

Exercice 1 :

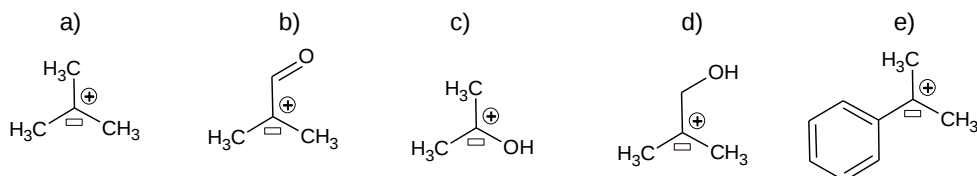
Identifier les effets +M, -M des groupements suivants :

a) $-O-COCH_3$ b) $-O^-$ c) $-SO_3CH_3$ d) $-CO_2CH_3$ e) $-CN$ f) $-SCH_3$

☞ pour déterminer un effet M : il faut lier le groupement à étudier à $CH_2=CH-$ puis chercher les formes mésomères les plus stables faisant intervenir le doublet π $C=C$.

Exercice 2 :

Grâce aux effets électroniques, classer les carbocations par stabilité croissante :

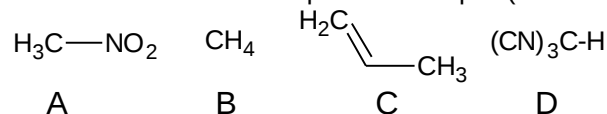


On rappelle qu'un ion est d'autant plus stable que sa charge est délocalisée.

☞ Examiner les effets électroniques

Exercice 3 :

A/ Classer ces alcanes par ordre de pKa(alcane/alcanure) croissant :



B/ Classer ces acides carboxyliques par ordre de pKa(acide carboxylique /carboxylate) croissant :

a) Acide éthanoïque b) acide trifluoroéthanoïque c) acide méthanoïque

On rappelle qu'un acide est d'autant plus fort qu'il se déprotone facilement donc :

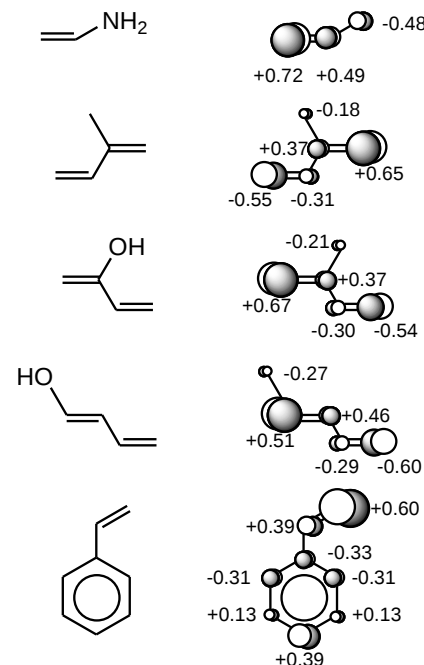
- Que la base est très stable ou Que l'acide est peu stable
- Que son pKa est faible

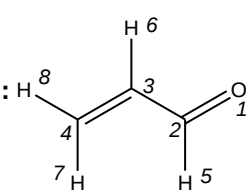
☞ Examiner les effets électroniques pour les espèces ioniques

Exercice 4 :

On donne les HO de plusieurs systèmes possédant des liaisons doubles carbone-carbone. En considérant les réactions sous contrôle cinétique et en appliquant la théorie des orbitales frontières, déterminer le produit majoritaire

par addition de H^+ . Comparer avec les résultats obtenus en utilisant le postulat de Hammond.



Exercice 5 : Attaque 1,2 ou 1,4 de l'acroléine (prop-2-énal) : 
 Données (calculées à l'aide du logiciel JIMP2):

- expression et énergie des OM ψ_j de l'acroléine :

L'axe z est l'axe perpendiculaire à la molécule.

