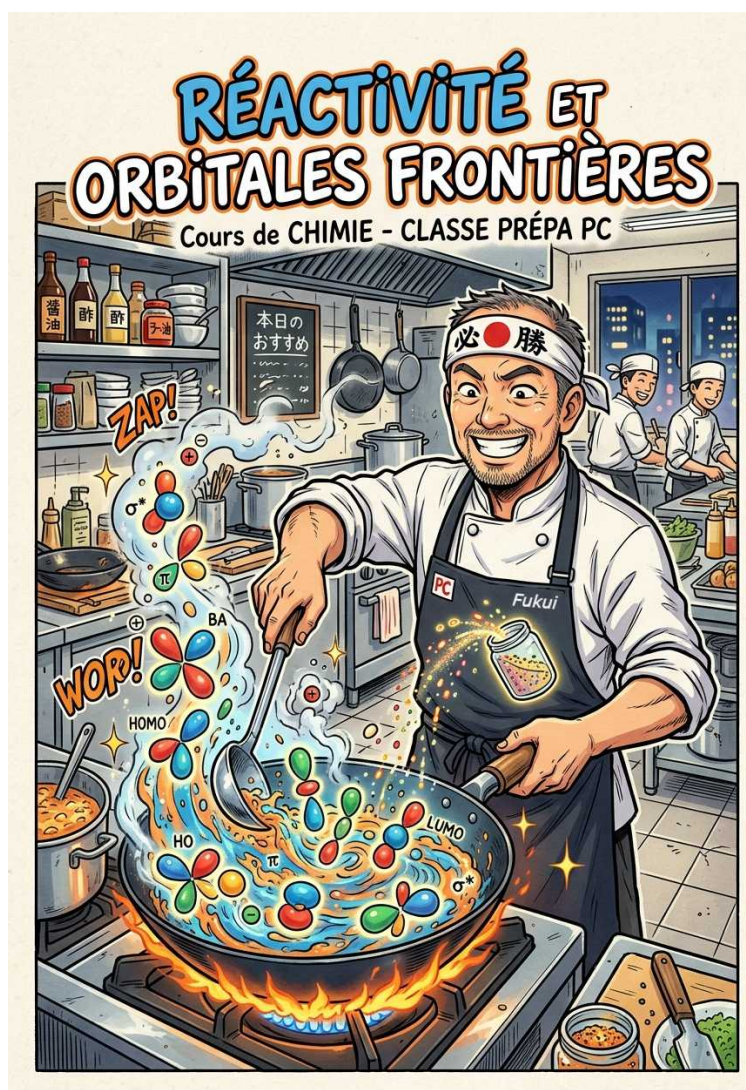


Prévision des propriétés et de la réactivité à l'aide des orbitales moléculaires

Table des matières

- I. Contrôles cinétique et thermodynamique
 - I.1. Définitions
 - I.2. Prévision du produit majoritaire sous contrôle thermodynamique
 - I.3. Prévision du produit majoritaire sous contrôle cinétique
- II. Approximation des orbitales frontalières
 - II.1. Contexte de l'approximation
 - II.2. Electrophilie et nucléophilie
- III. Prévision de la réactivité
 - III.1. Contrôle orbitalaire et contrôle de charge
 - III.2. Géométrie de l'approche entre réactifs
 - III.3. Prévision de la régiosélectivité
 - III.4. Réactivité relative



En 1952, le chimiste japonais Fukui développe une théorie permettant d'utiliser ces diagrammes d'OM pour prévoir la réactivité de certains composés. Cette théorie, dite " des **orbitales frontalières** ", lui vaut d'être lauréat du prix Nobel de chimie en 1981 avec Hoffmann, pour « leurs théories, développées indépendamment, sur les mécanismes des réactions chimiques ».

I. Contrôles Cinétique Et Thermodynamique

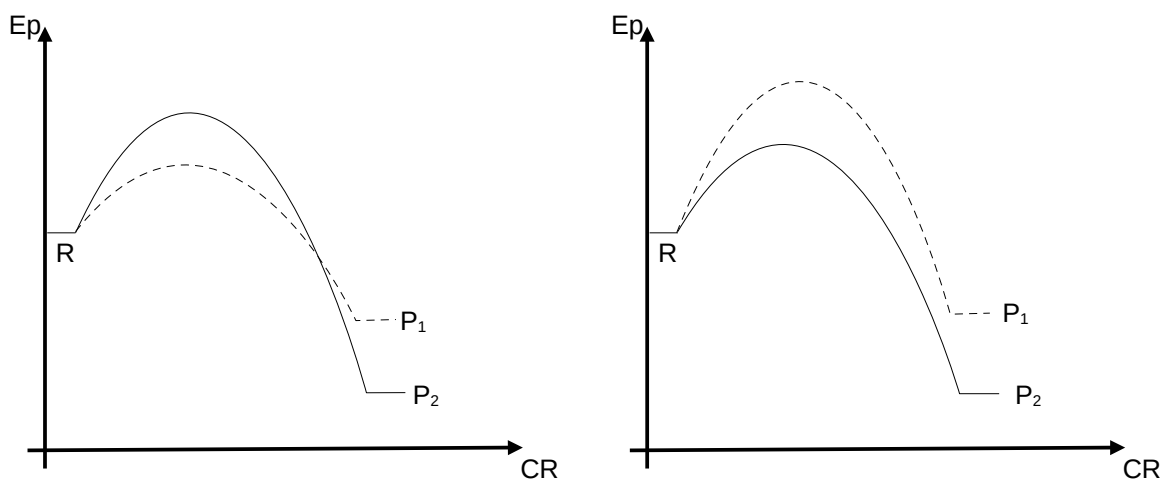
I.1. Définitions

Le premier facteur dont dépend la nature du produit final d'une réaction est le contrôle cinétique ou thermodynamique - sous lequel elle est effectuée.

