

Chapitre Q3

PRÉVISION DE LA RÉACTIVITÉ À L'AIDE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Approximation des orbitales frontalières.	Utiliser les orbitales frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité (molécule ou ion). Interpréter l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle et la substitution nucléophile en termes d'interactions frontalières. Comparer la réactivité de deux entités à l'aide des orbitales frontalières.

📖 Pré-requis :

- ▷ Construction d'OM (chapitre Q2)
- ▷ Cinétique microscopique (PCSI)

📍 Aux concours ces dernières années :

📄 À l'écrit : tous les ans, quasiment une questions dans chaque sujet.

- * 2024 : e3a (Q36 et Q38), Centrale (Q5 à Q7), ENS B (Q39).
- * 2023 : Centrale (Q29 et Q30), Mines-Ponts (Q30), X-ENS (Q19), ENS Lyon (Q17 et Q18).

📄 À l'oral : parfois.

Plan du cours

Introduction	2
I. Aspects cinétiques et thermodynamiques d'une réaction chimique	2
I.1 Profil énergétique d'un mécanisme réactionnel (révisions de PCSI)	3
I.1.a Représentation du profil énergétique d'un mécanisme réactionnel	3
I.1.b Postulat de HAMMOND	4
I.2 Compétition contrôle cinétique/contrôle thermodynamique	6
II. Interprétation du contrôle cinétique	7
II.1 Contrôle orbitalaire	7
II.1.a Théorème de FUKUI	7
II.1.b Facteurs influençant l'interaction	10
II.2 Autres descriptions	13
III. Interprétation orbitalaire de quelques réactions connues	13
III.1 Cas de la substitution nucléophile d'ordre 2	13
III.2 Cas de l'addition nucléophile sur un carbonyle	16
Méthodes	19
Synthèse	20

Introduction

Les diagrammes d'orbitales moléculaires sont utilisés pour comprendre les propriétés des molécules diatomiques. Leur utilisation peut-être étendue aux **molécules polyatomiques** et dans des cas simples peuvent être construits « à la main ».

En 1952 (récemment donc!), 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. Aspects cinétiques et thermodynamiques d'une réaction chimique

Une transformation chimique est parfois (même souvent) effectuée en plusieurs étapes. Ces étapes permettent d'expliquer à l'échelle microscopique le chemin que prennent les réactifs pour donner les produits.

Définition : acte élémentaire

On appelle **acte élémentaire** une réaction qui se déroule en **une seule étape** décrivant ce qui se passe à l'échelle microscopique.

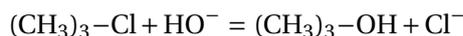
● **Remarque** : le nombre d'entités chimiques réactives impliquées dans un acte élémentaire est appelé **molécularité**. Les collisions à plus de deux partenaires étant peu probables, la molécularité est égale à 1 ou 2, rarement 3.

Dans le cas d'une réaction complexe, plusieurs actes élémentaires se suivent pour passer des réactifs aux produits. La succession de ces actes élémentaires est appelée mécanisme réactionnel.

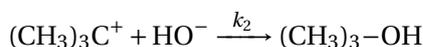
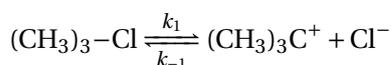
Définition : mécanisme réactionnel

Un **mécanisme réactionnel** est une succession d'actes élémentaires qui décrit la transformation des réactifs en produits.

Exemple : La réaction de substitution nucléophile entre le chlorure de tertio-butyle et les ions hydroxydes, d'équation :



est décrite par le mécanisme réactionnel suivant :



I.1 Profil énergétique d'un mécanisme réactionnel (révisions de PCSI)

I.1.a Représentation du profil énergétique d'un mécanisme réactionnel

Une réaction peut être décrite d'un point de vue énergétique par un graphique simple (voire simpliste) appelé **profil réactionnel**. Celui-ci décrit les différentes étapes du point de vue de leur énergie d'activation.

