

EXERCICES : METHODE DES ORBITALES FRONTIERES (OF)

(Extraits de concours)

Exercice 1

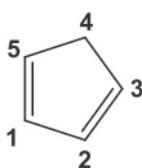


SCHEMA 5

E4. À quelle réaction chimique correspond la dimérisation du cyclopentadiène ?

E5. Quel autre diastéréoisomère aurait pu être obtenu ?

On donne ci-dessous les orbitales frontalières du cyclopentadiène :



OM	Energie	C1	C2	C3	C4	C5
HO	$\alpha + 0,62\beta$	0,37	-0,37	-0,60	0	0,60
BV	$\alpha - 0,87\beta$	-0,32	-0,32	0,60	-0,29	0,60

Note : Les paramètres α et β sont tous deux négatifs.

TABLEAU 2

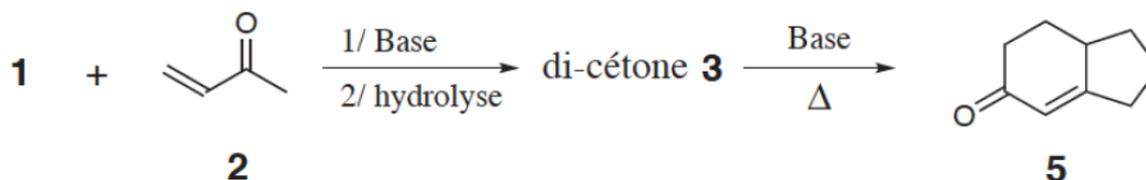
E6. Représenter schématiquement les orbitales frontalières du cyclopentadiène.

E7. À l'aide des orbitales moléculaires du cyclopentadiène, justifier la stéréosélectivité observée.

Exercice 2

L'annélation de Robinson est une méthode très efficace de construction des cycles à 6 atomes de carbone. Il n'est dès lors pas surprenant que ce procédé ait été largement employé pour la synthèse de stéroïdes.

On s'intéresse à la réaction suivante :



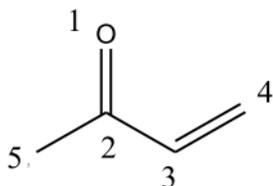
Le composé 1, de formule C_5H_8O , présente une bande intense à 1745 cm^{-1} en spectroscopie IR et son spectre RMN présente les caractéristiques suivantes:

déplacement chimique δ / ppm	intégration relative	Multiplicité spectrale
2,16	4	triplet
1,97	4	multiplet

26- A l'aide des informations obtenues par RMN et IR, donner la structure de 1.

27- A l'aide de l'écriture de 2 formules mésomères, mettre en évidence les 2 sites électrophiles de la but-3-èn-2-one.

On étudie tout d'abord la réactivité de la but-3-èn-2-one vis-à-vis d'une addition nucléophile. On adoptera la numérotation suivante pour les atomes de cette molécule.



On donne ci-dessous les orbitales HO et BV obtenues selon un calcul de Hückel simple sur le système π de la but-3-èn-2-one. Les coefficients C_{ij} correspondent à l'orbitale atomique $2p$ centrée sur l'atome j dans l'orbitale moléculaire ϕ_i . On rappelle que $\beta < 0$.

OM ϕ_i	E_i	Coefficients C_{ij}				
		C_{i1}	C_{i2}	C_{i3}	C_{i4}	C_{i5}
ϕ_3	$\alpha + 1,000 \beta$	0,58	0,00	-0,58	-0,58	0,00
ϕ_4	$\alpha - 0,413 \beta$	0,39	-0,55	-0,27	0,67	0,16

28- Par laquelle de ces 2 orbitales frontalières la but-3-èn-2-one réagira-t-elle lors de la réaction d'un ion énolate sur cette molécule ? Quel sera alors le site d'attaque privilégié lors d'une addition nucléophile, supposée sous contrôle exclusivement orbitalaire, sur la but-3-èn-2-one ?

29- En utilisant les résultats précédents, déterminer la formule de la di-cétone 3. Ecrire le mécanisme complet de sa formation à partir de 1 et de la but-3-èn-2-one.

