

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

## Plan du chapitre

- I. Diagrammes d'OM de molécules polyatomiques
  - I.1. Méthode des fragments
  - I.2. Prévision des propriétés d'une molécule
- 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

Les diagrammes d'orbitales moléculaires (OM) sont utilisés pour comprendre les propriétés des molécules diatomiques. Leur utilisation peut être étendue aux **molécules polyatomiques**, et dans des cas simples, ils peuvent être construits " à la main ".

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. Diagrammes D'OM De Molécules Polyatomiques

## I.1. Méthode Des Fragments

Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) d'une molécule polyatomique, il n'est plus possible de raisonner en observant les recouvrements deux à deux des orbitales atomiques (OA), car plus de deux atomes sont impliqués dans les interactions.

Dans le cas des molécules simples, c'est-à-dire possédant au minimum deux éléments de symétrie, il est possible d'utiliser la **méthode des fragments**.

Tout d'abord, la molécule est décomposée en **fragments**:

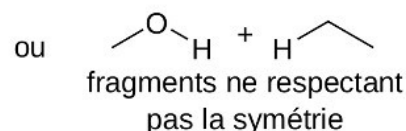
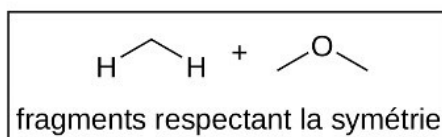
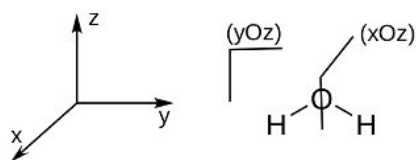
### Fragment

Un fragment est un groupe fictif d'atomes, qui possède un maximum d'éléments de symétrie communs avec la molécule complète.

### Remarques:

- Cette méthode est fondée sur le principe de la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) ;
- Pour certaines molécules, il existe plusieurs manières de décomposer la molécule en fragments.

Pour la molécule d'eau  $H_2O$ , orientée comme sur le schéma ci-dessous, on compte deux plans de symétrie, (xOz) et (yOz). La molécule peut être découpée en deux fragments: l'atome d'oxygène et le fragment  $H_2$  étiré (distance entre les atomes d'hydrogène plus grande que dans la molécule de  $H_2$ ), tous les deux symétriques par rapport à (xOz) et (yOz).



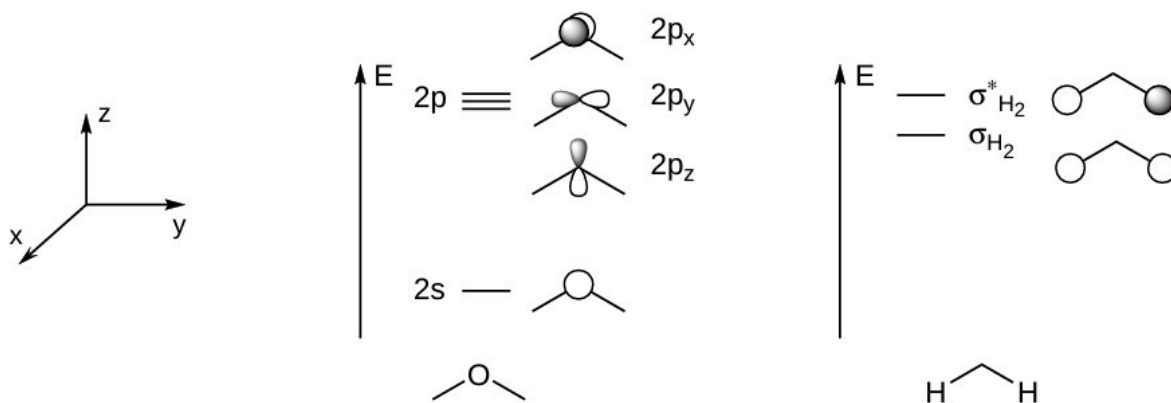
Il faut ensuite construire les diagrammes d'orbitales de chacun des fragments, puis les faire interagir pour obtenir le diagramme d'OM de la molécule complète.