CR	
\mathcal{E}_p	
ET	
R	
P	
IR	
\mathcal{E}_a	

Important

Ne **jamais** dire que la coordonnée réactionnelle « peut par exemple être le *temps* »

Quelques conclusions peuvent alors être tirées du profil réactionnel :

- **Nombre d'actes élémentaires :**
- **Facilité des étapes :**
- **Caractère thermique :**

I.1.b Postulat de Hammond

Il n'est pas possible d'isoler un complexe activé. Sa durée de vie est de l'ordre de la femtoseconde. Sa structure ne peut qu'être postulée à l'aide du postulat de HAMMOND.

Théorème : postulat de Hammond

Sur un chemin réactionnel, **deux états successifs** qui sont **énergétiquement proches** sont **structurellement proches** et *vice-versa*.

Si le système initial est plus haut en énergie que le système final, l'état de transition est dit **pré-cocce**. Le complexe activé est alors de **structure proche de celle des réactifs**.

Exemple :

Si le système initial est plus bas en énergie que le système final, l'état de transition est dit **tardif**.
Le complexe activé est alors de **structure proche de celle des produits**.

Exemple :

Conséquence : comparaison de deux chemins réactionnels

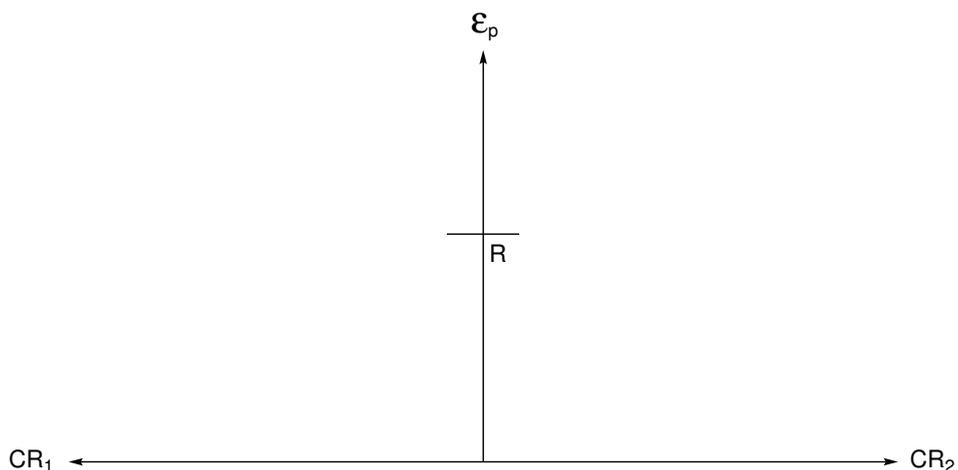
La réaction la plus rapide étant celle dont l'état de transition est le plus **bas en énergie**.
Pour déterminer l'état de transition le plus bas en énergie, il faut comparer la **stabilité des espèces les plus proches en énergie de l'état de transition** (réactif ou produit).

I.2 Compétition contrôle cinétique/contrôle thermodynamique

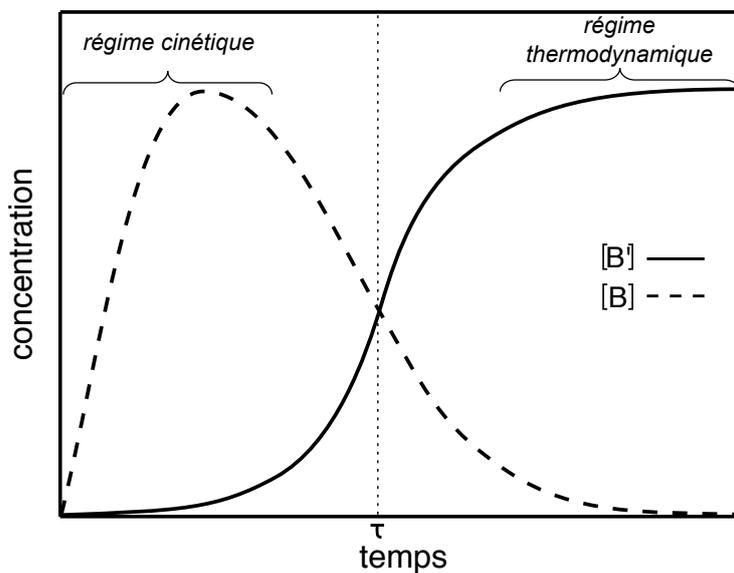
Considérons deux réactions compétitives :