		1-()	2-()	3-()	4-()	5-()	6-()	7-()	8-()
ENERGY =		-38.8940	-32.8652	-27.9956	-24.8807	-23.3342	-20.9755	-20.1147	-19.0423
1 O	2 s	0.67626	0.15672	-0.18495	-0.19022	0.05258	-0.11571	0.07634	0.00000
1 O	2 px	-0.03042	-0.00885	-0.03364	0.01914	0.11331	-0.00549	0.30504	0.00000
1 O	2 py	-0.08278	-0.00847	-0.04743	-0.12080	-0.04791	-0.12384	0.03699	0.00000
1 O	2 pz	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.43148
2 C	2 s	0.34148	-0.10493	0.28375	0.26833	0.00863	0.06032	-0.10678	0.00000
2 C	2 px	0.06799	0.11278	-0.11424	0.11126	0.25218	0.07002	0.37912	0.00000
2 C	2 py	0.20182	0.09908	-0.19215	-0.23610	-0.07033	-0.02073	-0.11167	0.00000
2 C	2 pz	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.45899
3 C	2 s	0.06806	-0.47715	0.19967	-0.21319	-0.01383	-0.00758	0.02245	0.00000
3 C	2 px	0.01670	0.05155	0.22824	0.16484	-0.17021	-0.16916	-0.38481	0.00000
3 C	2 py	-0.00732	-0.07998	-0.12131	0.12785	-0.28226	0.43403	0.01146	0.00000
3 C	2 pz	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.40748
4 C	2 s	0.01507	-0.40445	-0.37067	0.15920	0.03340	0.01125	0.04550	0.00000
4 C	2 px	-0.00843	-0.08412	0.06774	-0.12535	-0.31939	0.10324	0.40618	0.00000
4 C	2 py	-0.00822	0.08215	-0.04369	0.21928	-0.16787	-0.46615	0.03040	0.00000
4 C	2 pz	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.26922
5 H	1 s	0.01096	-0.01485	0.15543	0.35094	0.18603	0.11287	0.25198	0.00000
6 H	1 s	0.00901	-0.08892	0.12313	-0.24917	0.23096	-0.38017	0.10427	0.00000
7 H	1 s	-0.01252	-0.06999	-0.17413	0.21626	-0.16867	-0.40839	0.18382	0.00000
8 H	1 s	0.00004	-0.07082	-0.19091	0.14876	0.30643	0.03521	-0.38943	0.00000

		9-()	10-()	11-()	12-()	13-()	14-()	15-()	16-()
ENERGY =		-16.9446	-15.3780	-11.5404	-4.4192	6.3050	39.8394	50.6350	56.3112
1 O	2 s	-0.37446	0.00000	0.00164	0.00000	0.00000	0.25569	0.03105	-0.14683
1 O	2 px	-0.22133	0.00000	0.90008	0.00000	0.00000	-0.03887	-0.29697	0.13545
1 O	2 py	-0.79095	0.00000	-0.28990	0.00000	0.00000	-0.11611	0.10379	0.00783
1 O	2 pz	0.00000	0.59722	0.00000	0.59027	0.46113	0.00000	0.00000	0.00000
2 C	2 s	0.05973	0.00000	0.02328	0.00000	0.00000	0.29504	0.19883	-0.20649
2 C	2 px	0.13685	0.00000	-0.14927	0.00000	0.00000	-0.29693	1.02582	-0.20771
2 C	2 py	0.27169	0.00000	0.01352	0.00000	0.00000	-0.34264	-0.58619	0.39280
2 C	2 pz	0.00000	0.24590	0.00000	-0.55188	-0.80045	0.00000	0.00000	0.00000
3 C	2 s	-0.03966	0.00000	0.12388	0.00000	0.00000	0.16638	0.25991	-0.21249
3 C	2 px	-0.17057	0.00000	0.28960	0.00000	0.00000	-0.34138	0.46949	0.11185
3 C	2 py	-0.12160	0.00000	0.06668	0.00000	0.00000	-0.60401	-0.21221	-0.15453
3 C	2 pz	0.00000	-0.44144	0.00000	-0.42712	0.84940	0.00000	0.00000	0.00000
4 C	2 s	-0.00728	0.00000	-0.00413	0.00000	0.00000	0.01543	0.00823	-0.94149
4 C	2 px	0.03643	0.00000	-0.04628	0.00000	0.00000	-0.49603	0.54621	0.56891
4 C	2 py	0.06506	0.00000	0.03040	0.00000	0.00000	-0.57393	-0.16159	-0.69539
4 C	2 pz	0.00000	-0.51921	0.00000	0.72166	-0.53844	0.00000	0.00000	0.00000
5 H	1 s	-0.17014	0.00000	-0.33913	0.00000	0.00000	-0.23768	-1.07024	0.41885
6 H	1 s	0.13911	0.00000	-0.05868	0.00000	0.00000	-0.87497	-0.23897	-0.07315
7 H	1 s	0.08645	0.00000	-0.02312	0.00000	0.00000	0.72451	0.11670	0.94548
8 H	1 s	-0.09458	0.00000	0.07401	0.00000	0.00000	-0.64354	0.49763	0.84229

