

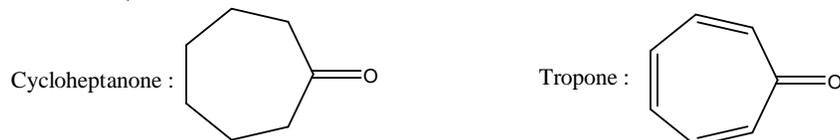
TD Réactivité en chimie organique

Ex 1 : polarité (*)

Il existe trois isomères de position du dichlorobenzène. Leurs trois moments dipolaires sont : 0 D ; 1,26 D et 2,33 D.

- Par un raisonnement qualitatif sans aucun calcul, attribuer à chaque isomère son moment dipolaire.

La cycloheptanone possède un moment dipolaire de 3,0 D alors que celui de la troponone a comme valeur 4,3 D.



- Expliquer

Ex 2 : forces de Van der Waals et liaison hydrogène (*)

- Montrer comment les forces de Van der Waals ne permettent pas d'expliquer les valeurs des températures d'ébullitions standard données ci-dessous :

	Me-OH	Me-F	H-F	H-Cl
T_E (°C)	65	-142	20	-85

- Qu'est-ce qu'une liaison Hydrogène ? Quand l'observe-t-on ? Commenter les valeurs suivantes (s est la solubilité dans l'eau en g·L⁻¹ à 25°C) :

	Pentane	Et ₂ O	Butan-1-ol	Butan-1-amine
s (g·L ⁻¹ à 25°C)	0,4	75	79	∞

L'acide (Z)-butènedioïque a une température de fusion inférieure à celle du diastéréoisomère (E) ; il est beaucoup plus soluble dans l'eau que son diastéréoisomère (E).

- Interpréter.
- Expliquer la différence entre les températures d'ébullition standard de ces couples de composés :
 pentan-2,3-diol : 188°C et pentan-1,5-diol : 238°C.
 propan-1-ol : 98°C et méthoxyéthane : 8°C
 méthoxyméthane : -25°C et propane : -45°C
 triméthylamine : 3°C et éthylméthylamine : 37°C

Ex 3 : Force des acides et des bases (*)

Les pK_A de l'acide succinique ($HOOC-CH_2-CH_2-COOH$) sont 4,2 et 5,6 tandis que celui de l'acide butanoïque est de 4,9.

- Expliquer pourquoi la première acidité de l'acide succinique est plus forte que celle de l'acide butanoïque tandis que la deuxième est plus faible.

On donne les pK_A pour deux dérivés du benzène :

* Phénol (hydroxybenzène) : $pK_A = 9,9$

* 4-nitrophénol (1,4-nitrohydroxybenzène ou paranitrophénol) : $pK_A = 7,2$

- Justifier l'évolution observée.

On donne dans l'eau à 25 °C les constantes d'acidité suivantes (pK_A) :

HCOOH	CH ₃ COOH	CH ₂ FCOOH	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ BrCOOH	CH ₂ ICOOH
3,77	4,76	2,66	2,86	2,87	3,12

CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	CH ₃ CH ₂ CHClCO ₂ H	CH ₃ CHClCH ₂ CO ₂ H	CH ₂ Cl(CH ₂) ₂ CO ₂ H
4,88	4,82	2,84	4,06	4,52

- Classer les groupes et leur effet.
- Etudier l'influence de la position relative d'un groupe.

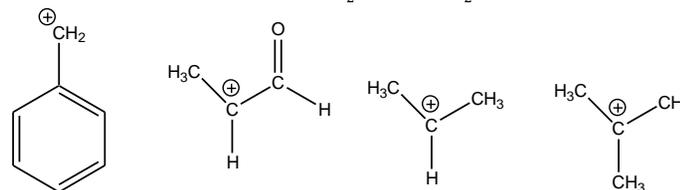
Deux bases azotées sont représentées ci-dessous :



- Représenter les formules mésomères du pyrrole et de la pyridine.
- Comparer la basicité de ces deux espèces.

