Exercice V :

Réactivité du carbocation allyle *(d'après ESTP 1998)*

1- On considère la réaction de Diels-Alder du buta-1,3-diène qui réagit avec le cation allyle de formule CH_2=CH-CH_2^+.

a- Tracer un diagramme énergétique d'interaction des orbitales frontières du buta-1,3-diène et du cation allyle.

b- Schématiser ces orbitales frontières en faisant apparaître les orbitales atomiques avec leur signe (lobe positif hachuré) et en donnant une taille des lobes proportionnel au module du coefficient.

c- Indiquer les interactions des orbitales frontières et les interpréter.

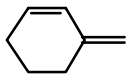
d- Donner le mécanisme de cette réaction.

2- Tracer les orbitales frontières de l'éthylène et du cation allyle. En déduire le composé qui réagira le plus facilement avec le but-1,3-diène selon une réaction de Diels-Alder. Justifier votre réponse et conclure.

3- Comparer et justifier la réactivité des diénophiles ci-dessous vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder :

CH_2=CH-CN ; CH_2=CH-OCH_3 ; CH_2=CH_2.

4- Le diène ci-dessous se condensera-t-il avec l'éthylène selon une réaction de Diels-Alder ? Justifier la réponse.



On donne respectivement les orbitales moléculaires π du buta-1,3-diène, du cation allyle et de l'éthylène ainsi que les énergies associées à chacune d'elles par la méthode de Hückel (φ_i l'orbitale 2p de l'atome i correspondant).

buta-1,3-diène :

$$\Psi_1 = 0,371\varphi_1 + 0,601\varphi_2 + 0,601\varphi_3 + 0,371\varphi_4 \qquad E_1 = \alpha + 1,618\beta$$
$$\Psi_2 = 0,601\varphi_1 + 0,371\varphi_2 - 0,371\varphi_3 - 0,601\varphi_4 \qquad E_2 = \alpha + 0,618\beta$$
$$\Psi_3 = 0,601\varphi_1 - 0,371\varphi_2 - 0,371\varphi_3 + 0,601\varphi_4 \qquad E_3 = \alpha - 0,618\beta$$
$$\Psi_4 = 0,371\varphi_1 - 0,601\varphi_2 + 0,601\varphi_3 - 0,371\varphi_4 \qquad E_4 = \alpha - 1,618\beta$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

cation allyle :

$$\Psi_1 = 0,500\varphi_1 + 0,707\varphi_2 + 0,500\varphi_3 \qquad E_1 = \alpha + 1,414\beta$$
$$\Psi_2 = 0,707(\varphi_1 - \varphi_3) \qquad E_2 = \alpha$$
$$\Psi_3 = 0,500\varphi_1 - 0,707\varphi_2 + 0,500\varphi_3 \qquad E_3 = \alpha - 1,414\beta$$

éthylène :

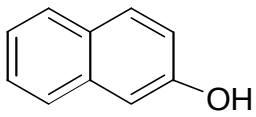
$$\Psi_1 = 0,707(\varphi_1 + \varphi_2) \quad E_1 = \alpha + \beta$$
$$\Psi_2 = 0,707(\varphi_1 - \varphi_2) \quad E_2 = \alpha - \beta$$

5- On réalise la nitration du benzène et on obtient un composé monosubstitué (A). L'action de l'acide sulfurique fumant sur (A) conduit à un composé (B). Ce dernier est réduit en (C) par le fer en milieu acide chlorhydrique. Le traitement de (C) par le nitrite de sodium en présence d'acide chlorhydrique à 0°C donne naissance à (D) qui réagit avec le β-naphtol en milieu légèrement alcalin pour donner un composé (E). D'autre part, on fait réagir la diphénylamine sur (D) pour obtenir un composé (F) en milieu faiblement acide.

a- Préciser les deux modes de formation de l'ion nitronium NO_2^+ pour la nitration du benzène.

b- Pourquoi est-il nécessaire d'opérer à très basse température (0°C) pour obtenir le composé (D) ?

c- Indiquer les intermédiaires, les réactifs et les conditions opératoires nécessaires pour préparer à partir du naphtalène, le β -naphtol de formule :



d- Donner les formules semi-développées de (A) à (F).

