

TD Q3

Dynamique réactionnelle. Réactivité sous contrôle cinétique. Contrôle frontalier.

CAPACITES EXIGIBLES	ENTRAINEMENT
Compétences de PCSI en dynamique réactionnelle et réactivité dans le modèle de Lewis (Q3/)	Exos <u>1</u> , <u>2</u> , <u>3</u> , 8
Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires de valence fourni (Q31)	Exos <u>3</u> , <u>5</u> , <u>6</u> , 8
Utiliser les orbitales frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité (molécule ou ion) (Q32)	Exo <u>3</u>
Comparer la réactivité de deux entités à l'aide des orbitales frontalières (Q33)	Exos <u>3</u> , <u>4</u> , 7
Interpréter l'addition nucléophile sur le groupement carbonyle et la substitution nucléophile en termes d'interactions frontalières (Q34)	Exos <u>4</u> , <u>5</u> , 8
Interpréter la régiosélectivité ou la stéréosélectivité de réactions en termes d'interactions frontalières (Q35)	Exos <u>3</u> , <u>4</u> , <u>5</u> , <u>6</u> , 8
Utiliser un logiciel de modélisation pour l'obtention d'orbitales moléculaires en vue d'une interprétation de réactivité (Q36)	Exos <u>3</u> , <u>4</u> , 8

QCM DE COURS

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Le cas échéant, les corriger.

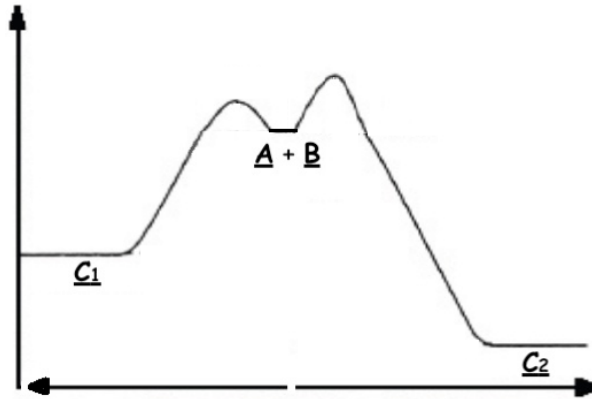
- 1/ Dans une molécule, l'énergie de la HO n'est pas toujours plus basse que celle de la BV.
- 2/ Sous contrôle frontalier, l'interaction à considérer en premier est entre la BV de l'électrophile et la HO du nucléophile.
- 3/ L'attaque d'un nucléophile sur le méthanal se fait sur l'atome de carbone car la HO du méthanal est principalement localisée sur cet atome.
- 4/ L'énergie de la HO de l'éthylène est de $-10,55$ eV et celle de sa BV est de $+1,44$ eV. D'autre part, l'énergie de la HO du propène est de $-9,99$ eV et celle de sa BV est de $+1,36$ eV. L'éthylène est donc meilleur nucléophile, mais moins bon électrophile, que le propène.
- 5/ Le méthanal protonné est plus réactif que le méthanal car lors de sa protonation, l'énergie de sa BV diminue.
- 6/ Lorsqu'un électrophile peut réagir avec deux nucléophiles, il réagit préférentiellement sous contrôle frontalier avec le nucléophile dont la BV est la plus haute en énergie.

EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 (*) : UNE REACTION ENDOTHERMIQUE...

1/ On considère une réaction endothermique en deux actes élémentaires. Donner l'allure de son profil réactionnel, sachant que le premier acte est l'étape cinétiquement déterminante. Annoter le diagramme.

2/ Soit deux réactants **A** et **B** pouvant conduire à deux produits **C₁** et **C₂** via deux réactions réversibles en un seul acte élémentaire. On donne le profil réactionnel associé à ces réactions (volontairement non annoté) :