Ex 4 : stabilité d'intermédiaires réactionnels (*)

- Classer par ordre de stabilité croissante les carbocations suivants :
 $CH_2 = CH - CH_2^+$



Pour chaque série de carbanions, indiquer en justifiant quel est l'intermédiaire le plus stable :

-

-



Ex 5 : addition électrophile de HCl sur le propène (*)

L'addition de l'acide chlorhydrique sur le propène donne 2 composés **A** et **B**. **A** désigne le composé le plus abondant (2-chloropropane) et **B** est le 1-chloropropane.

- Sachant que tous les constituants sont gazeux, peut-on prévoir le signe des entropies standard de réaction des réactions conduisant à A et à B ?

Pour savoir si ces réactions sont contrôlées thermodynamiquement ou cinétiquement, on suppose dans un premier temps qu'elles sont équilibrées. On désigne par K_A^o et K_B^o les constantes d'équilibre thermodynamique de ces réactions dont les enthalpies standard de réaction ont respectivement comme valeur :

$$\Delta_r H_A^o(300\text{ K}) = -40,8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_r H_B^o(300\text{ K}) = -35,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- En admettant que les entropies standard de réaction $\Delta_r S_A^o$ et $\Delta_r S_B^o$ ont même valeur, quel pourcentage de A et B devrait-on obtenir à 300K ?

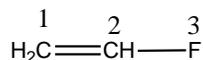
Expérimentalement à 300K, on trouve que le rapport des concentrations :

$$\frac{[A]}{[B]} \approx 1000$$

- Que doit-on conclure concernant le contrôle de la réaction ? Calculer à 300K, la différence des énergies d'activation des 2 réactions conduisant à A et à B en admettant que le facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhénius est le même pour ces 2 réactions qui sont du même ordre partiel par rapport à chaque réactif.

Ex 6 : réactivité comparée du fluoroéthène et du propène (**)

On considère le fluoroéthène :



- Décrire ce composé dans la théorie de la mésomérie.
- Quel est le nombre d'électrons apportés par l'atome de fluor dans la conjugaison ?

On donne les OM π du fluoroéthène (obtenues par la méthode de Hückel) :

$$E_1 = \alpha + 2,82\beta \quad E_2 = \alpha + 0,93\beta \quad E_3 = \alpha - 1,04\beta$$

$$\text{avec } \alpha \text{ et } \beta < 0$$

$$\psi_a = 0,073 \varphi_1 + 0,026\varphi_2 + 0,976\varphi_3$$

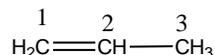
$$\psi_b = 0,691 \varphi_1 - 0,716\varphi_2 + 0,099\varphi_3$$

$$\psi_c = 0,719 \varphi_1 + 0,667\varphi_2 - 0,194\varphi_3$$

φ_i étant l'OA 2p centrée sur l'atome i

- Attribuer à chaque OM ψ_i son niveau d'énergie. Justifier la réponse très brièvement.
- Sachant que le fluoroéthène comporte 4 électrons π , déterminer sa HO et sa BV.
- En supposant la réaction sous contrôle orbitalaire, préciser le site d'attaque préférentiel d'un électrophile sur le fluoroéthène.

On considère le propène :



On donne les OM π du propène (obtenues par la méthode de Hückel) :

$$E_1 = \alpha + 2,27\beta \quad E_2 = \alpha + 0,81\beta \quad E_3 = \alpha - 1,08\beta$$

$$\text{avec } \alpha \text{ et } \beta < 0$$

$$\psi_1 = 0,016 \varphi_1 + 0,037\varphi_2 + 0,92\varphi_3$$

$$\psi_2 = 0,73 \varphi_1 + 0,59\varphi_2 - 0,35\varphi_3$$

$$\psi_3 = 0,67 \varphi_1 - 0,72\varphi_2 + 0,16\varphi_3$$

φ_i étant l'OA 2p centrée sur l'atome i

- Sachant que le propène comporte 4 électrons π , déterminer sa HO et sa BV.
- En supposant la réaction sous contrôle orbitalaire, préciser le site d'attaque préférentiel d'un électrophile sur le propène.