• Charges atomiques de Mulliken

1 O	2 C	3 C	4 C	5 H	6 H	7 H	8 H
-0.396	0.458	-0.103	0.052	-0.078	0.034	0.021	0.013

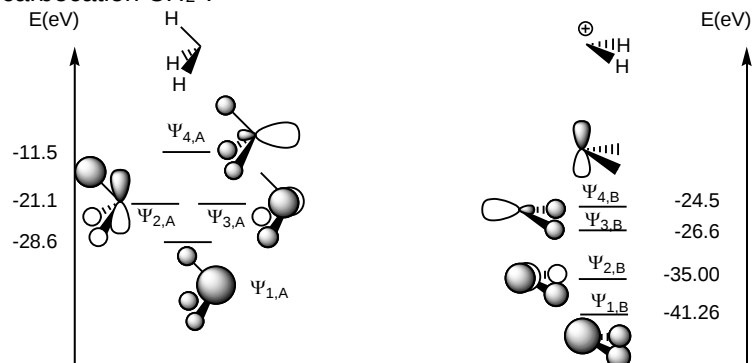
1. Dans l'hypothèse d'une réaction sous contrôle de charge, que donnerait l'attaque d'un réactif nucléophile sur l'acroléine ?

2. Identifier les numéros de l'orbitale concernant la HO et la BV. Dans l'hypothèse d'une réaction sous contrôle orbitalaire, quelle orbitale interagit lors de l'attaque d'un nucléophile ? Dessiner cette orbitale. Toujours sous contrôle orbitalaire, quels est l'atome concerné par l'attaque d'un réactif nucléophile

3. Ecrire les produits d'addition 1,2 et 1,4 obtenus lors de l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'acroléine, suivie d'hydrolyse acide. Préciser pour chaque produit un schéma réactionnel.

Exercice 6 : hyperconjugaison

Un exemple classique d'hyperconjugaison est l'interaction du fragment CH_3 avec un carbocation CH_2^+ .



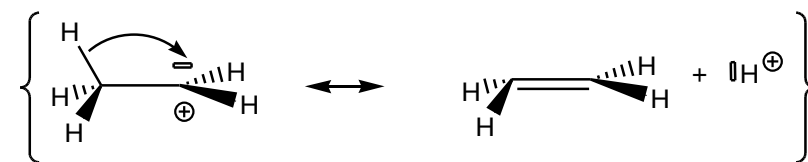
1- Remplissez les niveaux d'énergie des 2 fragments

2- Seuls les niveaux liants ont été représentés, pourquoi ?