♥ Produits cinétique et thermodynamique

- Le **produit cinétique** est celui qui **se forme le plus rapidement**, c'est-à-dire celui pour lequel la constante de vitesse est la plus grande dans l'étape cinétiquement déterminante.
- Le **produit thermodynamique** est le **plus stable**, c'est-à-dire celui pour lequel la constante d'équilibre de la réaction K° sera la plus élevée.

Si une réaction peut conduire à différents produits P_1 et P_2 , on distingue deux grands cas :



- Le produit cinétique se retrouve sur la courbe $E_p = f(CR)$ de l'étape cinétiquement déterminante à l'aide de la loi d'Arrhénius et en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'inversion entre énergie d'activation microscopique (E_a^* en J, lue sur le diagramme) et énergie d'activation macroscopique (E_a en $J \cdot mol^{-1}$ de la loi d'Arrhénius):
- Le produit thermodynamique étant le plus stable, il a l'énergie la plus basse.

Dans le cas où l'un des produits sera à la fois le produit cinétique et le produit thermodynamique, il sera impossible d'obtenir l'autre produit.

En revanche, dans l'autre cas, il sera possible de jouer sur les conditions expérimentales afin de se placer « sous contrôle thermodynamique » et d'obtenir P_2 majoritairement ou « sous contrôle cinétique » et d'obtenir P_1 majoritairement.

♥ Quelques paramètres expérimentaux simples à imposer permettent de favoriser l'un ou l'autre des contrôles :

Thermodynamique	Cinétique
Pour obtenir majoritairement le produit thermodynamique, il faut atteindre l'équilibre chimique donc :	Pour obtenir majoritairement le produit cinétique, il faut ralentir la réaction afin de pouvoir l'arrêter lorsque le produit qui se forme le plus rapidement est formé et de ne pas laisser le temps au produit thermodynamique de se former. On utilisera donc :

Remarque

Le produit thermodynamique ne peut être obtenu que si la réaction est renversable. En effet, si une réaction est quasi-totale, une fois le produit cinétique formé (il est formé en premier puisque plus rapidement), il sera impossible de revenir en arrière pour former le produit thermodynamique.

I.2. Prédiction Du Produit Majoritaire Sous Contrôle Thermodynamique

♥ Produit thermodynamique

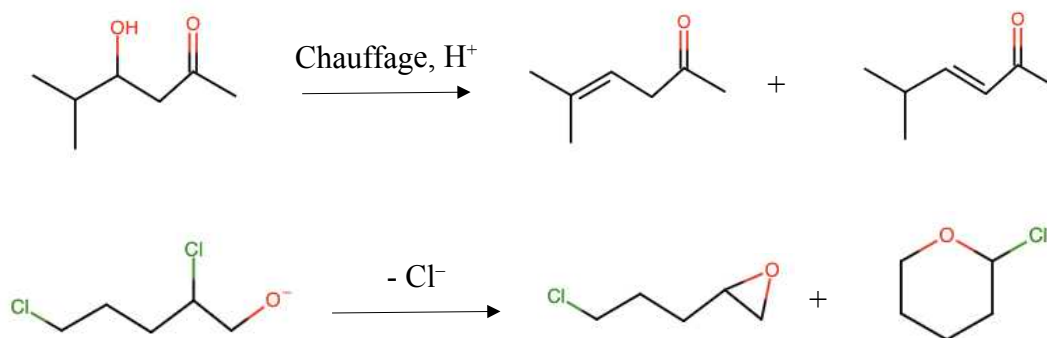
Dans une réaction sous **contrôle thermodynamique**, le produit majoritaire se détermine en comparant la **stabilité relative** des différents produits formés.

Outre les facteurs structuraux classiques, la formation de composés cycliques introduit un critère déterminant : les cycles à 6 atomes sont les plus stables, suivis de ceux à 5 atomes.

Cette différence de stabilité s'explique par la géométrie des molécules :

- **Cycles à 6 atomes** : ils adoptent préférentiellement une conformation « chaise », où les angles de liaison atteignent $109^{\circ} 28'$. Cette valeur, conforme au modèle VSEPR, minimise les répulsions électroniques.
- **Cycles plus petits** : ils présentent une forte instabilité en raison d'angles de liaison nettement inférieurs à $109^{\circ} 28'$. Cette contrainte géométrique engendre de vives répulsions électroniques, regroupées sous le terme de tension de cycle.

Application 1 Pour chacune des réactions suivantes, préciser quel est le produit majoritaire lorsque qu'elle est effectuée sous contrôle thermodynamique :



I.3. Prédiction Du Produit Majoritaire Sous Contrôle Cinétique

La détermination du produit majoritaire lors d'une réaction sous contrôle cinétique repose sur deux conditions :

- Identifier l'étape cinétiquement déterminante (ECD) ;

- Comparer les énergies d'activation (E_a) des différents chemins réactionnels envisageables.

Les réactifs de départ étant identiques, le chemin présentant l'énergie d'activation la plus faible est simplement celui dont l'état de transition est le plus stable.

