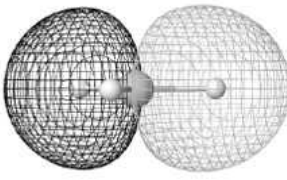
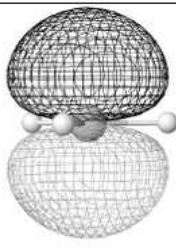
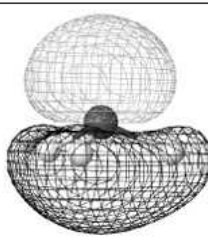
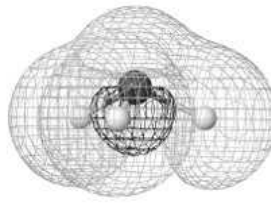


TD Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité : réactivité et orbitales moléculaires

I. Applications Directes Du Cours

Ex 1.

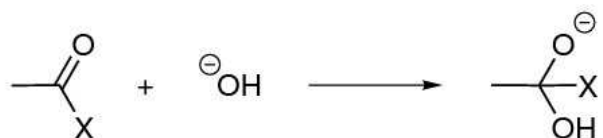
On donne ci-dessous les allures des surface d'isodensité de la HO et de la BV du borane BH_3 et de l'ammoniac NH_3 , ainsi que leurs énergies.

BH_3		NH_3	
HO	BV	HO	BV
			
-11,9 eV	1,6 eV	-10,6 eV	4,2 eV

1. Quelle est l'interaction prépondérante entre ces molécules ? Identifier l'électrophile et le nucléophile.
2. Quel est le produit de cette réaction ?
3. Sur quel atome est majoritairement située la densité électronique de la liaison ainsi formée ?

Ex 2.

On s'intéresse à la réaction d'addition nucléophile sur des dérivés d'acide :



Les énergies (en eV) des orbitales frontalières des différents dérivés d'acide sont données ci-dessous :

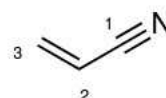
	Acide carboxylique	Amide	Ester	Chlorure d'acyle	Anhydride d'acide
X =	OH	NH_2	OMe	Cl	OCOCH_3
$E(\text{BV})$	0,97	1,53	1,10	0,19	0,29
$E(\text{HO})$	-11,62	-10,54	-11,40	-11,57	-11,44

1. Identifier le nucléophile et l'électrophile dans la réaction ci-dessus.
2. Quelle orbitale des dérivés d'acide faut-il considérer pour étudier cette réaction ?
3. Classer les dérivés d'acide selon leur réactivité.
4. Sachant que le pKa du couple acide éthanoïque/éthanoate est de 4,8, que dire de la réaction avec l'acide carboxylique ?

Ex 3.

On donne ci-dessous les coefficients de la combinaison linéaire d'OA pour les OM HO et BV de l'acrylonitrile :

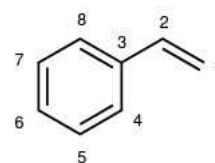
OM	N	C1	C2	C3
BV	0,52	-0,50	-0,29	0,63
HO	0,63	0,20	-0,47	-0,58
Charges	-0,3	0,19	-0,02	0,13



1. Sur quel atome de la molécule le bromure de phénylmagnésium va-t-il s'ajouter préférentiellement sous contrôle orbitalaire ?
2. Donner le produit formé après hydrolyse acide, sachant que c'est un nitrile.
3. Sous contrôle de charge, sur quel atome aurait lieu l'addition ?

On donne ci-dessous les coefficients de la combinaison linéaire d'OA pour les OM HO et BV du styrène :

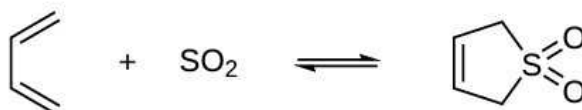
OM	C1	C2	C3	C4/C8	C5/C7	C6
BV	0,6	-0,39	-0,33	0,31	0,13	-0,39
HO	0,6	0,39	-0,33	-0,31	0,13	0,39



4. Sur quel atome du styrène un proton va-t-il préférentiellement s'ajouter sous contrôle orbitalaire ? Donner la molécule obtenue.
5. Donner les produits d'addition d'un proton sur les atomes de carbone 1 et 2, et comparer leurs stabilités. En déduire l'état de transition le plus favorable. Est-ce en accord avec l'étude orbitalaire menée ?

