

LA REACTIVITE EN CHIMIE ORGANIQUE INTERPRETEE PAR LES OM.....2

I- REACTION ENTRE 2 MOLECULES : INTERACTION ENTRE OM 2

1- Principe..... 2

2- Interactions entre OM : le modèle des orbitales frontières (OF)..... 3

REGLE DE SYMETRIE3

CRITERE ENERGETIQUE : LE CHOIX DES ORBITALES FRONTIERE3

REGLE DE RECOUVREMENT OU DES PLUS GROS COEFFICIENTS => REGIOSELECTIVITE4

3- Bilan : limites de validité du modèle des OF 4

II- APPLICATION : NUCLEOPHILIE, ELECTROPHILIE, REGIOSELECTIVITE PAR LES OF 5

1- Type de réactivité : électrophilie, nucléophilie 5

2- Régiosélectivité..... 6

EXEMPLE 1 : ADDITION DE HCL SUR LE PROPENE, SOUS CONTROLE CINETIQUE ORBITALAIRE6

EXEMPLE 2 : ACTION D'UN NUCLEOPHILE SOUS CONTROLE DE CHARGE OU ORBITALAIRE7

III- REACTIVITE DES ALCENES : RESTRICTION SUFFISANTE AUX OM π 8

1-Des OF réactives toujours π 8

2- La présentation des OM des alcènes 8

2-A L'ETHYLENE : LA REFERENCE8

2-B LES RESULTATS POUR D'AUTRES ALCENES8

IV- LA REACTION DE DIELS ALDER DANS LE MODELE DES OF 12

1-Justifications de résultats expérimentaux : OF > Lewis ! 12

1-A- ÉTUDE DE L'ATTAQUE BUTADIENE/ETHYLENE12

1-B. REGIOSELECTIVITE DE L'ACTION DU TERTIOBUTYL-BUTADIENE SUR LE 2-METHYL PROPENOATE DE METHYLE 15

1-C. LA PERMISSION PAR SYMETRIE SANS SCHEMA :17

1-D- JUSTIFICATION DES ATTAQUES ENDO (OU EXO) MAJORITAIRES18

2- Schématisations simplifiées ou comment rédiger / présenter simplement 19

BILAN POUR LA REACTION DE DIELS ALDER20

LA REACTIVITE EN CHIMIE ORGANIQUE INTERPRETEE PAR LES OM

La théorie des orbitales moléculaires essaie de prévoir la **réorganisation** des structures électroniques des espèces en **approche** lors des actes élémentaires, pour en déduire le processus le plus favorable dans l'établissement de nouvelles liaisons, et conclure sur les **produits de la réaction**. Elle utilise des arguments de recouvrement optimisé, pour décréter quelle **approche** est la plus favorable à la transformation envisagée : symétrie, énergie et recouvrement.

I- REACTION ENTRE 2 MOLECULES : INTERACTION ENTRE OM

1- Principe

Considérons 2 molécules A et B qui réagissent pour donner un produit C. La structure électronique de chaque réactif peut être décrite par un ensemble d'OM occupées ou vacantes (pour simplifier, nous supposons que toutes les orbitales occupées contiennent **2 électrons**). Au fur et à mesure que A et B se rapprochent, plusieurs types d'interactions se développent entre ces molécules, modélisées par des interactions entre leurs OM.

Si l'on envisage 2 approches différentes de A et B, il faut comparer les évolutions énergétiques associées. Pour simplifier la comparaison, **la modification n'est étudiée que sur le tout début de l'approche des 2 réactifs**, que l'on extrapole pour en déduire l'ordre des énergies de l'état de transition qui suit, et dont on suppose qu'il détermine le produit final. Ainsi :

Le modèle ne s'applique qu'aux réactions sous contrôle CINETIQUE.

	Contrôle thermodynamique	Contrôle cinétique	
		Etape cinétiquement déterminante exothermique	Etape cinétiquement déterminante endothermique
Profils réactionnels			
Produit majoritaire			
Méthode des OF applicable?			

2- Interactions entre OM : le modèle des orbitales frontières (OF)

REGLE DE SYMETRIE

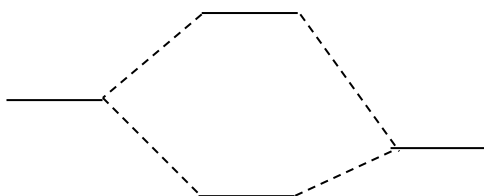
Comme dans la construction d'OM , il faut, pour que des OM de molécules en réaction puissent interagir, que leur recouvrement soit non nul, et donc qu'elles soient de symétrie compatible.

Dans le modèle choisi, on n'étudie que des interactions entre 2 OM de symétrie compatible, symétrie selon l'axe de la (des) liaison(s) envisagée(s) .

CRITERE ENERGETIQUE : LE CHOIX DES ORBITALES FRONTIERE

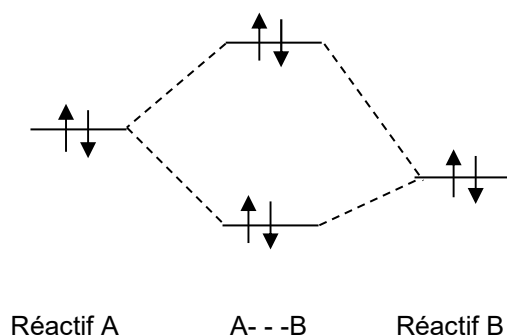
Quand on envisage l'interaction entre 2 OM, 3 cas sont possibles :

- Interactions entre OM vides de A et B, dites à ZERO électron. :



Par essence, ne changeant pas le niveau d'énergie de l'ensemble puisque aucun électron n'est concerné... : **SANS INTERÊT**, non étudiées

- Interactions entre OM occupées de A et B, dites à QUATRE électrons.:



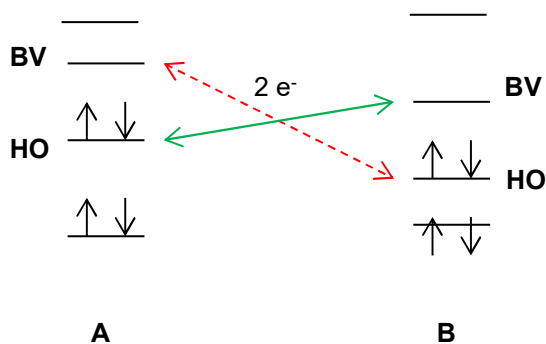
Le système offert aux électrons en interaction ainsi considérés est peu modifié par rapport au système initial : 2 électrons sont stabilisés, 2 électrons sont déstabilisés, l'ensemble des 4 électrons reste peu ou prou au même niveau d'énergie.

Si l'on veut être plus précis, l'effet global est **déstabilisant**, mais on montre que quelque soit le type d'approche entre A et B, cet effet déstabilisant sera du même ordre de grandeur, ce qu'on appelle **l'effet stérique** en chimie classique, et qui est **NEGLIGE** dans ce modèle

Conséquence : Comme le modèle néglige cet effet déstabilisant des interactions à 4 électrons, le modèle n'est pas pertinent pour interpréter les réactions dites sous contrôle stérique (exemple, l'action d'un organomagnésien sur un époxyde, l'action de BH_3 sur un alcène)

Le modèle NE s'applique PAS aux réactions sous contrôle cinétique stérique

- Interactions à DEUX électrons entre OM occupées de A et OM vacantes de B et réciproquement.