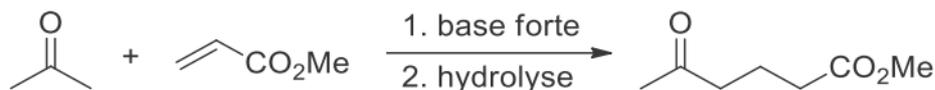
A basse température en milieu basique dans l'éthanol, le composé 3 se cyclise en 4, qui chauffé (toujours en présence de base) aboutit au produit 5.

30- Représenter la structure de 4 et donner le mécanisme de sa formation.

31- Ecrire le mécanisme de la formation de la molécule 5.

Exercice 3

On se propose d'étudier l'étape-clé de cyclisation **18** → **19** à partir de la réaction simplifiée suivante entre l'ion énolate et l'acrylate de méthyle (ou propénoate de méthyle) :



SCHEMA 8

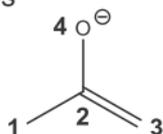
On donne dans le **DOCUMENT 13** les coefficients des orbitales moléculaires et leurs énergies pour l'ion énolate et l'acrylate de méthyle.

DOCUMENT 13 – ORBITALES MOLECULAIRES ET NIVEAUX D'ENERGIE

Dans cette modélisation, les paramètres α et β sont tous deux négatifs. Les orbitales moléculaires notées Ψ sont données sous forme de combinaisons linéaires des orbitales atomiques de type p des atomes intervenant dans le système conjugué étudié.

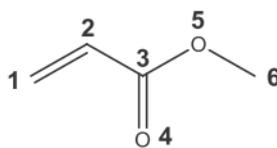
Les tableaux ci-dessous donnent en ligne les coefficients de ces combinaisons linéaires (C_i) dans les différentes orbitales moléculaires Ψ_i .

- Ion énolate : système conjugué à 6 électrons



OM	énergies	C1	C2	C3	C4
Ψ_1	$\alpha + 2,39\beta$	0,81	0,45	0,19	0,32
Ψ_2	$\alpha + 1,53\beta$	-0,55	0,37	0,24	0,71
Ψ_3	$\alpha + 0,41\beta$	-0,14	0,32	0,77	-0,54
Ψ_4	$\alpha - 1,33\beta$	-0,16	0,75	-0,56	-0,32

- Acrylate de méthyle : système conjugué à 8 électrons

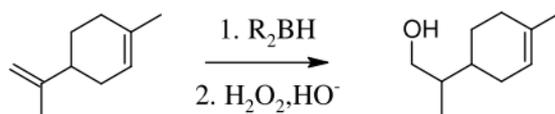


OM	énergie	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Ψ_1	$\alpha + 2,77\beta$	0,05	0,14	0,33	0,19	0,74	0,54
Ψ_2	$\alpha + 1,93\beta$	-0,17	-0,32	-0,45	-0,48	-0,08	0,65
Ψ_3	$\alpha + 1,34\beta$	0,19	0,26	0,15	0,45	-0,63	0,53
Ψ_4	$\alpha + \beta$	-0,58	-0,58	0	0,58	0	0
Ψ_5	$\alpha - 0,44\beta$	-0,67	0,29	0,54	-0,38	-0,19	0,04
Ψ_6	$\alpha - 1,60\beta$	0,39	-0,63	0,61	-0,24	-0,14	0,02

E21. Proposer un mécanisme pour la réaction du **SCHEMA 8** et interpréter la régiosélectivité observée.

Exercice 4

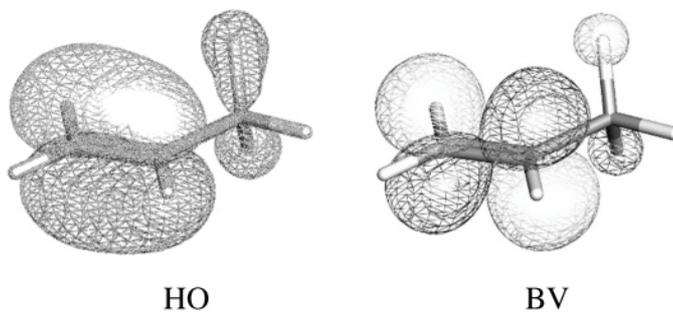
Synthèse de Pawson, Cheung, Gurbaxani et Saucy (extrait)



- 3.9. - L'extrait de la synthèse de la juvabione par Pawson *et al.* propose l'utilisation d'un hydruure de bore R_2BH qui permet une action analogue à B_2H_6 en améliorant la sélectivité. Indiquer le bilan de la réaction de B_2H_6 sur le propène et celui de la réaction ultérieure avec H_2O_2 en milieu basique.

