

Chimie théorique

Cette feuille contient :

- un problème (I) de structure électronique par la méthode des orbitales de fragment ;
- trois problèmes (II-IV) de réactivité en chimie organique par le modèle des orbitales frontières.

Les orbitales Hückel ont été calculées avec le logiciel «HuLis» (<http://www.hulis.free.fr/>).

Structure électronique

Structure électronique du diborane (B_2H_6)

Le but de ce problème est d'expliquer la stabilité de la géométrie en pont du diborane B_2H_6 (figure 2 ci-dessous) à l'aide d'une analyse d'orbitales moléculaires (OM). Pour cela, les OM de B_2H_4 puis de B_2H_6 seront construits par la méthode des orbitales de fragment.

1. Fragment BH_2 coudé

a) Donner la forme et l'ordre énergétique des OM d'une espèce AH_2 coudée, où A désigne un atome de la seconde ligne du tableau périodique.

b) Donner les labels de symétrie de chacune des orbitales dans le groupe de symétrie du fragment AH_2 coudé.

c) Donner la configuration électronique fondamentale de BH_2 coudé.

Dans tout ce qui suit, on ne considérera pas les orbitales de fragment BH_2 antiliantes car elles sont trop hautes en énergie.

2. Fragment B_2H_4

On considère l'espèce B_2H_4 dans une géométrie plane (1), et l'on souhaite construire ses OM en combinant les orbitales de deux fragments BH_2 coudé.



a) Donner la symétrie des orbitales des fragments par rapport aux deux plans xz et yz (labels : SS, SA, AS ou AA).¹ Justifier brièvement que cette utilisation approchée de la symétrie suffit pour déterminer quels fragments vont pouvoir se combiner.

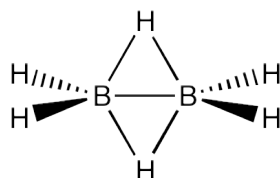
b) Quelles liaisons décrivent les deux orbitales les plus basses dans chaque fragment BH_2 ? On ne les considérera pas dans la suite.

c) En vous aidant de la symétrie (question a), construire les OM de B_2H_4 en combinant les deux orbitales restantes pour chaque fragments BH_2 . Donner la forme des OM ainsi obtenues et leur occupation électronique fondamentale.

d) Quelles liaisons décrivent les OM liantes obtenues à la question précédente ? Combien y-a-t-il de liaisons B-B dans B_2H_4 ?

3. Diborane B_2H_6

La structure du diborane (B_2H_6) est caractérisée par la présence de deux atomes d'hydrogène en pont (2).



2

a) Choisir une fragmentation pour étudier la structure électronique de cette molécule, en justifiant brièvement ce choix.

b) Construire les OM de B_2H_6 (forme et énergie) décrivant les liaisons B-B et B-H pontées, en combinant les orbitales des deux fragments déterminés à la question précédente. On utilisera pour ce faire deux plans de symétrie bien choisis.

c) Placer les électrons dans les OM obtenues (configuration fondamentale). La structure de Lewis de la figure 2 est-elle satisfaisante ?

d) Pourquoi cette géométrie en pont est-elle stable pour B_2H_6 alors qu'elle ne l'est pas pour l'éthane ?

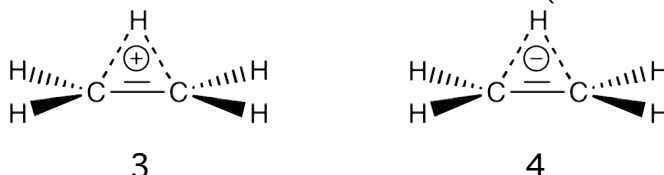
¹ La première lettre de chaque label précise si l'OM est symétrique ("S") ou antisymétrique ("A") par rapport au plan xz , et le second par rapport au plan yz .

Réactivité

I. Attaques électrophiles sur l'éthylène

1. Attaques électrophile et nucléophile sur l'éthylène

On considère l'interaction d'un électrophile E^+ (modélisé par H^+) ou d'un nucléophile Nu^- (modélisé par H^-) avec une molécule d'éthylène, le réactif étant situé dans le plan médiateur de la double liaison $C=C$ (structures d'ions pontés).



a) Construire le diagramme d'interaction entre l'orbitale du réactif, modélisé par H^+ ou H^- , et les orbitales frontières de l'éthylène (π et π^*), en faisant apparaître dans chaque cas l'éventuelle interaction stabilisante à 2 électrons. L'approche verticale peut-elle être favorable pour 3 ? Même question pour 4.

