

**PRÉVISION DE LA RÉACTIVITÉ À L'AIDE DES OM**

**Tester les bases**

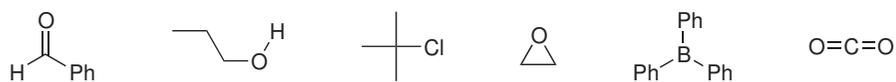
**Exercice Q3.1 : Nucléophilie et électrophilie**

Ajouter les doublets non liants, les lacunes électroniques et les charges partielles partielles nécessaires pour mettre en évidence :

1. le site nucléophile des entités chimiques suivantes :

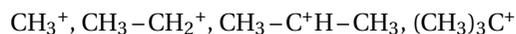


2. le site électrophile des entités chimiques suivantes :



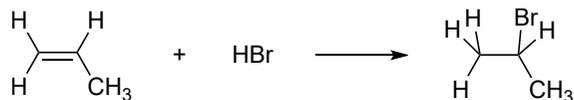
**Exercice Q3.2 : Niveaux d'énergie relatifs**

Sur un diagramme énergétique, placer les niveaux relatifs de l'orbitale la plus basse vacante (BV) des électrophiles suivants, en justifiant le raisonnement.



**Exercice Q3.3 : Addition sur un alcène**

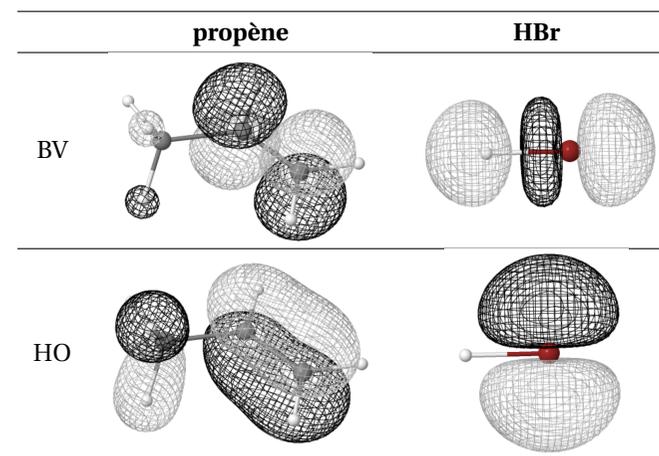
Le propène et le bromure d'hydrogène peuvent réagir selon l'addition suivante.



Les énergies des orbitales frontalières de chacun des réactifs sont données ci-après :

	propène	HBr
$\mathcal{E}(\text{BV}) / \text{eV}$	1,35	1,20
$\mathcal{E}(\text{HO}) / \text{eV}$	-9,98	-11,48

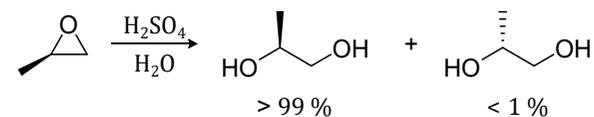
1. Identifier le nucléophile et l'électrophile à l'aide des données fournies.
2. Justifier l'atome de carbone du propène sur lequel s'additionne sur HBr à l'aide des surfaces d'isodensité.



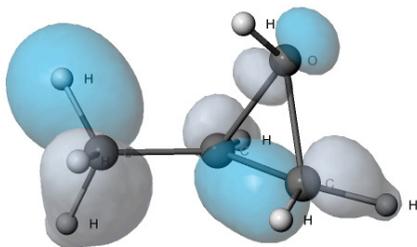
**S'entraîner**

**Exercice Q3.4 : Ouverture d'un époxyde** ★☆☆

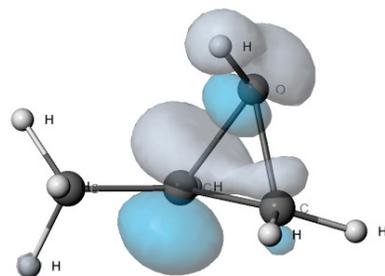
L'ouverture d'un époxyde peut s'effectuer par action d'une molécule d'eau en milieu acide. Le but de l'exercice est d'étudier l'ouverture du méthyloxirane.



Les orbitales frontalières du méthyloxirane protoné sont fournies ci-après.



HO



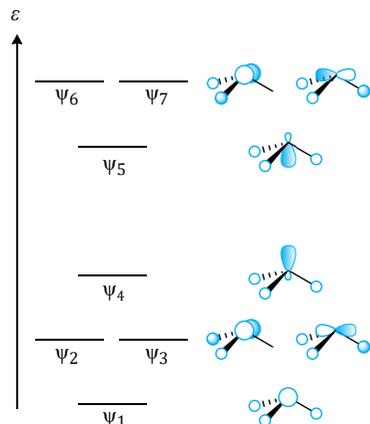
BV

Proposer une explication de la régiosélectivité observée.