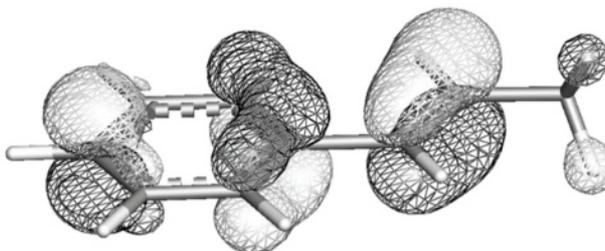
Document 6 – Orbitales frontalières de quelques composés organiques

Propène :

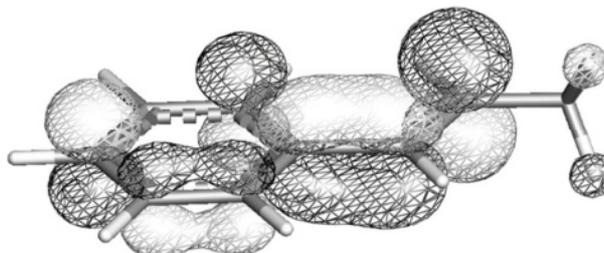


1-phénylpropène :

HO :



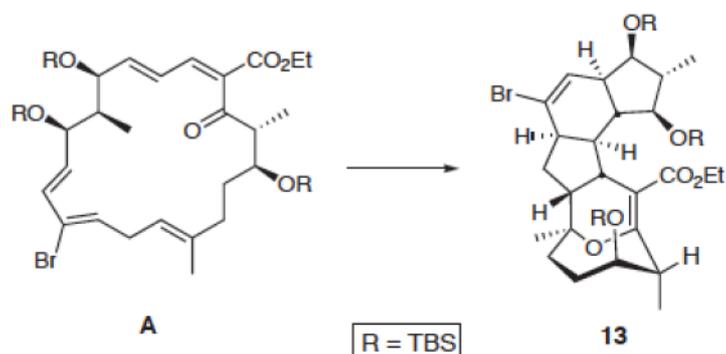
BV :



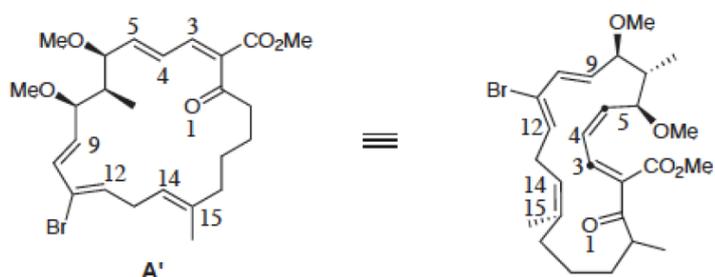
Calculs par la méthode de Fenske-Hall *via* le logiciel Jimp2

- 3.10.** - La réaction de B_2H_6 sur le propène est-elle compatible avec un contrôle orbitalaire ?
- 3.11.** - Estimer l'encombrement d'un groupe phényle par rapport à celui d'un groupe méthyle dans l'approche du réactif boré sur le 1-phénylpropène.
- 3.12.** - La réaction de B_2H_6 sur le 1-phénylpropène en présence d'un solvant basique (pyridine) suivie d'une oxydation donne majoritairement le 1-phénylpropan-1-ol. Peut-on dire que la réaction est compatible avec un contrôle stérique ? avec un contrôle orbitalaire ?
- 3.13.** - Les charges partielles calculées sur les carbones du 1-phénylpropène sont de $-0,06.e$ sur le C n°1 et $0,047.e$ sur le C n°2 ; la réaction du réactif boré sur l'alcène peut-elle être commandée par l'électrostatique (contrôle de charge) ?
- 3.14.** - A partir des considérations de contrôle de réaction du réactif boré sur un alcène, justifier la sélectivité observée dans la synthèse de Pawson *et al.*

Exercice 5



Le composé *A* n'est pas isolable et se transforme spontanément en *13*. Cette transformation s'effectue en deux étapes successives. On modélise la transformation en considérant la molécule *A'* représentée ci-après. La tableau suivant rassemble les valeurs des coefficients a_{ij} des orbitales atomiques ($2p_z$)_{*j*} des atomes de la molécule *A'* dans les orbitales frontières.