Rappelons que l'amplitude des interactions entre 2 OA est d'autant meilleure que ΔE est faible, et que S est grand ($\Rightarrow \sigma > \pi$)

Il en est de même pour les interactions entre OM. Pour se recouvrir elles doivent donc NE PAS être orthogonales (symétrie compatible) et être **proches en énergie**.

De sorte que :

Parmi toutes ces interactions entre 2 OM, l'une contenant 2 électrons, et l'autre vide, l'interaction la plus stabilisante pour le système électronique imputé (2 électrons) , est celle concernant **la HO et la BV les plus proches en énergie**. Ces deux OM sont appelées les **orbitales frontières** actives du système en réaction.

L'approximation des orbitales frontières (OF) consiste à considérer que l'interaction à 2 électrons entre la HO d'un réactif et la BV de l'autre réactif, non orthogonales, les plus proches en énergie, permet de prévoir le produit de la réaction.

Dans le cas présent il s'agit de l'interaction entre la BV de B et la HO de A.

Si le raisonnement guidé par cette série d'approximations conduit à justifier dans tous les cas le résultat expérimental d'une réaction, elle est dite SOUS CONTRÔLE FRONTALIER OU ORBITALAIRE.

REGLE DE RECOUVREMENT OU DES PLUS GROS COEFFICIENTS => REGIOSELECTIVITE

Rappel : les OM sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. La contribution de chaque atome à l'orbitale moléculaire est donnée par la valeur relative du coefficient dans l'OM.

SOUS CONTRÔLE ORBITALAIRE :

La HO et la BV en interaction maximale ayant été définies (**les plus proches en énergie**), l'interaction prédominante a alors lieu entre l'atome portant le **plus gros coefficient** dans la CLOA qui définit la HO et l'atome de **plus gros coefficient** dans la CLOA qui définit la BV car conduisant au **meilleur recouvrement (S)** et donc au gain maximal d'énergie de liaison.

C'est cette règle simplifiée : **"les atomes de + gros coeff des OF actives interagissent prioritairement"** qui permet généralement de prévoir ou justifier la régiosélectivité d'une réaction.
On parle de régiosélectivité sous contrôle orbitalaire.

3- Bilan : limites de validité du modèle des OF

- **Ne convient ni aux réactions sous contrôle thermodynamique ni aux réactions sous contrôle cinétique stérique.**

• **Proximité des autres OM** : L'approximation des OF est d'autant plus valable que l'écart entre la HO et les autres OM occupées est grand (et de même que l'écart entre la BV et les autres OM est grand). Il faut se méfier dans les autres cas.

• **Interactions électrostatiques** : Si le contrôle orbitalaire ne permet pas de justifier le résultat expérimental, on peut invoquer des interactions d'ordre électrostatiques : c'est l'approche des centres porteurs des charges + et – les plus élevées qui déterminerait le produit final de la réaction. Les logiciels de calcul des OM sont capables, pour toute molécule, de fournir les valeurs des charges nettes présentes sur chaque atome (valeurs qui vous seront fournies). Si le produit de la réaction est compatible avec l'approche du centre porteur de la plus grosse charge + avec le centre porteur de la plus grosse charge - , la réaction est dite sous **CONTROLE CINETIQUE DE CHARGE**.

Conséquence : on peut donc présenter tous les types de contrôle pour les réactions organiques :

- **Contrôle thermodynamique**: *le produit maj = le produit le plus stable*

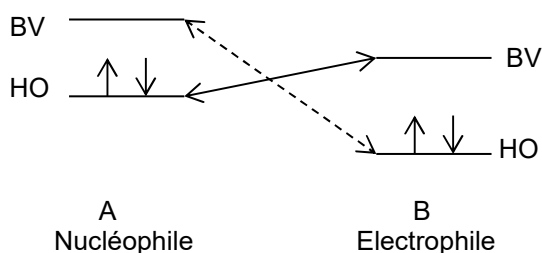
- **Contrôle cinétique** , subdivisé en :

- Contrôle cinétique orbitalaire appelé aussi Contrôle frontalier : *analyse des OF*
- Contrôle cinétique de charge : *analyse des charges calculées sur l'ensemble des OM*
- Contrôle cinétique stérique : *le site attaqué est le moins encombré*

II- APPLICATION : NUCLEOPHILIE, ELECTROPHILIE, REGIOSELECTIVITE PAR LES OF

1- Type de réactivité : électrophilie, nucléophilie

Les molécules A et B étant différentes (en général), les niveaux d'énergie des OF qui les caractérisent sont en général différents :



Tout se passe comme si la HO donnait partiellement ses électrons à la BV.

Mnémonotechniquement :

HO a des électrons $\Leftrightarrow$ doublet $\Leftrightarrow$ nucléophile

BV n'a pas d'électrons $\Leftrightarrow$ lacune $\Leftrightarrow$ électrophile

Le réactant qui interagit par sa BV (basse) est l'électrophile, celui qui interagit par sa HO (haute) est le nucléophile.

☛ La propriété nucléophile ou électrophile est une propriété relative.

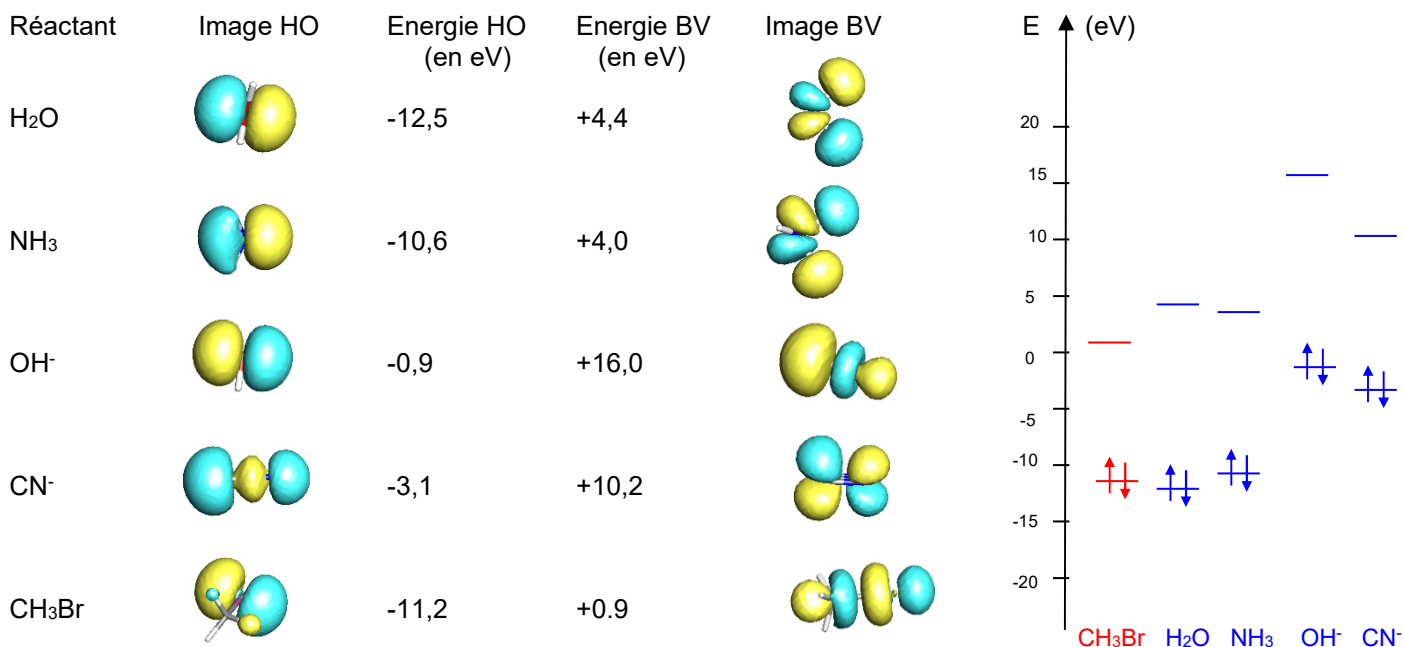
Dans l'immense majorité des cas, la HO réactive est plus basse en énergie que la BV réactive.