Cependant, la durée de vie extrêmement courte du complexe activé le rend impossible à isoler. Sans connaissance de sa structure exacte, son énergie ne peut pas être mesurée directement. Pour estimer l'allure et l'énergie de cet état de transition, on utilise alors des outils théoriques, au premier rang desquels figure le postulat de Hammond :

♥ Postulat de Hammond

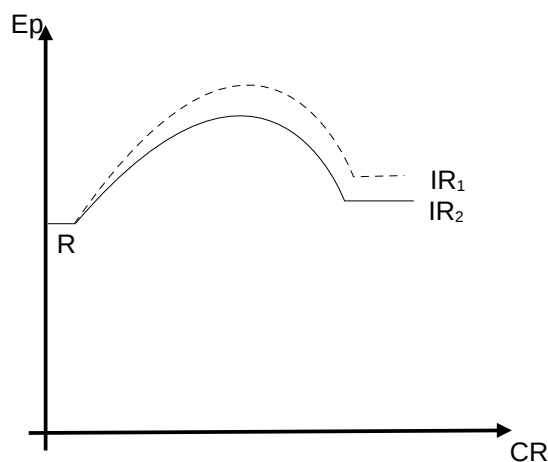
Si **deux états sont consécutifs** dans un processus réactionnel et ont des **énergies voisines**, leur interconversion n'entraîne qu'une **faible réorganisation de leur structure**.

En d'autres termes deux états proches en énergie et proches sur le profil réactionnel correspondent à des structures assez similaires.

Concrètement :

Le postulat de Hammond n'est utile que quand l'étape cinétiquement déterminante d'une réaction est endothermique :

On constate que lors d'un acte élémentaire endothermique, l'état de transition ressemble structurellement et énergétiquement aux produits (ou aux intermédiaires formés).



On peut en déduire le raisonnement suivant :

- Si l'intermédiaire IR_2 est plus stable que IR_1 , alors le premier complexe activé est également plus stable que le deuxième.
- L'intermédiaire IR_2 se formera donc plus rapidement et conduira inévitablement au produit majoritaire.

En conclusion : lorsque l'étape cinétiquement déterminante (ECD) est endothermique, le produit majoritaire sous contrôle cinétique découle de l'intermédiaire (le produit de l'ECD) le plus stable.

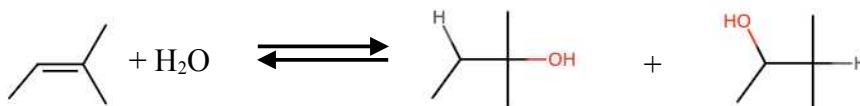
Le postulat de Hammond permet ainsi de transformer un problème complexe de réactivité cinétique en une simple comparaison de stabilité thermodynamique (déjà maîtrisée dans les chapitres précédents).

Remarque

- Si l'ECD correspond à la toute dernière étape de la réaction, le produit majoritaire sera directement le produit final le plus stable.
- En revanche, si l'ECD est exothermique ou athermique, cette déduction n'est plus valable et il faut recourir à une autre méthode.

Application 2:

Lorsqu'on effectue l'hydratation du 2-méthylbut-2-ène en milieu acide, on obtient le résultat suivant :



L'étape cinétiquement déterminante, endothermique, est la première étape de la réaction, à savoir la formation du carbocation

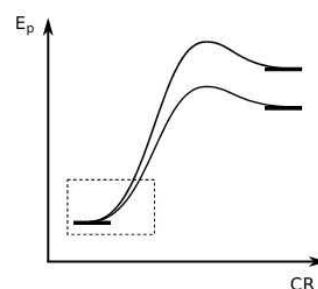
La seconde étape correspond à la fixation de la molécule d'eau sur le carbocation via son atome d'oxygène.

Expliquer les résultats expérimentaux à l'aide du postulat de Hammond.

Une méthode plus générale

Dans la quasi-totalité des réactions rencontrées dans ce cours, les profils réactionnels des différentes voies ne se croisent pas avant d'atteindre l'état de transition. Pour déterminer quel état de transition est le plus stable, il suffit donc d'observer les premières étapes de l'approche des réactifs.

L'approche la plus favorable (la plus stabilisante ou la moins déstabilisante) au tout début de l'étape cinétiquement déterminante mènera au produit majoritaire sous contrôle cinétique.



La facilité de cette approche dépend de trois facteurs principaux :

- **Les charges partielles** portées par les atomes ;
- **L'encombrement stérique** autour des centres réactifs ;
- **Le recouvrement** entre les orbitales des réactifs.

Bien que ces trois facteurs interviennent simultanément, l'un d'eux est généralement prépondérant et dicte la réactivité :

- **Contrôle de charge** : lorsque la réaction est guidée par les attractions coulombiennes les plus fortes (entre charges δ^+ et δ^-).
- **Contrôle stérique** : lorsque l'attaque se produit préférentiellement sur le site le moins encombré.
- **Contrôle orbitalaire** : lorsque l'orientation permet un recouvrement optimal entre les orbitales frontières des réactifs.

Remarque

- Il est tout à fait possible que deux contrôles différents conduisent au même produit majoritaire.
- Dans le cas où les contrôles conduisent à des prédictions différentes, seule l'expérience permet de savoir quel contrôle prédomine.

♥ Prédiction du produit majoritaire sous contrôle cinétique stérique

Sous contrôle stérique :

- Un réactif nucléophile attaquera le site électrophile le moins encombré.
- Un réactif électrophile attaquera sur le site nucléophile le moins encombré.

♥ Prédiction du produit majoritaire sous contrôle cinétique de charge

Sous contrôle de charge l'attaque du réactif se fait préférentiellement sur le site le plus riche en électrons ou le plus pauvre en électrons (en fonction de sa nature nucléophile ou électrophile).