### Interaction entre les orbitales de fragment

Pour déterminer quelles orbitales de fragments interagissent, les mêmes critères que ceux utilisés pour les molécules diatomiques sont utilisés :

- critère de **recouvrement/de symétrie** : les deux orbitales interagissent uniquement si leur recouvrement est non nul/si elles ont les mêmes propriétés de symétrie par rapport à tous les éléments de symétrie de la molécule;
- critère **énergétique** : les deux orbitales interagissent uniquement si leur différence d'énergie n'est pas trop élevée.

Pour  $\text{H}_2\text{O}$ , les diagrammes d'orbitales des deux fragments sont:

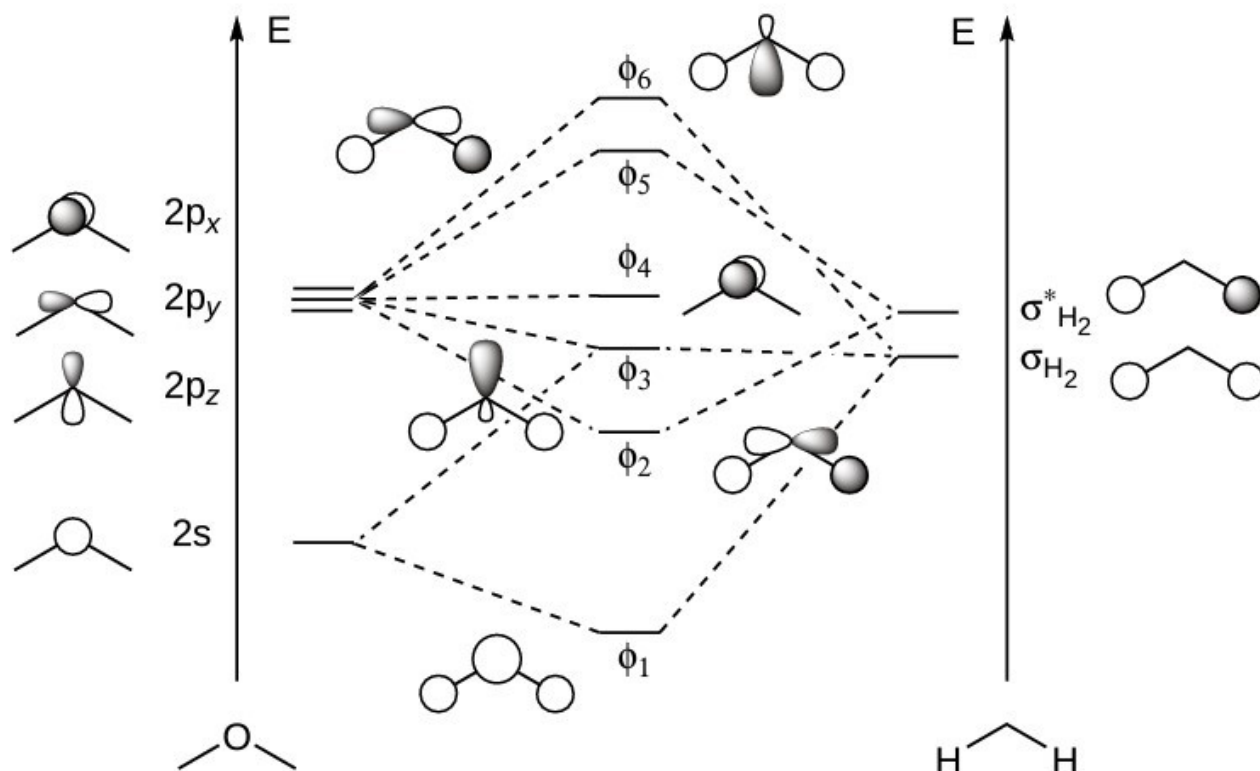


Remarque : Pour le fragment  $\text{H}_2$ , les deux OM sont plus proches en énergie que dans la molécule  $\text{H}_2$  car les atomes sont plus éloignés, donc le recouvrement entre les OA est plus faible.