Conséquences :

Un nucléophile est meilleur qu'un autre si le niveau d'énergie de sa HO est le plus élevé, diminuant ainsi ΔE entre les 2 OF en interaction.

Inversement, un électrophile est meilleur qu'un autre si le niveau de sa BV est le plus bas, diminuant ainsi ΔE entre les 2 OF en interaction.

Exemples : On donne ici les résultats des OF pour H_2O , OH^- , et NH_3 et CN^- (Source Orbimol) pour comparer leur nucléophilie vis à vis de CH_3Br ; On a rajouté les surfaces d'isodensité relatives à toutes ces orbitales frontières. Les valeurs numériques fournies pour les HO et BV de ces composés sont traduits par un schéma en énergie :.



Face à $\text{CH}_3 - \text{Br}$ les 4 réactifs proposés conduisent au couple d'OF active suivant :

..... de $\text{CH}_3 - \text{Br}$ et de H_2O , OH^- , et NH_3 et CN^-

Donc $\text{CH}_3 - \text{Br}$ est un vis à vis de H_2O , OH^- , et NH_3 et CN^-

Et H_2O , OH^- , et NH_3 et CN^- sont des vis à vis de $\text{CH}_3 - \text{Br}$.

Le meilleur nucléophile est car

2- Régiosélectivité

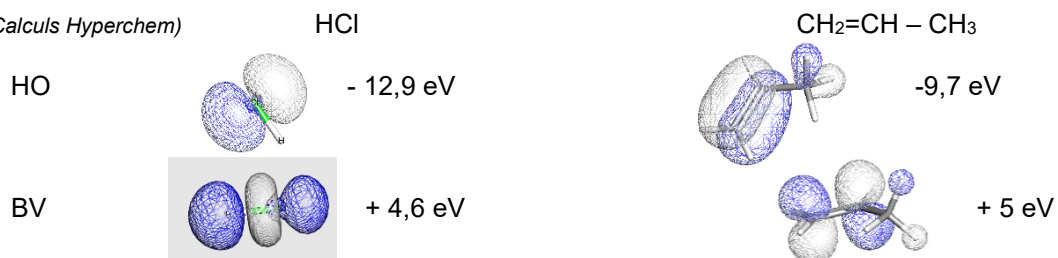
EXEMPLE 1 : ADDITION DE HCl SUR LE PROPENE, SOUS CONTROLE CINETIQUE ORBITALAIRE

Écrire le bilan de l'action de HCl **GAZEUX** sur le propène.

Quel autre produit est envisageable pour cette réaction (minoritaire) ?

Pour justifier ce résultat connu dans le modèle de Lewis, dans le modèle des orbitales frontières :

Données : (Source Calculs Hyperchem)



1) Recherche des OF actives

2) Recherche du meilleur recouvrement :

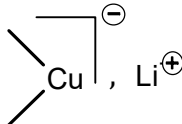
3) Conclusion

EXEMPLE 2 : ACTION D'UN NUCLEOPHILE SOUS CONTROLE DE CHARGE OU ORBITALAIRE

SOUS CONTRÔLE DE CHARGE :

La réaction se fait entre l'atome de plus forte charge +, calculée dans le modèle des OM, de l'électrophile et de plus forte charge –, calculée dans le modèle des OM, du nucléophile. On parle dans ce cas de régiosélectivité sous contrôle de charge

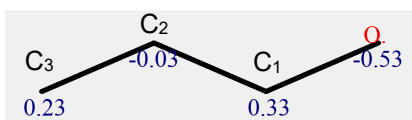
Le méthyllithium CH_3Li réagit sur le propénal sous contrôle de charge, alors que $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ opposé au propénal, conduit à la formation de butanal (après hydrolyse finale). On fournit ci-dessous la structure de $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$:



Données : HO propénal : $-0,58 p_z(\text{C}_3) -0,58 p_z(\text{C}_2) + 0,58 p_z(\text{O})$

BV propénal : $0,66 p_z(\text{C}_3) -0,23 p_z(\text{C}_2) -0,58 p_z(\text{C}_1) + 0,43 p_z(\text{O})$

Charges formelles
(sur le squelette du propénal)
,calculées par les OM :



1. Justifier que le méthyl lithium et $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ peuvent fournir le nucléophile CH_3^- .
2. Quelle hypothèse peut-on émettre, qui permette de justifier l'obtention de butanal, par action de $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ sur le propénal ? Proposer un mécanisme complet dans le modèle de Lewis.
3. Compte tenu du contrôle de charge pour l'action du méthyllithium, en déduire le produit **A** obtenu, après hydrolyse finale.
4. L'action du bromure de méthyl magnésium sur le propénal, conduit, après hydrolyse finale, à un mélange de produit **A** et de butanal. Commenter.

III- REACTIVITE DES ALCENES : RESTRICTION SUFFISANTE AUX OM π

1-Des OF réactives toujours π

Il s'avère que pour les alcènes, **conjugués ou pas**, leur réactivité ne fait intervenir que des OM de type π , soit parce que leurs HO / BV sont des OM π , soit parce que les interactions entre OM, permises par symétrie, ne concernent que les OM, de type π , proches en énergie des orbitales frontières. **Expérimentalement, on constate que leur système σ n'est pas modifié par les réactions chimiques.**

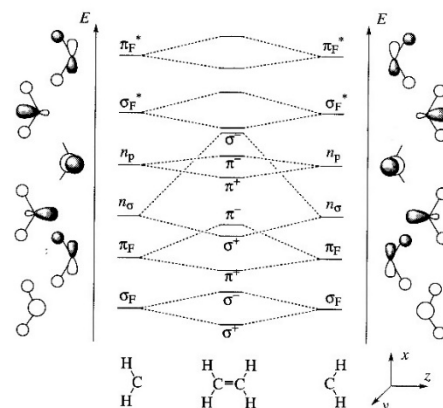
Des logiciels modestes fournissent alors les OM de symétrie π sous la forme de combinaisons linéaires d'OA p_z des atomes concernés, et leur énergie associée est souvent donnée sous la forme $\alpha + k\beta$ où

- α est l'intégrale coulombienne de l'OA p_z du C, référence d'énergie = énergie de l'OA p_z du carbone (< 0)
- $\beta < 0$ est l'intégrale de résonance d'une liaison π C=C, entre 2 OA p_z de C. Le coefficient k est un réel.