Modélisation de la transformation de *A* en *13*

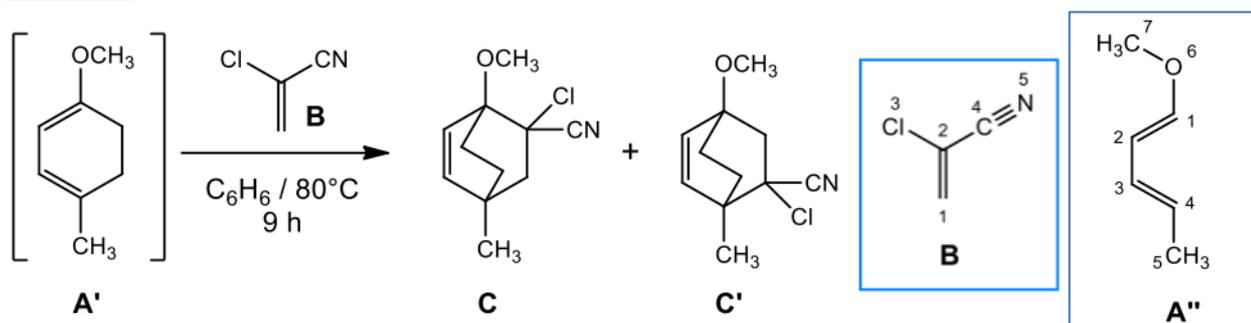
<i>HO</i>		<i>BV</i>	
<i>atome</i>	a_{ij}	<i>atome</i>	a_{ij}
<i>C9</i>	0,38	<i>C5</i>	0,51
<i>C12</i>	-0,48	<i>C4</i>	-0,26
<i>C14</i>	-0,07	<i>C3</i>	-0,56
<i>C15</i>	0,03	<i>O1</i>	-0,29

Coefficients de l'orbitale ($2p_z$)_{*j*} sur les atomes numérotés dans les orbitales frontières du système π de la molécule *A'*.

57- De quelle réaction s'agit-il ?

58- On admet que la réaction est sous contrôle orbitalaire. Identifier le cycle qui se forme le premier. Détailler le raisonnement.

Exercice 6



Document 1 : On suppose que la réaction entre A' et B est analogue à la réaction « modèle » entre A'' , de structure voisine de A' , et B

Les orbitales moléculaires Ψ_i des systèmes π de A'' et B , obtenues par la méthode « Hückel simple », sont détaillées dans les Tableaux 1 et 2 ci-dessous. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques $(2p_z)_j$ des atomes de chaque molécule, notées Φ_j .

Dans une molécule de A'' , chaque groupe méthyle est considéré comme un hétéro-atome apportant deux électrons au système π , engagés dans la structure électronique par une seule « orbitale atomique ». L'atome d'oxygène intervient par une paire libre, il apporte donc deux électrons au système π .

Dans une molécule de B , l'atome de chlore intervient par une paire libre, il apporte donc deux électrons au système π . De plus, les atomes de carbone et d'azote du groupe $-\text{C}\equiv\text{N}$ apportent chacun un électron au système π .

α représente l'intégrale coulombienne pour un atome de carbone, β l'intégrale de résonance pour une liaison carbone-carbone (on précise que $\alpha < 0$ et $\beta < 0$). Le coefficient a_{ij} représente le coefficient de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome numéroté j dans l'orbitale moléculaire Ψ_i .

Tableau 1 – Orbitales moléculaires de A''

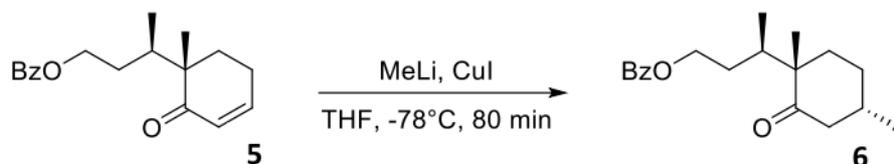
		Coefficient a_{ij} de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome j dans l'OM Ψ''_i						
	Énergie	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5	atome 6	atome 7
Ψ''_1	$\alpha + 2,89\beta$	-0,24	-0,10	-0,04	-0,02	-0,01	-0,76	-0,59
Ψ''_2	$\alpha + 2,29\beta$	-0,04	-0,11	-0,21	-0,37	-0,90	0,02	0,05
Ψ''_3	$\alpha + 1,67\beta$	-0,40	-0,43	-0,32	-0,10	0,21	-0,30	0,64
Ψ''_4	$\alpha + 1,31\beta$	-0,04	-0,42	-0,51	-0,25	0,26	0,46	-0,47
Ψ''_5	$\alpha + 0,36\beta$	-0,51	-0,41	0,36	0,54	-0,23	0,28	-0,12
Ψ''_6	$\alpha - 0,77\beta$	0,60	-0,32	-0,35	0,59	-0,15	-0,18	0,05
Ψ''_7	$\alpha - 1,66\beta$	-0,40	0,59	-0,58	0,38	-0,07	0,09	-0,02

