

# LC5 : Interprétation et prévisions des résultats expérimentaux à l'aides des orbitales frontalières

Leçon présentée par Lise

**Element imposé :** Réactivité comparée des dérivés carbonylés

**Niveau :** L2

**Prérequis :**

- Réactivité des carbonyles (L1)
- Additions nucléophiles (L1)
- Chimie orbitalaire : orbitales atomique, méthode CLOA, construction de diagramme (L2)
- Contrôle thermo / cinétique (L1)
- Notion de cinétique (Arrhénius, eyring) (L1/L2)
- Chimie organométallique (organomagnésiens) (L1)
- Profil énergétique, postulat de Hammond (L1)

**Difficultés :**

- Leçon mettant en jeu des chapitres variés (orbitalaire, chimie organique)
- Différencier les différents contrôles

Evaluation diagnostique pour aborder la leçon sereinement

**Séquence pédagogique**

- TP : Addition d'un organomagnésien sur une cétone
- TD : utilisation de la léthode des OF pour étudier D-A et la formation d'hémiacétals.
- Activité informatique : prise en main de Hulis et Orbimol pour étudier ces réactions vues en TD et en TP

Objectifs : Connaître et utiliser la méthode des OF

**Biblio** Fosset PC, chaqun et Volatron, NTA vert site chimie PCSI Lycée Jean Dautet (TP)

## Contents

<b>1</b>	<b>Orbitales et réactivité chimique</b>	<b>2</b>
1.1	Méthode des orbitales frontalières . . . . .	2
1.2	Application de l'approximation de orbitales frontières . . . . .	2
1.3	Limites . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Etude des dérivés carbonylés</b>	<b>2</b>
2.1	Réactivité des dérivés carbonylés . . . . .	2
2.2	Addition nucléophile . . . . .	3

## Introduction

Etudions le **titre** En chimie, on cherche à expliquer nos résultats expérimentaux donc on a besoin de modèles pour expliquer tout ça. En L1, on a vu le modèle de Lewis, mtn on étudie les orbitales : outil théorique mais qui nous permet de prédire les réaction.

Ici, on s'intéresse au contrôle cinétique mais sous contrôle orbitalaire.

## 1 Orbitales et réactivité chimique

### 1.1 Méthode des orbitales frontalières

Pourquoi on en a besoin ? pour avoir des info sur une réaction : premier réflexe est de revenir aux énergies de tout le monde, mais calcul compliqués, nombreuses approx et mesures seulement théo donc ici on raisonne par les interactions entre OM.

A grande distance entre 2 entités, on a une énergie d'interaction nulle. Lorsqu'on les rapproche, jusqu'à une distance environ égale à 2 rayons atomiques, on a une énergie d'interaction séparée en 3 termes :

**Energie électrostatique** : répulsive ou attractive selon les charges.

On a une interaction répulsive due aux OM pleines : la gêne stérique.

Et une interaction attractive entre les OM pleines de l'un et vides de l'autre.

Dans le cas d'une réaction sous contrôle de charge,

$$E_{elec} \gg E_{OM}$$

Dans le cas d'une réaction sous contrôle orbitalaire :

$$E_{OM} \gg E_{elec}$$

On rajoute alors l'hypothèse de **Fukui** qui nous dit qu'on assimile l'énergie d'interaction de deux molécules à l'énergie d'interaction de leurs couples HO/BV.

### 1.2 Application de l'approximation de orbitales frontières

On va pouvoir classifier les deux réactifs avec leurs rôles : On a le **nucléophile** : espèce dont la réactivité est déterminée par son orbitale la plus haute occupée (HO).

On a l'**électrophile** : espèce dont la réactivité est déterminée par son orbitale la plus basse vacante (BV).

Attention, il s'agit ici du rôle de l'espèce et non de sa nature : *diagramme du styrène dans le Fosset*

Parlons un peu de sélectivité : on n'a pas réaction si les recouvrements sont nuls, si ils sont non nuls, on a réaction entre les HO et la BV pour lesquels la plus petite différence d'énergie, et le recouvrement maximal.

