

MODELE QUANTIQUE DE LA MOLECULE

OM ET PRÉDICTION DE LA RÉACTIVITÉ

La plupart des transformations effectuées en chimie organique mettent en jeu des réactions compétitives, ce que reflète la composition du système à l'état final : en général, on obtient non pas un seul composé, mais un mélange de différentes molécules. Parvenir à orienter le système vers la formation d'un composé unique est par conséquent un défi constant. La problématique est donc la suivante : comment prévoir, voire contrôler, la sélectivité d'une transformation chimique ?

I Contrôle cinétique

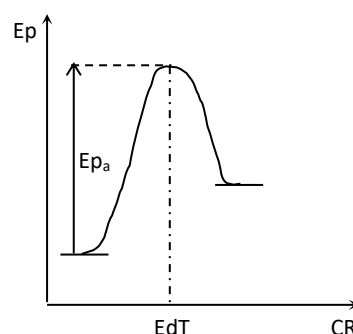
1. Définition

On dit qu'une réaction est **sous contrôle cinétique** si le produit **majoritairement obtenu** est le produit **formé le plus rapidement**.

Ce qui est déterminant, c'est la **vitesse** de la réaction.

Soit une réaction sous contrôle cinétique. Pour prévoir quel sera le produit majoritaire, il faut comparer les vitesses de formation respectives des différents produits possibles.

Or la vitesse de formation dépend de sa constante de vitesse k , donc de l'énergie d'activation de son étape cinétiquement déterminante. Problème : la structure de l'état de transition n'est en général pas connue, et donc son énergie non plus. Il faut donc des modèles permettant de comparer ces énergies d'activation.



Rappel de PCSI :

Postulat de Hammond : au cours d'un acte élémentaire, si deux états successifs ont une énergie proche, alors leur structure est également proche.

2. Types de contrôle cinétique

Lorsque la réaction a un état de transition dit **précoce**, alors la structure de l'état de transition est proche de celles des réactifs. On considère alors que la vitesse d'une réaction dépend des **interactions entre les réactifs** lorsqu'ils s'approchent l'un de l'autre. On considère donc que ce qui importe, c'est l'état du système **au début** de l'acte élémentaire.

Ces interactions sont de différentes natures ; selon les réactions, un type d'interaction peut prendre le pas sur les autres. Si la réaction est sous contrôle cinétique, il y a alors différents types de contrôle cinétique. Dans ce cas, on étudie les caractéristiques des **réactifs** de la réaction.

a. Contrôle stérique

Il y a contrôle stérique lorsque les interactions prédominantes sont les **interactions stériques** entre les réactifs.

La vitesse de la réaction dépendra principalement de l'encombrement stérique des réactifs : plus l'encombrement stérique est important, plus la vitesse de la réaction sera faible.

Ainsi, une réaction sous contrôle (cinétique) stérique aura lieu majoritairement sur les sites réactionnels les moins encombrés.

b. Contrôle de charges

Il y a contrôle de charges lorsque les interactions prédominantes sont les **interactions électrostatiques** entre les réactifs.

La vitesse dépendra principalement des charges partielles δ^+ et δ^- portées par les sites réactionnels : plus ces charges sont importantes, plus la vitesse de la réaction est élevée.

Application : soit une molécule possédant plusieurs sites électrophiles et soumise à l'attaque d'un nucléophile. Si la réaction est sous contrôle (cinétique) de charges, le produit majoritaire est celui issu de la réaction au niveau du site électrophile de plus grosse charge partielle δ^+ .

c. Contrôle orbitalaire ou frontalier

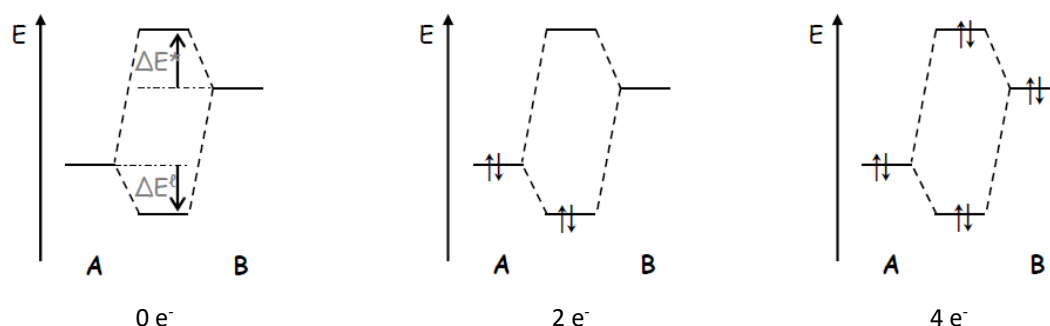
Il y a contrôle frontalier (ou contrôle orbitalaire) lorsque les interactions prédominantes sont les interactions entre certaines orbitales moléculaires, appelées **orbitales frontalières** des réactifs. Le contrôle frontalier s'applique tout aussi bien à des cas de régiosélectivité que de stéréosélectivité.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons développer cette notion d'orbitales frontalières.