Supposons que le produit B est formé plus rapidement que B' mais soit moins stable que B'. Sur un profil réactionnel, cela se traduit de cette façon :



Comment optimiser le processus de manière à n'obtenir qu'un de ces composés ?



- $t \ll \tau$:
-
- $t \gg \tau$:
-

	produit obtenu sous contrôle cinétique	produit obtenu sous contrôle thermodynamique
caractérisation		
facteurs		

Il faut garder à l'esprit que dans 95 % des cas, le produit cinétique est le même que le produit thermodynamique.

II. Interprétation du contrôle cinétique

Comment interpréter le chemin réactionnel et la structure du complexe activé en termes d'interactions entre les molécules?

II.1 Contrôle orbitalaire

On se place dans le cadre où ce sont les interactions entre les réactifs qui vont expliquer la formation du produit. On dit alors que l'on se place dans le cas d'un état de transition précoce. C'est-à-dire que le complexe activé a une structure proche des réactifs.

On recherche donc les interactions les plus favorables entre les réactifs, ce qui expliquera la formation préférentielle d'un des produits. Une des façons de décrire ces interactions est de **considérer l'interaction des orbitales moléculaires de chacun des réactifs**.

II.1.a Théorème de Fukui

Dans un diagramme d'orbitales moléculaires, on distingue les OM occupées et des OM vacantes.

Définition : orbitales frontalières

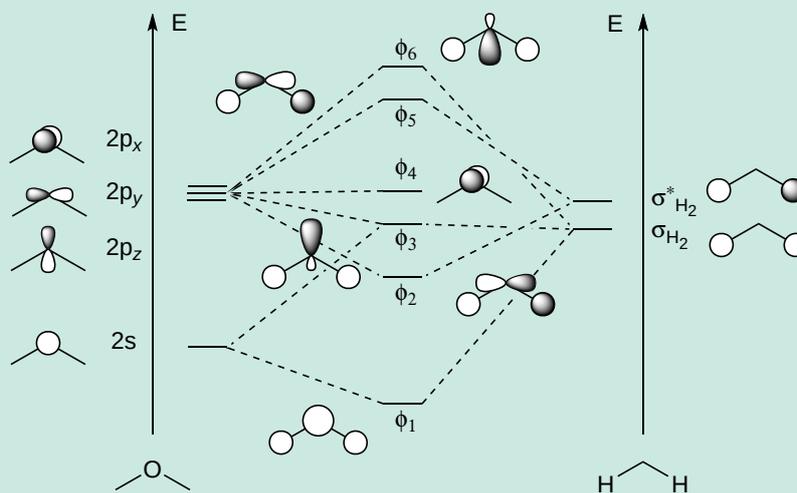
- L'orbitale moléculaire **occupée de plus haute énergie** est appelée orbitale **haute occupée (HO)**.
- L'orbitale moléculaire **vide de plus basse énergie** est appelée orbitale **basse vacante (BV)**.

Ces deux orbitales moléculaires sont appelées *orbitales frontalières*.

● **Remarque** : il est possible d'entendre parler également d'HOMO et de LUMO qui signifient respectivement *highest occupied molecular orbital* et *lowest unoccupied molecular orbital* en anglais.

✍ **Application 1 : orbitales frontalières de l'eau**

On donne ci-après le diagramme d'orbitales moléculaires de l'eau H₂O.



