

Chapitre STR 09

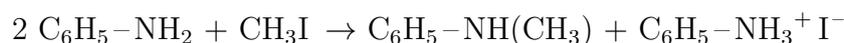
Orbitales moléculaires et réactivité

Enoncés

Entraînement 1

AESP-P 2018

La présence d'un doublet non liant sur l'atome d'azote de l'aniline, et de façon plus générale sur l'atome d'azote des amines, confère à ces composés des propriétés nucléophiles. Ainsi, mises en présence d'un halogénoalcane, les amines peuvent subir des réactions d'alkylation. Ainsi, l'iodométhane réagit avec l'aniline en excès et la transformation est modélisée par l'équation suivante :



1. Indiquer la classe des amines et du sel d'ammonium mis en jeu dans l'équation ci-dessus.
2. La réaction de l'iodométhane avec l'aniline décrite précédemment met en jeu deux réactions successives de nature différente. Écrire l'équation de chacune des deux réactions et proposer un mécanisme réactionnel pour la première réaction.

Si l'aniline n'est pas en excès, le rendement de la réaction est très faible et on note la présence de sous-produits résultant d'une polyméthylation de l'aniline.

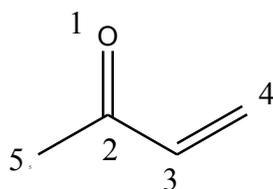
3. Écrire les formules topologiques de tous les dérivés de l'aniline susceptibles de se former.
4. À l'aide des données regroupées dans le tableau suivant, prévoir s'il sera aisé de préparer un sel d'ammonium quaternaire selon une réaction d'alkylation. La HO est l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie de l'espèce considérée, et la BV l'orbitale vacante la plus basse en énergie.

Espèces considérées	CH ₃ I	NH ₃	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N
Énergie de la HO / eV	-10,51	-10,58	-9,76	-9,39	-9,12
Énergie de la BV / eV	0,52	4,19	3,81	3,48	3,19

Entraînement 2

Adapté de Mines-Ponts PC 2017

On étudie la réactivité de la but-3-èn-2-one vis-à-vis d'une addition nucléophile. On adoptera la numérotation suivante pour les atomes de cette molécule.



On donne ci-dessous les orbitales HO et BV obtenues selon un calcul de Hückel simple sur le système π de la but-3-èn-2-one. Les coefficients C_{ij} correspondent à l'orbitale atomique $2p$ centrée sur l'atome j dans l'orbitale moléculaire ϕ_i . On rappelle que $\beta < 0$.

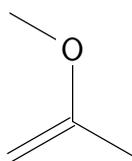
OM ϕ_i	E_i	Coefficients C_{ij}				
		C_{i1}	C_{i2}	C_{i3}	C_{i4}	C_{i5}
ϕ_3	$\alpha + 1,000\beta$	0,58	0,00	-0,58	-0,58	0,00
ϕ_4	$\alpha - 0,413\beta$	0,39	-0,55	-0,27	0,67	0,16

1. Par laquelle de ces 2 orbitales frontalières la but-3-èn-2-one réagira-t-elle lors de la réaction d'un ion énolate, nucléophile, sur cette molécule? Quel sera alors le site d'attaque privilégié lors d'une addition nucléophile, supposée sous contrôle exclusivement orbitalaire, sur la but-3-èn-2-one?
2. L'ion énolate considéré est obtenu en plaçant la cyclopentanone en milieu basique. La base déprotone sur un atome de carbone voisin de celui qui porte la double liaison carbone-oxygène. On obtient ainsi un carbanion voisin d'une liaison double C=O. Proposer un mécanisme pour la réaction entre cet énolate et la but-3-èn-2-one, sachant que la double liaison carbone-carbone n'est pas à la même position dans le produit d'addition.