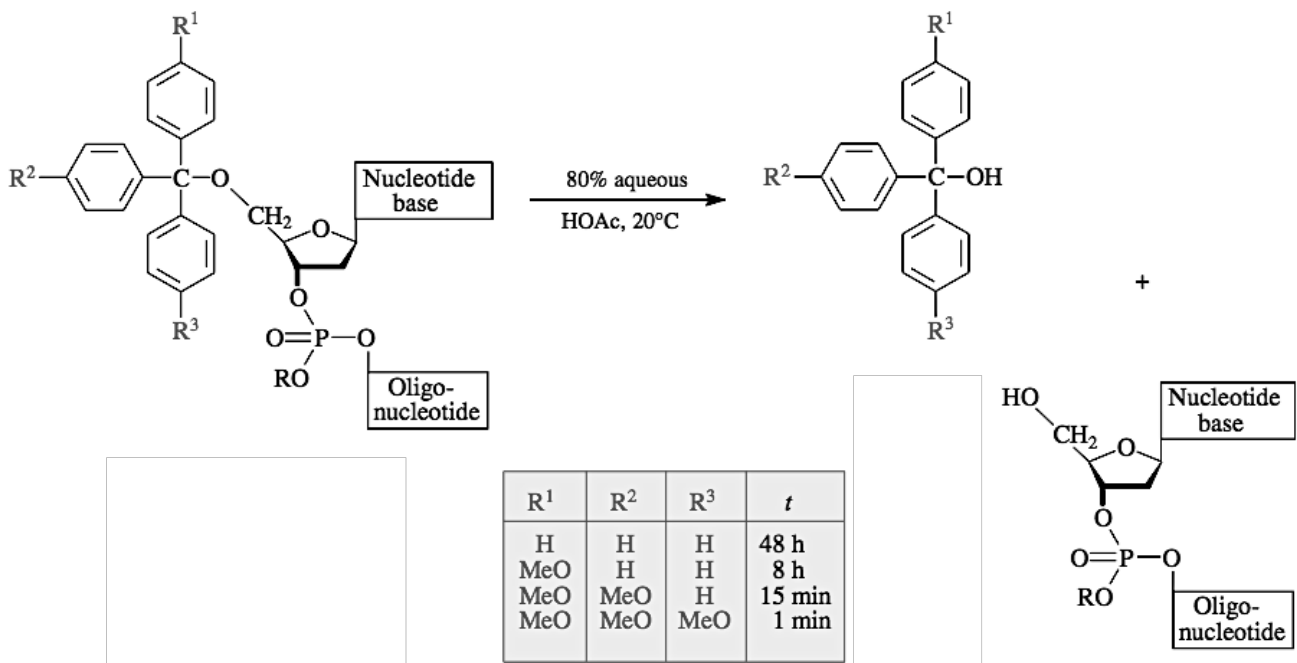
2.a/ Quel est le produit majoritaire obtenu sous contrôle cinétique (« produit cinétique ») ? Quel est le « produit thermodynamique » ?

2.b/ La proportion **C₁/C₂** augmente-t-elle ou diminue-t-elle si on abaisse la température ? Justifier.

2.c/ La proportion **C₁/C₂** augmente-t-elle ou diminue-t-elle si on laisse la réaction se dérouler plus longtemps ? Justifier.

EXERCICE 2 (*+) : REACTIONS DE S_N1

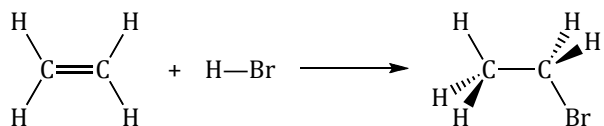
1/ Expliquer les vitesses relatives d'hydrolyse d'éther observées lors de la synthèse d'un nucléotide (voir ci-dessous), après avoir élucidé le mécanisme à l'œuvre dans ces réactions (le milieu acide, de par la présence d'acide éthanóique AcOH comme co-solvant avec l'eau, permet une activation électrophile).



2/ Classer ces substrats par vitesse d'hydrolyse croissante : 2-bromo-2-méthylpropane, 2,2-dibromopropane, 2-bromo-2-méthylpropanenitrile, 2-bromo-2-méthylbut-3-ène, 2-chloro-2-méthylpropane. Justifier la réponse.

EXERCICE 3 : HYDROBROMATION DES ALCENES

Les alcènes peuvent subir une réaction d'addition de HBr, appelée hydrobromation. Par exemple pour l'éthène :



1/ Addition nucléophile ou électrophile ?

On cherche tout d'abord à savoir qui, des deux partenaires, joue le rôle de nucléophile et celui d'électrophile.