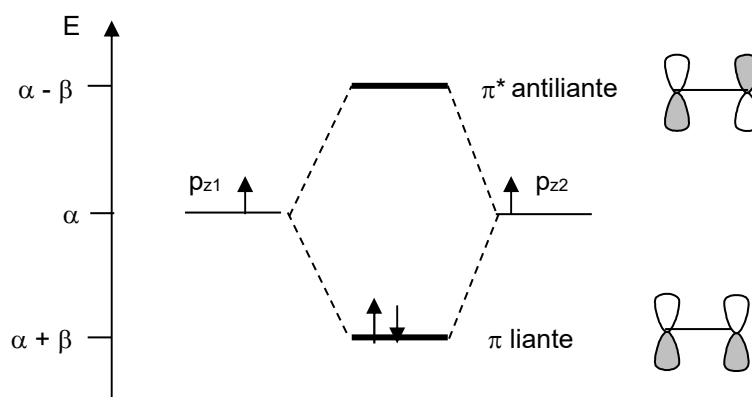
2- La présentation des OM des alcènes

2-A L'ETHYLENE : LA REFERENCE

L'éthylène, dont nous avons trouvé le diagramme complet des OM précédemment par la méthode de fragments, peut être étudié dans le cadre présenté ci-dessus : les seules OA à envisager sont alors les OA p_z des 2 atomes de carbone, seules contributives au système π , de part et d'autre du plan de la molécule.



Résultat dans un calcul simplifié :



L'intérêt de ce modèle de Hückel est qu'il permet alors de décrire des molécules à plus de 2 carbones de façon relativement simple, et très efficace. Les valeurs des énergies sont données en fonction de $\alpha < 0$ déjà défini comme l'énergie d'un électron p_z du carbone, et $\beta < 0$, l'intégrale de résonance (ou force de liaison) entre 2 OA p_z de 2 carbones.

α est « l'origine » de l'échelle d'énergie et β est l'unité de cette échelle d'énergie.

2-B LES RESULTATS POUR D'AUTRES ALCENES

Les résultats des OM de type π peuvent être présentés de différentes façons. Il faudra savoir en tirer les OF, l'atome le plus nucléophile de la structure, l'atome le plus électrophile de la structure.

Méthode :

- 1) Si la HO (contient 2 e⁻), et la BV (vide) ne sont pas précisées, il convient de les trouver grâce au nombre total d'électrons de type π **fourni**.
- 2) Si la molécule est électrophile, on cherche l'atome de plus gros coefficient de sa BV : c'est celui qui donnera le meilleur recouvrement avec la OH du nucléophile : c'est ainsi qu'est trouvée la régiosélectivité de la réaction.
- 3) Si la molécule est nucléophile, on cherche l'atome de plus gros coefficient de sa HO : c'est celui qui donnera le meilleur recouvrement avec la BV de l'électrophile : c'est ainsi qu'est trouvée la régiosélectivité de la réaction.'

Exemple 1 : Cette molécule a 6 électrons π .

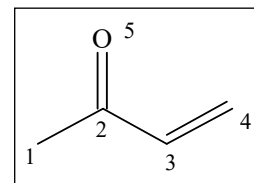
1) En déduire ses OF.

On fait réagir avec cette molécule, un nucléophile, sous contrôle cinétique orbitalaire.

2) En déduire la régiosélectivité de cette attaque. Nommer cette régiosélectivité.

3) Citer un nucléophile de votre connaissance qui réagit ainsi.

expression des OM	énergie
$\psi_1 = 0,79\varphi_1 + 0,46\varphi_2 + 0,23\varphi_3 + 0,10\varphi_4 + 0,33\varphi_5$	$\alpha + 2,41.\beta$
$\psi_2 = -0,58\varphi_1 + 0,35\varphi_2 + 0,36\varphi_3 + 0,23\varphi_4 + 0,59\varphi_5$	$\alpha + 1,58.\beta$
$\psi_3 = -0,58\varphi_3 - 0,58\varphi_4 + 0,58\varphi_5$	$\alpha + \beta$
$\psi_4 = 0,16\varphi_1 - 0,55\varphi_2 - 0,27\varphi_3 + 0,67\varphi_4 + 0,39\varphi_5$	$\alpha - 0,41.\beta$
$\psi_5 = -0,12\varphi_1 + 0,60\varphi_2 - 0,64\varphi_3 + 0,40\varphi_4 - 0,23\varphi_5$	$\alpha - 1,58.\beta$



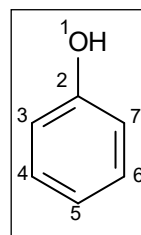
Exemple 2 : Le phénol (ci-dessous) a 8 électrons π

1) En déduire ses OF.

On fait réagir avec le phénol un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés, qui contient l'électrophile NO_2^+ (groupe nitro).

2) Déterminer le site d'attaque privilégié pour la nitration de cette molécule.

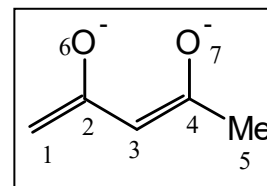
Energie	$C_{k,1}$	$C_{k,2}$	$C_{k,3}$	$C_{k,4}$	$C_{k,5}$	$C_{k,6}$	$C_{k,7}$
$\alpha - 2,03 \beta$	-0,09	0,44	-0,41	0,39	-0,39	0,39	-0,41
$\alpha - 1,07 \beta$	-0,15	0,57	-0,25	-0,31	0,58	-0,31	-0,25
$\alpha - 1,00 \beta$	0,00	0,00	0,50	-0,50	0,00	0,50	-0,50
$\alpha + 0,83 \beta$	0,35	-0,51	-0,35	0,22	0,53	0,22	-0,35
$\alpha + 1,00 \beta$	0,00	0,00	0,50	0,50	0,00	-0,50	-0,50
$\alpha + 1,81 \beta$	-0,48	0,11	0,30	0,42	0,47	0,42	0,30
$\alpha + 2,46 \beta$	0,78	0,45	0,24	0,15	0,12	0,15	0,24



Exemple 3 : Le diénolate ci-dessous présente 10 électrons π

- 1) Préciser ses OF
- 2) On souhaite alkyler cet énoate à l'aide d'iodure de méthyle (introduit mole à mole) . Présenter le produit final après hydrolyse, sachant que la réaction se produit sous contrôle cinétique orbitalaire.
- 3) En choisissant bien le solvant et le contre ion (du lithium en particulier) , la réaction peut être contrainte à se produire sous contrôle cinétique de charge. Quel sera alors le produit majoritaire (toujours mole à mole) après hydrolyse ?

		coefficient a_{ij} de l'orbitale Φ_j sur l'atome j dans l'OM Ψ_i						
	Energie	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5	atome 6	atome 7
OM Ψ_1	$\alpha+2,48\beta$	0,09	0,22	0,26	0,44	0,63	0,24	0,48
OM Ψ_2	$\alpha+2,21\beta$	0,2	0,44	0,15	- 0,1	- 0,33	0,77	- 0,17
OM Ψ_3	$\alpha+1,87\beta$	- 0,01	- 0,01	0,05	0,12	- 0,63	- 0,09	0,76
OM Ψ_4	$\alpha+1,14\beta$	0,36	0,41	0,53	0,19	- 0,16	- 0,54	- 0,25
OM Ψ_5	$\alpha+0,36\beta$	- 0,67	- 0,24	0,47	0,41	- 0,18	0,14	- 0,24
OM Ψ_6	$\alpha-0,83\beta$	0,51	- 0,42	- 0,26	0,64	- 0,16	0,13	- 0,2
OM Ψ_7	$\alpha-1,73\beta$	0,34	- 0,59	0,58	- 0,41	0,08	0,14	0,09
charge nette q_j/e		- 0,25	0,06	- 0,20	0,15	0,06	- 0,93	- 0,90



On retient du dernier exemple :

Lorsque les enolates réagissent sous contrôle cinétique orbitalaire, on justifie, grâce au modèle des OF, la régiosélectivité de la réaction : **le plus gros coefficient du nucléophile énoate est sur un C à préciser**, de sorte que l'énoate est alors nucléophile par un C et non par O .