Les interactions à considérer sont donc :

- une interaction à trois orbitales:  $\sigma_{\text{H}_2} \leftrightarrow 2s_{\text{O}}, 2p_{z\text{O}}$  :
- une interaction à deux orbitales:  $\sigma_{\text{H}_2}^* \leftrightarrow 2p_{y\text{O}}$  :
- une orbitale non liante:  $2p_{x\text{O}}$

Le diagramme d'orbitales moléculaires de  $\text{H}_2\text{O}$  couplée obtenu est présenté à la page suivante.



Remarque: On constate que, de même que pour les molécules diatomiques, plus les orbitales sont hautes en énergie, plus elles comportent de plans nodaux.

## I.2. Prévision Des Propriétés D'une Molécule

De même qu'avec les molécules diatomiques, on peut prévoir certaines propriétés des molécules polyatomiques à partir de leurs diagrammes d'OM, une fois remplis par les électrons de valence.

### Remplissage du diagramme d'OM à l'état fondamental

Pour placer les électrons de valence dans le diagramme d'OM et établir ainsi la configuration électronique à l'état fondamental, les **règles de Pauli, Klechkowski et Hund** vues pour les atomes et ions monoatomiques restent applicables.

Dans  $\text{H}_2\text{O}$ , O apporte 6 électrons de valence, et chaque H apporte 1 électron de valence : il y a donc 8 électrons à placer dans le diagramme.

La configuration électronique de  $\text{H}_2\text{O}$  est donc :  $(\phi_1)^2(\phi_2)^2(\phi_3)^2(\phi_4)^2$  .

Il est possible de comparer l'adéquation entre la nature des OM peuplées et la **formule de Lewis** de la molécule.

- Dans le diagramme de  $\text{H}_2\text{O}$ , les OM  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont liantes et remplies: c'est en adéquation avec la présence de deux liaisons simples dans  $\text{H}_2\text{O}$ . Cependant, il n'est pas possible d'attribuer une OM à une liaison en particulier. En effet, les OM sont symétriques et délocalisées sur chacune des liaisons: chaque liaison est donc décrite par l'ensemble de ces deux OM.

- Les OM  $\phi_3$  et  $\phi_4$  sont remplies et non liantes (quasi non liante pour  $\phi_3$  , principalement développée sur l'atome d'oxygène vers l'extérieur de la molécule): ceci est en accord avec la présence de deux doublets non liants sur l'atome d'oxygène.

Deux OM en particulier sont intéressantes pour l'étude de la réactivité des molécules:

### Orbitales frontalières: HO et BV

- L'OM occupée de plus haute énergie est appelée **haute occupée** (HO).

- L'OM vide de plus basse énergie est appelée **basse vacante** (BV).

Ces OM sont appelées **orbitales frontalières**.

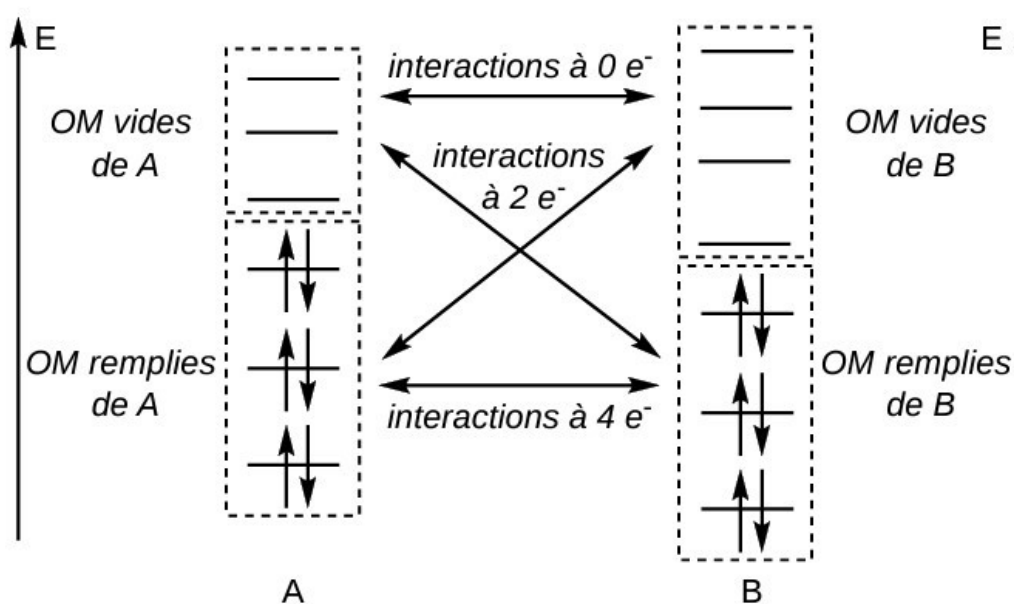
Pour  $\text{H}_2\text{O}$ , la HO est  $\phi_4$  et la BV est  $\phi_5$