1.a/ Utiliser le logiciel *Jimp2* pour identifier les orbitales frontalières des deux réactants. On donne en fin d'énoncé les énergies successives des OM affichées dans la fenêtre du logiciel, qui seront utilisées à la place de celles calculées (voir annexe). Conclure quant au rôle respectif de l'éthène et du bromure d'hydrogène.

1.b/ L'hydrobromation d'un alcène est-elle une réaction d'addition nucléophile ou électrophile ? Proposer un mécanisme en deux étapes pour cette réaction, avec formation d'un intermédiaire réactionnel carbocationique (ion carbénium).

2/ Sous contrôle frontalier... ?

On s'intéresse désormais à l'addition de HBr sur des alcènes dissymétriques : le propène, et le propènitrile $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CN})$. L'action de HBr sur chacun des deux dérivés éthyléniques peut *a priori* conduire à deux régioisomères.

2.a/ Quels sont ces deux régioisomères si la réaction est effectuée sur le propène ? sur le propènitrile ?

2.b/ En utilisant le logiciel *Jimp2*, identifier le produit majoritaire de chacune de ces réactions, sous contrôle frontalier. Justifier soigneusement.

2.c/ Entre le propène et le propènitrile, quel est le substrat le plus réactif sous contrôle frontalier ?

3/ En réalité, le raisonnement ci-dessus sous contrôle frontalier n'est pas convaincant du tout !

3.a/ Justifier cette affirmation.

3.b/ Que dire de la réactivité relative du propène et du propènitrile ?

3.c/ Justifier, à l'aide du postulat de Hammond, que le produit majoritaire d'hydrobromation du propène est le même que celui qui serait obtenu si le contrôle frontalier était à l'œuvre. Qu'en est-il du produit majoritaire d'hydrobromation du propènitrile ?

Données : Energie des OM affichées dans le logiciel *Jimp2*, calculées avec une méthode quantique plus fiable

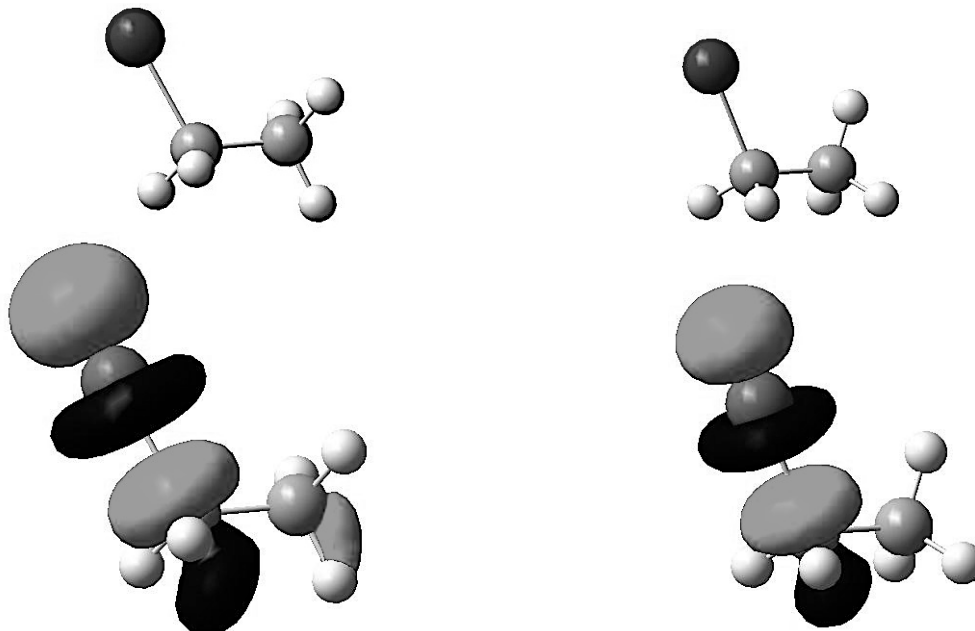
	Energies des OM (eV)
Ethylène	- 33,2 ; - 21,9 ; - 15,8 ; - 14,3 ; - 11,8 ; - 10,6 ; 1,4 ; 4,0 ; 4,4 ; 5,1 ; 5,6 ; 5,8
Propène	- 21,2 ; - 18,5 ; - 15,0 ; - 12,5 ; - 11,3 ; - 11,1 ; -10,0 ; -9,3 ; -6,8 ; 0,8 ; 3,1 ; 3,7 ; 4,1 ; 4,8 ; 4,9 ; 5,3 ; 7,8 ; 10,3
Propènitrile	- 24,7 ; - 22,2 ; - 17,9 ; -14,7 ; -13,1 ; -11,4 ; -10,3 ; -9,9 ; -9,1 ; -7,9 ; -1,5 ; 0,7 ; 3,0 ; 3,1 ; 3,2 ; 4,0 ; 6,7 ; 8,5 ; 8,9
HBr	- 75,5 ; - 75,4 ; - 75,4 ; - 75,1 ; - 75,1 ; - 24,4 ; - 15,1 ; - 11,2 ; - 11,2 ; - 3,2