II **Approximation des orbitales frontalières**1. *Interactions entre OM des réactifs*

Soit une réaction entre deux molécules **A** et **B**. Lorsque **A** et **B** se rapprochent pour réagir, leurs OM vont interagir.

Il existe plusieurs types d'interactions : des interactions dites à 0, 2 ou 4 électrons :



De toutes ces combinaisons linéaires ou interactions, on s'intéresse à celles qui seront stabilisantes ; ces interactions sont les interactions à 2 électrons : entre une OM occupée de **A** (resp. **B**) et une OM vacante de **B** (resp. **A**). Les 2 électrons sont stabilisés d'une quantité d'énergie $|\Delta E^0|$

2. *Orbitales frontalières*

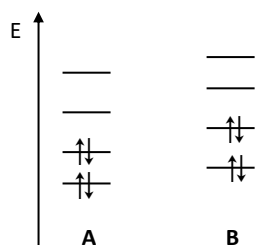
Plus cette stabilisation $|\Delta E^0|$ est élevée, plus la réaction sera rapide ; sous contrôle frontalier, le produit obtenu sera majoritaire.

Rappel : $|\Delta E^0|$ dépend du recouvrement S et de l'écart d'énergie entre OM combinées :

- plus $|S|$ est élevé, plus $|\Delta E^0|$ est élevé
- plus l'écart d'énergie entre OM combinées est faible, plus $|\Delta E^0|$ est élevé.

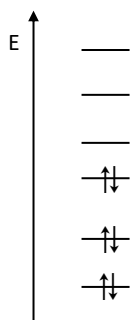
Dans un 1^{er} temps, on considère l'importance de l'écart énergétique entre une OM occupée de **A** (resp. **B**) et une OM vacante de **B** (resp. **A**).

De toutes les interactions à 2 e⁻ entre OM de A et de B, on ne retient donc que deux d'entre elles :



On remarque donc que pour chaque molécule, 2 de ses OM jouent un rôle privilégié :

Soit **A** une molécule organique, avec un diagramme d'OM du type suivant :



On appelle :

- **HO** (plus haute occupée) de **A**, l'OM de **A** de **plus haute énergie occupée** par des électrons
- **BV** (plus basse vacante) de **A**, l'OM de **A** de **plus basse énergie** vide d'électron
- **Orbitales frontalières** (notées **OF**) de **A**, la HO et la BV de **A**.

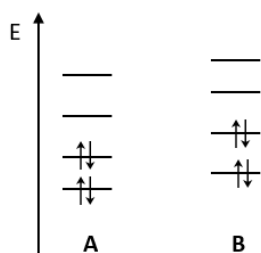
Remarque : les OM étant remplies par ordre d'énergie croissante (principe de stabilité), la HO d'un composé **A** est toujours plus basse en énergie que sa BV.

Théorème de Fukui ou approximation des orbitales frontalières : pour prévoir le produit majoritaire entre 2 molécules **A** et **B** en réaction sous contrôle frontalier, on ne retient que 2 interactions :

- l'interaction entre la HO de **A** et la BV de **B**
- l'interaction entre la BV de **A** et la HO de **B**

De ces deux interactions, celle où les deux OM considérées sont les plus proches en énergie est prédominante.

Avec l'exemple précédent :



Interaction prédominante :

3. Électrophile et nucléophile

a. Définition

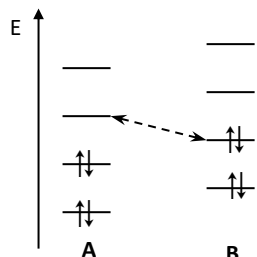
Un **nucléophile** est un composé **riche en électrons, qui réagit en donnant un doublet d'électrons**.

Un **électrophile** est un composé **pauvre en électrons, qui réagit en acceptant un doublet d'électrons**.

Un nucléophile (resp. électrophile) est d'autant meilleur qu'il donne (resp. accepte) plus rapidement ses électrons. C'est un concept **cinétique**.

b. Relation avec les orbitales frontalières

Soit deux composés **A** et **B** réagissant ensemble. On considère l'interaction prédominante de leurs OF. On a par exemple :



Interaction prédominante : BV(A) / HO(B)

Rôle de **A** :

Rôle de **B** :

L'interaction prédominante entre OF est celle entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile.

On constate également : $BV(A) < BV(B)$

$HO(B) > HO(A)$

Généralisation :

Un nucléophile a une HO haute en énergie.

Un électrophile a une BV basse en énergie.

4. Orbitales frontalières et sélectivité

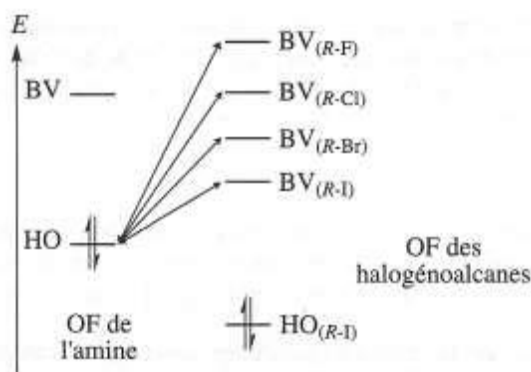
Nous supposons, dans la suite, que les réactions étudiées sont sous contrôle frontalier.

a. Orbitales frontalières et chimiosélectivité

La théorie des orbitales frontalières permet d'expliquer la chimiosélectivité de certaines réactions.