On peut alors avoir deux types de sélectivité induite ; la **stéréosélectivité** : Déterminée par la géométrie des OF et l'approche privilégiée est celle conduisant au recouvrement maximal.

On a également la régiosélectivité : Déterminée par la valeur des coefficients des atome sur les orbitales frontières mettant en jeu des plus gros coefficients.

### 1.3 Limites

Ce modèle ne fonctionne que pour les réactions sous contrôle cinétique, en contrôle orbitalaire, on néglige alors les interactions électrostatiques.

On suppose aussi la perturbation homogène durant toute la réaction donc qu'on a non croisement avant l'état de transition.

## 2 Etude des dérivés carbonylés

### 2.1 Réactivité des dérivés carbonylés

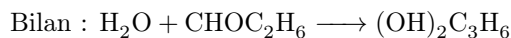
En L1, On a étudié la réactivité grâce au modèle de LEwis, ici on va utiliser les OF en comparant les OM de l'éthylène et du méthanal.

On voit que la HO du méthanal est de type n,  $E(\text{BV, méthanal}) \ll E(\text{BV, éthylène})$

Dans le cas du méthanal, la HO a le plus gros coeff sur O, la BV, plus gros coeff sur C

On en déduit alors que le méthanal est plus électrophile que l'éthylène et cette électrophilie est localisée sur le carbone.

## 2.2 Addition nucléophile



Comparons les réactivités du méthanal, de l'éthanal et de la propanone

Espèce Type OM	méthanal		éthanal		propanone	
	n(OH)	$\pi^*(\text{BV})$	n(OH)	$\pi^*(\text{BV})$	n(OH)	$\pi^*(\text{BV})$
Energie	-10,75	0,79	-10,71	0,83	-10,57	0,84

Table 1: Evolution de l'énergie des OF

Comparaison des constantes d'équilibre (Clayden p134)

## Conclusion

Si on s'intéresse aux réactifs non chargés dans des solvants peu polaires, on peut expliquer et prédire la stéréo et régiosélectivité, on approfondira cette étude avec la réaction de DA.

## Questions

- Scientifique : quelle "énergie dans le I.1 ?
- Scientifique : nom de l'équation qui donne l'énergie d'interaction?, nom de l'interaction répulsive pleine / pleine
- Pourquoi trois OM pour le carbonyle et 2 pour l'éthylène ?
- Frontière ? Frontalière ? Frontalière mais les deux sont acceptés.
- Si on le plaçait en L3, on serait quoi de plus ? On peut faire de la stéréo avec Felkin-Ahn, modèles plus complexes en appliquant le modèle des OF. Est-ce que la partie carbonyle est inclus dans la DA ? Oui avec l'hétéro DA et aussi avec l'abaissement et augmentation des énergies.
- Comment on définit une orbitale ? Fonction mathématique de probabilité de présence des e- autour du noyau. Solution monoélec de Schrodinger monoélectronique si on fait l'approx monoélec.
- Différence Arrhénius et Eyring ? Purement empirique, énergie d'activation, eyring à enthalpie libre, vient de la théorie de l'état de transition.
- Organomagnésiens contrôle orbitalaire ou de charge ? De charge, sinon donneur d'hydrure mais moyen L2: réduction de la nitro acétophénone, réduction du camphre car angle de burgi-Dunitz.
- Autres organométalliques ? Organocuprates mais plus L3 avec les réactifs mous. Ici, cétone conjuguée : diphenyl cétone
- Activation ? Partie en plus avec catalyse acide.
- Différence entre Orbimol et Hulis ? Hulis à installer sur le PC, libre de droit. Orbimol est une base de donnée mais on ne peut pas dessiner. Hulis uniquement pour les molécules conjuguées : méthode de huckel.
- D-A contrôle cin ? Rétro DA en chauffant : thermo
- Exemple où le même produit en contrôle cin et contrôle thermo ?
- Exemple de réaction où le styrène est élec ou nuc ? Le polystyrène
- exemple de croisement avant l'ET ?
- On n'avait pas les BV de l'éthylène ?