## 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 apparaissent :

- interactions à 0 électron entre les OM vides de A et de B;
- interactions à 2 électrons entre les OM vides de A et remplies de B et vice-versa;
- interactions à 4 électrons entre les OM remplies de A et de B.

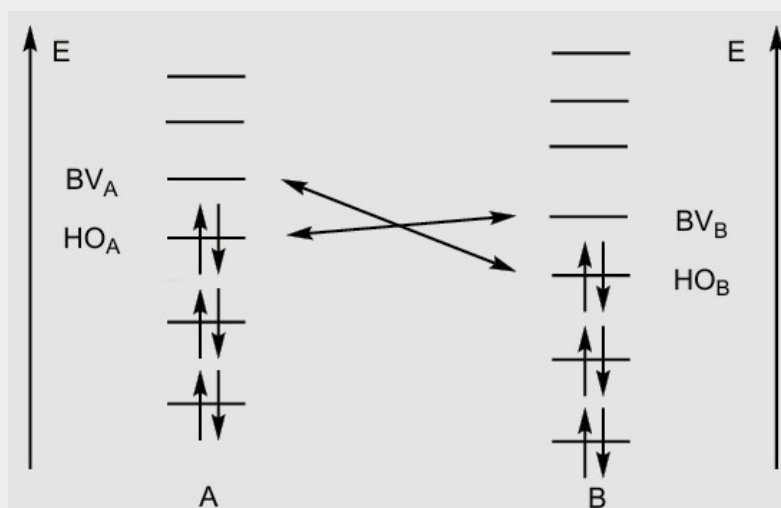


Les interactions à 0 électron n'apportent **pas de stabilisation** à l'ensemble, et les interactions à 4 électrons sont toujours **défavorables**, étant donné que la déstabilisation apportée par l'interaction est plus forte que la stabilisation (elles traduisent la répulsion entre nuages électroniques,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

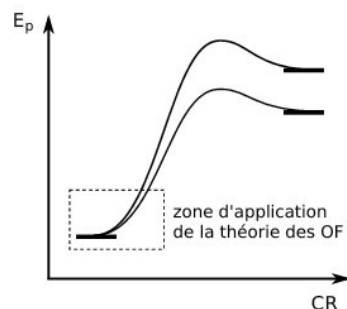
Pour étudier la réactivité de A et B, il faut donc s'intéresser aux **interactions à deux électrons**, qui sont stabilisantes. Cependant, il reste toujours un grand nombre d'interactions à considérer. Le problème peut être simplifié en utilisant l'**approximation des orbitales frontalières** :

#### 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** ( $BV_A/HO_B$ ).



Remarque : En raisonnant sur les orbitales frontalières, on s'intéresse uniquement à l'approche entre les OM des réactifs, et donc aux pentes des profils réactionnels proches de l'état initial. Ceci nécessite d'être sous contrôle cinétique, car on ne s'intéresse pas aux énergies des états finaux. Or, sous contrôle cinétique, c'est l'écart énergétique entre l'état initial et l'état de transition qui détermine quelle réaction est la plus rapide. Cette approximation repose donc sur le fait qu'il n'y a pas de croisement des profils réactionnels entre l'état initial et l'état de transition.