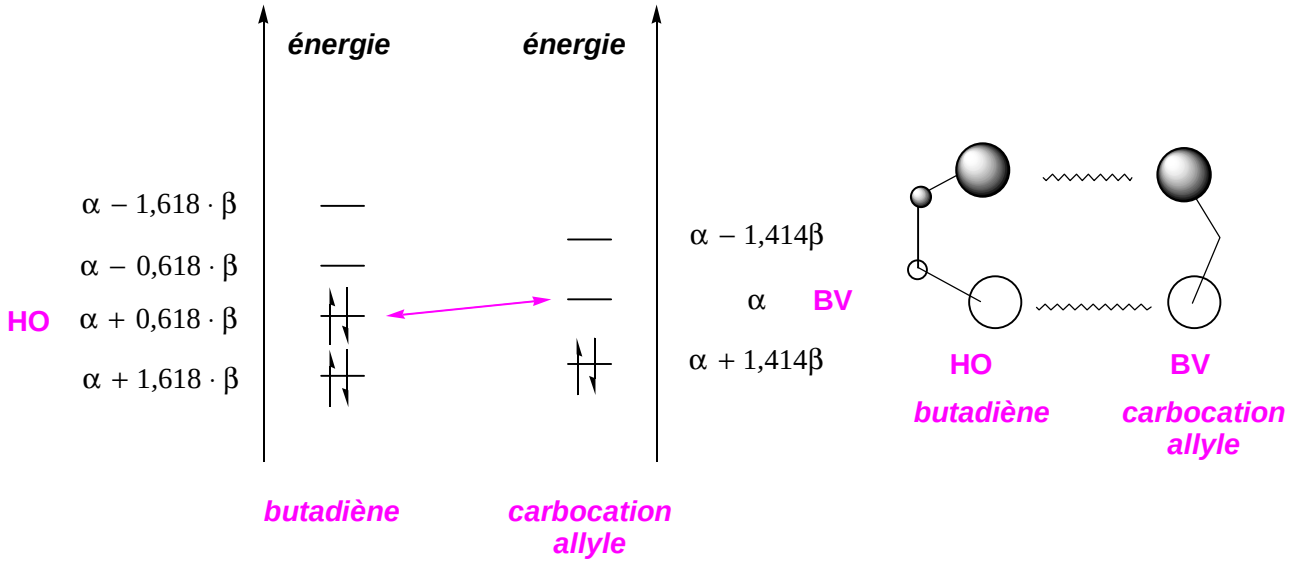
e- Préciser les mécanismes réactionnels correspondants à la formation de (B), (D), (E) et (F).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

Correction :

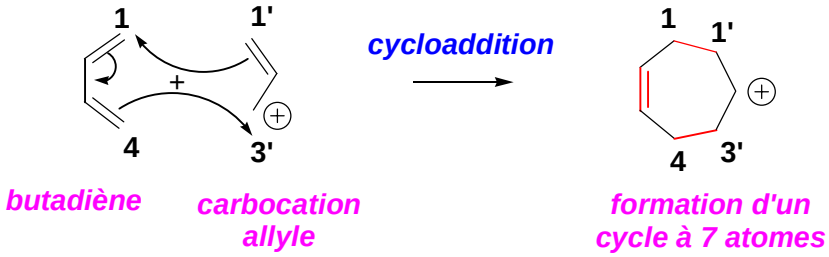
1- Le butadiène possède 4 électrons p alors que le carbocation allyle n'en possède que 2. On en déduit le diagramme des OM frontières de ces 2 systèmes :



Orbitales frontières et interactions du butadiène et du carbocation allyle

Il y adonc possibilité de recouvrement des atomes de carbone C1 et C4 du butadiène avec les atomes de carbone C1 et C3 du carbocation allyle..

Le mécanisme simplifié de la réaction entre le butadiène et le carbocation allyle est le suivant : :