➤ En déduire les orbitales frontalières de l'eau.

.....

.....

.....

Lorsque deux molécules A et B se rapprochent, leurs OM interagissent. En toute rigueur, il faut tenir compte de l'interaction entre chaque OM et A et chaque OM de B. Cela devient rapidement très complexe.

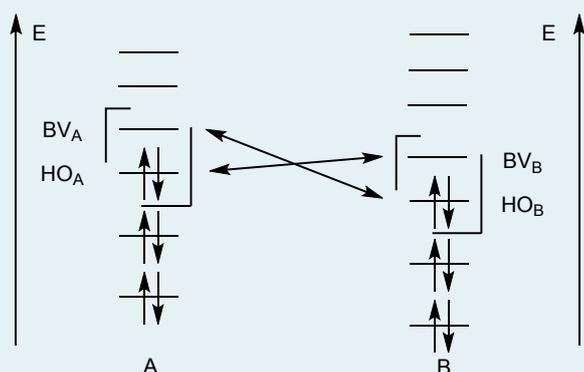
Trois catégories d'interactions peuvent être observées :

	interaction à 0 électrons	interaction à 2 électrons	interaction à 4 électrons
diagramme énergétique résultant			
conclusion			

Pour étudier la réactivité des deux réactifs, il faut donc s'intéresser à l'**interaction à deux électrons**, qui sont des interactions **stabilisantes**. Cependant, il reste beaucoup d'interactions à considérer, d'où une approximation proposée par le chimiste japonais FUKUI.

Propriété : 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).



Cette hypothèse est très performante car elle prévoit des résultats en accord avec l'expérience dans un grand nombre de cas, malgré les fortes simplifications effectuées.

En supposant que l'interaction entre orbitales frontalières suffit à prévoir la réactivité, le problème initial (interactions entre n_A OM de A et n_B OM de B) est maintenant réduit à l'interaction entre 4 OM (HO et BV de A, et HO et BV de B), soit 4 interactions.

II.1.b Facteurs influençant l'interaction

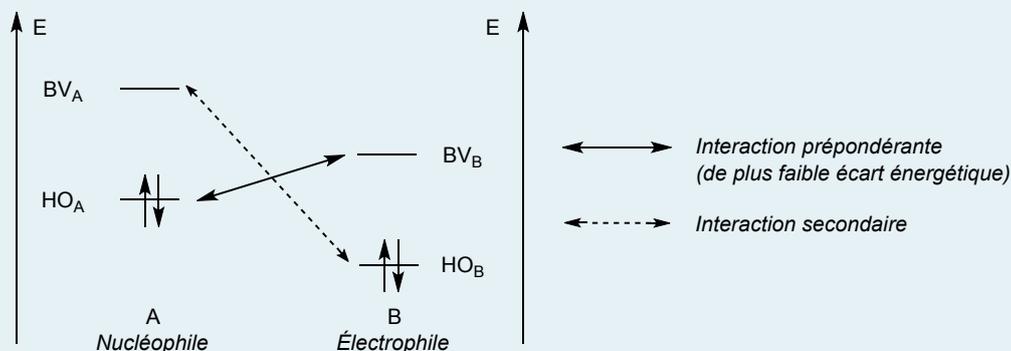
Propriété

La **stabilisation est maximale** si les niveaux d'énergie de la HO de A et de la BV de B sont **proches**, *ie.* si l'écart $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{HO}}^{(A)} - \mathcal{E}_{\text{BV}}^{(B)}$ est **faible**.

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

Propriété : 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**.

