

Autour des allènes

Première partie : structure et réactivité des allènes.

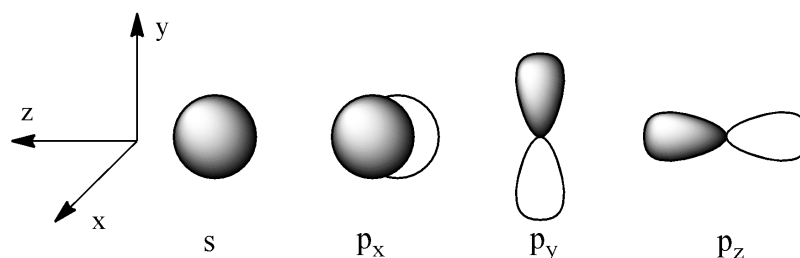
36. On a 2 électrons de valences pour les 2H et 4 électrons de valence pour le carbone, soit 6 électrons de valence pour le fragment CH_2 .

Remplissage par énergie croissante : $(\sigma_{\text{CH}_2})^2(\pi_{\text{CH}_2})^2(n_{\sigma})^2$

37. σ_{CH_2} et π_{CH_2} sont des OM liantes entre le C et les H. n_{σ} est faiblement liante. n_p est non liante. Les OM de cœur et les OM de valence anti-liantes $\sigma_{\text{CH}_2}^*$ et $\pi_{\text{CH}_2}^*$ ne sont pas représentées. On représente à droite $\pi_{\text{CH}_2}^*$.

38. On prend l'OM la plus basse en énergie : σ_{aCH_2} . Elle est obtenue par combinaison liante entre 2 OM σ_{CH_2} . La construction est possible par une analyse préliminaire des symétries des différents fragments. Si deux OM de fragments ont des symétries différentes alors le recouvrement entre ces deux OM est strictement nul (ex : $\sigma_{\text{CH}_2} / \pi_{\text{CH}_2}$ et $\sigma_{\text{CH}_2} / n_p$). Si l'écart énergétique est notable, on peut négliger l'interaction entre ces OM (ex : σ_{CH_2} et n_{σ}).

39.



OA (C)	yz	xz	xy
s	S	S	S
p_x	A	S	S
p_y	S	A	S
p_z	S	S	A

40. On résume les interactions dans le tableau suivant. Les OM du fragment de **2a** qui n'interagissent pas avec les OA de C ne sont pas mentionnées ici.

OA (C)	OM de fragment 2a
s	σ_{aCC} et σ_{aCH_2}
p_x	π_{aCC}
p_y	π_{aCH_2}
p_z	$\sigma_{\text{a}^*\text{CC}}$ et $\sigma_{\text{a}^*\text{CH}_2}$

Les interactions entre p_x et π_{aCC} ainsi qu'entre p_y et π_{aCH_2} sont de type Pi. On a un recouvrement latéral plus faible que pour les autres interactions qui sont de type axiales.

41. Les allènes **1a** et **1b** ont 16 (6+6+4) électrons de valence. Les huit premières OM sont donc doublement occupées. La configuration **1b** est plus stable car on a interaction entre les

fragments π_{CH_2} de chacun des fragments. Cela abaisse alors l'énergie de la HO en adoptant la configuration **2b** ; ce qui est *a priori* favorable.

On peut être plus quantitatif en effectuant le calcul de l'énergie électronique pour chacune des configurations.

$$E_{el}(\mathbf{1a}) = 2x(-34,9) + 2x(-28,5) + 2*(-18,8) + 2*(-15,4) + 2*(-14,9) + 2*(-13,2) + 2*(-12,6) + 2*(-7,6) = -291,4 \text{ eV}$$

$$E_{el}(\mathbf{2a}) = 2*(-34,7) + 2*(-28,6) + 2x(-19,0) + 4*(-14,9) + 2*(-14,8) + 4*(-10,1) = -294,2 \text{ eV}$$

La structure **2a** est donc énergétiquement plus favorable.

42. Les deux OM à étudiées sont les suivantes :



L'OMj est une combinaison liante entre une orbitale π^*_b du fragment **2b** et une OA de type p (p_x ou p_y) du carbone central. Cette OM représente donc les OM dégénérées 7/8.

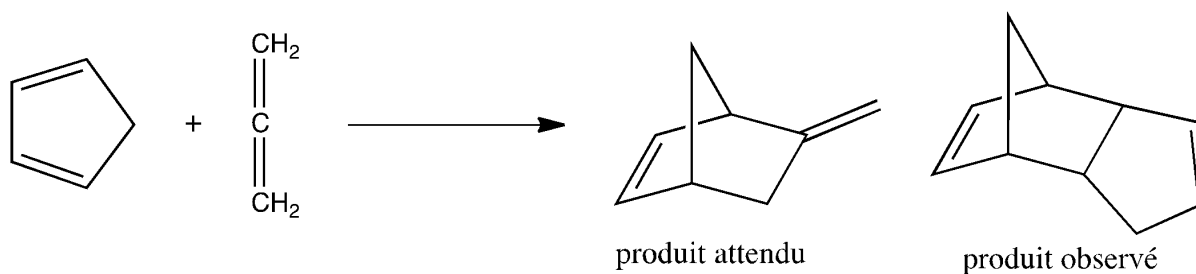
L'OMk est une combinaison liante entre une orbitale σ^*_{bCC} et l'OA p_z du carbone centrale et une combinaison antiliante entre $\sigma^*_{bCH_2}$ du fragment **2b** et l'OA p_z du carbone central. Cette OM représente donc l'OM 6.