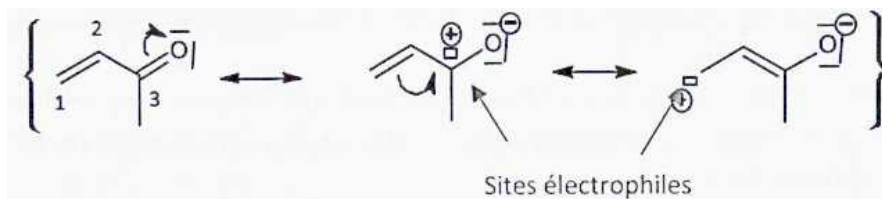
Il est possible de prévoir le site le plus/moins riche en électrons à l'aide :

- De l'analyse des effets électroniques.

- Des charges nettes des atomes au sein des molécules si elles sont données dans l'énoncé.

Application 3

Reprenons le cas d'une α -énone analogue à l'acroléine qui possède également deux sites électrophiles :



Les charges nettes des atomes C_1 , C_2 et C_3 données sur Orbimol sont : C_1 : $-0,17e$, C_2 : $-0,22e$, C_3 : $0,25e$.

1. Sous contrôle de charge, quel va être le site privilégié d'attaque d'un nucléophile sur cette α -énone?
2. Ce résultat était-il prévisible par une simple étude des effets électroniques ?
3. Même question sous contrôle stérique.

Nous savons désormais prévoir la réactivité des molécules lorsqu'elles réagissent sous contrôle cinétique stérique ou de charge. Il reste toutefois une question essentielle : comment déterminer cette réactivité lorsque la réaction est sous contrôle cinétique orbitalaire ?

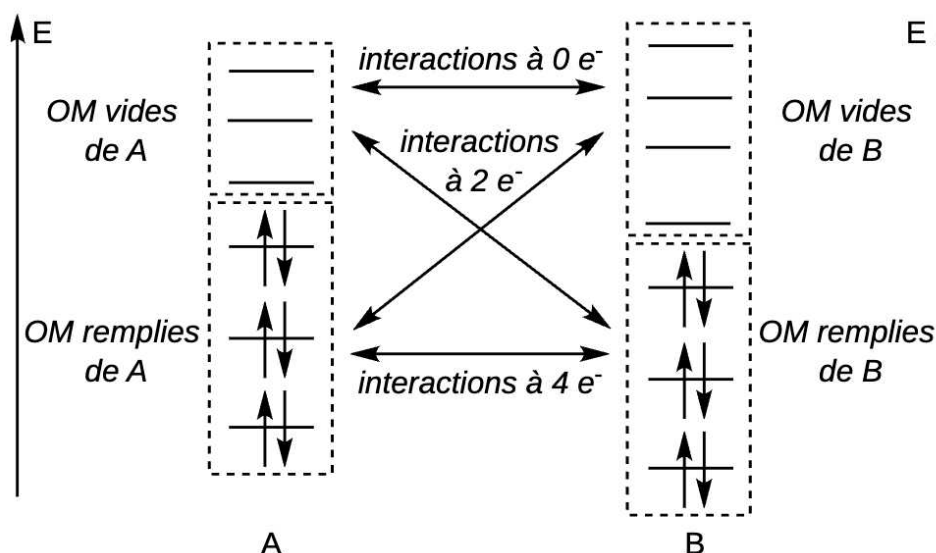
II. Approximation Des Orbitales Frontalières

II.1. Contexte De L'approximation

Les diagrammes d'OM permettent d'étudier la réactivité entre les molécules. Lorsque deux molécules A et B se rapprochent, leurs OM interagissent, et différentes interactions sont possibles :

Interaction à 0 électron	Interaction à 2 électrons	Interaction 4 électrons
Ni stabilisante ni déstabilisante	Stabilisante	Déstabilisante

Le problème c'est que pour deux molécules possédant chacune de nombreuses OM, il est très laborieux d'examiner toutes les interactions possibles.

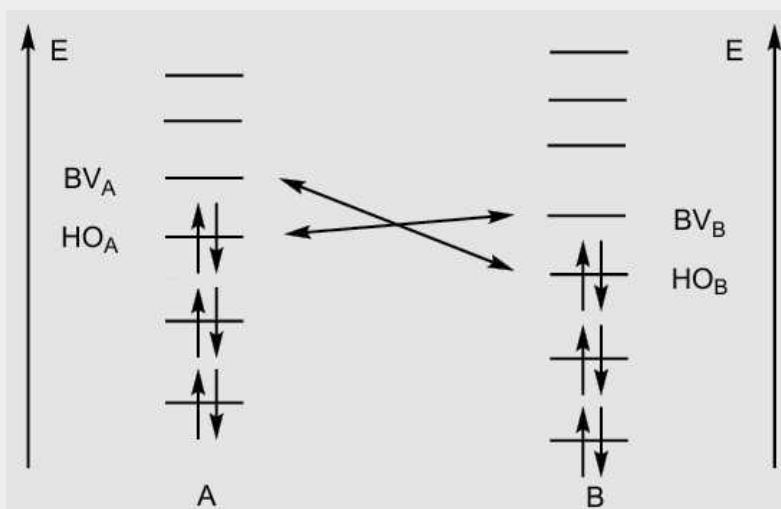


Une réaction sera d'autant plus facile que les interactions orbitales seront stabilisantes. Les interactions à 0 électron n'apportent **pas de stabilisation** à l'ensemble, et les interactions à 4 électrons sont toujours **défavorables**, étant donné que la déstabilisation apportée par l'interaction est plus forte que la stabilisation (elles traduisent la répulsion entre nuages électroniques, aussi appelée **gêne stérique**).