Remarque : il est possible de choisir des conditions expérimentales telles que les énoates réagissent sous contrôle de charge (en présence de sels de lithium par exemple) : dans ce cas, comme l'atome de plus forte charge négative est l'oxygène, alors, c'est l'oxygène qui joue le rôle de nucléophile.

Tous les résultats appris par cœur jusque-là sont donc justifiés dans le modèle des OF, à condition que la réaction ait lieu dans un milieu propice au contrôle orbitalaire (cas le plus courant).

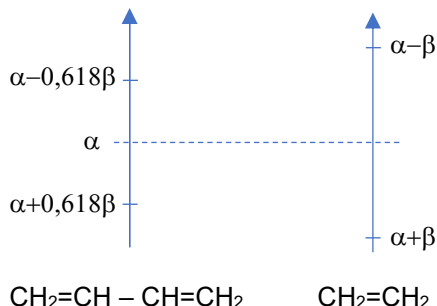
IV- LA REACTION DE DIELS ALDER DANS LE MODELE DES OF

1-Justifications de résultats expérimentaux : OF > Lewis

1-A- ETUDE DE L'ATTAQUE BUTADIENE/ETHYLENE

Le principe de la réaction de Diels Alder, pour **l'obtention de cyclohexène**, dans le modèle des OF est le suivant :

- Etude énergétique



♦ Le système d'OF est symétrique d'un point de vue énergétique. Les deux interactions HO/BV sont envisageables, produisant des perturbations identiques. On peut en choisir une au hasard.

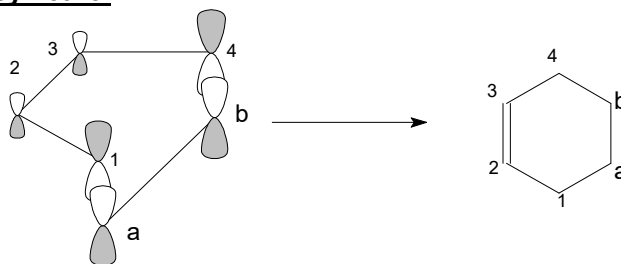
♦ La différence d'énergie HO/BV vaut 1.618β .

- Etude de recouvrement, permission par symétrie

Présentation rapide du principe de modification des liaisons en Diels Alder avec des OM :

Consulter le lien suivant, bouton **bleu** : [http://www.annecurkpucheu.fr/Cours/Diels Alder.swf](http://www.annecurkpucheu.fr/Cours/Diels%20Alder.swf)

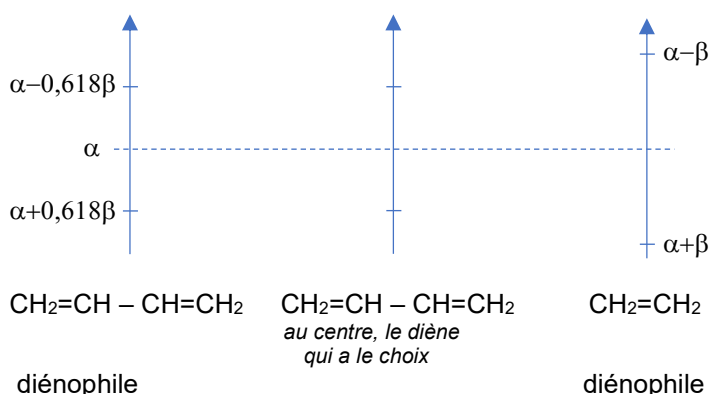
♦ Les molécules se placent l'une sous l'autre de manière à figurer un **recouvrement liant** entre les atomes 1 du diénophile et 1 du diène et un **recouvrement liant** entre les atomes 2 du diénophile et 4 du diène, de telle façon que l'on préfigure le cycle à 6 centres à venir. Lorsqu'un tel recouvrement, liant sur chaque site, est possible, la réaction se fait et elle est dite **permise par symétrie**.



On explique donc ainsi l'obtention d'un cycle à 6 centres avec la création de 2 liaisons σ issues des recouvrements σ des OA des atomes 1/a et 4/b. la liaison π provient des OA p_z des atomes 2 et 3, qui restent inchangées et se recouvrent alors dans une géométrie π .

Expérimentalement, le produit issu de **l'action du butadiène sur lui-même est majoritaire : pourquoi ?**

- Etude énergétique



METHODE :

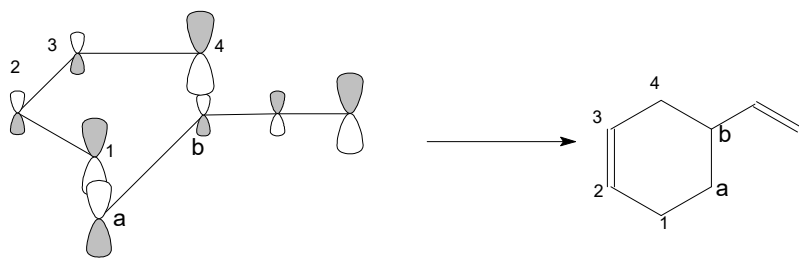
Plus la différence d'énergie est faible entre la HO et la BV, plus forte est l'interaction, et plus rapide est la réaction → produit majoritaire.

La réaction étant sous contrôle cinétique, on détermine ainsi facilement qui est le produit majoritaire : celui qui est issu de l'interaction à $\Delta E_{(HO/BV)}$ la plus faible.

On explique ainsi que le produit de l'action du butadiène sur lui-même soit majoritaire, ce que le modèle de Lewis échouait à expliquer.

- Etude de recouvrement, permission par symétrie

On vérifie, que cette option plus rapide est permise par symétrie :



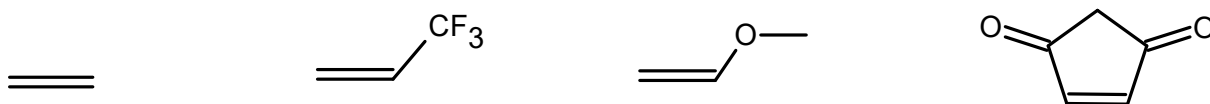
Les recouvrements 1/a et 4/b sont liants tous les deux : la réaction est permise par symétrie.

1-B – REGLE D'ALDER

La règle d'alder généralise le résultat précédent, qui a justifié que le butadiène est un meilleur diénophile que l'éthylène.