43. Les OM de fragment σ_{bCH_2} et σ_{bCC} et l'orbitale s du carbone central ont des symétries identiques et des recouvrements non nuls entre elles. On peut donc considérer une interaction à 3 orbitales.

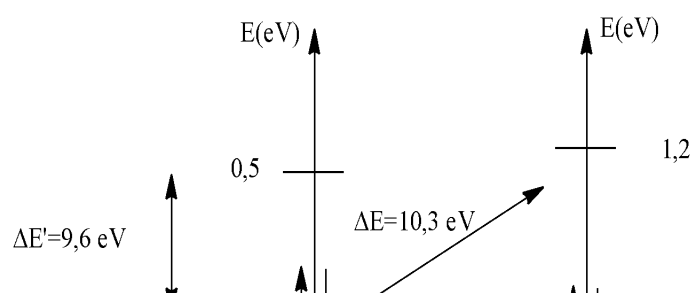
L'OA s du carbone central est bien présente dans la fonction d'onde finale 3.

Les OA s et p_z des carbones 1 et 3 participent également dans l'OM3. On a donc bien participation de l'OM σ_{bCC} ; orbitale présentant un mélange entre des OA s et p sur les carbones. La question se pose donc pour la participation de σ_{bCH_2} . L'analyse de l'expression de la fonction d'onde 3 ne me semble pas permettre de dire si σ_{bCH_2} participe dans l'OM3. En revanche, compte tenu de l'énergie de l'OM 3 est plus haute que l'orbitale s du carbone central, la σ_{bCH_2} a nécessairement contribué.

44.



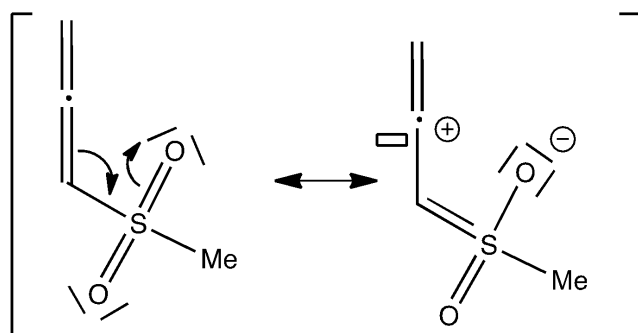
On peut envisager une réaction de Diels-Alder entre les deux réactifs. D'après l'approximation



de Fukui, on ne s'intéresse qu'aux interactions stabilisantes à 2 électrons entre les orbitales frontières des deux partenaires (HO-BV). Parmi les deux interactions possibles, on ne considère que l'interaction de plus faible écart énergétique : ici entre la HO du cyclopenta-1,3-diène et la BV du propa-1,2-diène. Cette réaction est toutefois en compétition avec la réaction de Diels Alder entre le cyclopenta-1,3-diène avec lui-même (dimérisation). Dans ce cas la différence d'énergie entre les OF est plus faible (0,7 eV) ; ce qui explique pourquoi seule la réaction de dimérisation est observée expérimentalement. On peut résumer sur le schéma ci-contre.

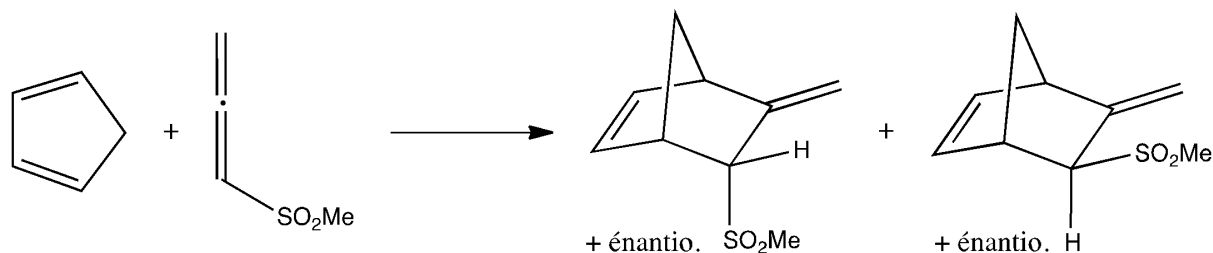
Remarque : Les auteurs ont eu la gentillesse de rappeler les énergies des OF de l'allène alors même que cela pouvait être déduit de la figure 7.

45. On a une interaction entre le système π de l'allène et du sulfonyle. Ce dernier est un groupe électroattracteur et on peut envisager une mésomérie.



Ce groupe électroattracteur conduit à une diminution de l'énergie des OF de l'allène ; ce qui rend possible une réaction de Diels-Alder avec le cyclopenta-1,3-diène avec une différence d'énergie entre le HO de cyclopenta-1,3-diène et la BV de l'allène qui est de 8,5 eV ; écart énergétique plus faible qu'entre le HO et la BV du diène !

46. D'après la réaction 45, on a alors formation des stéréoisomères suivants :



L'étude des OF révèle une absence de recouvrement entre le carbone CH_2 de l'allène car le coefficient de ce dernier est strictement nul.

Avec le diène dissymétrique, il apparait une régiosélectivité. On considère l'interaction de plus faible écart énergétique entre la HO du diène et la BV du diénophile (l'allène). Le régioisomère le plus favorable est celui où le recouvrement sera maximisé. Pour cela, on remarque que le carbone 1 du diène a le plus gros coefficient et que le carbone central de l'allène a le plus gros coefficient. Le produit majoritaire sera donc celui formant une liaison C-C entre ces deux carbones. On peut également envisager une approche équiprobable du diène de part et d'autre du plan du diène. On forme donc les deux stéréoisomères suivants :

R. Ramozzi – Lycée Berthollet, Annecy
E. Noizet – Lycée Pothier, Orléans

