparaître deux sites électrophiles : C<sup>c</sup> et C<sup>a</sup>.



2/ Deux Ad<sub>N</sub> de l'organomagnésien peuvent donc être envisagées :



3/ Les OM du système π qui sont occupées sont les plus basses en énergie, π<sub>5</sub>, π<sub>4</sub> et π<sub>3</sub>. La HO est donc π<sub>3</sub>, et la BV est π<sub>2</sub>.

4/ Contrôle orbitalaire : la BV est concentrée sur l'atome C<sup>a</sup>, qui est le site le plus électrophile. C'est donc l'attaque de l'organomagnésien sur cet atome qui est privilégiée. Sous contrôle frontalier, on obtient majoritairement le composé **2**.

Contrôle de charge : l'atome C<sup>c</sup> est celui le plus chargé positivement, il est donc le site le plus électrophile. C'est l'attaque de l'organomagnésien sur cet atome qui est privilégiée. Sous contrôle de charge, on obtient majoritairement le composé **1**.

**EXERCICES DE REFLEXION**

**EXERCICE 7 : REACTION D'HALOGENATION DES ALCANES**

1/ Etude mécanistique  $v = v_f(\text{CH}_3\text{Cl}) = v_3 = k_3[\text{CH}_3^\bullet][\text{Cl}_2]$

1.1/ On applique l'AEQS à CH<sub>3</sub><sup>•</sup>, formé difficilement par l'étape (2) (ECD, car d'énergie d'activation la plus élevée) et consommé rapidement par (3) (réaction beaucoup plus facile car d'énergie d'activation plus faible) :

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} \approx 0 \Rightarrow v_2 - v_3 \approx 0 \Rightarrow v \approx v_2$$

1.2/ (2) étant l'étape cinétiquement déterminante, l'AECD fournit directement  $v \approx v_2$  !

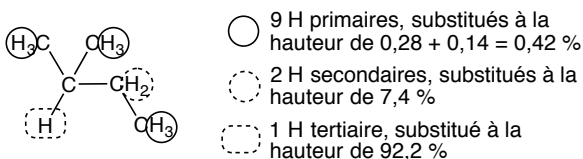
Dans les deux cas, comme  $v_2 = k_2[\text{CH}_4][\text{Cl}^\bullet]$ , en traitant l'équilibre pré-établi (1) :  $K_1 = \frac{[\text{Cl}^\bullet]^2}{[\text{Cl}_2] \cdot c^\circ} \Rightarrow [\text{Cl}^\bullet] = \sqrt{K_1 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot c^\circ}$ .

D'où, au final :  $v \approx k_2[\text{CH}_4] \sqrt{K_1 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot c^\circ}$

2/ Sélectivité de la réaction de bromation sous contrôle cinétique

2.1/ C'est lors de l'étape (2) (ECD, première étape de propagation) que le H est arraché sur le site qui sera halogéné ; elle est donc responsable de la régiosélectivité de la réaction.

2.2/ ATTENTION : on compare la réactivité d'une classe de H A NOMBRE EGAL DE H ARRACHABLE !!

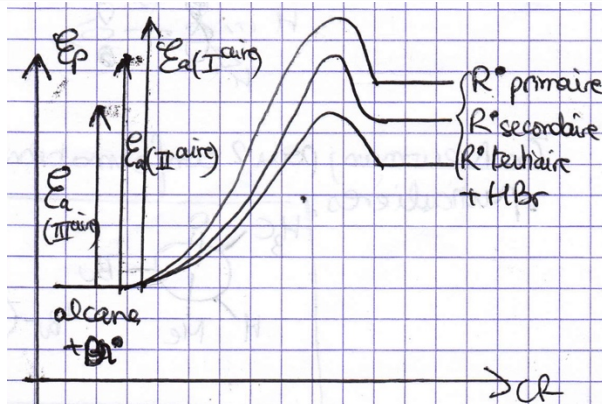


Type de H	REACTIVITE RELATIVE		
Primaire	0,42/9	1	0,013
Secondaire	7,4/2	79,3	1
Tertiaire	92,2/1	1,98×10 <sup>3</sup>	24,9



On retrouve donc bien les chiffres annoncés !

2.3/ Si l'on prend cette hypothèse, les diagrammes  $E_p = f(CR)$  ont l'allure ci-contre pour l'étape cinétiquement déterminante, étape à état de transition tardif : l'ordre énergétique des états de transition suit celui des radicaux produits, d'après le postulat de Hammond ; d'où les vitesses relatives de substitution sur chaque type de H.



3/ Sélectivité comparée de la chloration et de la bromation

3.1/ On ne peut plus appliquer le raisonnement précédent car cette fois-ci, l'état de transition est précoce (pour les réactions dont la sélectivité peut être un objet d'étude, c'est-à-dire pas pour le méthane !).

3.2/ Les différences d'énergies d'activation sont plus marquées pour la bromation que pour la chloration. La bromation sera donc beaucoup plus régiosélective que la chloration.

3.3/ Le contrôle stérique donnerait une régiosélectivité de substitution inversée car les H primaires sont plus accessibles que les H secondaires ou tertiaires. Il est donc exclu.