Dans le modèle de Lewis, on connaît les groupes inductifs attracteurs (atomes plus électronégatifs que C, qui déforment vers eux la liaison) , les groupes inductifs donneurs (les groupes alkyl par exemple, qui stabilisent les carbocations en leur cédant volontiers une partie de la liaison, pour compenser la charge +) , les groupes mésomères donneurs (porteurs d'un doublet libre qui peut se délocaliser vers le système étudié) , et les groupes mésomères attracteurs (qui déplacent vers eux des doublets liants de la structure étudiée)

Exemples sur des diénophiles et diènes :



référence

référence

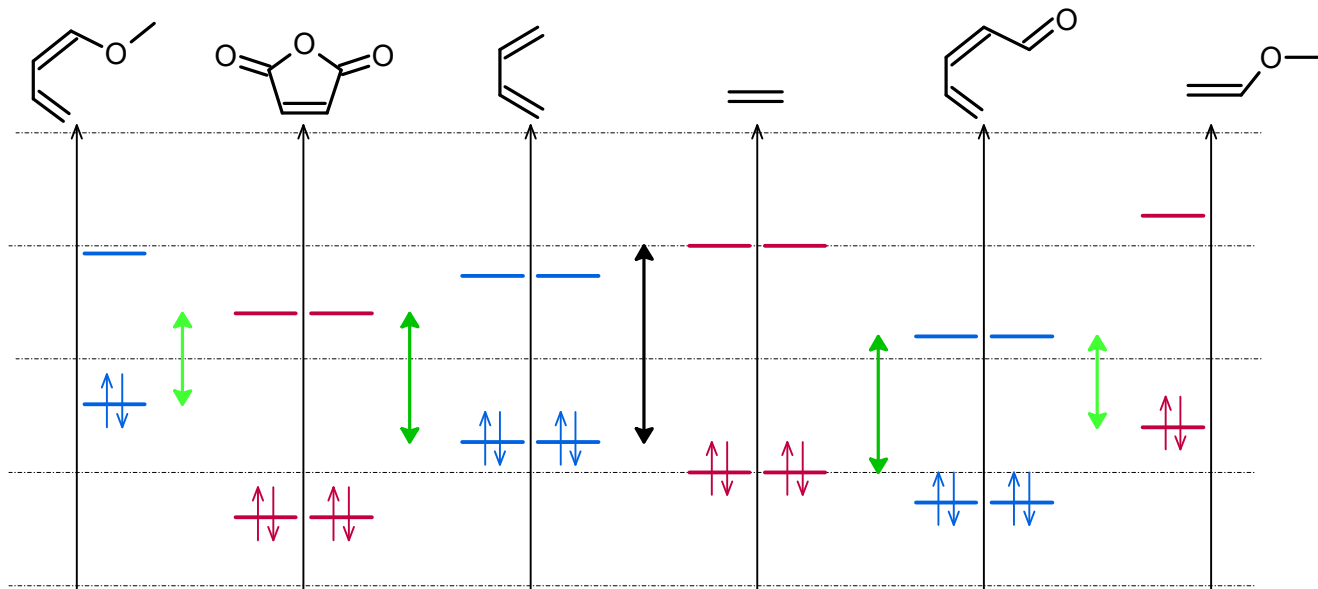


Dans le modèle des OF

La présence d'un groupe **attracteur abaisse** le niveau général des OM,

La présence d'un groupe **donneur élève** le niveau général des OM

=> on crée ainsi une dissymétrie dans le système d'OM et **un rapprochement des OF**,
La réaction devient plus rapide :

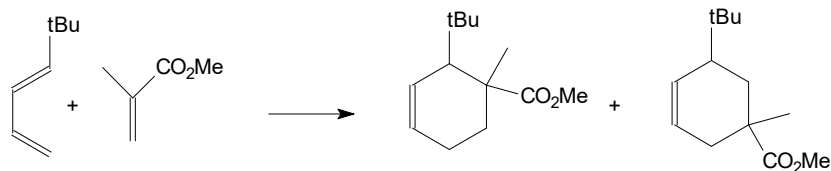


Cette propriété est connue sous le nom de **règle d'Alder**, pour la réaction de Diels Alder :

La présence d'un groupe attracteur (respectivement donneur) sur le diénophile, et d'un groupe donneur (respectivement attracteur) sur le diène facilite / accélère la réaction de Diels Alder, par rapport à la référence éthylène / butadiène .

C'est donc la règle d'Alder qui justifie que le butadiène réagit mieux sur lui même, car un butadiène est un diénophile enrichi en électron / éthylène => la réaction butadiène / butadiène est plus rapide que butadiène / éthylène.

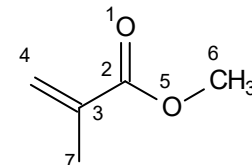
1-C. REGIOSELECTIVITE DE L'ACTION DU TERTIOBUTYL-BUTADIENE SUR LE 2-METHYL PROPENOATE DE METHYLE



Le groupe tBu du diène est modélisé par un groupe méthyl à 2 électrons π , conformément aux approximations usuelles. Les résultats de Hückel pour ces réactifs sont les suivants : (Les énergies sont exprimées en unité β , origine à α).

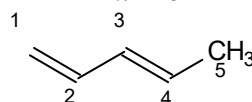
E	2.784	2.325	1.830	1.310	0.856	-0.453	-1.652
c ₁	0.19	0.11	0.48	0.57	0.44	0.39	0.22
c ₂	0.34	0.15	0.40	0.18	-0.06	-0.56	-0.59
c ₃	0.19	0.38	0.10	0.14	-0.54	-0.29	0.65
c ₄	0.07	0.16	0.05	0.11	-0.63	0.64	-0.39
c ₅	0.72	-0.18	0.19	-0.60	0.06	0.19	0.13
c ₆	0.51	-0.32	-0.63	0.49	-0.03	-0.04	-0.02
c ₇	0.17	0.81	-0.40	-0.14	0.33	0.08	-0.12

E	2.286	1.530	0.509	-0.686	-1.638
c ₁	0.05	0.41	0.60	0.58	0.36
c ₂	0.11	0.62	0.31	-0.40	-0.59
c ₃	0.21	0.55	-0.45	-0.31	0.60
c ₄	0.37	0.21	-0.53	0.61	-0.40
c ₅	0.90	-0.32	0.25	-0.16	0.08



A. diénophile*

nbe d'e⁻ π : 10

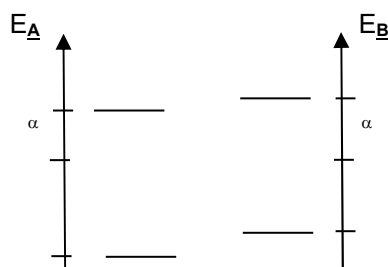


B. diène*

nbe d'e⁻ π : 6

1) HO et BV:

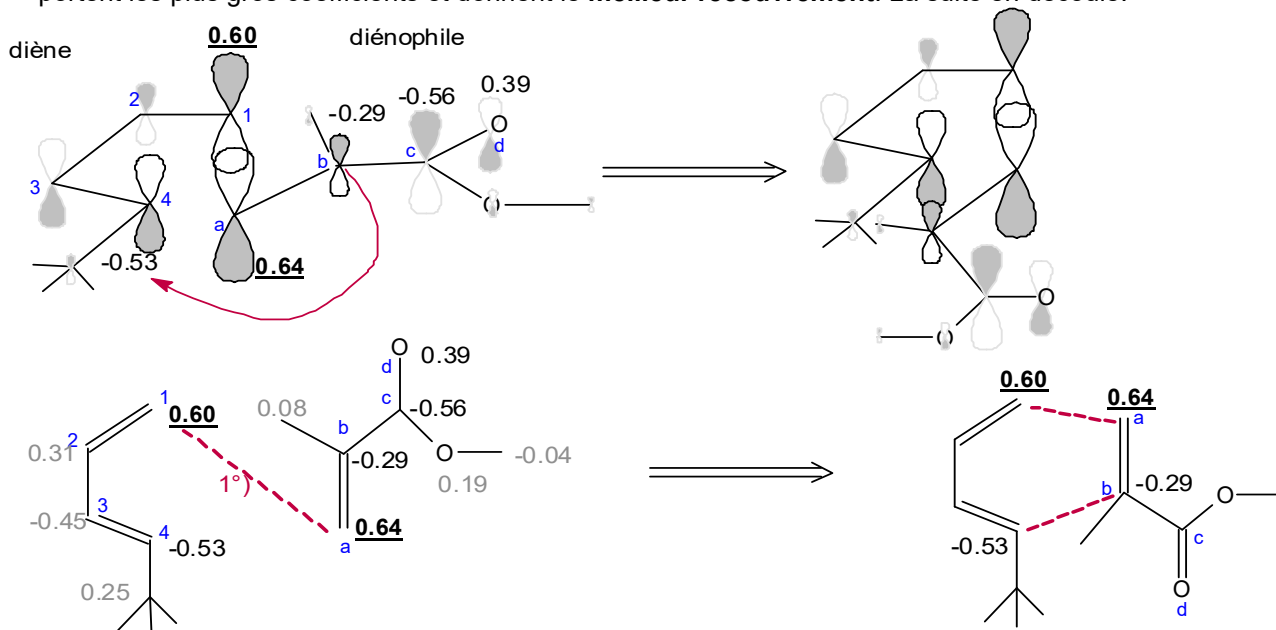
2) Choix des OH et BV les plus proches :



3) Régiosélectivité :

Etude des deux OF en interaction :

- la première liaison est formée entre les atomes de plus gros coefficients : **C₁** de B réagit sur **C₄** de A car ils portent les plus gros coefficients et donnent le **meilleur recouvrement**. La suite en découle.



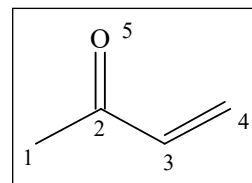
Sans faire le dessin, on peut donc calculer que le choix 1 est majoritaire. Le modèle permet ainsi de justifier la régiosélectivité observée :

C1 du But Tbu et a de l'ester se lient car ils fournissent le meilleur recouvrement.

Exercice: étudier l'action du propène diénophile, sur la buténone jouant le rôle de diène

Buténone (6 e- π)

expression des OM	énergie
$\psi_1 = 0,79\varphi_1 + 0,46\varphi_2 + 0,23\varphi_3 + 0,10\varphi_4 + 0,33\varphi_5$	$\alpha + 2,41.\beta$
$\psi_2 = -0,58\varphi_1 + 0,35\varphi_2 + 0,36\varphi_3 + 0,23\varphi_4 + 0,59\varphi_5$	$\alpha + 1,58.\beta$
$\psi_3 = -0,58\varphi_3 - 0,58\varphi_4 + 0,58\varphi_5$	$\alpha + \beta$
$\psi_4 = 0,16\varphi_1 - 0,55\varphi_2 - 0,27\varphi_3 + 0,67\varphi_4 + 0,39\varphi_5$	$\alpha - 0,41.\beta$
$\psi_5 = -0,12\varphi_1 + 0,60\varphi_2 - 0,64\varphi_3 + 0,40\varphi_4 - 0,23\varphi_5$	$\alpha - 1,58.\beta$



Propène : (4 e- π)

	énergie	C1	C2	C3 (CH ₃)
HO	$\alpha+0.81\beta$	-0.73	-0.59	0.35
BV	$\alpha-1.08\beta$	0.67	-0.72	0.16

1-D. LA PERMISSION PAR SYMETRIE SANS SCHEMA :

Pour que la réaction de cycloaddition fonctionne il faut impérativement que les 2 interactions envisagées soient LIANTES : c'est la permission par symétrie de la réaction de Diels Alder.

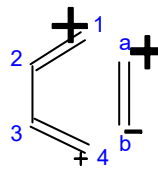
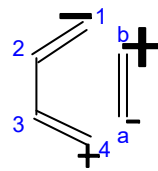
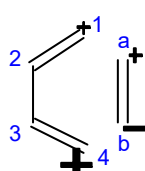
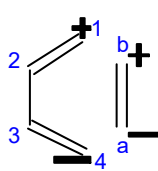
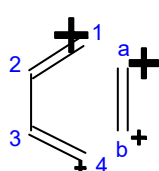
Méthode :

1) On détermine d'abord la régiosélectivité, fournie par l'interaction entre atomes de plus forts coefficients **en valeur absolue**.

2) L'interaction majoritaire régiosélective définit en même temps le type de l'interaction liante :

- si les 2 atomes à plus gros coeff en valeur absolue ont des coefficients de même signe, alors l'interaction liante est arbitrairement définie comme étant de type "même signe". (une interaction entre atomes de coeffs de signes opposés sera alors considérée comme anti-liante).
- si les 2 atomes à plus gros coeff en valeur absolue ont des coefficients de signes opposés, alors l'interaction liante est arbitrairement définie comme étant de type "signes opposés". (une interaction entre atomes de coeffs de mêmes signes sera alors considérée comme anti-liante).

3) Pour avoir une permission par symétrie, il suffit que les interactions se fassent entre paires de même type (type « même signe » ou type « signes opposés » des coefficients), de sorte qu'il se forme deux interactions liantes, pour fermer le cycle lors de la réaction de Diels Alder :



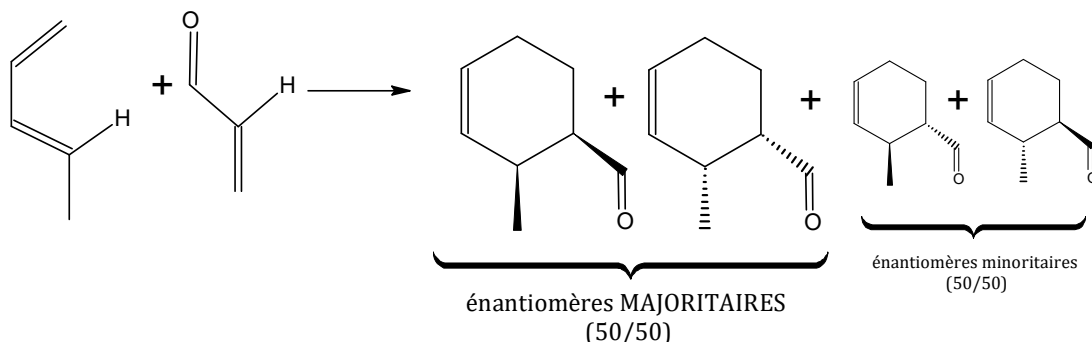
1-E- JUSTIFICATION DES ATTAQUES ENDO (OU EXO) MAJORITAIRES

Voir à cette adresse (boutons **verts**) pour visualiser l'influence d'interactions secondaires en 3D :