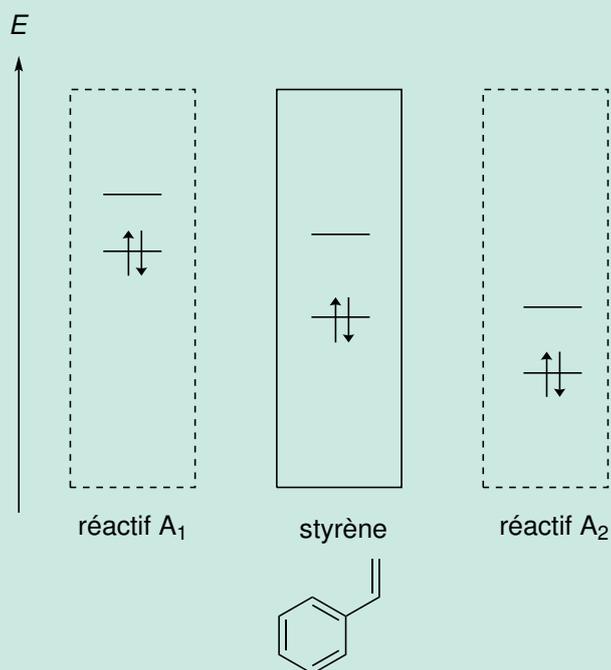


L'interaction à prendre en compte est celle de différence d'énergie $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{HO}} - \mathcal{E}_{\text{BV}}$ la plus faible.

Les HO sont souvent plus basses en énergie que les BV. Ainsi, en fonction du réactif considéré, un substrat peut se comporter comme un nucléophile ou comme un électrophile, selon la position relative des orbitales frontalières.

Application 2 : styrène

Prévoir le comportement du styrène avec les réactifs A₁ et A₂.



.....

.....

.....

.....

.....

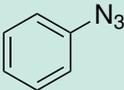
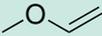
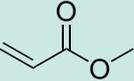
.....

.....

.....

Application 3 : azidobenzène

L'azidobenzène est mis en présence d'un mélange de trois alcènes dans les mêmes concentrations : propène, méthoxyéthène et propénoate de méthyle. On donne ci-dessous les énergies des OF de ces composés :

molécule	azidobenzène	propène	méthoxyéthène	propénoate de méthyle
				
\mathcal{E}_{HO} eV	-11,1	-13,6	-13,6	-13,9
\mathcal{E}_{BV} eV	3,1	4,9	5,5	2,7

➤ Identifier le caractère électrophile ou nucléophile du substrat et du réactif alcène. Préciser avec quel réactif la réaction est la plus rapide.

.....

.....

.....

.....

.....

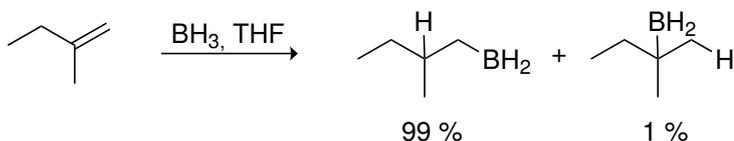
.....

II.2 Autres descriptions

Dans certaines situations, la description par interactions orbitales ne permet pas d'expliquer les produits formés. C'est le cas notamment lorsque :

- les réactifs présentent des OM qui ne peuvent interagir car présentant un recouvrement trop faible (OM trop contractées, cas des atomes de petites taille, ...). On parle alors de réaction sous **contrôle de charge**. Le caractère nucléophile (ou électrophile) d'un atome sera d'autant plus marqué que la charge négative (ou positive) sera importante.
- s'il existe des groupes trop volumineux qui forcent la géométrie d'approche des réactifs. On parle alors de **contrôle stérique**.

Exemple :



III. Interprétation orbitale de quelques réactions connues

III.1 Cas de la substitution nucléophile d'ordre 2

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

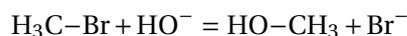
Propriété

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**.

Conséquence

Si le **recouvrement** entre les orbitales frontalières **est nul**, la réaction **ne peut avoir lieu** (sous contrôle orbitalaire).