S'entraîner**Ex 1.**

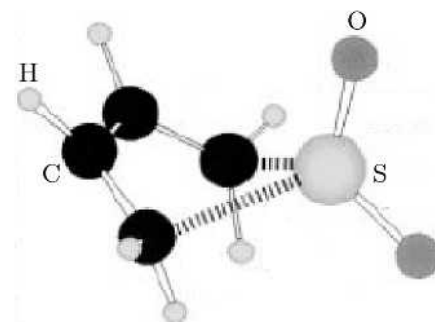
On s'intéresse à la réaction péricyclique entre le butadiène et le dioxyde de soufre :



En fin d'exercice, le tableau A donne les orbitales frontalières du butadiène, dans sa conformation *s-cis*, ainsi que leur énergie.

L'ensemble des orbitales moléculaires du dioxyde de soufre est donné dans le tableau B. Pour chaque atome, seules les orbitales de valence ont été prises en compte. Les orbitales moléculaires sont présentées en colonnes. Elles contiennent les coefficients des orbitales atomiques à partir desquelles elles sont construites, conformément à l'approche CLOA. Le calcul a été réalisé en positionnant le dioxyde de soufre orthogonal au plan du butadiène.

En supposant que le mécanisme de la réaction entre le butadiène et le dioxyde de soufre est concerté, l'étude orbitale permet de proposer la structure ci-contre pour l'état de transition de la réaction.



1. Déterminer la géométrie du dioxyde de soufre en utilisant le modèle de la VSEPR.
2. Justifier le nombre d'OM du dioxyde de soufre présentées dans le tableau B.
3. Identifier, en justifiant, puis représenter l'orbitale du dioxyde de soufre permettant d'expliquer sa réactivité avec le butadiène.

Les orbitales moléculaires du dioxyde de soufre peuvent être obtenues en étudiant le recouvrement entre le fragment « S » et le fragment « O₂ allongé ».

4. Déterminer à partir de quelles orbitales de fragment l'orbitale identifiée à la question 3 a été construite. Préciser son caractère liant, non liant ou antiliant d'une part et σ ou π d'autre part.
5. Expliquer par des arguments orbitaux pourquoi, dans l'état de transition proposé sur la figure ci-dessus, le plan du dioxyde de soufre est perpendiculaire au plan du butadiène.

Données : Tableau A - Orbitales frontalières du butadiène :

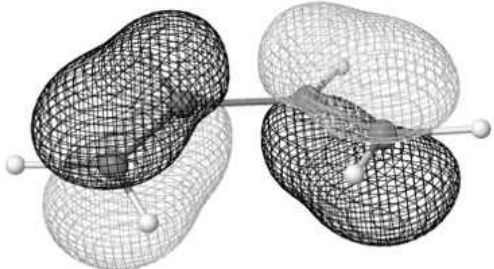
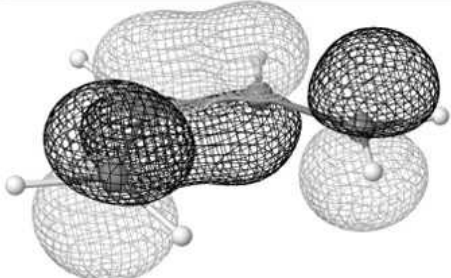
OM	HO	BV
Énergie /eV	-9,38	0,49
Représentation		

Tableau B - OM du dioxyde de soufre :

OM		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>E</i> /eV		-37,9	-37,0	-19,9	-17,2	-16,8	-16,3	-13,0	-12,5	-10,1	-1,0	1,6	2,4
S	3s	0,00	0,31	0,63	0,00	0,00	-0,30	0,00	0,00	0,51	0,00	0,38	0,00
	3p _x	0,41	0,00	0,00	0,00	-0,46	0,00	-0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,78
	3p _y	0,00	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00
	3p _z	0,00	0,26	0,11	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	-0,46	0,00	0,64	0,00
O ₁	2s	0,63	0,62	-0,31	0,00	0,28	-0,07	0,06	0,00	0,04	0,00	-0,11	-0,15
	2p _x	-0,12	-0,17	-0,41	0,00	0,30	-0,29	0,56	0,00	0,10	0,00	0,46	0,29
	2p _y	0,00	0,00	0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	-0,46	0,00	0,00
	2p _z	-0,10	-0,06	-0,16	0,00	0,47	0,47	-0,43	0,00	0,50	0,00	0,02	0,30
O ₂	2s	-0,63	0,62	-0,31	0,00	-0,28	-0,07	-0,06	0,00	0,04	0,00	-0,11	0,15
	2p _x	-0,12	0,17	0,41	0,00	0,30	0,29	0,56	0,00	-0,10	0,00	-0,46	0,29
	2p _y	0,00	0,00	0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	-0,71	0,00	-0,46	0,00	0,00
	2p _z	0,10	-0,06	-0,16	0,00	-0,47	0,47	0,43	0,00	0,50	0,00	0,02	-0,30