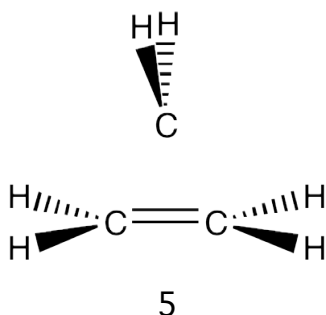
b) Construire le diagramme d'interaction d'orbitales frontières dans le cas où l'électrophile est Br^+ . On utilisera deux plans de symétrie bien choisis, et on ne retiendra que les orbitales $4p$, l'orbitale $4s$ étant trop profonde. On prendra l'orbitale $4p_z$ (p verticale) vacante. Combien y-a-t-il d'interactions frontalières stabilisantes ?

c) Comparer la force des recouvrements $HO \leftrightarrow BV$ dans le cas H^+ nucléophile, et dans le cas Br^+ nucléophile. Pour lequel de ces deux électrophile la structure pontée va-t-elle être la plus favorisée ? Relier ce résultat aux mécanismes d'addition de HBr et de Br_2 sur les alcènes.

On précise que les énergies des orbitales π et π^ de l'éthylène valent respectivement $\alpha+\beta$ et $\alpha-\beta$ en Hückel, celle de l'orbitale $1s$ de l'hydrogène sera prise égale à $\alpha+\beta$ aussi, et celles des orbitales $4p$ du brome à $\alpha+0.5\beta$.*

2. Formation du cyclopropane

On considère la formation du cyclopropane par addition du méthylène CH_2 sur l'éthylène :



a) Donner la forme et l'occupation des orbitales frontières du méthylène dans son état singulet le plus bas.

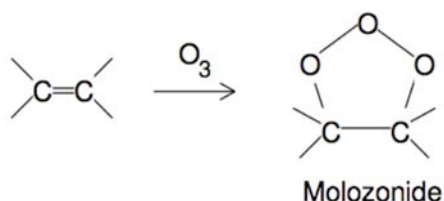
b) Etudier les interactions frontalières (HO-BV) qui se développent dans la géométrie de l'approche proposée à la figure ci-dessus (utiliser un élément de symétrie bien choisi). Cette approche est-elle favorable ?

c) Proposer une autre approche du méthylène qui serait plus favorable.

On prendra les énergies des HO et BV du méthylène égales à $\alpha + \beta$ et α respectivement.

II. Ozonolyse

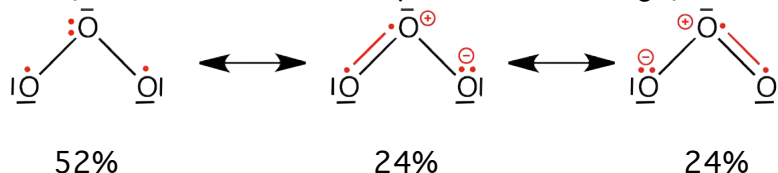
La réaction entre un alcène et l'ozone (O₃) est rapide à basse température et mène à la rupture de la double liaison. La première étape est une cycloaddition conduisant à un molozonide (ou «ozonide primaire») :



L'objectif du problème est l'étude de cette première étape de la réaction d'ozonolyse par la méthode des orbitales frontières (OF).

1. Réactivité de l'ozone

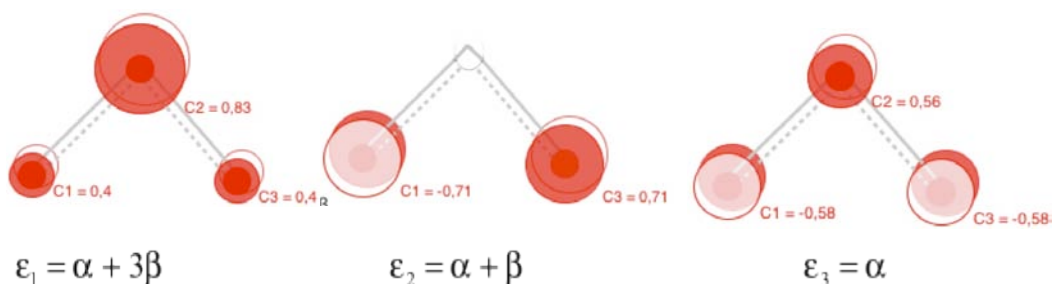
Des calculs Valence Bond2 conduisent à la description de Lewis et les poids de structures suivants pour l'ozone (les électrons π sont représentés en rouge) :



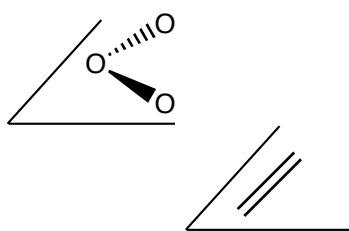
Que peut-on en déduire concernant la réactivité de cette molécule ?

