

LC 7 : Interprétation et prévision de résultats expérimentaux à l'aide des orbitales frontalières

Niveau : L2

- Prérequis :
- Orbitales atomiques, orbitales moléculaire et diagramme d'OM (L2)
 - Méthode de Hückel (L2)
 - Postulat de Hammond, profil énergétique (L1)
 - Contrôle thermo, contrôle cinétique (L2)
 - Electrophile, nucléophile (L1)
 - S_N2 (L1)
 - Réduction des carbonyles, dérivés d'acide (L2)
 - Régio et stéréosélectivité (L1)

Intro péda : → On se place après un cours sur les contrôles thermo et cinétique.

→ Les OM et la construction déjà vue aussi

→ Beaucoup de réactions d'orge sans explication des sélectivités

Donc on va apporter un nouveau regard pour expliquer la sélectivité via les OM.

→ Difficulté : visualisation des OM ⇒ utilisation d'Orbital.

Objectif : montrer l'intérêt de l'étude des orbitales et leur utilisation

TD/TP : manipulation de Hulis et étude de la réaction de Diels Alder.

Intro: → Deux types de contrôle :

- thermo : stabilité des produits
- cinétique : minimisation des E_a
↳ dépendant de l'approche des réactifs

→ Hypothèse de non-croisement

→ Klopman - Salem : $\Delta E = \Delta E_{elec} + \Delta E_{stérique} + \Delta E_{orbitale}$
 $< 0 \Rightarrow$ stabilisant

On va considérer que ce terme orbitale

Objectif : Rationaliser des résultats expérimentaux à l'aide des orbitales frontières.

I. Etude de la réactivité

A) Le théorème de Fukui

→ $\Delta E_{orb} \propto -\frac{S^2}{|\Delta E|}$ ⇒ Terme devient négligeable quand $\Delta E \uparrow$

Théorème : les seules interactions à $2e^-$ considérées sont celles entre HO et BV

→ Qui réagit avec quels orbitales ?

↳ nucléophile : HO

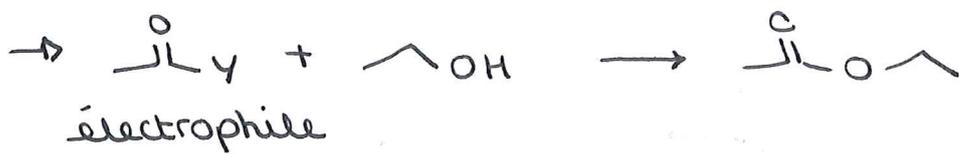
↳ électrophile : BV

Tr: les énergies des orbitales permettent de prédire des \neq de réactivité des réactifs.

B) La réactivité relative

→ Dérivés d'acide : classement $RCOCl > RCOOCR' > RCOOH > RCOOR'$

→ Pourquoi ?



On compare E_{BV} ORBIMOL slide tableau

\rightarrow On cherche à prédire qui est meilleur nucléophile entre:
 H_2O , Cl^- et HO^-

On compare E_{HO} ORBIMOL slide tableau

\Rightarrow vitesse de réaction BOTTIN MALLET 1 p. 363

Tr: On peut expliquer la réactivité relative par les énergies d'orbitales. Pour expliquer l'approche des réactifs, il faut comparer les recouvrement.

II - La sélectivité expliquée par les orbitales

A) Régiosélectivité

\rightarrow On maximise le recouvrement

\rightarrow Ex de la règle de Markovnikov VOLATRON 2 p. 112

\Rightarrow attaque de H sur le C

100 p. 192

le moins encombré car plus gros coeff (rdt \Rightarrow + HBr)

slide avec profil réactionnel

\rightarrow Attaque sur α -énone : BV de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ ORBIMOL

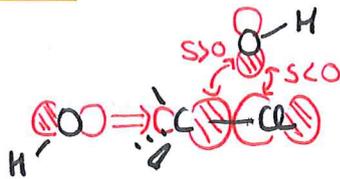
\Rightarrow attaque 1,4

GRECIAS p. 513

Tr: le recouvrement oriente la régiosélectivité. Mais on peut constater que le recouvrement est modifié selon l'angle d'attaque

B) Stéréosélectivité

→ Exemple S_N2 :



⇒ attaque à l'opposé du Nu.

CHAQUIN VOLATRON p. 78

→ Angle de Bürgi et Dunitz HIBERTY p. 180

⇒ angle de 107°

Conclusion : → Etude des OF permet l'explication de nombreuses réactions notamment l'étude de sa réactivité relative.

Ouverture : retour sur l'addition 1,4 : avec un site on a pas la même sélectivité

⇒ contrôle de charge

Prochain cours : distinguer les différents contrôles.

Bibli : - Boltin - Mallet 1^{er} année

- Volatron 2

- ICO

- Grecias

- Chaquin - Volatron

- Hiberth

- Posset PCSI