

LC 7 - Interpretation et prévision de résultats expérimentaux à l'aide des orbitales frontalières

Niveau: L2

Prerequis

- * Contrôle cinétique / contrôle thermique
- * Profil réactionnel
- * Postulat de Hammond
- * S_N2
- * Régio / stéréosélectivité
- * Nucleophile électrophile
- * Orbitales atomiques / moléculaires
- * Orbitales des systèmes π conjugués (Hückel)
- * Réactivité des carbonyles
- * Réaction de diels Alder.

Bibliographie

- * chacun.

Introduction Pédagogique

- * Cours de L2 car nécessite bon bagage scientifique en chimie orbitalaire et en chimie organique
- * Il vient après une séance sur la chimie orbitalaire, les élèves maîtrisent donc les notions d'orbitales moléculaires
- * Ce cours suit en cours sur la réactivité, les élèves sont donc familiers avec les notions de contrôle cinétique, thermo, les profils réactionnels, le postulat de Hammond, et on aura fait en rappel de notions de chimie org de 1^{re} année sur la S_N2 , la sélectivité, la notion de nucléophile, électrophile et sur la réactivité des carbonyles
- * Dans ce cours on fait le choix de commencer par donner le cadre de l'étude par être sûr que les élèves comprennent dans quel type de contrôle on est.
- * Puis on introduit les OF et comment on s'en sert par regarder la réactivité et les approches des réactifs
- * La grande difficulté de ce cours va être de faire le lien entre les orbitales et la réactivité $\Rightarrow$ on expliquera bien pourquoi on ne regarde que les OF (approximatif)
- * On prendra au maximum des exemples connus par ne pas aggraver la difficulté d'appréhender de nouvelles réactions
- * On a fait le choix de revenir sur la S_N2 (~~et l'attaque des carbonyle~~) car cela permet d'expliquer à l'élève quelque chose qu'il prend pour acquis sans savoir pourquoi.
- * On regardera l'attaque des carbonyle et on fait le choix d'introduire le modèle de Felkin-Ahn par bien insister sur le fait que même en contrôle orbitalaire il faut prendre l'aspect du terme de répulsion stérique
- * On a fait le choix d'étudier Diels Alder par mettre l'accent sur l'importance du coefficient dans une OR et pas uniquement de la valeur de l'énergie
- * On a fait le choix de ne pas aborder les réactions pericycliques dans ce cours, on les abordera en TD ou dans le cours suivant ou on introduira les notions de conrotatoire, disrotatoire et les règles de Hoffman généralisées

* Le but est de faire comprendre aux élèves que les orbitales ne sont pas que quelque chose d'abstrait mais qu'elles permettent de rationaliser et prévoir une ~~réaction~~ réactivité

* TD on abordera d'autres réactions: hydratation et on essaiera de regarder de la sélectivité grâce aux orbitales

↳ Evolution des caractères nucléophile et électrophiles

* TP: Utilisation logique pour prévoir des réactivités:

↳ influence des groupements, assistance électrophile
Diels Alder demande inverse

↳ Huis pour les molécules conjuguées: Diels-Alder et introduction aux réactions pericycliques.

Introduction

- * En chimie organique on va chercher à synthétiser des molécules de façon sélectives
- * Par là on a besoin de comprendre comment les molécules réagissent
- * Dans les cours précédents on a vu la différence entre le contrôle thermodynamique et cinétique
- * On a aussi abordé les différents contrôles en cinétique avec l'équation de Klopman Salem, avec l'exemple de l'attaque d'un organomagnésien sur une α -énone métallique
- * On a parlé de théorie HSAB pour rationaliser ça, aujourd'hui on va uniquement se focaliser sur le contrôle orbitalaire, à la place de la théorie HSAB
- * Cela va nous permettre de rationaliser des choses qu'on connaît (Stereo de S_N2)

Objectif : Comprendre certains résultats expérimentaux à l'aide des orbitales

Transition : On va commencer par rationaliser la réactivité des réactifs, et par là on va déjà voir dans quel cadre on se place