EXERCICE 4 (*) : ETUDE DE REACTIONS SUR LES HALOGENOALCANES SOUS CONTROLE FRONTALIER**

Les halogénoalcanes peuvent donner lieu à des réactions de S_N et de β -E.

1/ Réaction de S_N2

Ci-dessous est représentée la carte d'isodensité de l'orbitale la plus basse vacante du bromoéthane dans deux conformations (décalée et éclipsée).



1.a/ Cette orbitale moléculaire est-elle liante ou antiliante ? entre quels atomes ? Comment pourrait-on la noter ?

On considère l'approche d'un nucléophile, modélisé par H^- , sur l'atome de carbone α . Deux approches sont envisageables, sur chacune des conformations : une approche en *anti*, dorsale, conduisant à une inversion relative de configuration (inversion de WALDEN) ; une approche latérale, conduisant à une rétention relative de configuration.

1.b/ Analyser les interactions orbitales à l'œuvre dans chacune des approches. Conclure sur l'approche la plus favorable sous contrôle frontalier.

1.c/ Quelle est l'origine orbitale de la rupture de liaison C—Br ?

2/ Compétition $S_N2/E2$

On sait que la réaction de S_N2 est en compétition avec une réaction de β -élimination E2, si le nucléophile est aussi une base forte. En quoi un contrôle frontalier explique-t-il la stéréospécificité de cette réaction ? Détailler le raisonnement.

3/ Ordre de réactivité en S_N2

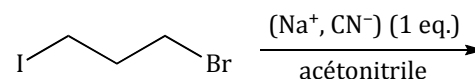
Lors d'une S_N2 , l'ordre de réactivité des halogénoéthanés est le suivant : $Et-F \ll Et-Cl < Et-Br < Et-I$.

3.a/ Comment explique-t-on classiquement cet ordre de réactivité dans le modèle de Lewis ?

3.b/ La réaction pourrait-elle être sous contrôle stérique ? sous contrôle de charge ?

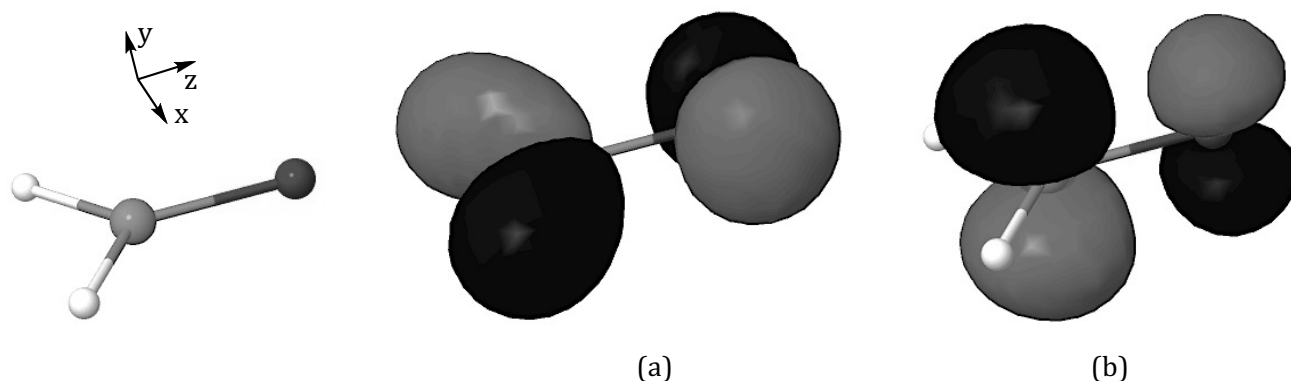
3.c/ Les énergies des BV de $Et-F$, $Et-Cl$, $Et-Br$ et $Et-I$ sont respectivement 3,5 eV, 1,5 eV, 0,8 eV et 0,5 eV. Conclure.