2. Réaction de l'ozone sur l'éthylène.

La forme et l'énergie relative des orbitales moléculaires du système π de l'ozone sont représentées ci-dessous (vue de dessus).



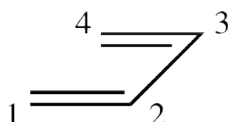
On considère la réaction d'addition de l'ozone et de l'éthylène dans une approche «supra-supra», c'est à dire où les deux molécules s'approchent selon deux plans parallèles :



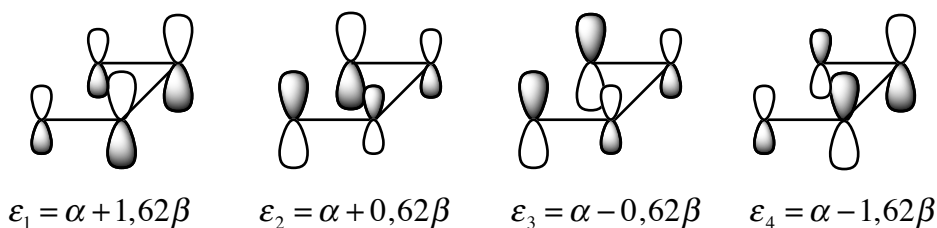
- Etablir le diagramme d'interactions entre les OF de l'ozone et de l'éthylène.
- Considérant que les recouvrements entre OF sont similaires, quelle est l'interaction stabilisante prépondérante ? En déduire si la réaction d'addition dans cette approche «supra-supra» est ou non favorable.

3. Réaction de l'ozone sur le butadiène.

On cherche à présent à faire réagir l'ozone sur le butadiène, toujours selon une approche supra-supra. On utilisera les OM π du butadiène telles que déterminées en cours (forme et énergie).



- Etablir le diagramme d'interactions entre les OF de l'ozone et du butadiène dans le cas d'une addition 1-4 (addition sur les carbones 1 et 4 du butadiène), et faites le bilan des interactions stabilisantes. Les OM π du butadiène (vue de côté) sont rappelées ci-dessous.

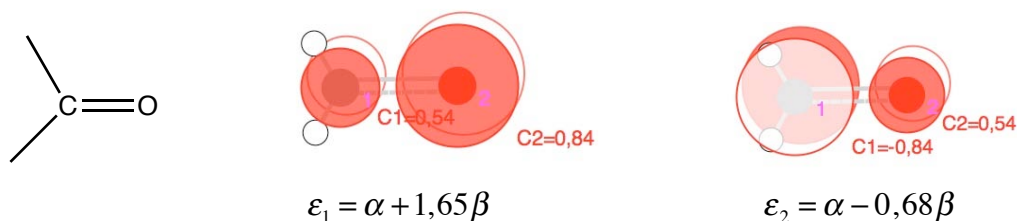


- Même question pour le cas d'une addition 1-2. Quelle est l'interaction stabilisante prépondérante ?
- Conclusions ?

III. Réactivité du groupement carbonyle

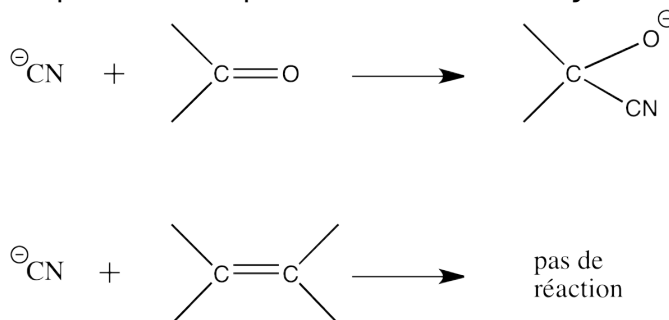
1. Généralités sur le groupement carbonyle.