3- Identifier les interactions possibles du point de vue du recouvrement entre les OM des fragments A et B. Identifier si le recouvrement obtenu est de type σ ou π .

4- L'interaction responsable de l'hyperconjugaison traduit une interaction stabilisante de type π entre une orbitale de symétrie π décrivant une liaison σ d'un fragment et une orbitale π ou non liante d'un autre fragment. Identifier les 2 OM en interaction, donnez leur caractère liant, anti-liant ou non liant.

5- Dessinez les OM obtenues par la méthode des fragments, identifier le transfert électronique. Identifiez les liaisons affaiblies ou renforcées. Expliquer alors le schéma souvent retenu :



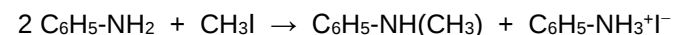
Ces 2 formes sont-elles des formes mésomères ?

On dit alors que le groupe méthyl possède 3 H qui peuvent être hyperconjugués.

6- Le groupement méthyl est considéré dans plusieurs modèles comme donneur de 2 électrons au système π conjugué, cela vous paraît-il convenable ?

Exercice 7 : Préparation et utilisation des sels d'ammonium

La présence d'un doublet non liant sur l'atome d'azote de l'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$, et de façon plus générale sur l'atome d'azote des amines, confère à ces composés des propriétés nucléophiles. Ainsi, mises en présence d'un halogénoalcane, les amines peuvent subir des réactions d'alkylation. Ainsi, l'iodométhane réagit avec l'aniline en excès et la transformation est modélisée par l'équation suivante :



1. Indiquer la classe des amines et du sel d'ammonium mis en jeu dans l'équation ci-dessus.

2. La réaction de l'iodométhane avec l'aniline décrite précédemment met en jeu deux étapes successives de nature différente, l'une où l'amine joue le rôle de nucléophile, l'autre où l'amine joue le rôle de base. Écrire le mécanisme de cette réaction.

Si l'aniline n'est pas en excès, le rendement de la réaction est très faible et on note la présence de sous-produits résultant d'une polyméthylation de l'aniline.

3. Écrire les formules topologiques de tous les dérivés de l'aniline susceptibles de se former.

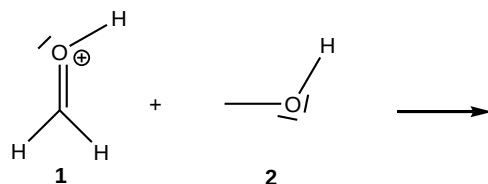
4. À l'aide des données regroupées dans le tableau 3, prévoir s'il sera aisé de préparer un sel d'ammonium quaternaire selon une réaction d'alkylation entre NH_3 et CH_3I .

Espèces considérées	CH_3I	NH_3	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
Énergie de la HO / eV	-10,51	-10,58	-9,76	-9,39	-9,12
Énergie de la BV / eV	0,52	4,19	3,81	3,48	3,19

Tableau 3 : Orbitales frontalières de l'iodométhane et de différentes espèces azotées

Exercice 8 : Acétalisation

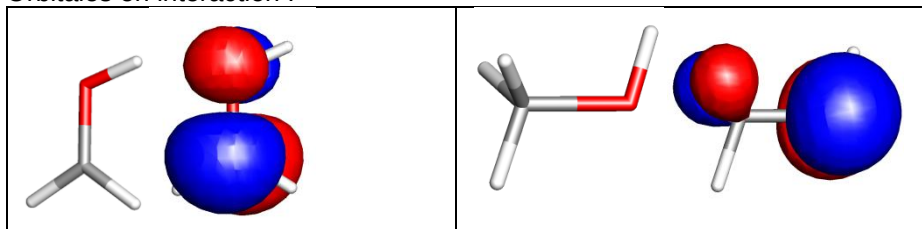
On étudie la réaction suivante :



A partir des données suivantes, donner :