- *Rappel du mécanisme de la S_N2 :*

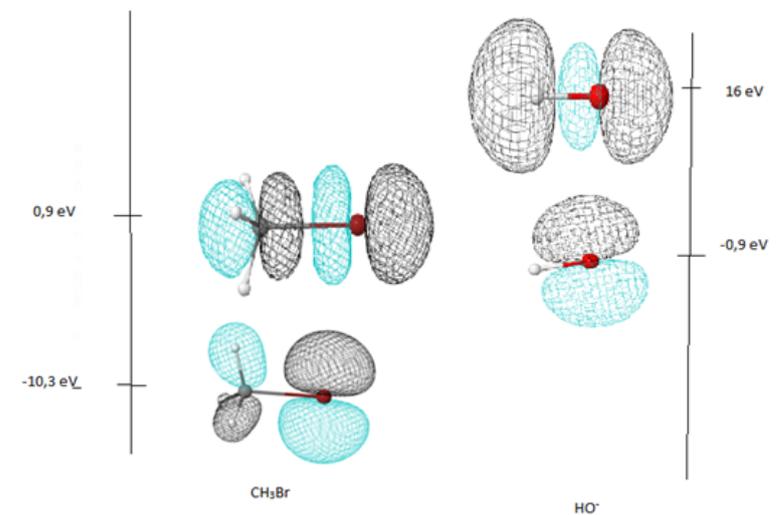


- Orbitales frontalières impliquées :

.....

.....

- Diagramme des orbitales frontalières :



.....

.....

.....

.....

.....

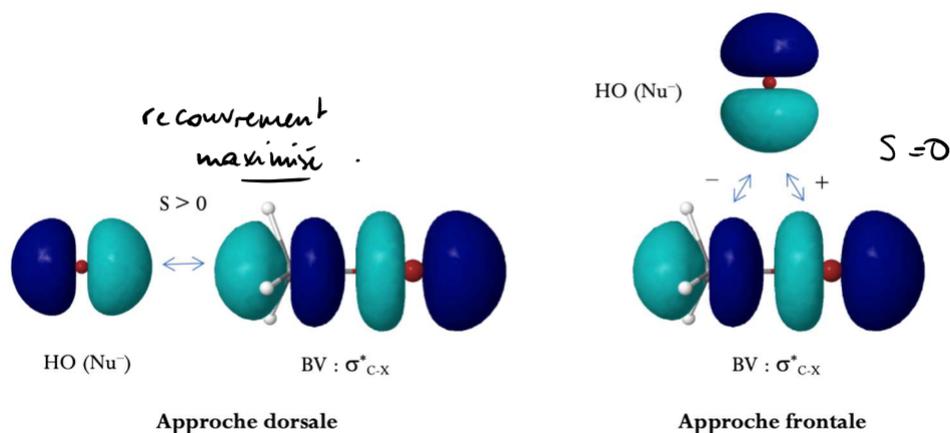
.....

- Justification de la stéréospécificité :

Définition : stéréospécificité (rappel)

Une réaction est dite **stéréospécifique** si la **configuration** des réactifs **induit** celle des produits.

Les différentes approches possibles du nucléophile peuvent se résumer à deux cas limites : celui de l'approche **frontale** et celui de l'approche **dorsale**.



C'est donc bien l'attaque dorsale qui permet le meilleur recouvrement.

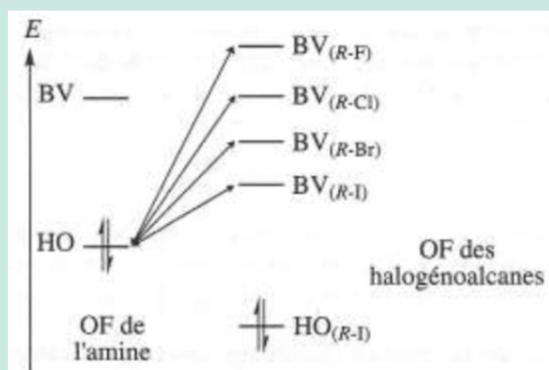
Application 4 : substitution nucléophile et halogène utilisé

On s'intéresse à la réaction de S_N2 entre une amine et un halogénoalcane R-X.