Entraînement 3

Adapté de Centrale-Supélec PC 2020

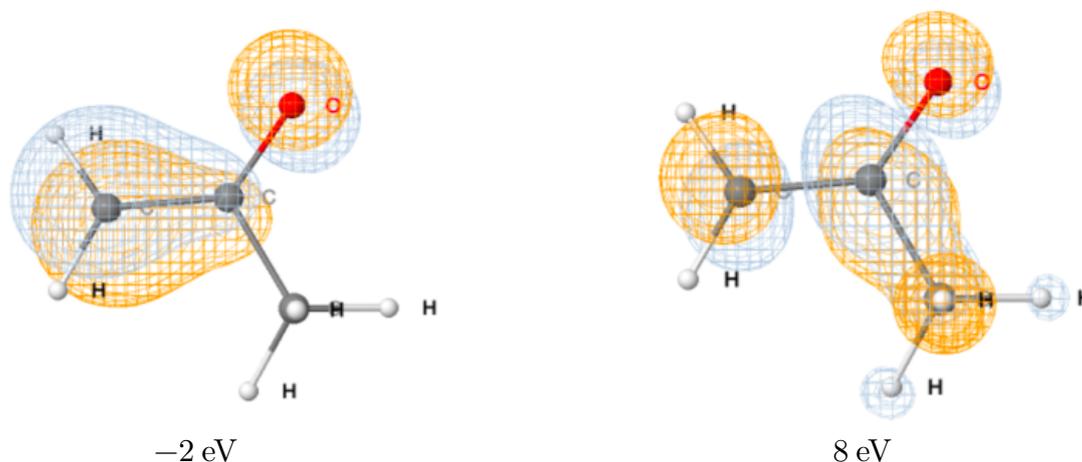
La méthylation de l'ion énolate dérivé de la propanone peut conduire à deux isomères de constitution : la butanone qui est le produit de C-alkylation (produit PC) et le produit de O-alkylation (produit PO) dont la formule topologique est donnée figure suivante.



L'ion énolate est obtenu en plaçant la propanone en milieu basique. La base déprotone le carbone voisin de celui qui porte la liaison carbone-oxygène, de manière à former un carbanion.

1. Déterminer les deux sites nucléophiles de l'ion énolate issu de la propanone qui justifient sa réactivité nucléophile ambivalente.
2. Justifier la nature du produit majoritaire (PC ou PO) dans l'hypothèse où la réaction d'alkylation est sous contrôle orbitalaire. Comment pourrait-on interpréter la formation majoritaire de l'autre produit?

Données : Orbitales frontalières de l'ion énolate issu de la propanone

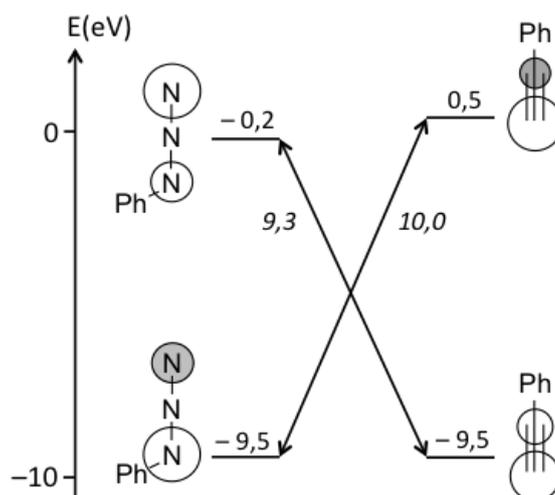


Entraînement 4

Adapté de Centrale-Supélec PC 2016

Les flavonoïdes (de flavus, jaune en latin) sont une classe de composés polyphénoliques largement répandue dans le règne végétal. Ils sont en particulier responsables des couleurs variées des fleurs et des fruits. Dans le cadre d'une étude autour des flavonoïdes une réaction dite de "chimie click" est effectuée. On cherche à étudier certaines caractéristiques de la réaction de couplage par "chimie click" sur l'exemple de réactifs modèles : le phénylacétylène ($\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$) et l'azoture de phényle ($\text{Ph}-\text{N}_3$).

La figure suivante présente les orbitales frontalières des deux réactifs. Les surfaces des cercles entourant les atomes sur le diagramme sont à peu près proportionnelles au coefficient de l'orbitale moléculaire sur l'atome. Dans le cas de l'azoture de phényle, seul le squelette σ est représenté.



Indiquer quels atomes seront reliés dans le produit.

Pour améliorer la sélectivité de ce type de réaction, de nombreux auteurs ont montré l'importance de l'utilisation d'un catalyseur. En particulier Sharpless et coll. ont établi l'activité catalytique de complexes du cuivre (I) vis à vis des cycloadditions entre alcynes et azotures d'acyle¹.