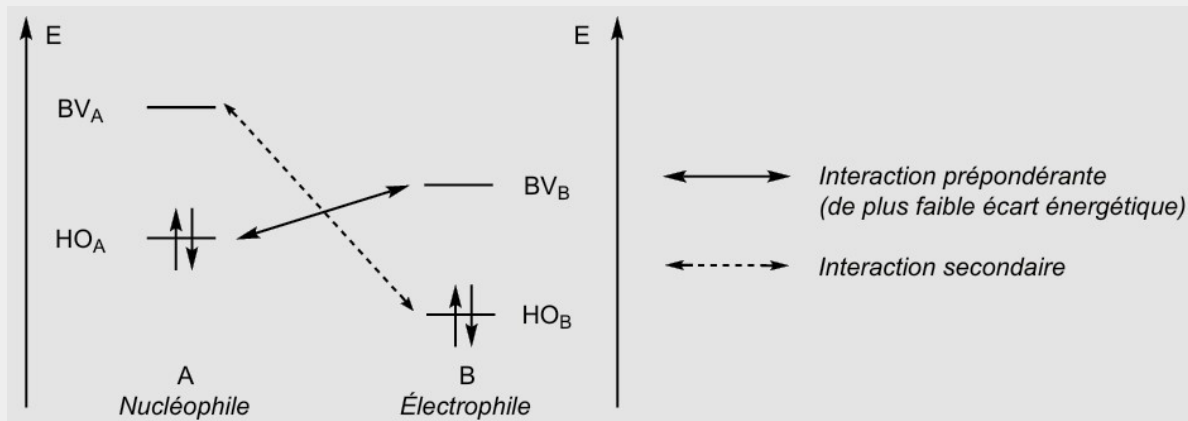


## II.2. Electrophilie Et Nucléophilie

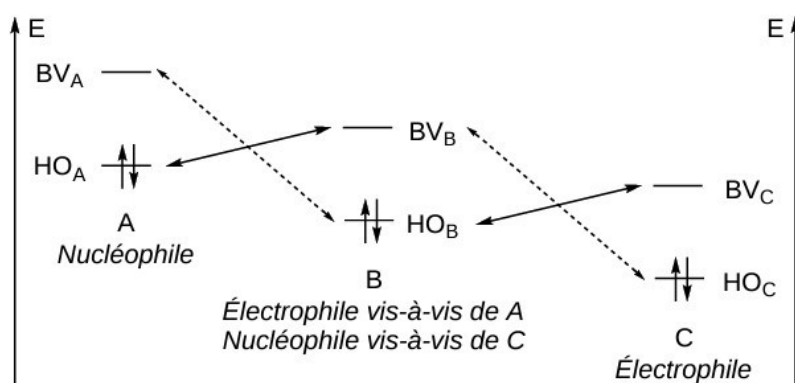
La position relative des orbitales frontalières de A et B permet de prévoir quelle espèce va jouer le rôle de nucléophile ou d'électrophile.

### 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**.



Remarque : 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



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**.

### III. Prévision De La Réactivité

#### III.1. Contrôle Orbitalaire Et Contrôle De Charge

L'analyse des orbitales frontalières ne permet pas de prévoir systématiquement les caractéristiques d'une réaction chimique. Cela dépend de la nature des réactifs.

On parle de différents types de **contrôles**.

#### Contrôle de charge et contrôle orbitalaire

Une réaction est dite:

- sous **contrôle de charge** si sa réactivité est régie par les interactions **électrostatiques** entre les réactifs;
- sous **contrôle orbitalaire** si sa réactivité est régie par les **recouvrements** entre les orbitales frontalières des réactifs.