Les OM π du formaldéhyde (méthanal) obtenues en Hückel sont les suivantes :

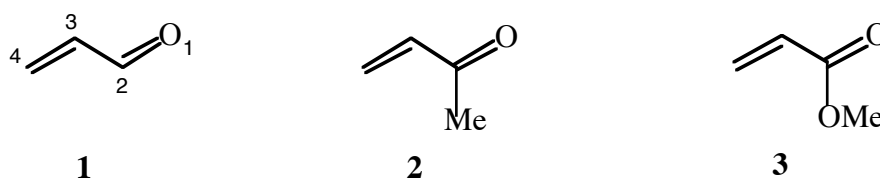


a) Selon la théorie des OF, quel atome du formaldéhyde sera attaqué par un nucléophile ? Lequel ira attaquer un électrophile ?

b) Expliquer par les orbitales frontières la différence de réactivité constatée expérimentalement entre les groupements carbonyle et éthylénique (schéma ci-dessous), modélisés respectivement par le méthanal et l'éthylène.



2. Régiosélectivité des additions nucléophiles sur les composés carbonylés α,β insaturés :

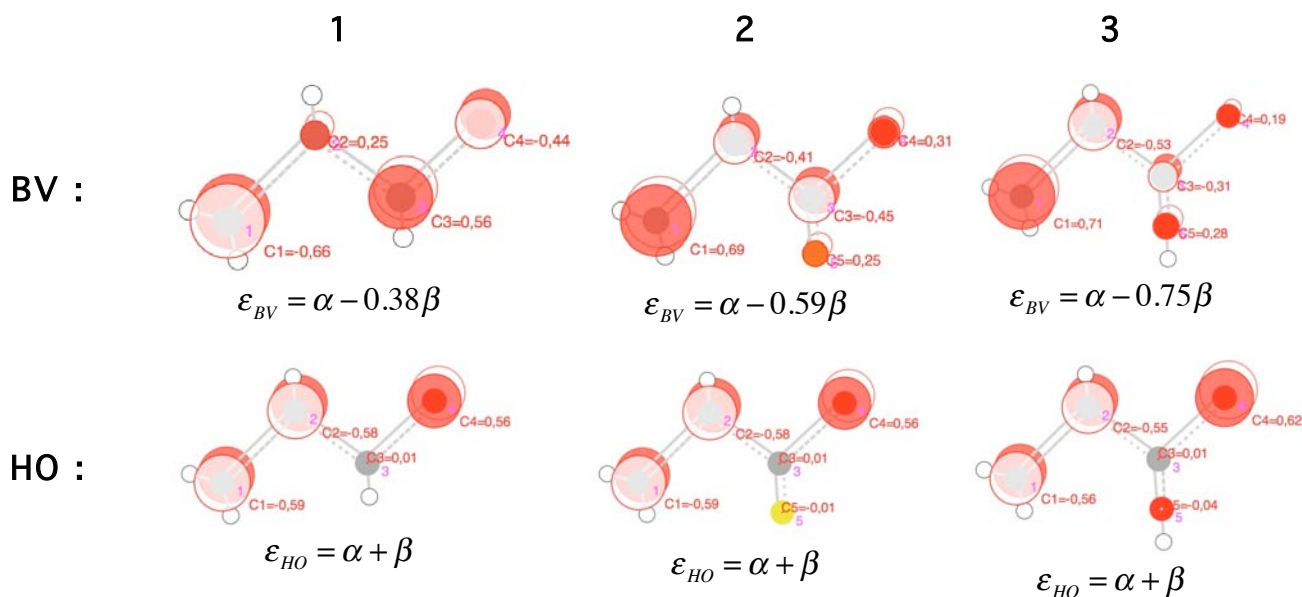


L'attaque nucléophile du propenal **1** ou des analogues substitués **2** et **3** par un nucléophile Nu^- donne, après captation d'un proton par hydrolyse, des produits d'addition 1,2 ou 1,4, dans des proportions dépendant des effets de substituants.

a) Rappeler les produits d'addition 1,2 et 1,4 pour le propenal **1**.

b) Par un raisonnement cinétique (théorie des orbitales frontières) classer les composés **1**, **2** et **3** selon leur propension à favoriser des produits d'addition 1,4 par rapport aux produits d'addition 1,2 (on donne ci-après les OF Hückel pour ces trois composés).

c) Pour lequel de ces composés la réaction d'addition sera la plus rapide ?