3.d/ Quelle est la chimiosélectivité de la réaction suivante :



EXERCICE 5 (): REACTIVITE DU METHANAL**

La représentation des orbitales frontalières du méthanal est donnée ci-dessous :



Les coefficients CLOA des deux orbitales frontalières sont les suivants :

OM	$2p_x(O)$	$2p_y(O)$	$2p_x(C)$	$2p_y(C)$	$1s(H_{arrière})$	$1s(H_{avant})$
HO (- 10,8 eV)	+ 0,77	0	- 0,30	0	- 0,40	+ 0,40
BV (- 0,79 eV)	0	- 0,59	0	+ 0,81	0	0

1/ Identifier la HO et la BV. Décrire chacune de ces OM : liante/antiliante/non-liante entre C et O ; liante/antiliante/non-liante entre C et H.

2/ Identifier le site le plus nucléophile et le site le plus électrophile du méthanal.

On considère la réaction du méthanal avec un nucléophile modèle d'une part : H^- , et avec un électrophile modèle d'autre part : H^+ . Le niveau d'énergie de l'OA 1s de l'ion H^+ est $-13,6$ eV, et celui de l'OA 1s de l'ion H^- est $-6,7$ eV.

3/ Identifier les interactions frontalières entre le méthanal et H^+ d'une part, et le méthanal et H^- d'autre part. Identifier les produits de ces deux réactions modèles.

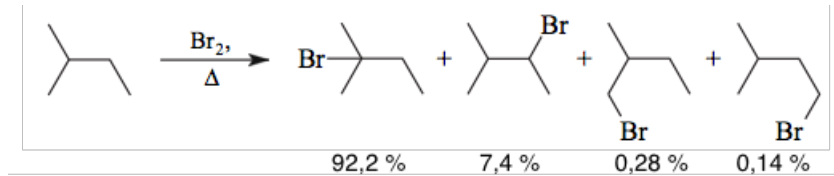
EXERCICE 6 (): AD_N D'UN ORGANOMETALLIQUE SUR LA BUT-3-EN-2-ONE (D'APRES E3A)**

Un logiciel de calcul a permis d'obtenir les OM de valence de symétrie π (antisymétriques par rapport au plan de la molécule, de géométrie plane) de la but-3-én-2-one $H_2C^a=C^bH-C^c(=O)-C^dH_3$. Le tableau suivant résume leur énergie et leurs coefficients sur les différentes OA de valence, en se limitant aux OA des atomes de carbone et d'oxygène.

OM	$2p_z(O)$	$2p_z(C^a)$	$2p_z(C^b)$	$2p_z(C^c)$	$2p_z(C^d)$	Energie (eV)
π_1	0,234	- 0,403	0,637	- 0,603	0,118	+ 1,8
π_2	0,390	0,665	- 0,275	- 0,552	0,160	0,0
π_3	0,577	- 0,577	- 0,577	0	0	- 10,9
π_4	0,594	0,230	0,364	0,347	- 0,584	- 13,0
π_5	0,326	0,096	0,231	0,460	0,787	- 15,5

D'autre part, le calcul donne également accès aux charges atomiques :

Atome	O	C ^a	C ^b	C ^c	C ^d
Charge partielle	- 0,59 e	+ 0,21 e	- 0,04 e	+ 0,34 e	+ 0,08 e