I - Etude de la réactivité

A - Cadre de l'étude

- * Dans tout le cours on va étudier des réactions sous contrôle de charge, mais qu'est-ce que ça implique ?
- * Il faut être en contrôle cinétique et pas en contrôle thermodynamique
 - ↳ Ce qui nous intéresse c'est donc la hauteur de la barrière énergétique et pas la stabilité des produits
 - ↳ On va donc regarder l'étape cinétiquement déterminante
- * Dans ce cours on va toujours partir des mêmes réactifs et on est susceptible d'obtenir plusieurs produits
- * Dans ce cours on va s'intéresser à l'approche des réactifs, par ça le postulat de Hammond nous indique qu'il faut un ET précoce
 - ↳ Soit une réaction exothermique
- * Si on a un ET tardif, il ressemble aux produits / IR, il faut regarder leur stabilité (projo)
- * Quand on est dans ce cadre on peut regarder l'approche de réactifs, elle est régie par l'équation de Klopman-Salem (projo)
- * $\Delta E = E_{steric} + E_{charge} + E_{orb}$
- * Dans notre cas on ne va regarder que le dernier terme, on le considère comme prédominant. (mais on a toujours les 3 termes)
- Transition : On a une grosse équation juste par le contrôle orbitalaire mais on en fait quoi ?

B. Théorème de Fukui

- * Si on se penche un peu plus sur ce terme, on voit que c'est une interaction entre une OM pleine et une vide, il y en a énormément $\Rightarrow$ il faut une approximation
- * Elle dépend des coefficients des atomes dans l'orbitale et de l'écart énergétique entre les orbitales
- * Théorème de Fukui : les réactions sous contrôle orbitalaire sont dictées par les orbitales frontalières
 - $\hookrightarrow$ La HO et la BV de chaque molécule
- * Dans la HO on a des électrons $\Rightarrow$ correspond à l'orbitale responsable de la nucléophilie
 - $\hookrightarrow$ plus elle est haute plus le réactif est nucléophile
- * La BV n'a aucun électron $\Rightarrow$ elle est responsable de l'électrophilie
 - $\hookrightarrow$ plus elle est basse plus le réactif est électrophile.
- * Dans une réaction sous contrôle on va faire réagir les deux orbitales frontalières les plus proches en énergie (une HO et une BV) (projo) (chaque p32)
 - $\hookrightarrow$ plus elles sont proches $\oplus$ la réaction est simple (projo)

Transition : En regardant les énergies des orbitales frontalières on pourrait donc prévoir la réactivité relative des réactifs.

C- Evolution de la reactivité

* En chimie organique on vous a souvent dit qu'un ~~reactif~~^{composé} était plus réactif qu'un autre, eh bien aujourd'hui on va pouvoir le rationaliser.

* Si on regarde les halogénoalcools, on sait que l'iodométhane est plus électrophile que le chlorométhane

↳ on retrouve bien ça avec les OF (projo)

* Une autre réactivité qu'on peut regarder c'est la nucléophilie de certains composés : on regarde la hauteur de la HO

$$\text{L} \rightarrow E_{\text{HO}}(\text{H}_2\text{O}) = -12,46 \text{ eV}$$

$$E_{\text{HO}}(\text{OH}^-) = -7,9 \text{ eV}$$

$$E_{\text{HO}}(\text{CN}^-) = -3,1 \text{ eV}$$

$\Rightarrow \text{OH}^-$ est un meilleur Nu que H_2O

$\Rightarrow$ projo (chaque p 77)

$\Rightarrow$ Si on regarde la vitesse, elle augmente bien avec les énergies des HO

↳ projo (Boltin Tallet 1 p 363)

* On voit souvent en chimie l'électrophilie différente des carbonyles

↳ il faut regarder le niveau de la BV

↳ projo

* On a bien chlorure d'acyle meilleur électrophile, et les esters les moins bons

↳ ça explique pourquoi NaBH_4 ne réduit pas les esters alors que LiAlH_4 oui

* On peut même voir les effets de l'assistance électrophile

↳ ~~augmentation~~ diminution niveau de la BV (chaque p 164)

Transition : On peut expliquer la réactivité relative en regardant les niveaux des orbitales, mais on aimerait maintenant voir l'approche de ~~orbitales~~ réactifs

II - Approche des réactifs

A - Cas de la S_N2

* On a vu en chimie organique que le nucléophile attaque à l'opposé du nucléofuge et qu'on obtient une inversion de Walden

↳ Mais est-ce qu'on peut interpréter ça avec les orbitales ?