- Montrer que 1 possède 2 sites électrophiles.
- Le numéro de l'orbitale HO et BV du réactif 1
- l'interaction orbitale principale
- le principe qui dicte la régiosélectivité
- La régiosélectivité grâce aux OM fournies
- Le transfert électronique
- La(les) liaison(s) affaiblie(s) :
- La(les) liaison(s) formée(s) :
- Le mécanisme associé

Orbitales en interaction :

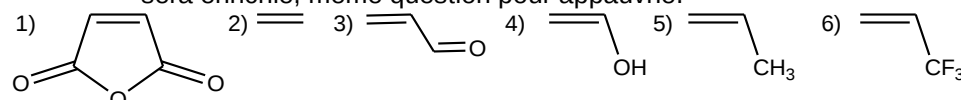


Exercice 9 :

1- Donner les effets électroniques des groupes suivants :

- $\text{C}=\text{O}$
- OH
- CH_3
- CF_3

2- Parmi les alcènes suivants quels sont ceux dont la double liaison $\text{C}=\text{C}$ sera enrichie, même question pour appauvrie.



3- En déduire un classement des fonctions alcènes nucléophile par ordre croissant.

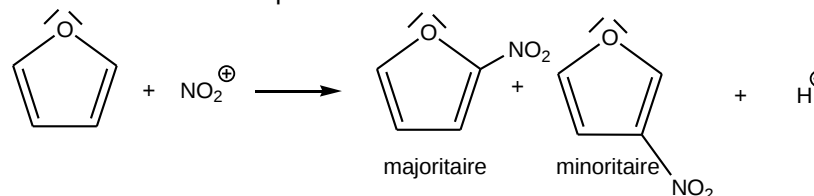
4- Le tableau suivant donne les énergies des $\text{OF}\pi$ des alcènes précédents. Quel est globalement l'effet d'un groupe électrodonneur sur le niveau des OF. Parmi ces alcènes, lequel est le meilleur nucléophile, était-ce prévisible ? Même question avec électrophile ?

	<chem>O=C1C=CC(=O)O1</chem>	<chem>C=C</chem>	<chem>C=CC=O</chem>	<chem>C=CCO</chem>	<chem>C=CC</chem>	<chem>C=CC(F)(F)F</chem>
$E(\text{HO}\pi)$ eV	-17.6	-15.6	-15.4	-12.4	-14.8	-16.7
$E(\text{BV}\pi)$ eV	-6.2	0.6	-4.2	3.8	1.6	-1.3

Exercice 10 :

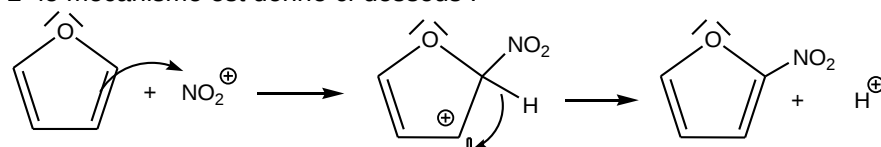
On étudie la réaction de nitration du furane.

1- Les observations expérimentales sont les suivantes :



Comment qualifieriez-vous cette réaction ?

2- le mécanisme est donné ci-dessous :



A quoi correspond chaque étape (addition, élimination, substitution, oxydation, réduction...)

Quel rôle joue le furane ?

3- On se place dans le cadre d'un contrôle orbitalaire. Nous utiliserons ici le modèle de Hückel Simple qui permet de calculer la forme et l'énergie des OM π . Ce modèle est développé dans le document 1. Les OM des systèmes étudiés sont données dans le document 2.

- Combien d'e- π possède le furane. Le confirmer à l'aide des formes mésomères.
- A quelle OM du système π correspond à la HO ? idem pour la BV
- Dessiner les OF.
- Dans le cadre d'un contrôle orbitalaire, la régiosélectivité est-elle bien celle observée expérimentalement ?