Pour étudier la réactivité de A et B, il faut donc s'intéresser aux **interactions à deux électrons**, qui sont stabilisantes. Cependant, il reste toujours un grand nombre d'interactions à considérer. Le japonais Ken'ichi Fukui a proposé une méthode approximative qui donne de bons résultats :

♥ Approximation des orbitales frontalières - théorème de Fukui

L'étude de la réactivité entre deux molécules A et B peut être réduite à l'étude des interactions entre la **HO de A** et la **BV de B** et **vice-versa** (BV_A/HO_B).



II.2. Electrophilie Et Nucléophilie

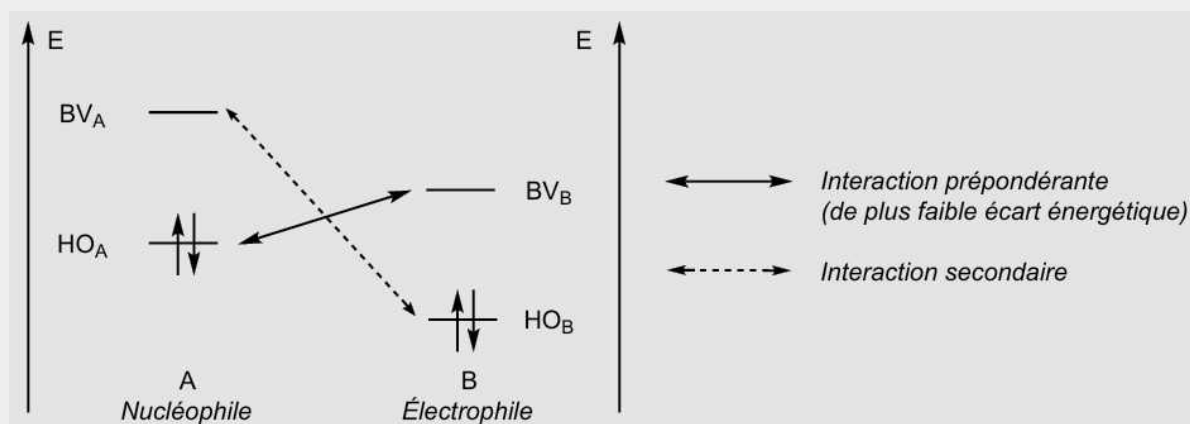
♥ Electrophile /nucléophile

- L'**électrophile** a tendance à **capter des électrons** : c'est celui qui interagit avec sa **BV** dans l'interaction principale.
- Le **nucléophile** a tendance à **céder un doublet d'électron** : c'est celui qui interagit avec sa **HO** dans l'interaction principale.

La position relative des orbitales frontalières de A et B permet de prévoir quelle espèce va jouer le rôle de nucléophile ou d'électrophile.

♥ Nucléophile et électrophile

Lors d'une réaction, l'espèce **nucléophile** est celle qui a la **HO la plus élevée en énergie**, et l'espèce **électrophile** est celle qui a la **BV la plus basse**.



L'interaction étudiée pour la réactivité est donc l'interaction entre la **HO du nucléophile** et la **BV de l'électrophile**, c'est-à-dire l'interaction avec le **plus faible écart énergétique** entre les OM considérées.

♥ Les notions de nucléophile et électrophile sont relatives aux espèces qui vont réagir ensemble.

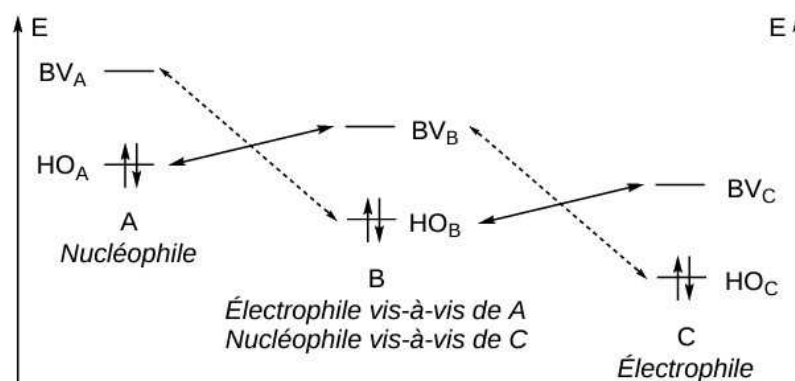
Face à deux partenaires différents, une même espèce pourra jouer les rôles de nucléophile ou d'électrophile selon les positions des orbitales frontalières.

Les exceptions sont des réactifs très électrophiles ou très nucléophiles, comme par exemple :

- H^+ qui n'a qu'une BV et ne peut donc jouer que le rôle d'électrophile.
- Les organomagnésiens qui jouent toujours le rôle de nucléophile.

Remarque

La HO du nucléophile est généralement en dessous de la BV de l'électrophile sinon les électrons risquent de se contenter de passer de la HO du nucléophile à la BV de l'électrophile : la réaction serait alors de type oxydo-réduction



Application 4

Le cyanure agit sur le chlorométhyle par un mécanisme S_N2 et la réaction est sous contrôle cinétique orbitalaire.

1. Donner l'équation bilan de la réaction.
2. Quelles orbitales frontières doit-on considérer lors de l'étude de cette réaction ?

II.3. Réactivité Sous Contrôle Orbitalaire

♥ Réactivité absolue

De même que deux orbitales atomiques (ou de fragment) ne peuvent interagir que si leur recouvrement est non nul, deux molécules ne réagissent entre elles que si le recouvrement entre leurs orbitales frontières est non nul.