* En contrôle orbitalaire les réactifs approchent de façon à avoir un recouvrement maximal sur les orbitales frontalières

* Si on regarde les orbitales pour la S_N2 :

↳ proj. choquin p 78

* On voit que l'approche est favorable en ont: pas de recouvrement négatif.

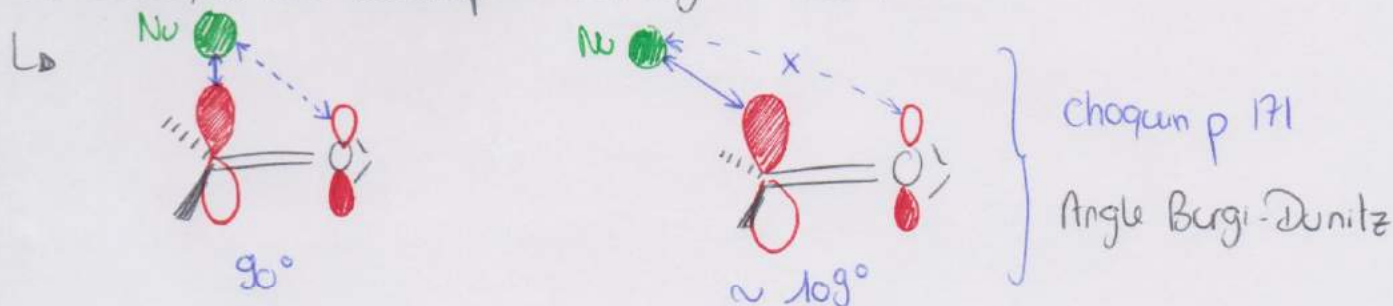
↳ On a bien ce qu'on connaît depuis toujours

Transition juste avant on parlait des carbonyles comme électrophiles

comment se passe l'approche dans ce cas là ?

B. Attaque sur les carbonyles

* Les carbonyles sont électrophiles, on regarde leur HOMO

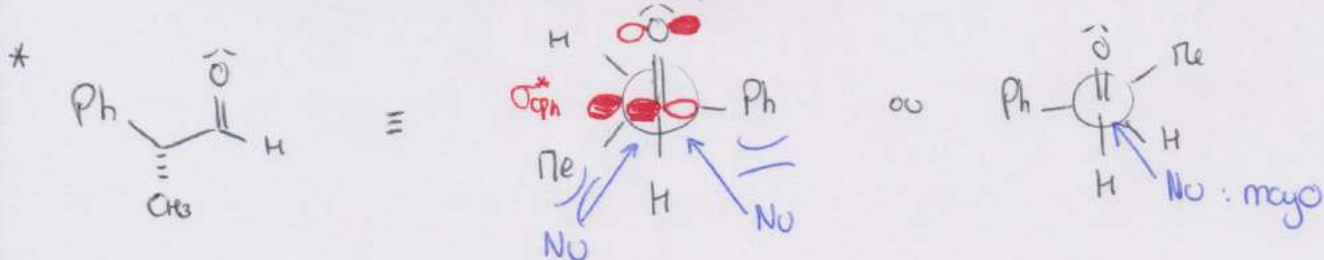


* Le nucléophile attaque à un angle de 109° sur une des deux faces

* Si le carbonyle possède un groupe asymétrique, les deux faces ne sont plus équivalentes $\Rightarrow$ on en attaque une préférentiellement

* Modèle Felkin-Anh : conformation la plus stable quand le gros groupement est orthogonal à la liaison C=O

↳ recouvrement des OMO (gros = diffus)