On rappelle que les OM π de l'éthène (deux électrons π) sont respectivement :

$$\psi_1 = 0,71(\varphi_1 + \varphi_2) \text{ d'énergie } E_1 = \alpha + \beta$$

$$\psi_2 = 0,71(\varphi_1 - \varphi_2) \text{ d'énergie } E_2 = \alpha - \beta$$

- En utilisant l'approximation des orbitales frontières, comparer la réactivité de l'éthène, du fluoroéthène et du propène vis-à-vis d'une addition électrophile.

Ex 7 : réactivité comparée des thiols et des alcools (*)

Les thiols (ou mercaptans) $R-S-H$ dérivent de H_2S comme les alcools $R-O-H$ dérivent de H_2O . De nombreux thiols sont présents dans le pétrole brut et on reconnaît leur odeur désagréable.

À l'aide des données ci-dessous, comparer les propriétés des thiols et des alcools et proposer une explication aux différences observées.

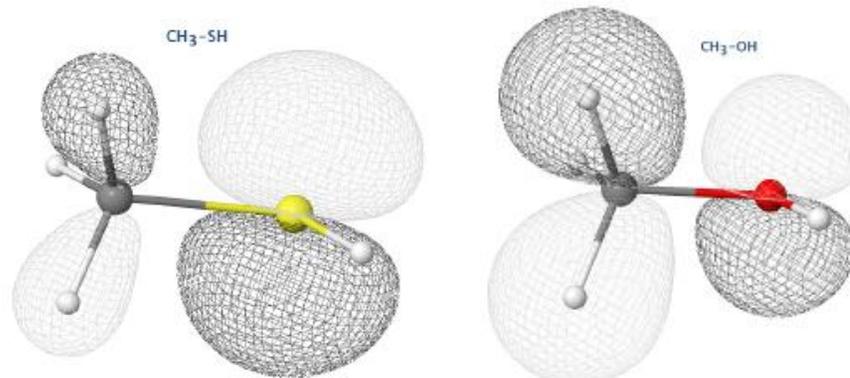
Données

• Numéros atomiques :	Oxygène	Z = 8
	Soufre	Z = 16

• Nucléophilie : La nucléophilie est un concept cinétique : on peut l'évaluer d'après les valeurs des constantes de vitesse des substitutions nucléophiles sur l'iodométhane par exemple. On obtient :

Réactif	ROH	RSH	RO ⁻	RS ⁻
Vitesse relative	1	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁸

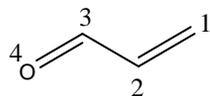
• Données orbitales : On donne l'allure de la HO de $Me-SH$ et $Me-OH$. Elles ont respectivement une énergie de $-8,93\text{ eV}$ et $-11,14\text{ eV}$.



Ex 8 : réactivité de l'acroléine (**)

- En utilisant la méthode de la mésomérie, montrer que l'acroléine (ou propenal) possède deux sites électrophiles.

On choisira la numérotation suivante pour les différents atomes :



On donne les OM π de l'acroléine (obtenues par la méthode de Hückel) avec leur énergie :

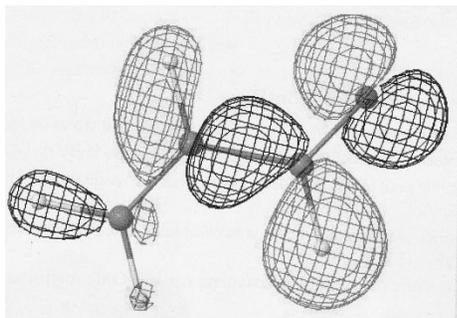
Energie E_i	OM φ_i
$E_1 = \alpha + 1,9\beta$	$\varphi_1 = 0,22\chi_1 + 0,42\chi_2 + 0,58\chi_3 + 0,66\chi_4$
$E_2 = \alpha + 1,0\beta$	$\varphi_2 = 0,59\chi_1 + 0,58\chi_2 - 0,01\chi_3 - 0,56\chi_4$
$E_3 = \alpha - 0,4\beta$	$\varphi_3 = -0,66\chi_1 + 0,25\chi_2 + 0,56\chi_3 - 0,44\chi_4$
$E_4 = \alpha - 1,6\beta$	$\varphi_4 = 0,42\chi_1 - 0,42\chi_2 + 0,59\chi_3 - 0,25\chi_4$

On indique que α et β sont des paramètres négatifs.