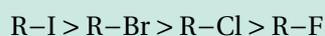
- Données sur les composés halogénés :

liaison C-X	χ_X	μ_{C-X} / D	polarisabilité / $m^3 \cdot 10^{30}$
C-F	4,0	1,41	0,62
C-Cl	,0	1,41	0,62
C-Br	2,8	1,38	3,63
C-I	2,5	1,19	5,65

- Orbitales frontalières des halogénoalcanes :



À partir de ces données, proposer plusieurs pistes pour expliquer que la vitesse de réaction d'un nucléophile sur un dérivé halogéné suit l'ordre suivant :



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

🗨 **Remarque** : dans le cas de la S_N1 , la BV du carbocation présente l'allure suivante



La probabilité d'attaque du nucléophile est donc identique de part et d'autre du plan du carbocation (lobes développés de façon identique). Il y a donc racémisation du mélange.

III.2 Cas de l'addition nucléophile sur un carbonyle

Dans cette partie, on s'intéresse au méthanal comme exemple de dérivé carbonyle.

On peut séparer les OM en deux parties :

- Le système σ : construit avec les OA $1s_H$, $2s_C$, $2s_O$, $2p_{x,y}(H)$, et $2p_{x,y}(O)$.
- Le système π : construit avec les OA $2p_z(C)$ et $2p_z(O)$.

Les recouvrement π sont en général plus faibles que les recouvrement σ . Les OM σ sont plus basses

en énergie que celles du système π et les OM σ^* sont plus hautes en énergie que celles du système π^* .

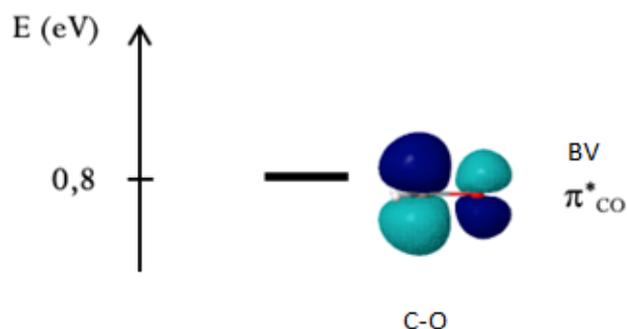
Important

Pour des **systèmes insaturés** (possédant des liaisons doubles), les **orbitales frontalières** sont les **OM du système π** .

- Site d'attaque d'un ion hydrure sur le méthanal :

Propriété : rôle des coefficients

Les atomes ayant les **coefficients les plus importants** sur chaque orbitale frontalière sont **les plus réactifs** sous contrôle orbitalaire : la **régiosélectivité** de la réaction est alors justifiée.



Conclusion :

.....

.....

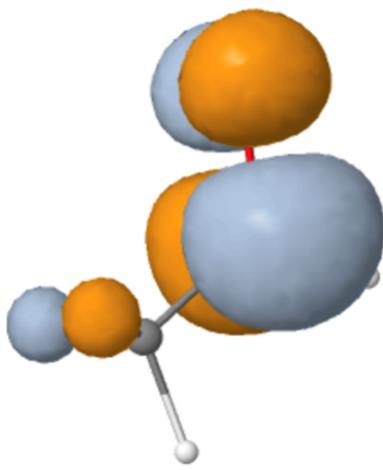
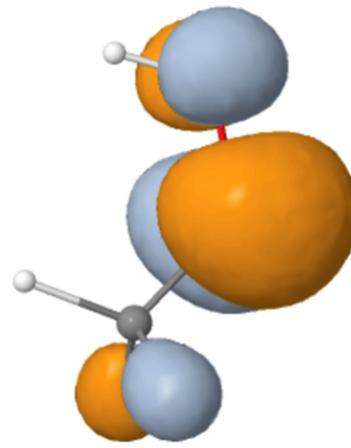
.....

.....