<http://www.anne.curkpucheu.fr/Cours/Diels Alder.swf>

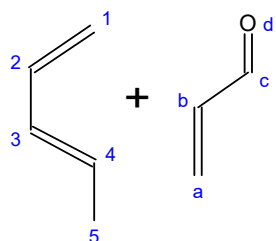
Travaillons sur feuille sur un exemple simple :

Résultat expérimental :

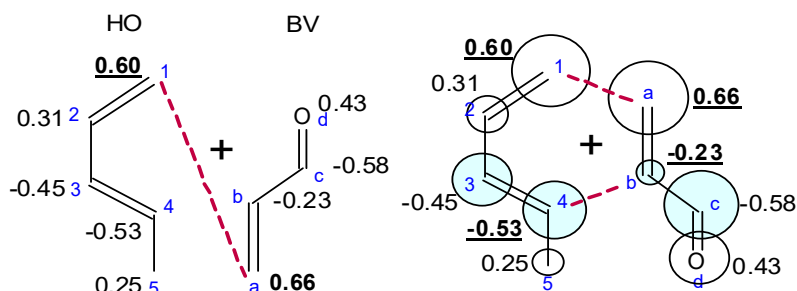


Visualisons la réaction de Diels Alder, supra supra, en vue de dessus : les OA p_z deviennent des cercles .

1) Recherche HO, BV

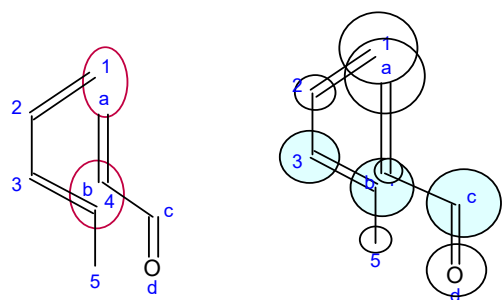


2) Recherche recouvrements majoritaires => régiosélectivité

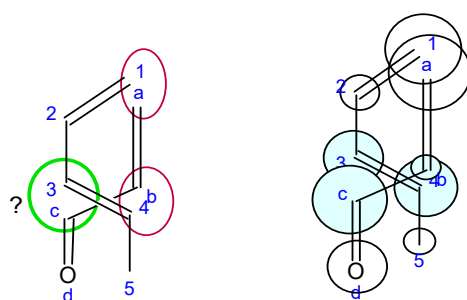


3) Vérification permission par symétrie : liant $\leftrightarrow$ même signe

4) Recherche d'interactions secondaires => diastéréosélectivité ?



Aucune interaction secondaire
si l'atome c est en exo

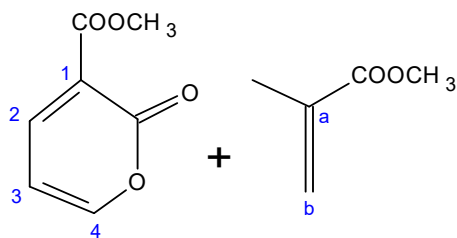


Si c (en α de b) du diénophile se place en endo
=> recouvrement liant stabilisant
avec l'un des atomes intérieurs (2 ou 3) du diène

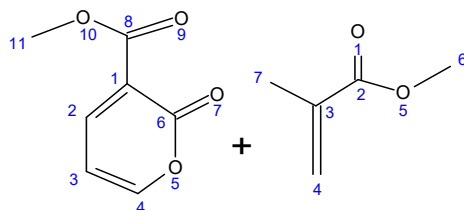
Les stéréoisomères majoritaires selon ce processus sont bien les espèces mentionnées, en raison du **recouvrement secondaire interne, stabilisant**, entre les atomes 3 et c, rendant la position supra/supra, avec le **groupe carbonyle en endo** plus probable.

2- Schématisations simplifiées ou comment rédiger / présenter simplement

- 1) Dessiner au hasard le diène (1,2,3,4) et le diénophile (a,b)



- 2) Chercher les orbitales frontières actives (ie les HO et BV les plus proches) à partir des données, et indiquer les coefficients des atomes 1,4,a,b sur le même schéma :



Diène :

	énergie	C1	C2	C3	C4	O5	C6	O7	C8	O9	O10	C11
HO	$\alpha+0.72\beta$	0.48	0.12	-0.41	-0.39	0.16	0.14	-0.50	0.10	-0.35	-0.08	0.03
BV	$\alpha-0.37\beta$	0.23	-0.57	-0.02	0.58	-0.24	0.12	-0.09	0.36	-0.26	-0.13	0.03

Diénophile :

	énergie	O1	C2	C3	C4	O5	C6	C7
HO	$\alpha+0.86\beta$	0.44	-0.06	-0.54	-0.63	0.06	-0.03	0.33
BV	$\alpha-0.45\beta$	0.39	-0.56	-0.29	0.64	0.19	-0.04	0.08

- 3) Redessiner si nécessaire les structures dans l'orientation définie par les recouvrements majoritaires et vérifier les permissions par symétrie pour la fermeture du cycle. Développer les atomes en α des carbones a et b du diénophile (autres que H) .

- 4) Question endo / exo : identifier les atomes **en α de a et b du diénophile** qui peuvent établir des interactions secondaires avec les atomes internes du diène à leur verticale, s'ils se placent en endo. Caractériser et comparer alors les interactions secondaires établies : choisir la plus stabilisante (ou la moins destabilisante)

- 5) Redessiner si nécessaire les structures dans l'orientation définie par les recouvrements majoritaires, ET avec le groupe qui établit l'interaction secondaire la meilleure, en endo. En déduire les produits majoritaires.

BILAN POUR LA REACTION DE DIELS ALDER

Règles générales de raisonnement pour la réaction de Diels Alder dans le modèle des orbitales frontières:

(Sous contrôle orbitalaire)

- 1) Identifier les HO et BV des deux molécules en réaction.
- 2) Identifier les **OF les plus proches en énergie** : c'est leur interaction qui conduit au produit final majoritaire, à condition que l'interaction soit **permise par symétrie** (c'est-à-dire que les deux recouvrements aux extrémités du diène soient LIANTS) . Les règles de **stéréochimie supra supra** sont justifiées par la géométrie de l'interaction envisagée.
- 3) La **régiosélectivité** de la réaction sous contrôle orbitalaire est déterminée par **le recouvrement prioritaire entre les deux atomes de plus gros coefficients dans les OF identifiées comme les plus proches en énergie**, fixant la permission par symétrie.
- 4) **Le caractère stéréospécifique « fin »** : qui attaque en endo ? provient de l'interaction liante secondaire, stabilisante, entre un atome présent en α sur le diénophile et un carbone interne du diène, **favorisant l'attaque endo** , ou au contraire de l'interaction antiliante secondaire, destabilisante, entre un atome présent sur le diénophile et un carbone interne du diène, favorisant alors l'attaque exo.

En première approximation, les groupes $\neq$ de H attaquent très souvent en endo, car les interactions stabilisantes sont les plus fréquentes.... Mais pas systématiques !!!!

Dans le cas où l'étude stéréochimique de la réaction n'est pas envisagé, on pourra s'arrêter au point n° 3. Ne pas oublier que le mécanisme supra-supra suffit à justifier la stéréochimie si le diène ne porte aucun groupe en 1 et 4, ou que le diénophile n'est pas Z ou E.