On donne aussi les charges des atomes :

C ₁	C ₂	C ₃	O ₄
+0,23 e	-0,03 e	+0,33 e	-0,53 e

On donne ci-dessous la courbe d'isodensité de la HO de l'acroléine.



- Appartient-elle au système π ?
- Sachant que l'acroléine possède 4 électrons π délocalisés, quelle est la BV de l'acroléine sachant qu'elle appartient au système π ? Donner sa représentation conventionnelle.
- Quels sont par ordre préférentiel les sites de fixation privilégiés d'un réactif nucléophile sur l'acroléine lorsque la réaction est sous contrôle orbitalaire ?
- Sous contrôle de charge, la régiosélectivité est-elle identique ?

Les orbitales frontières du méthanal ont pour énergie :

$$E(HO) = \alpha + \beta$$

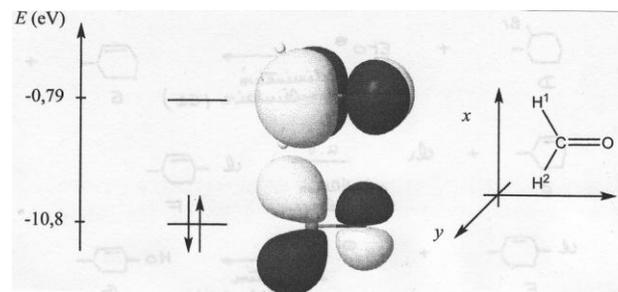
$$E(BV) = \alpha - 0,62\beta$$

- Sous contrôle orbitalaire, un nucléophile réagit-il plus vite sur le méthanal ou sur l'acroléine ?

Ex 9 : réduction du groupe carbonyle (**)

On étudie la réduction du groupe carbonyle par un hydrure complexe $NaBH_4$ modélisé par l'ion hydrure H^- .

- Pourquoi n'utilise-t-on pas l'hydrure de sodium NaH ?
- Quel est le site d'attaque de l'ion hydrure sous contrôle de charges ?
- Quel est le site d'attaque de l'ion hydrure sous contrôle orbitalaire ? (On donne par exemple ci-dessous les OM frontière π du méthanal qui ressemblent à celles des autres carbonyles).



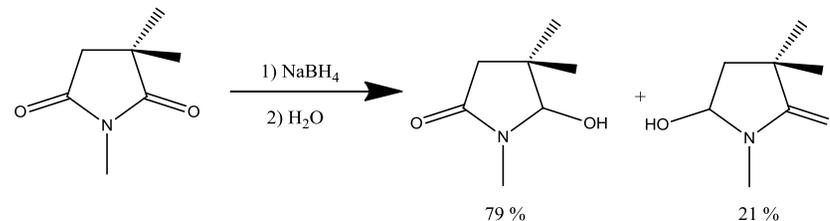
Les coefficients des OA dans les OF du méthanal sont :

OA	2p _x (O)	2p _y (O)	2p _x (C)	2p _y (C)	1s(H ¹)	1s(H ²)
HO	0,77	0	-0,30	0	-0,40	-0,40
BV	0	-0,59	0	0,81	0	0

- Expliquer pourquoi cette réaction ne peut se faire sur une liaison C=C ?

On s'intéresse maintenant à la directionnalité, c'est-à-dire à la direction préférentielle d'approche du réactif H^- .

- En supposant un contrôle orbitalaire, justifier que l'approche ne se fasse pas perpendiculairement au plan du carbonyle mais selon un angle légèrement supérieur à 90° .
- En déduire une interprétation de la régiosélectivité de la réaction ci-dessous :



- Expliciter la stéréospécificité de la réaction :