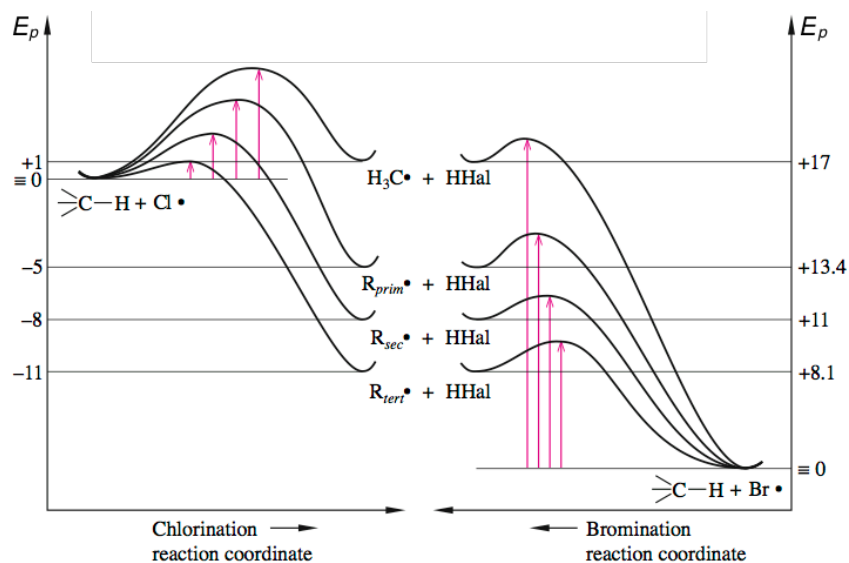


2.1/ Montrer que l'étape cinétiquement déterminante est l'étape responsable de la sélectivité de cette réaction.

2.2/ Montrer que la réactivité d'un H de carbone tertiaire est environ $2,0 \times 10^3$ plus grande que celle d'un H de carbone primaire, et environ 25 fois plus grande que celle d'un H de carbone secondaire.

2.3/ Montrer que ceci peut s'interpréter, à l'aide du postulat de Hammond, par une plus grande stabilité des radicaux tertiaires, que secondaires, que primaires.

3/ Sélectivité comparée des réactions de chloration et de bromation



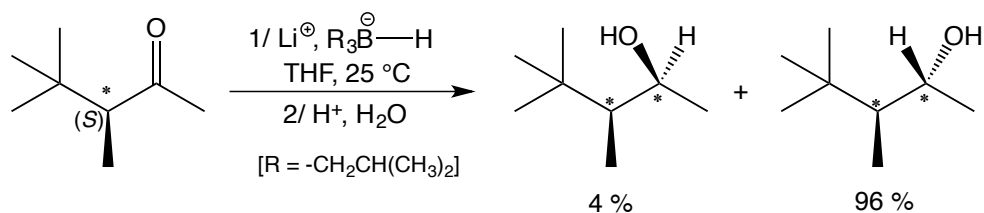
3.1/ La régiosélectivité de la réaction de chloration des alcanes est-elle similaire à celle de bromation ? Peut-on appliquer le raisonnement précédent à cette réaction ?

3.2/ Entre la chloration ou la bromation des alcanes, quelle est la réaction la plus régiosélective ?

3.3/ Pourquoi peut-on dire qu'on est sous contrôle orbitalaire pour toutes ces réactions d'halogénéation des alcanes ?

EXERCICE 8 (*) : STEREOSELECTIVITE DE L'ADDITION NUCLEOPHILE SUR UNE CETONE (INSPIRE DE MINES PC)**

On étudie l'addition nucléophile d'un hydrure de bore encombré sur la (3S)-3,4,4-triméthylpentan-2-one, réaction de réduction conduisant à deux alcools stéréoisomères :



1/ Cette réaction est-elle énantiosélective ou diastéréosélective ?

L'ion R_3BH^- sera modélisé par un ion hydrure H^- , que l'on supposera très volumineux. Pour l'étude orbitale qui suit, on modélise la cétone par le méthanal.

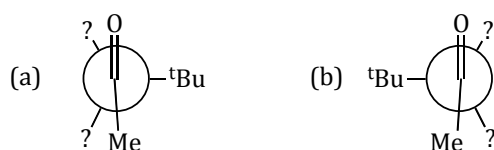
2/ Modéliser, sous le logiciel *Jimp2*, la molécule de méthanal. Identifier les orbitales frontalières, et donner leur représentation conventionnelle. Quelle est la nature liante/antiliante/ σ/π de ces OM entre les différents atomes ?