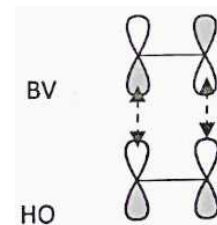
Application 5:

Pour chacune des réactions suivantes, prévoir si elle est possible (thermiquement) ou non:

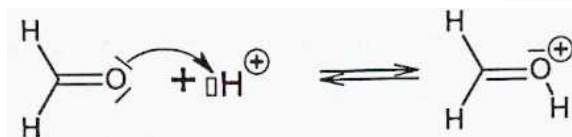
1. La cycloaddition [2+2] de l'éthène :



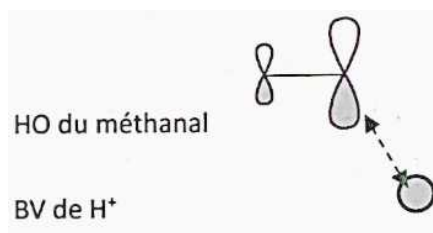
Dont l'interaction entre orbitales frontières peut se représenter comme suit :



2. L'action d'un acide sur le méthanal :



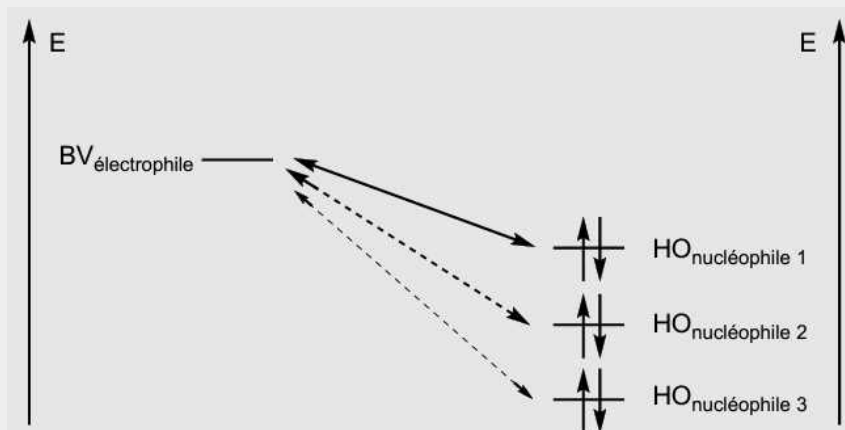
Dont l'interaction principale entre orbitales frontières peut se représenter comme suit:



Étudier la réactivité relative d'une réaction revient à déterminer quel substrat réagit préférentiellement avec un réactif donné. La théorie des orbitales frontières permet d'y répondre : plus l'écart énergétique entre les orbitales en interaction est faible, plus l'interaction stabilisante est forte.

♥ Critère de réactivité relative

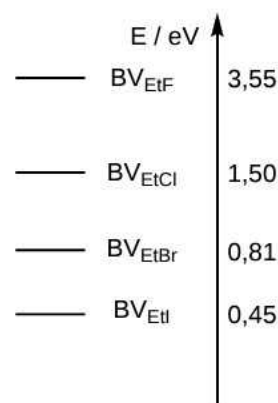
Une réaction sera d'autant **plus rapide** que l'**écart énergétique** entre les orbitales frontalières est faible.



application 6

On se propose comparer la réactivité des halogénoalcane vis-à-vis de la S_N2 , en fonction de la nature du groupement partant (Cl, Br ou I). Les énergies des BV de différents halogénoalcane sont représentées ci-contre.

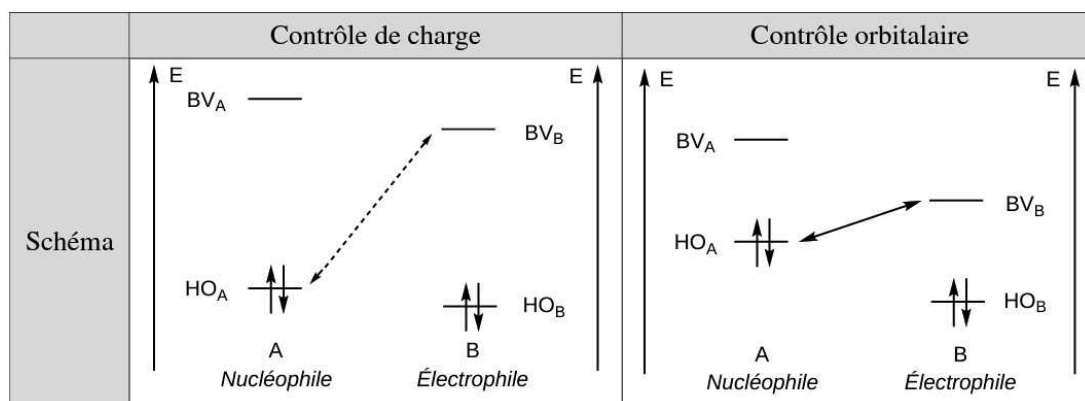
1. Où se situe la HO du nucléophile par rapport à ces BV ?
2. En déduire un classement de ces halogénoalcane par réactivité croissante vis-à-vis d'un nucléophile.
3. Comment peut-on retrouver ce résultat à l'aide d'effets électroniques ?



♥ Compétition contrôle de charge/contrôle orbitalaire

En pratique, ces deux contrôles sont favorisés dans les cas suivants :

	Contrôle de charge	Contrôle orbitalaire
Nucléophile	HO basse en énergie HO contractée Chargé négativement	HO haute en énergie HO diffuse Neutre
Électrophile	BV haute en énergie BV contractée Chargé positivement	BV basse en énergie BV diffuse Neutre



Remarque : En général, les deux types d'interactions sont présents, mais l'un est prépondérant par rapport à l'autre.