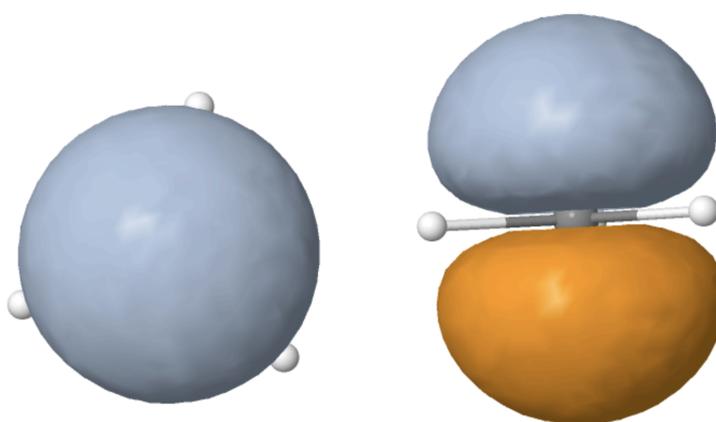
1. Complément : K. Barry Sharpless est co-réceptiendaire du Prix Nobel de chimie 2022, après avoir déjà été Prix Nobel de chimie 2002! Le motif en 2022 : "for the development of click chemistry and bioorthogonal chemistry". :-)

Entraînement 5

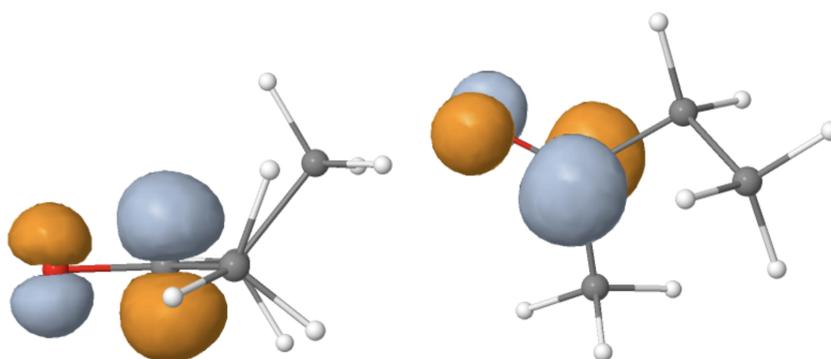
On s'intéresse dans cet exercice à la stéréosélectivité de deux réactions : une substitution nucléophile et une addition nucléophile.

1. On considère dans un premier temps la réaction entre le (R)-3-chloro-3-méthylhexane et l'ion hydroxyde.
 - (a) Le mécanisme limite suivi sera-t-il plutôt monomoléculaire (S_N1) ou bimoléculaire (S_N2) ? Justifier.
 - (b) Ecrire alors le mécanisme réactionnel.
 - (c) Commenter la stéréosélectivité de la réaction.

On cherche à retrouver ce résultat par une simulation. Pour cela on modélise le carbocation intermédiaire par CH_3^+ et l'ion hydroxyde par H^- . L'allure de la BV de CH_3^+ sous deux angles est représentée ci-dessous.



- (d) Préciser dans le cadre de quel contrôle il est possible d'utiliser ces données : contrôle cinétique, contrôle thermodynamique, contrôle de charge, contrôle stérique, contrôle orbitalaire.
 - (e) Prévoir la stéréosélectivité de la réaction à l'aide d'une analyse orbitalaire.
2. On s'intéresse maintenant à la réduction de la butanone par $NaBH_4$. Ce dernier sera modélisé par l'ion hydruide H^- . L'allure de la BV de la butanone est représentée sous deux angles ci-dessous. L'atome d'oxygène est le plus à gauche.



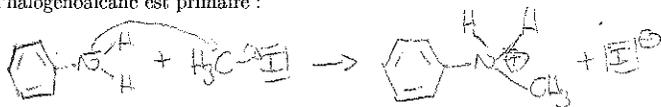
- (a) Représenter les produits de réduction de la butanone par $NaBH_4$ et prévoir leur proportions relatives par un raisonnement géométrique.
 - (b) Vérifier cette prévision à l'aide de l'orbitale frontalière fournie.

Corrections

Entraînement 1

1. La classe d'une amine est le nombre d'atomes de carbone auxquels l'atome d'azote est lié. $C_6H_5-NH_2$ est une amine primaire, $C_6H_5-NH(CH_3)$ une amine secondaire et $C_6H_5-NH_3^+$ un ammonium primaire.

2. La première réaction qui se déroule est une substitution nucléophile bimoléculaire car l'halogénoalcane est primaire :



La deuxième réaction est acido-basique, une deuxième molécule d'aniline déprotonne l'ammonium précédemment formé.