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

	Contrôle de charge	Contrôle orbitalaire
Schéma		

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

#### III.2. Géométrie De L'approche Entre Réactifs

La théorie des orbitales frontalières permet de prévoir la géométrie d'approche entre deux molécules qui réagissent sous contrôle orbitalaire.

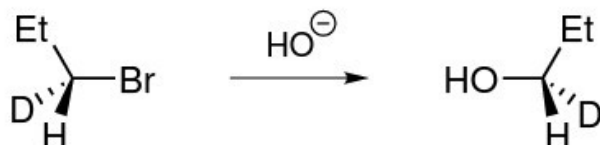
#### Géométrie d'approche entre deux réactifs

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.

La substitution nucléophile de type 2 ( $S_N2$ )

Lors de la réaction du bromoalcane ci-dessous en présence du nucléophile  $HO^-$ , on obtient un unique énantiomère :

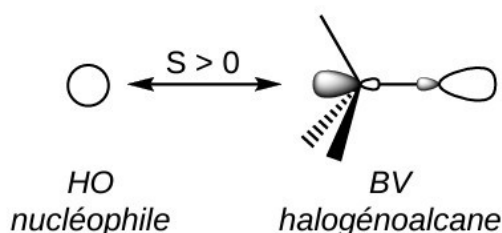


Lors d'une  $S_N2$ , les orbitales frontalières à considérer sont :

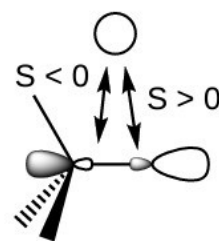
- la BV de l'halogénoalcane, de type  $\sigma^*$ ;
- la HO du nucléophile, qu'on représente ici par une orbitale de type s.

Deux approches sont envisageables:

*Approche avec inversion de configuration :*



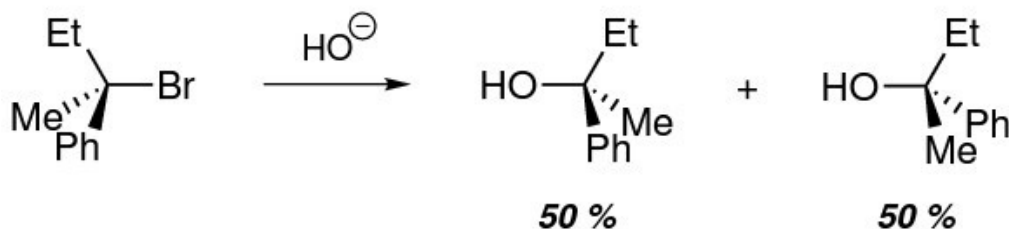
*Approche avec rétention de configuration :*



L'approche qui maximise le recouvrement entre les orbitales frontalières est celle menant à l'inversion de configuration, elle est donc favorisée : on obtient ainsi un unique énantiomère (inversion de Walden).

La substitution nucléophile de type 1 ( $S_N1$ )

Lors de la réaction du bromoalcane ci-dessous en présence du nucléophile  $HO^-$ , on obtient un mélange racémique des deux produits de substitution :



Lors de la  $S_N1$ , l'addition du nucléophile se fait sur le carbocation formé suite au départ de l'halogénure. La BV du carbocation a l'allure suivante :

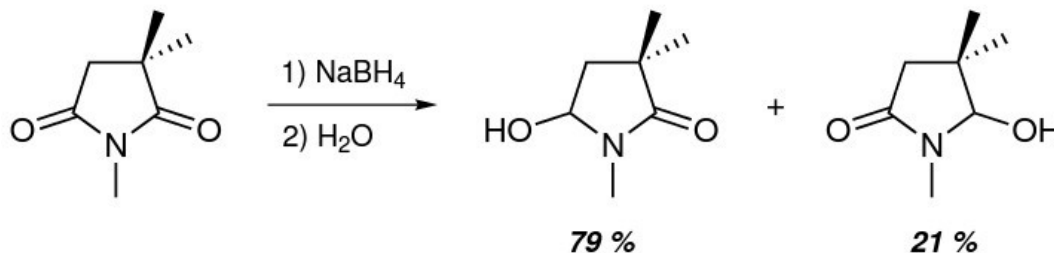


Les additions sur chaque face sont donc équiprobables car le recouvrement est identique dans les deux cas : il y a racémisation.