- *Assistance électrophile : exemple de l'acétalisation*

Lors de la première étape du mécanisme d'acétalisation (milieu acide), un proton vient activer la nucléophilie du carbone :

Cette exaltation de l'électrophilie peut également être expliquée par une interprétation orbitale :

	CH₃-CHO	CH₃-CHOH⁺
BV	0,8 eV	-7,1 eV
HO	-10,7 eV	-19,2 eV
isodensité BV		

.....

.....

.....

.....

MÉTHODES

Méthode 1 : identifier l'électrophile et le nucléophile lors d'une réaction

1. Établir le diagramme d'OM des réactifs A et B.
2. Effectuer le remplissage de ces diagrammes et identifier la HO et la BV pour A et B.
3. Comparer les écarts énergétiques entre HO(A)-BV(B) et HO(B)-BV(A). L'interaction prépondérante est celle de plus petit écart énergétique $\Delta\mathcal{E}$.
4. Le réactif interagissant par sa HO est le nucléophile, celui réagissant par sa BV est l'électrophile.

→ exercices **Q3.3, Q3.5, Q3.6**

Méthode 2 : prévoir la géométrie d'approche entre deux réactifs

1. Identifier les orbitales frontalières (HO et BV) des réactifs mises en jeu dans la réaction et observer leurs représentations conventionnelles ou leurs surfaces d'isodensité.
2. Sur les réactifs, si plusieurs sites électrophiles/nucléophiles existent, la réaction a lieu sur l'atome possédant le **plus gros coefficient** sur l'orbitale frontalière concernée.
3. Si plusieurs approches sont possibles entre ces sites, l'approche privilégiée est celle qui **maximise** le recouvrement entre les OF.

→ exercice **Q3.4, Q3.7,**

SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Définir un acte élémentaire (rappel de PCSI).
- ☞ Définir un mécanisme réactionnel (rappel de PCSI).
- ☞ Énoncer le postulat de HAMMOND (rappel de PCSI).
- ☞ Expliquer le lien entre la vitesse d'une réaction et la position de l'état de transition.
- ☞ Définir ce qu'est une orbitale frontalière et le nom des deux OF.
- ☞ Énoncer l'approximation des orbitales frontalières (ou théorème de FUKUI).
- ☞ Lien entre la proximité des OF des réactifs et de la stabilisation.
- ☞ Définir la nucléophilie et l'électrophilie d'un point de vue orbitalaire.
- ☞ Quelle est l'approche la plus favorable entre les réactifs dans une réaction sous contrôle orbitalaire?
- ☞ Que déduire d'un recouvrement nul entre les OF des réactifs?
- ☞ Définir la stéréospécificité (rappel de PCSI).
- ☞ Que dire des orbitales frontalières d'un système insaturé?
- ☞ Expliquer le lien entre les coefficients dans les OF et la régiosélectivité.

Les « savoir-faire »

- ⚡ Profil réactionnel : détail de toutes les informations données par cette représentation, notamment les conclusions sur la réaction. Postulat de HAMMOND, comparaison de deux chemins réactionnels et vitesse de réaction.
- ⚡ Compétition des contrôles cinétique et thermodynamique : profils réactionnels, comparaison aux temps longs et aux temps courts, facteurs influençant un contrôle ou l'autre.
- ⚡ Théorème de FUKUI (ou approximation des orbitales frontalières) : énoncé, interprétation avec les orbitales des notions de nucléophilie et électrophilie, comportements relatifs d'un substrat selon le réactif.
- ⚡ Étude de la S_N2 : rappels du mécanisme, orbitales impliquées, diagramme (seule la position relative des orbitales est attendue), justification de la stéréospécificité par des arguments orbitalaires, vitesse de la réaction selon l'halogénoalcane utilisé.
- ⚡ Étude de l'addition d'un nucléophile sur le méthanal (ou autre carbonyle) : justification par des arguments orbitalaire du site d'attaque d'un ion hydrure sur le méthanal et exemple de l'assistance électrophile par un proton.