4- Réactivité comparée.

Toujours dans le cadre d'un contrôle orbitalaire, lequel du furane et du 2-méthylfurane est le plus réactif ? Quel est l'effet du groupe méthyl ?

La régiosélectivité est-elle la même dans les 2 cas ?

Document 1 : Modèle de Hückel

La méthode de Hückel, proposée par Erich Hückel en 1930, est une méthode de CLOA pour déterminer les énergies des orbitales moléculaires des électrons π dans les systèmes d'hydrocarbures conjugués, comme l'éthylène, le benzène ou encore le buta-1,3-diène.

Cette méthode possède plusieurs caractéristiques :

- elle se restreint aux hydrocarbures conjugués.
- seules les orbitales moléculaires à électrons π sont prises en compte car elles déterminent les propriétés générales de ces molécules, et les électrons σ sont ignorés. Cette caractéristique est basée sur la séparabilité σ - π .

- elle se base sur la méthode CLOA, sur l'équation de Schrödinger et sur les simplifications provenant de considérations sur les symétries d'orbitales. Elle n'utilise - de manière intéressante - aucune constante physique.

- elle prédit le nombre de niveaux d'énergie pour une molécule donnée, lesquels sont dégénérés, et exprime les énergies des orbitales moléculaires comme une somme de deux autres termes d'énergie appelés α , pour l'énergie d'un électron dans une orbitale 2p du carbone, et β , énergie d'interaction entre deux orbitales p de 2 atomes de carbone voisins, qui sont inconnus mais qui deviennent indépendants de la molécule considérée. Elle permet aussi le calcul de la densité de charge pour chaque atome dans le cadre π , l'ordre de liaison pour n'importe quelle paire d'atomes et le moment dipolaire moléculaire total.

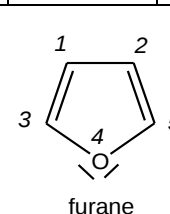
- α et β sont négatifs

Décompte des électrons :

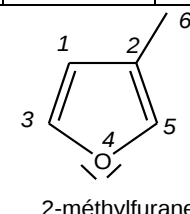
Atome ou groupe	C	O	N	Cl	CH ₃
Nbre d'e- fournis au système π	1	2	2	2	2
Type de fonction		Liaison double C=O	Liaison double C=N	DNL de N conjugué	

Document 2 :

Numérotation des atomes :



Le furane



2-méthylfurane

HO=	$-0.37 \times 2pz(C^1) +$	$0.37 \times 2pz(C^2) +$	$-0.60 \times 2pz(C^3) +$	$-0.00 \times 2pz(O^4) +$	$0.60 \times 2pz(C^5)$
BV=	$-0.30 \times 2pz(C^1) +$	$-0.30 \times 2pz(C^2) +$	$0.59 \times 2pz(C^3) +$	$-0.32 \times 2pz(O^4) +$	$0.59 \times 2pz(C^5)$

Energies des OM : $E_{HO} = \alpha + 0.62 \beta$

$E_{BV} = \alpha - 0.95 \beta$

Le Furane méthylé

HO=	$-0.27 \times 2pz(C^1) +$	$0.40 \times 2pz(C^2) +$	$-0.55 \times 2pz(C^3) +$	$-0.04 \times 2pz(O^4) +$	$0.64 \times 2pz(C^5) +$	$-0.19 \times 2pz(Me)$
BV=	$-0.33 \times 2pz(C^1) +$	$-0.29 \times 2pz(C^2) +$	$0.61 \times 2pz(C^3) +$	$-0.31 \times 2pz(O^4) +$	$0.56 \times 2pz(C^5) +$	$0.06 \times 2pz(Me)$