### Exercice Q3.5 : Réactivité de la molécule d'ammoniac (Grand classique) ★☆☆

Le diagramme d'orbitales moléculaires de l'ammoniac est donné ci-contre.

1. En explicitant la démarche, identifier l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV).
2. En déduire la réactivité de la molécule d'ammoniac. Ce résultat était-il prévisible?



### Exercice Q3.6 : L'acroléine ★★☆☆

L'acroléine est une énone présentant une réactivité différente selon les nucléophiles utilisés.



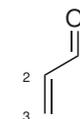
1. À l'aide de formes mésomères, montrer que l'acroléine présente deux sites électrophiles.

2. Sous contrôle orbitalaire, quel est le site de l'acroléine qui réagit majoritairement avec un nucléophile? Écrire le mécanisme réactionnel correspondant en notant Nu<sup>-</sup> le nucléophile, et donner le produit obtenu après hydrolyse acide.
3. Sous contrôle de charge, la régiosélectivité est-elle la même? Si elle est différente, donner le produit majoritaire obtenu.
4. À l'aide des énergies des OM des nucléophiles considérés, expliquer les résultats expérimentaux présentés en début d'exercice.

Données :

- Orbitales frontalières de l'acroléine :

OM	énergie / eV	O	C1	C2	C3
HO	-10,9	-0,58	0	0,58	0,58
BV	-0,04	0,43	-0,58	-0,23	0,66
<b>charges / e</b>		-0,53	0,33	-0,03	0,23



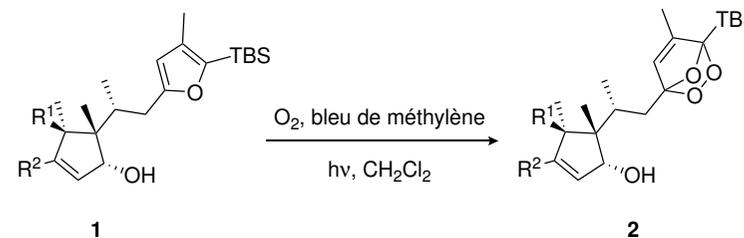
- Orbitales frontalières de MeLi et Me<sub>2</sub>CuLi :

	énergie de la HO / eV	énergie de la BV / eV
MeLi	-7,76	0,95
Me <sub>2</sub> CuLi	-2,42	1,81

## Approfondir

### Exercice Q3.7 : Cyclisation stéréosélective oxydante (ENS Chimie B PC 2024)

Le composé **1** suivant peut subir une oxydation de la part de l'oxygène singulet, généré par irradiation de dioxygène avec une lampe au tungstène en présence de bleu de méthylène.



La réactivité du composé **1** est modélisée par celle du furane, l'hétérocycle oxygéné à 5 chaînons sans substituants.



(à gauche) HO du furane,  $\mathcal{E}_{\text{HO}} = -9,31 \text{ eV}$  (à droite) BV du furane,  $\mathcal{E}_{\text{BV}} = 0,72 \text{ eV}$

Par ailleurs, l'énergie des SOMO (*simplified occupied molecular orbital*, les orbitales occupées par un électron célibataire) et de sa BV sont  $\mathcal{E}_{\text{SOMO}} = -12,7 \text{ eV}$  et  $\mathcal{E}_{\text{BV}} = 4,2 \text{ eV}$

1. Donner le diagramme complet des orbitales moléculaires du dioxygène avec la représentation schématique de chacune de ses orbitales.
2. Montrer qu'une interaction orbitale est géométriquement possible entre une orbitale moléculaire (OM) du composé **1** modélisé par le furane et l'une de celles du dioxygène. Indiquer combien d'électrons sont mis en jeu puis justifier que l'interaction est énergétiquement favorable.
3. Afin de favoriser d'autant plus cette interaction, le milieu réactionnel est irradié avec une lampe au tungstène dont la longueur d'onde est sélectionnée autour de 650 nm. Indiquer si cette lumière permet la promotion d'un électron d'une OM occupée vers une OM vacante.
4. Sachant que c'est le dioxygène qui absorbe cette lumière, indiquer la nouvelle configuration électronique excitée dans laquelle se trouve le dioxygène après absorption. Expliquer pourquoi l'interaction avec la molécule **1**, toujours modélisée, par le furane est alors favorisée.