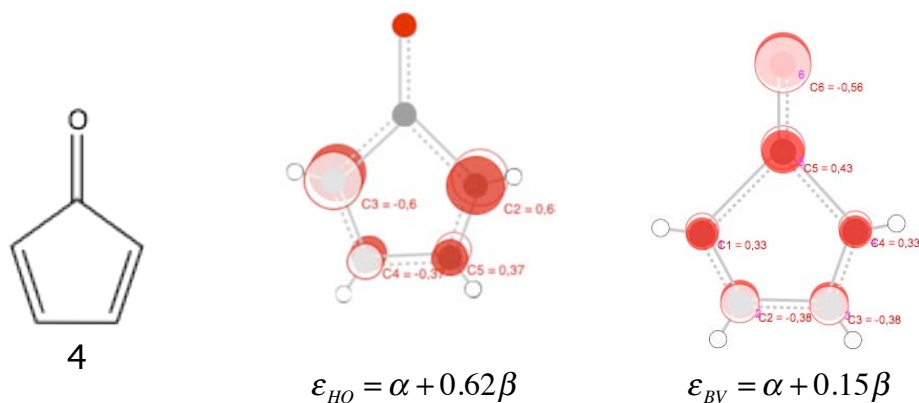


3. Réactivité de la cyclopentadiénone.

Contrairement à la plupart des composés carbonylés, les dérivés de la cyclopentadiénone (4) subissent les attaques nucléophiles sur l'oxygène.

- a) Ce résultat peut-il s'expliquer sous contrôle cinétique, en considérant les orbitales frontières ?

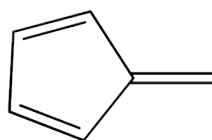
Ci-dessous, les OF de la cyclopentadiénone issues d'un calcul Hückel :



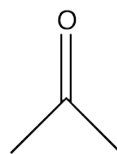
- b) Ce résultat peut-il s'expliquer sous contrôle thermodynamique, en raisonnant sur la stabilité des produits ?

4. Prédiction d'un mécanisme de réaction.

On cherche à prédire à l'aide de la théorie des orbitales frontières un mécanisme pour la réaction de transformation de 9 en 10. Pour cela, on commence par comparer la réactivité du fulvène 7 et de l'acétone 8 vis-à-vis du bromure de méthylmagnésium CH_3MgBr .



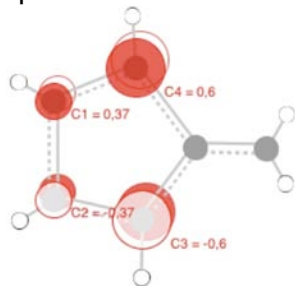
5



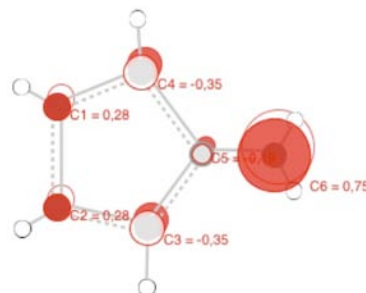
6

a) En s'appuyant sur leurs OF, déduire laquelle des deux molécules est la plus réactive vis-à-vis de l'organomagnésien.

Ci-dessous sont représentées les OF du fulvène :



$$\epsilon_{HO} = \alpha + 0.62\beta$$



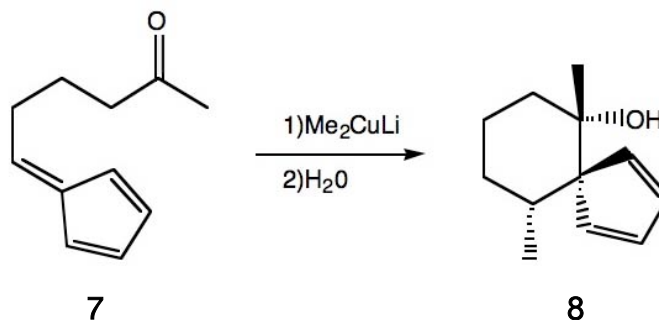
$$\epsilon_{BV} = \alpha - 0.25\beta$$

pour la propanone on prendra les OF du méthanal déterminées à la question 1.

b) Prévoir le site d'attaque de l'organomagnésien sur le fulvène.

c) Ecrire les réactions correspondantes pour **5** et **6**, et donner la nature des produits obtenus après hydrolyse.

d) D'après ce qui précède, proposer un mécanisme pour la réaction suivante :



7

8

On admettra que l'organocuprate réagit comme le chlorure de méthylmagnésium, et l'on ne cherchera pas à justifier la stéréochimie de la réaction.