III. Prévision De La Réactivité

III.1. Prévision De La Régiosélectivité

Étudier la régiosélectivité d'une réaction revient à répondre à la question suivante : sur quel site du substrat la réaction va-t-elle se produire préférentiellement ?

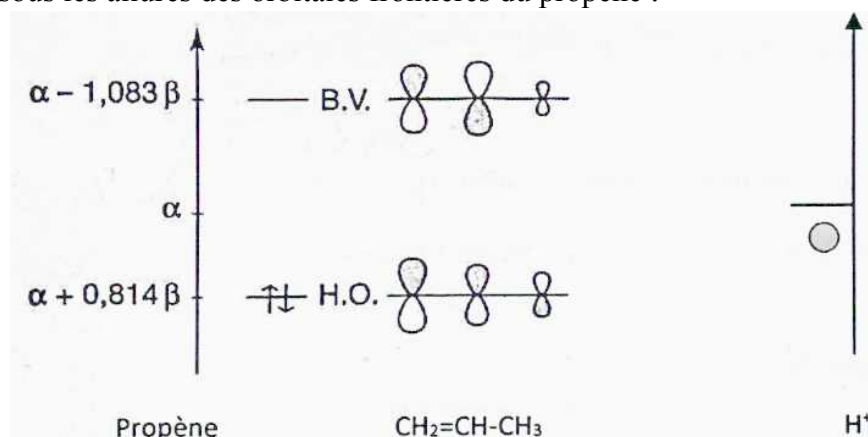
La théorie des orbitales frontières apporte une réponse fondée sur le principe de recouvrement maximal : plus le recouvrement spatial entre deux orbitales est important, plus l'interaction stabilisante est forte.

♥ Prévision de la régiosélectivité

Si plusieurs atomes réactifs existent sur une molécule, l'attaque se fera sur l'atome possédant le **plus gros lobe** dans l'orbitale frontalière concernée.

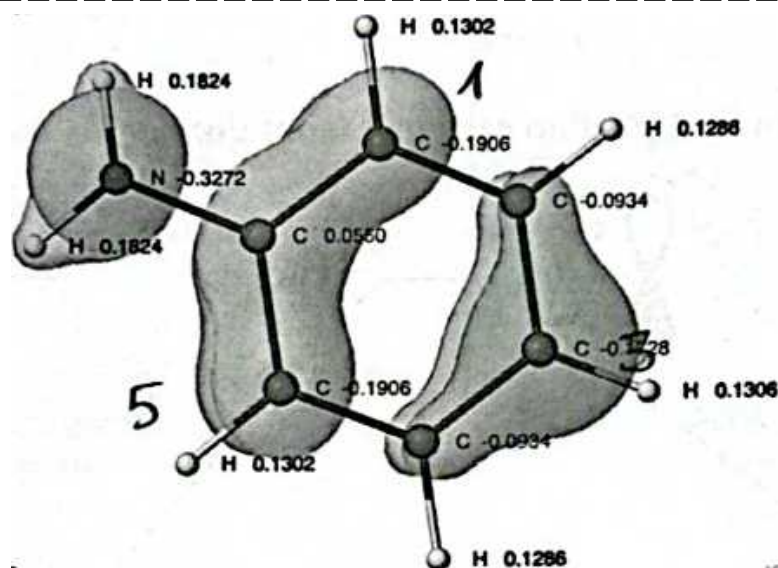
application 7

1. On donne ci-dessous les allures des orbitales frontières du propène :



Sous contrôle orbitalaire, quel va être le produit majoritairement formé lors de l'addition de H⁺ sur le propène?

2. On donne ci-dessous une surface d'isodensité de la HO de l'aniline à côté de laquelle sont indiquées les charges nettes des différents atomes.



Quel est le site le plus réactif vis-à-vis d'un électrophile sous contrôle orbitalaire ? Et sous contrôle de charge?

III.2. Géométrie De L'approche Entre Réactifs

Une fois la régiosélectivité d'une réaction établie, la question de sa stéréosélectivité se pose naturellement. Pour analyser la stéréochimie d'une transformation, il faut déterminer la géométrie de l'approche : comment le réactif s'approche-t-il du substrat ? (par-dessus, par-dessous, avec quel angle d'attaque...), ce qui nécessite une représentation tridimensionnelle rigoureuse des espèces en présence. Sous contrôle cinétique orbitalaire, la stéréosélectivité est également gouvernée par le principe de recouvrement maximal

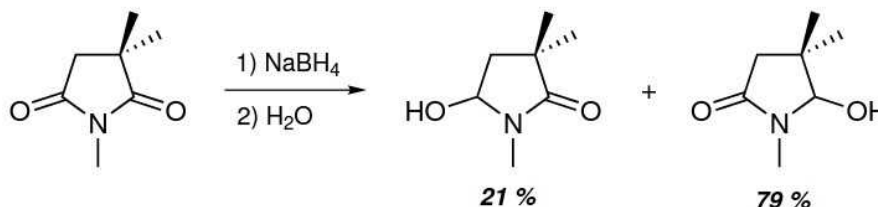
♥ Géométrie d'approche entre deux réactifs

Si plusieurs approches entre les réactifs sont possibles, la plus favorable est celle qui **maximise le recouvrement** entre la **HO du nucléophile** et la **BV de l'électrophile**.

Remarque : Corollaire: si le recouvrement entre les orbitales frontalières est nul la réaction ne peut pas avoir lieu, sous contrôle orbitalaire.