Approfondir

Ex 1.

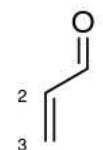
L'acroléine est une énone présentant une réactivité différente selon les nucléophiles utilisés.



1. À l'aide de formes mésomères, montrer que l'acroléine présente deux sites électrophiles.
2. Sous contrôle orbitalaire, quel est le site de l'acroléine qui réagit majoritairement avec un nucléophile ? Écrire le mécanisme réactionnel correspondant en notant Nu^- le nucléophile, et donner le produit obtenu après hydrolyse acide.
3. Sous contrôle de charge, la régiosélectivité est-elle la même ? Si elle est différente, donner le produit majoritaire obtenu.
4. À l'aide des énergies des OM des nucléophiles considérés, expliquer les résultats expérimentaux présentés en début d'exercice.

Données : Orbitales frontalières de l'acroléine :

OM	Énergie /eV	O	C1	C2	C3
HO	-10,9	-0,58	0	0,58	0,58
BV	-0,04	0,43	-0,58	-0,23	0,66
Charges /e		-0,53	0,33	-0,03	0,23

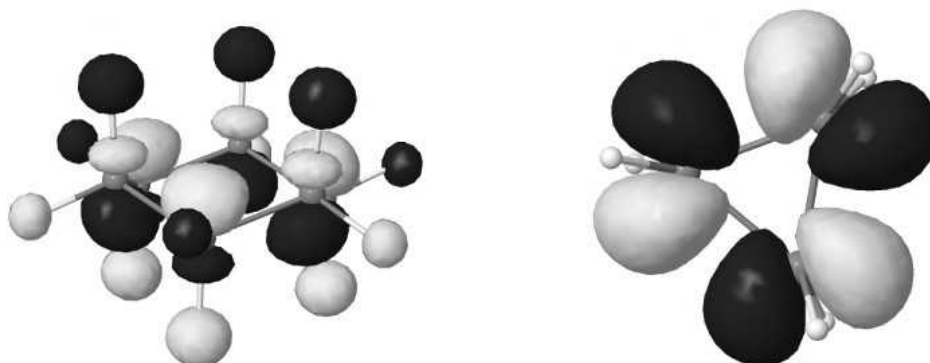


Orbitales frontalières de MeLi et Me₂CuLi :

	Énergie de la HO /eV	Énergie de la BV /eV
MeLi	-7,76	0,95
Me ₂ CuLi	-2,42	1,81

Ex 5. (d'après écrit ENS Ulm PC 2021)

On s'intéresse à la réactivité du cyclohexane (C_6H_{12}) et du cyclopropane (C_3H_6) vis-à-vis des nucléophiles. Leurs orbitales BV sont représentées ci-dessous :



Leurs énergies sont respectivement 3,66 eV et 3,14 eV.

1. Analyser le type d'OA mises en jeu dans les deux cas (on pourra notamment préciser si les OA des hydrogènes participent ou non à chacune de ces OM).
2. Alors que le cyclohexane est inerte vis-à-vis de la plupart des nucléophiles, le cyclopropane peut réagir par ouverture du cycle. À l'aide d'un schéma, comparer et commenter l'énergie relative des orbitales moléculaires données au regard de la différence de réactivité observée.
3. En analysant le caractère liant ou anti liant de la liaison carbone-carbone du cyclopropane, expliquer la réaction d'ouverture de cycle observée lorsque celui-ci est mis à réagir avec un nucléophile.
4. Compte tenu des résultats des analyses précédentes, proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la réaction suivante :