3. Les produits de polyméthylation sont les suivants :

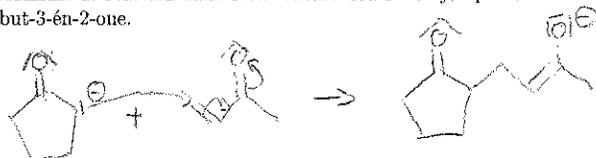


4. Les amines jouent le rôle de nucléophiles, l'iodométhane est l'électrophile. On s'intéresse donc à la HO de chaque amine, et à la BV de l'iodométhane. On constate que plus la classe de l'amine est élevée, plus sa HO est haute en énergie, donc l'écart énergétique avec la BV de l'iodométhane faible. La réaction est donc de moins en moins facile lorsque la classe de l'amine augmente. Il n'est donc pas aisé de préparer un sel d'ammonium quaternaire, un grand excès d'iodométhane serait nécessaire.

Entraînement 2

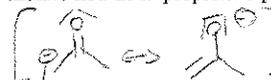
1. La but-3-én-2-one réagit comme électrophile, donc on considère l'interaction de sa BV. Ici il s'agit de l'OM ϕ_4 d'énergie $\alpha - 0,413\beta$. Le site de réaction privilégié sous contrôle orbitalaire est alors l'atome de coefficient le plus grand sur cette orbitale moléculaire, à savoir l'atome de carbone 4.

2. Mécanisme de réaction entre l'ion énolate issu de la cyclopentanone en milieu basique, et la but-3-én-2-one.



Entraînement 3

1. L'ion énolate issu de la propanone possède deux formes mésomères :



La forme de gauche montre que l'atome de carbone terminal est nucléophile, celle de droite met en évidence la nucléophilie de l'atome d'oxygène.

2. Sous contrôle orbitalaire, le site de réaction majoritaire est l'atome dont l'orbitale porte le plus grand coefficient sur la HO de l'ion énolate (d'énergie -2 eV), à savoir l'atome de carbone. L'autre produit pourrait être obtenu majoritairement sous contrôle de charges.

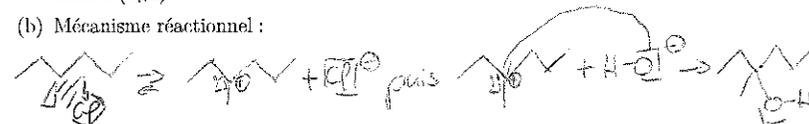
Entraînement 4

Sous contrôle frontalier, les atomes reliés dans le produit sont ceux dont les orbitales portent les plus grands coefficients (en valeur absolue) sur la HO et la BV impliquées. Ici le plus faible écart énergétique est entre la HO de l'alcyne et la BV de l'azoture ($10,0\text{ eV}$ vs $9,3\text{ eV}$). Les plus grands coefficients sont portés par l'atome de carbone qui porte la liaison triple et un atome d'hydrogène sur l'alcyne, l'atome d'azote opposé à l'atome de carbone sur l'azoture. Ce seront donc ces deux atomes qui seront reliés dans le produit.

Entraînement 5

1. (a) L'halogénoalcane étant tertiaire, on privilégie la substitution nucléophile monomoléculaire (S_N1).

(b) Mécanisme réactionnel :



(c) Le passage par un carbocation plan rend la réaction non stéréosélective, l'approche étant équiprobable sur les deux faces.

(d) L'allure de la BV est utilisable dans le cadre d'un contrôle cinétique orbitalaire.

(e) La BV est antisymétrique par rapport au plan du carbocation. En valeur absolue, le recouvrement de la HO de H^- (une orbitale $1s$) sera le même pour une position de H^- et le symétrique de cette position par rapport au plan du carbocation. Les approches selon les deux faces induisent les mêmes recouvrements, la réaction n'est pas stéréosélective.

2. (a) Les produits de réduction de la butanone par $NaBH_4$ sont le (R)-butan-2-ol et le (S)-butan-2-ol. La cétone étant localement plane les approches selon les deux faces sont équiprobables et les produits sont formés en même quantité.

(b) La BV est localement antisymétrique par rapport au plan de la fonction cétone. En valeur absolue, le recouvrement de la HO de H^- (une orbitale $1s$) sera le même pour une position de H^- et le symétrique de cette position par rapport au plan de la cétone. Les approches selon les deux faces induisent les mêmes recouvrements, la réaction n'est pas stéréosélective.