Energies des OM : $E_{HO} = \alpha + 0.566 \beta$

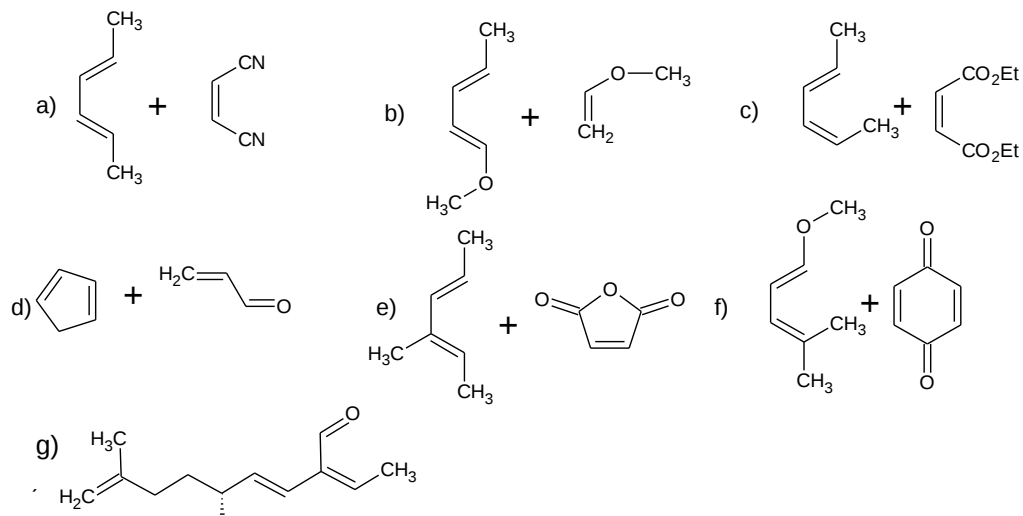
$E_{BV} = \alpha - 0.962 \beta$

Exercice 11 : réaction de Diels-Alder.

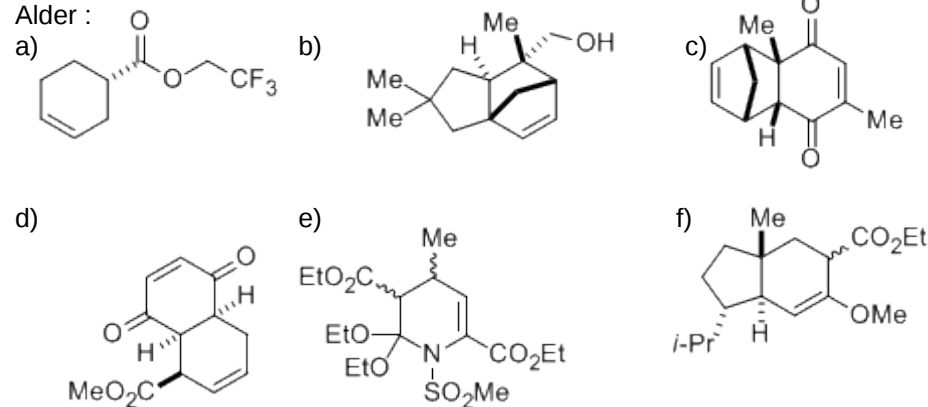
Dessiner dans chaque réaction suivante :

- les différents produits isomères de position possibles
- puis les différents produits stéréoisomères possibles, identifier les produits endo et exo.

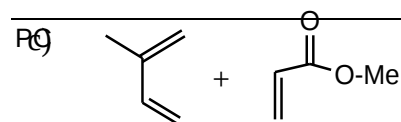
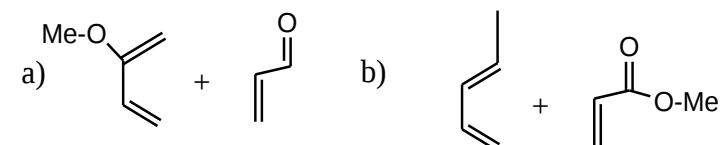
Dire si la réaction sera rapide ou lente en justifiant