3/ Quel est le site d'attaque d'un ion hydrure sous contrôle frontalier ?

On s'intéresse maintenant à la direction préférentielle d'approche du nucléophile sur le centre électrophile de la cétone.

4/ Sur le modèle de la réaction de l'ion hydrure sur le méthanal, justifier que l'approche ne se fasse pas perpendiculairement au plan de la liaison double $C=O$, mais selon un angle d'attaque légèrement incliné (l'angle $O = \widehat{C - H^-}$ est d'environ 105°). On nomme l'angle d'attaque « angle de Burgi-Dünitz ».

On considère à présent la (3*S*)-3,4,4-triméthylpentan-2-one. Les conformations les plus stables de la cétone sont partiellement représentées ci-dessous en projection de Newman selon la liaison C_2-C_3 :



5/ Compléter ces deux représentations de Newman en indiquant les groupements manquants.

6/ Indiquer, sur la projection de Newman de chacune des conformations privilégiées, la face d'attaque privilégiée pour le nucléophile encombré. Justifier.

7/ Quel est le stéréoisomère obtenu à partir de chacune des deux conformations selon l'approche privilégiée ?

8/ Conclure quant à la cause de la stéréosélectivité de la réaction. Le modèle développé ici s'appelle modèle de FELKIN-ANH (1968).

NOTICE SUR LE LOGICIEL *JIMP2*

Jimp2 est un logiciel permettant le calcul des Orbitales Moléculaires d'une molécule de géométrie fixée par la méthode de FENSKE-HALL. Comme exposé dans le cours, les OM sont recherchées sous la forme de combinaisons linéaires des orbitales atomiques des atomes constitutifs de la molécule.

Trois contraintes à garder en tête

1- Géométrie d'équilibre de la molécule

Jimp2 est capable de trouver la géométrie approximative à l'équilibre des molécules étudiées. Cependant, la méthode utilisée pour trouver le minimum d'énergie associé utilise la mécanique classique : la molécule est vue comme un assemblage de masses (atomes) et de ressorts (liaisons). C'est pourquoi elle donne des résultats parfois douteux. Pour le TD, **la géométrie des molécules a été optimisée au préalable grâce à un calcul quantique, et stockée dans un fichier d'entrée *molécule.xyz***, qui contient les coordonnées cartésiennes des différents atomes dans la **géométrie d'équilibre**.

2- Validité des niveaux d'énergie des OM

Si *Jimp2* donne accès à une bonne allure qualitative des OM, il convient de noter que **les énergies absolues des OM données par *Jimp2* ne doivent pas être comparées d'une molécule à une autre**, ce qui pose problème dans notre cas. Par exemple, comparer les énergies des HO de deux molécules, pour savoir celle qui est la plus nucléophile, n'est pas correct. C'est pourquoi, dans les exercices, j'ai donné les énergies des OM concernées, calculées avec une autre méthode, qui donne des résultats exploitables...

3- Nature des OM calculées

La modélisation donne toujours accès aux OM de valence. Cependant, pour des raisons fonctionnelles sur lesquelles on ne s'étendra pas, selon la nature des atomes constitutifs, **la liste d'OM obtenues peut également contenir certaines orbitales plus profondes (une partie des OM de cœur)**. On peut cependant aisément les repérer, car celles-ci ont des énergies nettement plus basses que les OM de valence. Il suffit donc d'être très vigilant !

Comment exploiter *Jimp2* ?

- Ouvrir le fichier *.xyz* dans *Jimp2*.
- Dans le menu *Dialog*, cliquer sur *Fenske-Hall*. Ajuster la charge de la molécule puis cliquer sur *Run*.
- Pour visualiser les énergies, dans le menu *Dialog*, cliquer sur *Moplot*. Une fenêtre avec les énergies des OM s'affiche. Pour visualiser une OM, cliquer sur son énergie, choisir le mode *Fine*, puis cliquer sur *Calc orbitals*.
- Clic droit maintenu + déplacement de la souris : rotation de la molécule
- Ctrl + clic gauche maintenu + déplacement souris : zoom avant/arrière