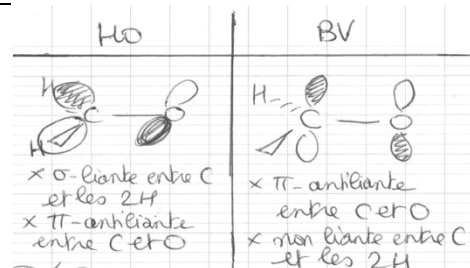
Le contrôle de charge est également exclu car il n'y a dans ce mécanisme, aucune étape ne faisant intervenir d'espèce chargée. On est donc probablement sous contrôle orbitalaire.

EXERCICE 8 : STEREOSELECTIVITE DE L'ADDITION NUCLEOPHILE SUR UNE CETONE

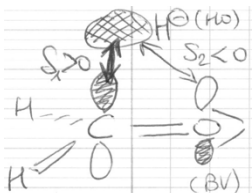
1/ La réaction est diastéréosélective car on obtient deux diastéréoisomères en proportions différentes.

2/ Les OM affichées sont toutes des OM de valence. Les électrons de valence étant au nombre de  $6 + 4 + 2 \times 1 = 12$ , la HO est l'OM n°6 et la BV est l'OM n°7.

3/ Sous contrôle frontalier, la BV du méthanal (électrophile) étant polarisée sur l'atome de carbone, l'attaque aura préférentiellement lieu sur cet atome (réaction régiosélective).



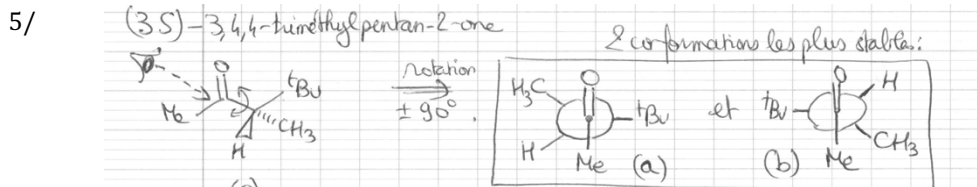
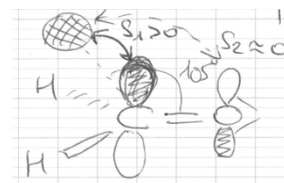
4/ \* Attaque « perpendiculaire » : on examine le recouvrement frontalier entre la HO de  $H^-$  (1s) et la BV du méthanal :



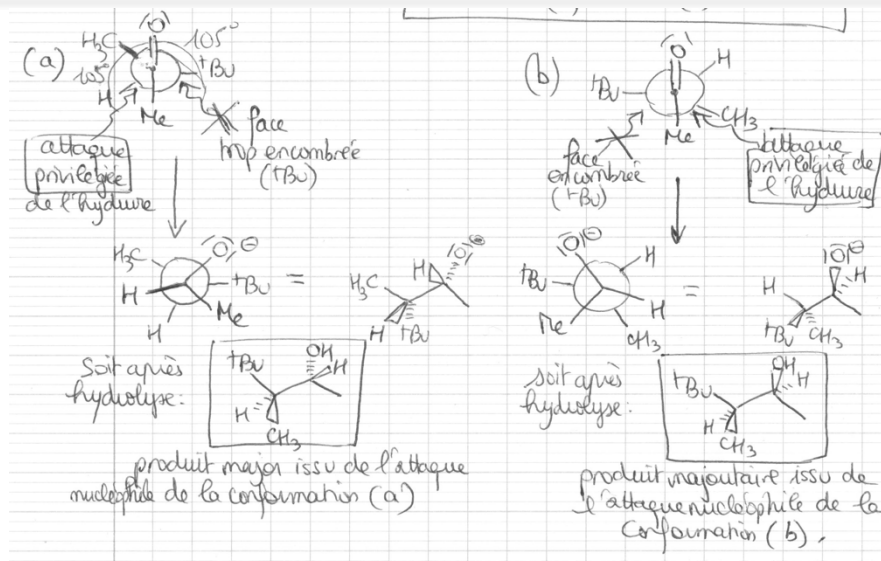
Le recouvrement avec le lobe sur l'atome de carbone est positif et maximal, mais le recouvrement avec le lobe sur l'atome d'oxygène, négatif, vient diminuer le recouvrement frontalier global. On n'a donc pas maximisé ce dernier.

\* Attaque selon l'angle de Burgi-Dünitz :

Cet angle d'attaque permet d'éloigner la 1s de  $H^-$  du lobe sur l'atome d'oxygène, tout en ne diminuant que très modérément le recouvrement positif avec le lobe sur l'atome de carbone. Il permet de maximiser le recouvrement frontalier.



6 et 7/



8/ Le produit majoritairement obtenu est donc celui qui est majoritaire en cas d'attaque nucléophile sur la conformation privilégiée (a). Cela s'explique simplement : l'attaque privilégiée dans cette conformation (a) ne souffre d'aucune gêne stérique à l'approche, contrairement à celle dans la conformation (b) (gêne stérique avec le groupement méthyle). Cette attaque est donc plus rapide sur la conformation (a) que sur la conformation (b), ce qui explique la formation majoritaire du produit majoritaire issu de la conformation (a), attaquée sur sa face la moins encombrée selon l'angle de Burgi-Dünitz.