Tableau 2 – Orbitales moléculaires de B

		Coefficient a_{ij} de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome j dans l'OM Ψ_i				
	Énergie	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5
Ψ_1	$\alpha + 2,16\beta$	0,16	0,35	0,88	0,24	0,16
Ψ_2	$\alpha + 1,67\beta$	-0,22	-0,37	0,45	-0,57	-0,54
Ψ_3	$\alpha + 0,80\beta$	-0,62	-0,50	0,17	0,15	0,57
Ψ_4	$\alpha - 0,51\beta$	-0,63	0,32	-0,05	0,48	-0,52
Ψ_5	$\alpha - 1,61\beta$	0,39	-0,63	0,07	0,60	-0,31

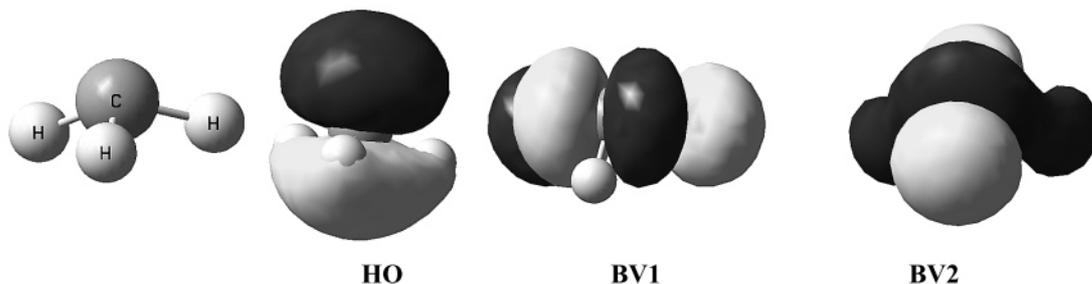
- 1- Présenter les 4 stéréoisomères qu'il est envisageable d'obtenir pour C ; même question pour C'.
- 2- Dédurre du document 1 les stéréoisomères majoritaires du produit majoritaire (C ou C' ?)

Exercice 7

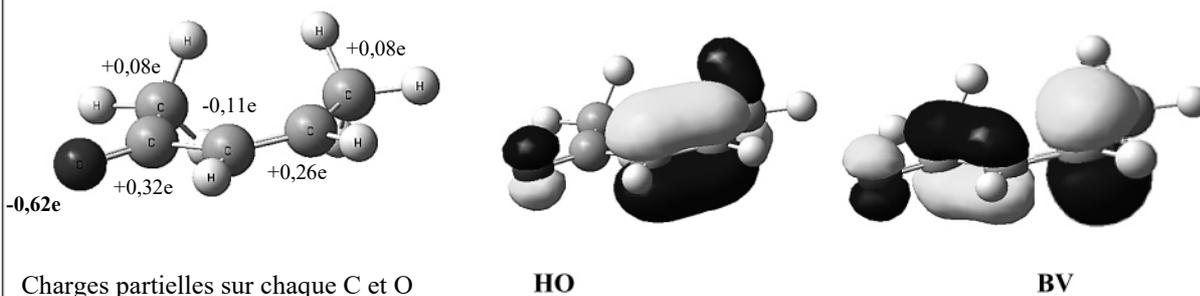


Document B : Données relatives aux OF des réactifs utilisés pour former le produit 6

Ion CH_3^- : HO : $E = 0,58 \text{ eV}$ et BV = $13,48 \text{ eV}$ (deux orbitales basses vacantes dégénérées)