L'addition nucléophile sur un carbonyle

Lors de l'addition nucléophile d'un hydrure sur le composé ci-dessous, on observe la régiosélectivité suivante:

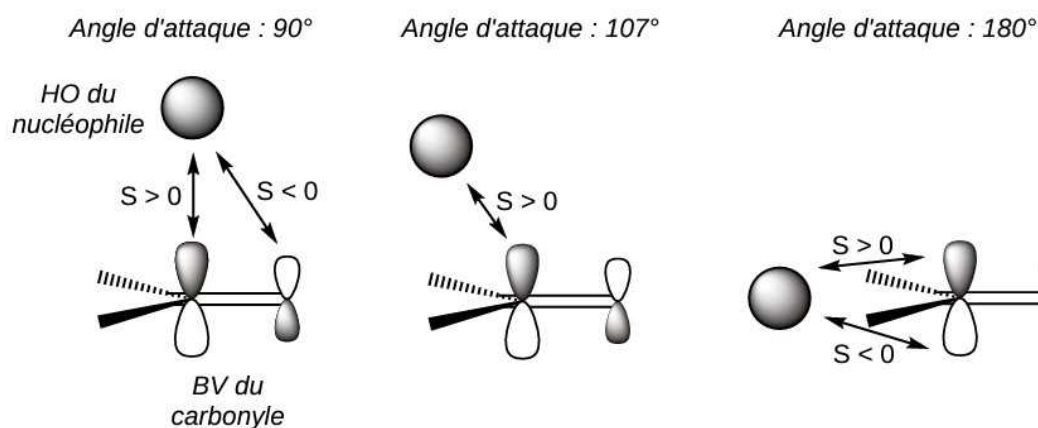


Pour comprendre ce résultat, il faut trouver l'angle d'approche du nucléophile par rapport à la double liaison.

Lors d'une AN, les orbitales frontalières à considérer sont :

- la BV du carbonyle, de type π^* ;
- la HO du nucléophile, que l'on modélise ici par une orbitale de type s .

Plusieurs approches sont possibles:



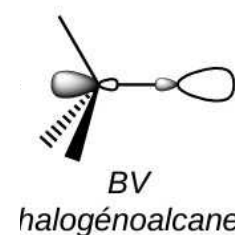
L'approche qui maximise le recouvrement est celle où le nucléophile s'additionne sur le carbone avec un angle de 107° par rapport à la liaison CO (angle de Burgi-Danitz).

Cela permet de comprendre la régiosélectivité observée ci-dessus: en effet en s'approchant avec un angle de 107° , le nucléophile est gêné stériquement par les deux méthyles à l'opposé de la liaison C=O de gauche. Il est donc plus favorable de s'approcher de la liaison C=O de droite.

Application 8 :

1. Dessiner le mécanisme S_N2 de l'action du cyanure sur le chlorométhyle en rappelant la stéréochimie de la réaction.

La BV du chlorométhyle est représentée ci-contre :

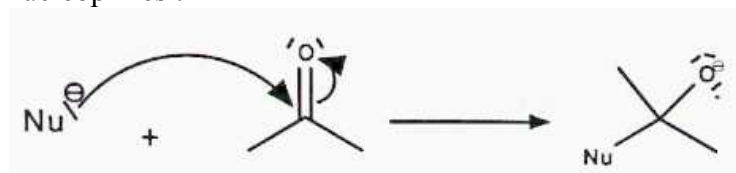


La HO du cyanure sera modélisée par une orbitale $1s$.

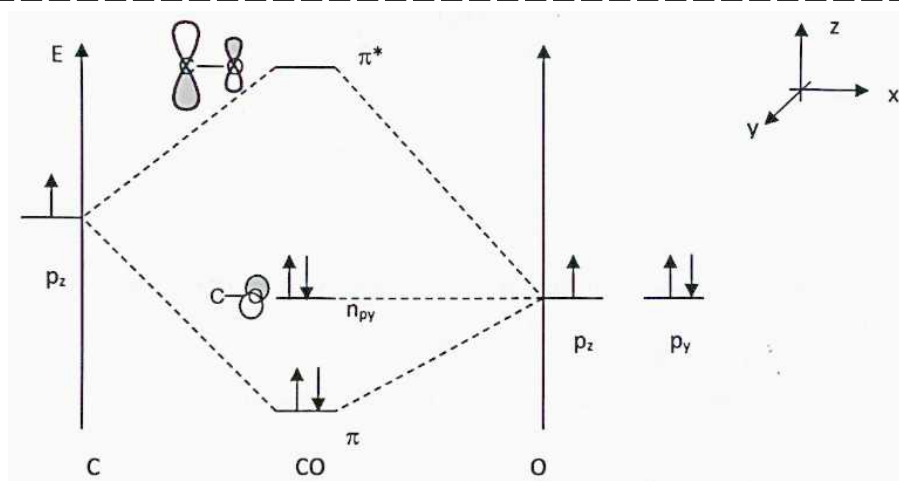
2. Expliquer l'inversion de Walden à l'aide des orbitales frontalières.

Application 9

Les carbonyles sont très utilisés en chimie organique de par la réactivité/relative fragilité de la liaison C=O qui peut subir des additions nucléophiles :



Les orbitales frontalières du groupement C=O d'un carbonyle sont données ci-dessous :



1. Quel est le site électrophile de la liaison C=O d'un carbonyle? Est-ce cohérent avec le diagramme orbitalaire?

Les énergies des BV de différents carbonyles sont données ci-dessous: lone sur C: coherent

Molécule	Méthanal	Éthanal	Propanone
Énergie de la BV (eV)	0,79	0,83	0,85

3. Classer ces molécules par ordre de réactivité croissante sous contrôle orbitalaire, sous contrôle stérique et sous contrôle de charge. Conclure