* Il ne faut pas oublier que même en contrôle orbitalaire la partie stérique de

Klopman. Surtout intervient toujours

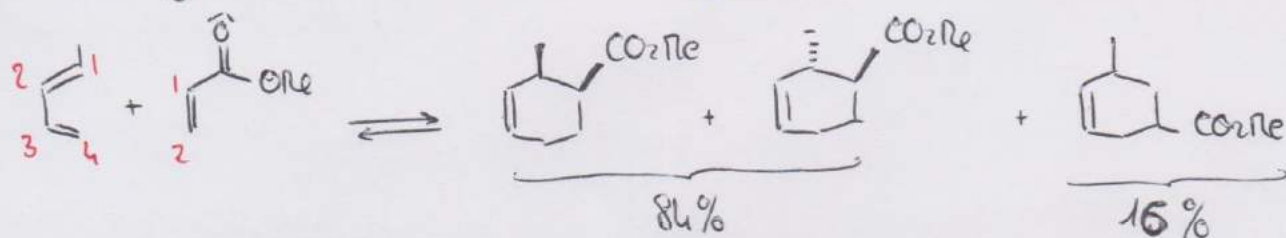
↳ un produit majoritaire (chaque p 172)

Transition : On a vu comment approchaient les réactifs, on va maintenant pouvoir étudier la sélectivité (comme ci-dessus) mais grâce aux orbitales

III - Etude de la réaction de Diels-Alder

A. Regiosélectivité

- * C'est une réaction qui se passe sans contrôle orbitalaire
- * On regarde donc les atomes ayant les $\oplus$ gros coeff
- * Il faut déjà déterminer qui est le nucléophile et qui est l'électrophile
 - ↳ Théorème Fukui : on fait réagir HO nu avec BVElect
 - ↳ plus les énergies sont proches $\oplus$ réaction est simple (chaquin p 133)
- * On va regarder la réaction (Draun p 246)



- * On peut regarder sur Hulis les énergies des orbitales de chaque molécule
 - ↳ Nucléophile est diène
 - ↳ Electrophile est diénophile
-
- Energy level diagram showing the interaction between the HOMO of the nucleophile (Nu) and the LUMO of the electrophile (Elec). The energy levels are labeled as E and β . The Nu HOMO is at -0.69β and the Elec LUMO is at $+0.99\beta$. The interaction results in a new HOMO at -0.44β and a new LUMO at $+0.81\beta$. The energy gap between the new HOMO and LUMO is 1.25β . The diagram is labeled "Draun p 244".

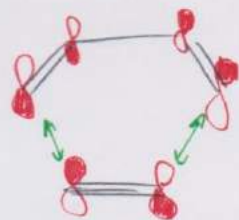
- * On regarde ensuite les coeff de chaque OR
 - ↳ Nucléophile : mayo sur C₄
 - ↳ Electrophile : mayo sur C₂
- ⇒ On obtient bien les bons produits majoritaires

Transition : Si on regarde cette réaction, on peut voir qu'on obtient majoritairement les produits où le pont et le groupement ne sont pas du même côté (Draun p 248)

Est-ce qu'on peut rationaliser ça ?

B. Stereoselectivité

- * Maintenant on sait donc "quel sens" les réactifs vont venir réagir.
- * Si on regarde les orbitales et leur signe:



} Approche supra : supra

- * Si on regarde la modélisation d'approche on a bien une approche supra-supra (chaque p.131)
- * Maintenant pour mieux comprendre pourquoi on obtient ce produit majoritaire on peut regarder les autres orbitales

↳ Drouin p.247

- * On a des interactions secondaires qui favorisent cette approche

↳ on obtient le produit qu'on appelle endo

- * On peut encore améliorer la sélectivité avec des catalyseurs chiraux, mais on s'en sert de la méthode de Hückel

Conclusion: Grâce à la méthode de Hückel, on a réussi à donner des informations sur la molécule (indicateurs, charge nette), on pourra même aller jusqu'à trouver des informations sur la réactivité

- * Plus attention cette méthode ne fonctionne que pour des systèmes π entièrement conjugués (avec quelques substituants)

- * On verra dans les prochains cours qu'on se sert des orbitales pour regarder des réactions péricycliques.