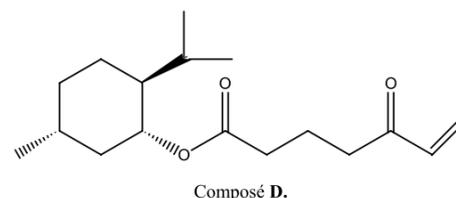
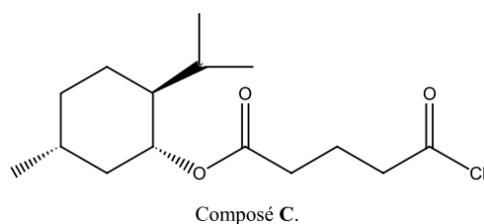
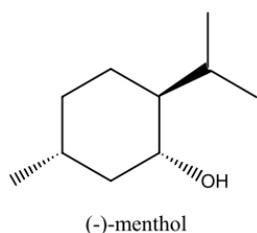


Cétone B : HO : $E = -10,40 \text{ eV}$ et BV = $-0,068 \text{ eV}$



- 1- Justifier la régiosélectivité de la formation de **6**, à partir des données fournies par le document B.
- 2- Présenter le mécanisme de formation de **6**, sachant qu'une hydrolyse acide termine le processus indiqué.

Exercice 8



Cette synthèse utilise le (-)-menthol composé naturel

36- Représenter les conformations chaise de cette molécule. Indiquer la conformation la plus stable, justifier.

37- Établir la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques de cette molécule. Expliquer le raisonnement.

On va faire réagir le (-)-menthol sur un composé **A**, de formule brute $C_5H_6O_3$, dont on va établir la structure. Le spectre RMN du proton du composé **A** présente un quintuplet à 1,95 ppm, d'intensité relative 1, et un triplet à 2,75 ppm d'intensité relative 2. **A** ne présente pas d'absorption infrarouge significative au-dessus de 3000 cm^{-1} , et possède deux bandes d'absorption relativement intenses vers 1750 et 1800 cm^{-1} .

38- Trouver la formule développée de **A**, en indiquant le raisonnement complet.

A réagit sur le (-)-menthol à 9°C , sans catalyseur, pour donner un composé **B**.

39- Donner la formule développée de **B**. Donner le mécanisme de la réaction.

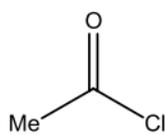
B est transformé en composé **C**

40- Donner une méthode pour obtenir le composé **C** à partir de **B** (le mécanisme et les conditions opératoires ne sont pas demandés).

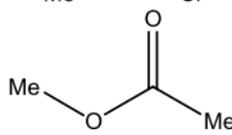
On fait réagir l'organométallique $(n\text{-Bu})_3\text{Sn-CH=CH}_2$ sur **C** en proportions équimolaires, en présence d'un catalyseur, $\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4$. Le composé **D**, très majoritaire, est obtenu avec un rendement de 90%

Pour rendre compte de la régiosélectivité de la réaction, on étudie les orbitales frontières des réactifs, la réaction étant sous contrôle orbitalaire.

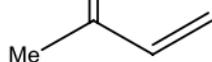
La fonction chlorure d'acyle du composé **C** est modélisée par le fragment :



La fonction ester du composé **C** est modélisée par le fragment :



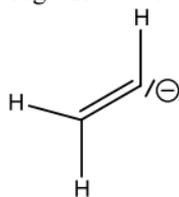
La fonction énone du composé **D** est modélisée par le fragment :



Type d'orbitale	Énergie	Coefficients des orbitales moléculaires
Basse vacante	$\alpha - 0,79 \beta$	
Haute occupée	$\alpha + 1,40 \beta$	
BV	$\alpha - 0,92 \beta$	
HO	$\alpha + 1,26 \beta$	
BV	$\alpha - 0,41 \beta$	
HO	$\alpha + \beta$	

Tableau 1

En première approximation, l'organo-stanneux réagit de manière analogue au nucléophile :

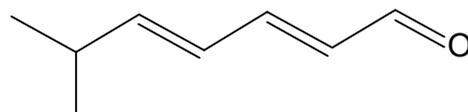


41- Interpréter la formation de **D** à partir de **C**.

42- À l'aide des données du tableau 1, comparer la réactivité de **C** et de **D** vis-à-vis d'un nucléophile. Ce résultat est-il compatible avec la formation quasi-exclusive de **D** dans l'expérience ? Proposer une explication qualitative.