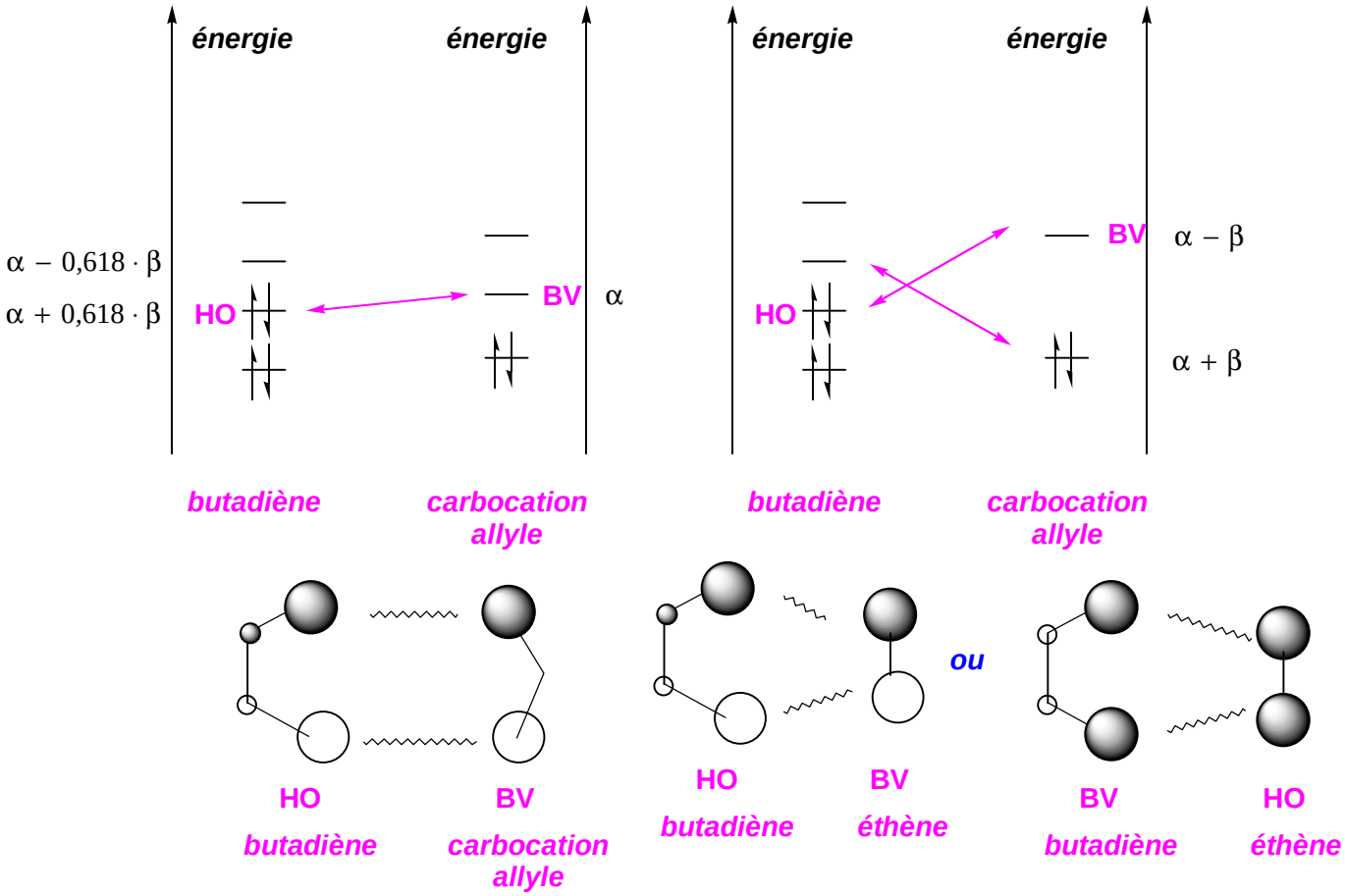
Cycloaddition entre le butadiène et le carbocation allyle

2- Le tracé des orbitales frontières de l'éthylène et du cation allyle montre que le carbocation allyle est un meilleur électrophile (ce qui s'explique également simplement par la présence de la lacune électronique et donc la charge positive du carbocation !) que l'éthène puisque sa BV est beaucoup plus basse en énergie (d'énergie α) par rapport à celle de l'éthène (d'énergie $\alpha - \beta$, β étant négatif). L'interaction entre les orbitales frontières du butadiène, nucléophile, et du diénophile,

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

électrophile, est d'autant plus importante que l'écart énergétique est faible. Plus cette interaction est forte, plus la réaction se déroule rapidement :



Orbitales frontières et interactions du butadiène et du carbocation allyle

3- Le groupe cyano a un effet inductif et mésomère attracteur. La BV de l'acrylonitrile, CH_2=CH-CN, est donc d'énergie plus faible que celle de l'éthène. Il est donc meilleur électrophile que l'éthène (car l'écart énergétique entre la HO du butadiène et la BV de l'acrylonitrile est plus faible que celui entre la HO du butadiène et la BV de l'éthène).

Le groupe méthoxyle est inductif attracteur et mésomère donneur, l'effet mésomère donneur l'emportant sur l'effet inductif attracteur dans le cas de l'oxygène. La BV du méthoxyéthène, CH_2=CH-OCH_3, est donc d'énergie plus élevée que celle de l'éthène. Il s'agit d'un moins bon électrophile puisque l'écart énergétique entre la HO du butadiène et la BV du méthoxyéthène est important.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.