Exercice 12 : Proposer des structures pour les diènes et les diénophiles menant à la formation des composés suivants par des réactions de Diels-Alder :



Exercice 13 : régiosélectivité : indiquer le produit majoritaire lors des réactions de cycloadditions thermiques proposées ci-dessous :

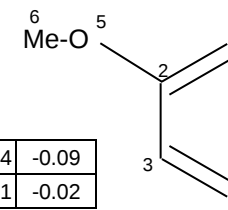


ANNEXE

Données :

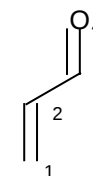
Energies : coefficients des OM

$E_{HO} = \alpha + 0.55\beta$	HO	-0.67	-0.37	0.28	0.52	0.24	-0.09
$E_{BV} = \alpha - 0.65\beta$	BV	0.55	-0.36	-0.41	0.62	0.11	-0.02



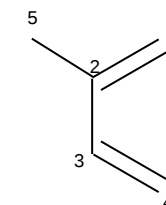
Energies : coefficients des OM

$E_{HO} = \alpha + 1.000\beta$	HO	-0.58	-0.58	-0.0000	0.58
$E_{BV} = \alpha - 0.347\beta$	BV	-0.66	0.23	0.58	-0.43



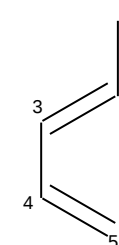
Energies : coefficients des OM

$E_{HO} = \alpha + 0.570\beta$	HO	-0.65	-0.37	0.31	0.55	0.18
$E_{BV} = \alpha - 0.643\beta$	BV	0.56	-0.36	-0.40	0.62	0.10



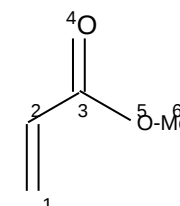
Energies : coefficients des OM

$E_{HO} = \alpha + 0.509\beta$	HO	0.25	-0.53	-0.45	0.31	0.60
$E_{BV} = \alpha - 0.686\beta$	BV	0.16	-0.61	0.31	0.40	-0.58



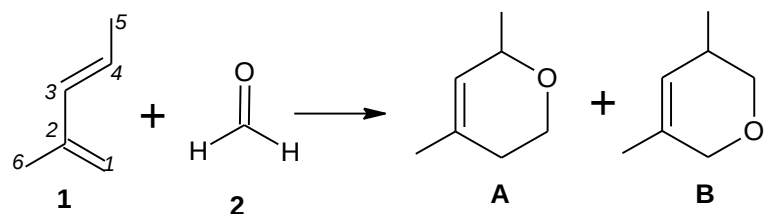
Energies : coefficients des OM

$E_{HO} = \alpha + 1.000\beta$	HO	-0.58	-0.58	-0.0000	0.58	0	0
$E_{BV} = \alpha - 0.436\beta$	BV	-0.67	0.29	0.54	-0.38	-0.19	0.04



Ex 14 :

Dans la littérature, on trouve de nombreux exemples de réaction d'hétéro-Diels Alder. C'est une réaction de cyclisation entre un diène et un diénophile comportant un hétéroatome (O, S, N...) qui participe à une des liaisons multiples. Les réactions d'hétéro Diels-Alder permettent ainsi de former des hétérocycles.



- 1) Déterminer l'allure des orbitales π du méthanal **2**, et les associer à leur énergie respective.
- 2) Expliquer qui de A ou B sera le régio-isomère prépondérant.

Données
OF de 1

Energies :		coefficients des OM						
$E_{HO}=\alpha+0.48\beta$	HO	-0.65	-0.31	0.40	0.50	-0.23	0.14	
$E_{BV}=\alpha-0.75\beta$	BV	0.55	-0.39	-0.34	0.63	-0.16	0.10	

Energie des OF de 2 : $\alpha - 0.62\beta$ et $\alpha + 1.62\beta$