L'addition nucléophile sur un carbonyle

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

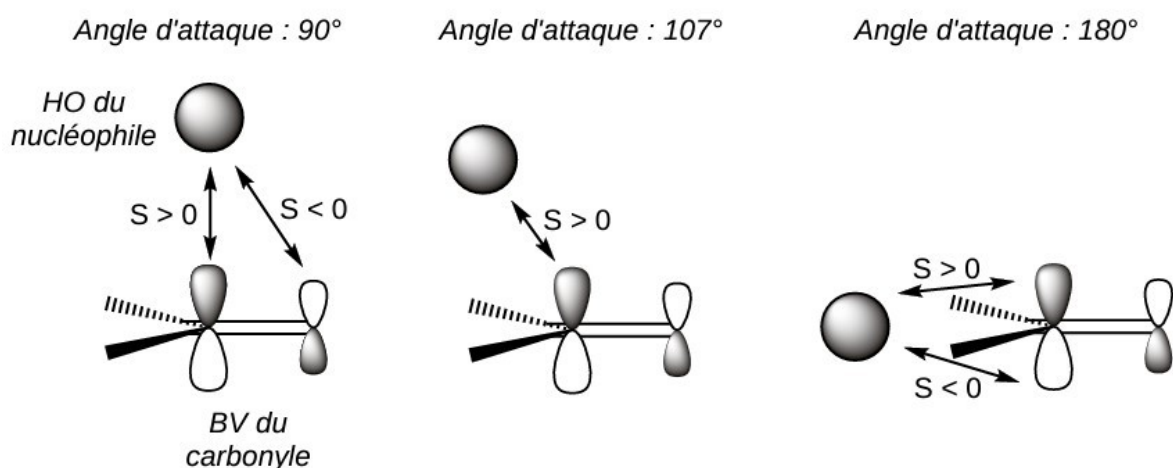


Pour comprendre ce résultat, il faut trouver l'angle d'approche du nucléophile par rapport à la double liaison.

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

- la BV du carbonyle, de type  $\pi^*$ ;
- 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  $107^\circ$  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  $107^\circ$ , 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.

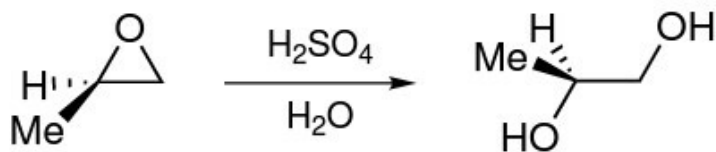
### III.3. Prédiction De La Régiosélectivité

Ce critère de recouvrement maximal permet également de prévoir la régiosélectivité de certaines réactions sous contrôle orbitalaire.

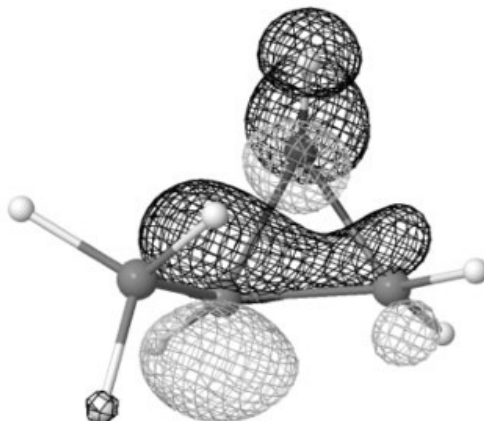
#### Prédiction de la régiosélectivité

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.