Exemple 4 :

Montrer que le modèle de Lewis prévoit plusieurs sites nucléophiles possibles pour l'énolate issu du produit **A** suivant :



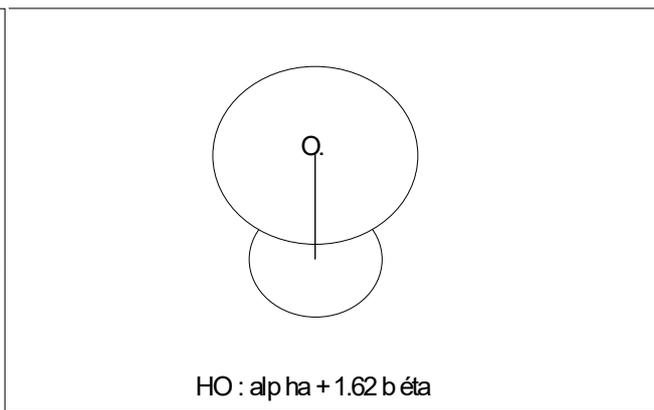
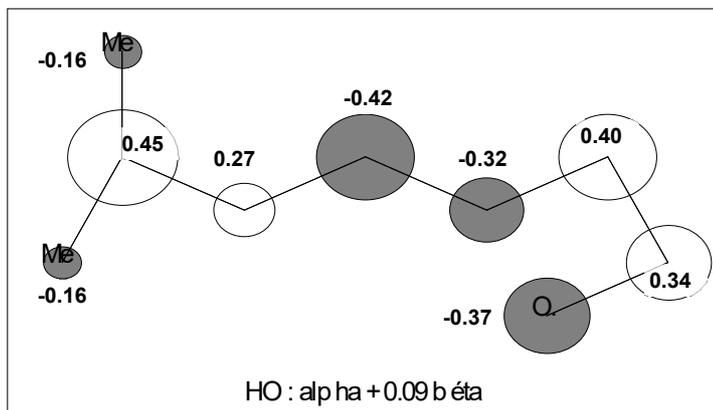
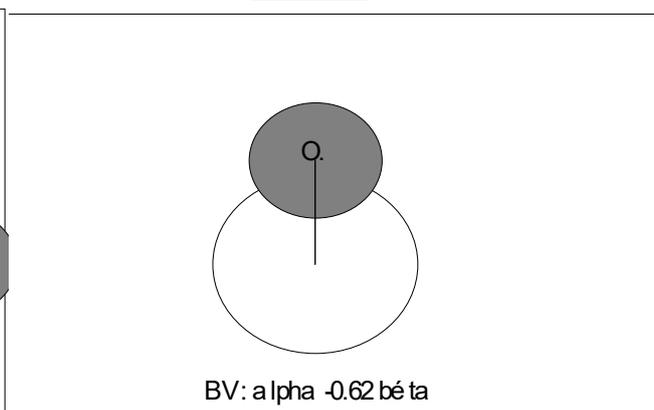
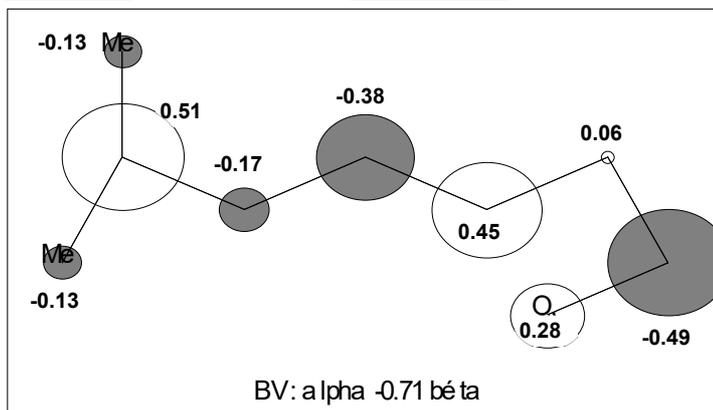
Grâce aux données ci-dessous, en déduire quel est le site majoritaire et le produit issu de l'aldolisation de **A** avec le méthanal.

Quel est le produit d'aldolisation de **A** sur lui même ? Cette réaction est-elle une réaction parasite d'importance si l'on mélange méthanal, **A** et base au reflux ? Conclure sur le protocole à appliquer pour favoriser la réaction avec le méthanal.

Données :

énolate de A

Méthanal



Molécule A