Exemple : réaction de substitution nucléophile

À partir du document suivant, proposer une explication au fait que la vitesse de réaction d'un nucléophile (ici, une amine) sur un dérivé halogéné suit l'ordre : $R-I > R-Br > R-Cl \gg R-F$



Doc : Comparaison des énergies des orbitales BV des dérivés halogénés

b. Orbitales frontalières et régiosélectivité

La théorie des orbitales frontalières permet d'expliquer la régiosélectivité de certaines réactions.

Rappel : on cherche à identifier l'interaction entre OM des réactifs conduisant à la plus grande stabilisation $|\Delta E^e|$. Or $|\Delta E^e|$ est d'autant plus élevé que le recouvrement $|S|$ des OM est élevé. De plus on montre que ce recouvrement est le plus important lorsque la réaction se fait au niveau des sites les plus **contributifs** de ces OF.

Rappel : une OM est une combinaison linéaire d'OA χ_i des atomes de la molécule : $OM = \sum c_i \chi_i$. La **contribution** d'un atome i à l'OM étudiée correspond à la **valeur absolue** du coefficient c_i .

Le modèle des OF permet donc d'identifier les sites (électrophiles et nucléophiles) les plus réactifs d'une molécule.

Atome le plus contributif de la HO = meilleur site nucléophile de la molécule.

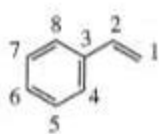
Atome le plus contributif de la BV = meilleur site électrophile de la molécule.

Comment identifier le site le plus contributif d'une orbitale :

- À partir des coefficients c_i montrant les contributions des OA des atomes aux OM, s'ils sont fournis : l'atome le plus contributif d'une OM est celui qui est associé au coefficient le plus important **en valeur absolue**.
- À partir de la représentation en surface d'isodensité d'une OM (souvent plus difficile) : l'atome le plus contributif est celui autour duquel la surface d'isodensité est la plus développée.

Exemple 1 :

Identifier le site nucléophile et le site électrophile du styrène selon le modèle des orbitales frontalières :



OM	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄ /C ₈	C ₅ /C ₇	C ₆
BV	0,6	-0,39	-0,33	0,31	0,13	-0,39
HO	0,6	0,39	-0,33	-0,31	0,13	0,39

Exemple 2 :

Selon le modèle de Lewis, identifier le (ou les) site(s) nucléophile(s) de l'ion éthénolate. Que prévoit la théorie des orbitales frontalières ?

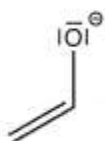


Figure 10.30 : Ion éthénolate



c. Orbitales frontalières et stéréosélectivité

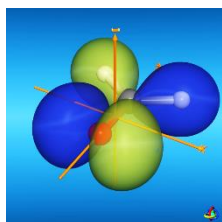
L'étude de l'interactions des orbitales frontalières permet parfois d'interpréter la stéréosélectivité d'une réaction. En effet, la géométrie d'approche des réactifs doit être celle qui conduit au meilleur recouvrement entre les OF des réactifs.

Exemple : Approche d'un nucléophile sur un carbonyle (aldéhyde ou cétone)

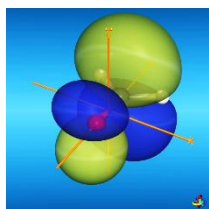
Expliquer à l'aide des documents 1 et 2 pourquoi l'angle d'approche privilégié du nucléophile sur l'électrophile (angle de Burgi-Dunitz) est de 107° .

Expliquer la sélectivité observée dans l'exemple donné au document 3.

Doc 1 : Le méthanal est un bon modèle pour les carbonyles. Ses orbitales frontalières sont représentées ci-après :

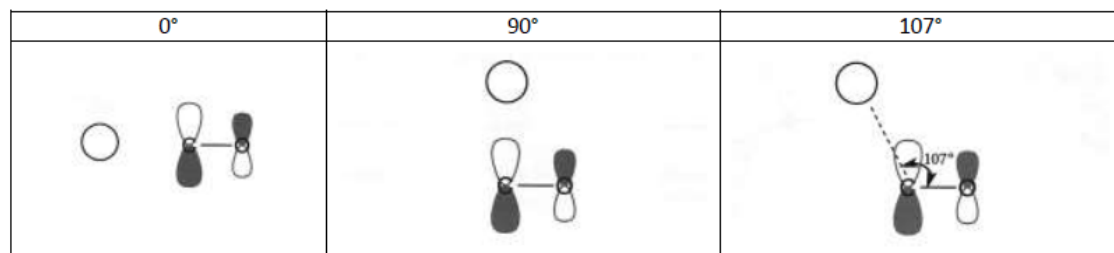


HO



BV

Doc 2 : le nucléophile est modélisé par l'ion hydrure H^- ; sa HO est une orbitale 1s. Trois approches de cet ion sur l'éthanal sont envisagées.



Doc. 3 :