L'ouverture du méthyloxirane en milieu acide conduit majoritairement au produit suivant:



L'attaque du nucléophile se fait donc sur le carbone le plus encombré. Pour comprendre ceci, on s'intéresse à la BV du méthyloxirane protoné, intermédiaire réactionnel sur lequel s'additionne la molécule d'eau :



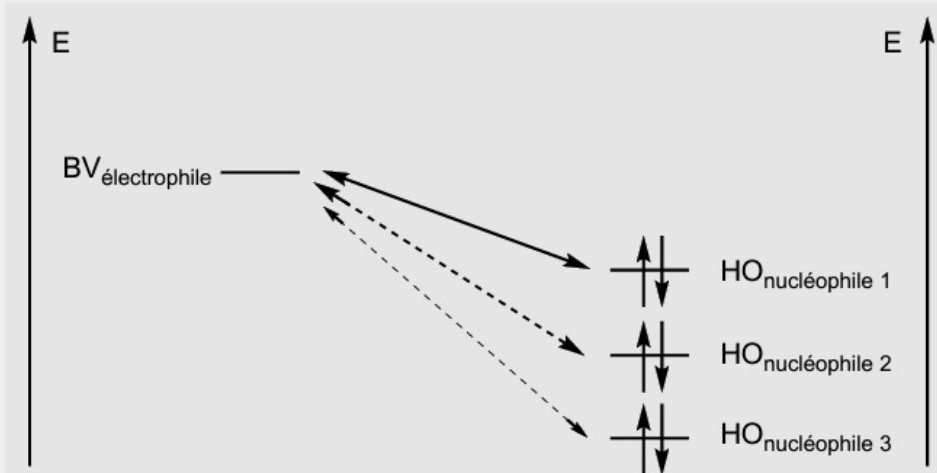
Le lobe le plus gros est celui du carbone le plus encombré, c'est donc sur lui que se fait l'attaque du nucléophile.

### III.4. Réactivité Relative

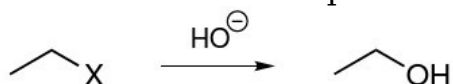
L'utilisation des orbitales frontalières permet également de comparer la réactivité de différentes espèces face à un même réactif.

#### Critère de réactivité relative

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

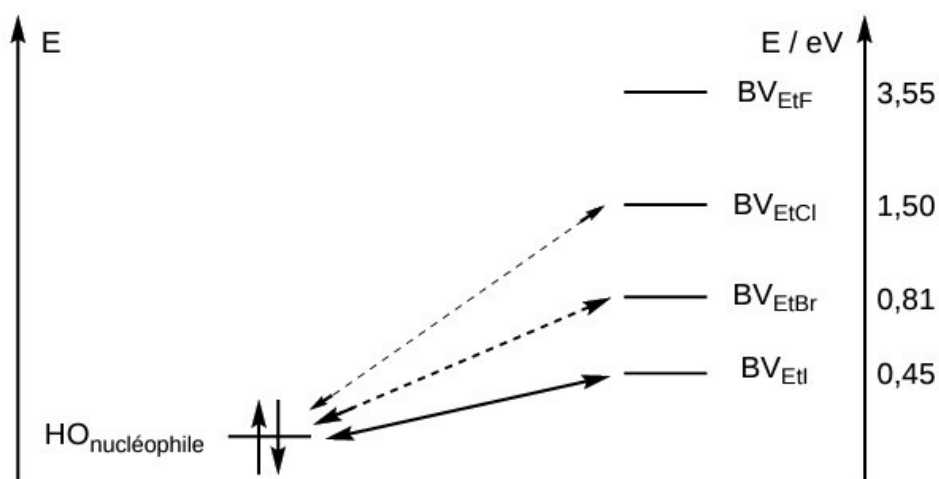


On observe les constantes de vitesse suivantes pour la réaction de S<sub>N</sub>2 ci-dessous :



X =	F	Cl	Br	I
$k_X/k_F$	1	200	1000	3000

Ceci peut s'expliquer en comparant les énergies des BV des différents halogénoalcane (orbitales  $\sigma^*$ ):



Les BV sont de plus en plus basses dans la série EtF > EtCl > EtBr > EtI, donc l'écart énergétique est de plus en plus faible et la réactivité augmente dans cette série.