

Chapitre STR 09

Orbitales moléculaires et réactivité

Sommaire

I. Orbitales frontalières

I.1. Orbitales et réaction

I.2. Electrophile et nucléophile

II. Cinétique de réaction

II.1. Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

II.2. Energie des orbitales frontalières

III. Sélectivités

III.1. Régiosélectivité

III.2. Stéréosélectivité

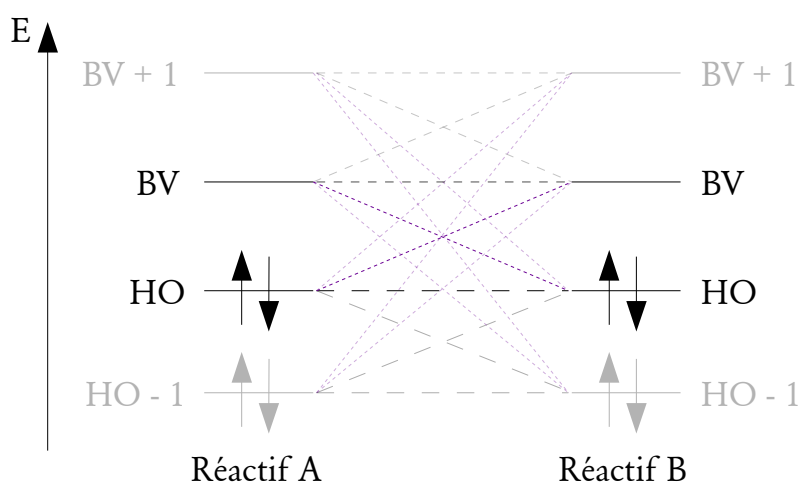
Nous disposons avec le chapitre STR 08 des diagrammes d'orbitales moléculaires pour des entités polyatomiques de quelques atomes. Il existe par ailleurs des méthodes, hors programme, pour obtenir les orbitales moléculaires d'entités plus complexes, comme des molécules organiques. L'objectif de ce chapitre est de disposer d'outils pour exploiter ces diagrammes afin de prévoir la réactivité entre deux entités.

I. Orbitales frontalières

I.1. Orbitales et réaction

Une réaction chimique, c'est avant tout des déplacements d'électrons, qui entraînent des formations et des ruptures de liaisons. Il est donc naturel d'utiliser les orbitales moléculaires, qui permettent de décrire la densité électronique sur une entité, pour prévoir la réactivité.

Néanmoins le diagramme d'orbitales moléculaires de chaque entité contient de nombreuses OM, d'autant plus nombreuses que la molécule est grande. Une hypothèse formulée par K. Fukui¹ en 1952 est que la réactivité des molécules peut être prédite en ne conservant que deux OM par molécule : l'orbitale peuplée la plus haute en énergie (Haute Occupée, HO), et l'orbitale vacante la plus basse en énergie (Basse Vacante, BV). Ces deux orbitales sont appelées orbitales frontalières (OF).



A retenir

Approximation des orbitales frontalières

La réactivité d'une molécule peut être prédite en conservant seulement deux OM :

- la Haute Occupée ou HO, orbitale peuplée la plus haute en énergie.
- la Basse Vacante ou BV, orbitale vacante la plus basse en énergie.



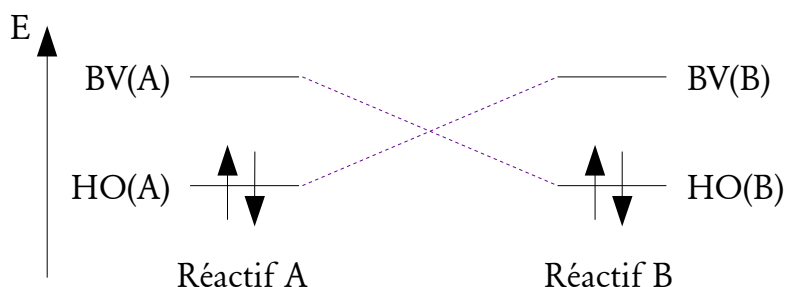
Remarque

Cette approximation est d'une grande puissance, puisqu'elle évite d'étudier un très grand nombre d'interaction entre orbitales moléculaires des deux réactifs.

1. Ken'ichi Fukui, chimiste japonais, 1918-1998, Prix Nobel de chimie 1981

I.2. Electrophile et nucléophile

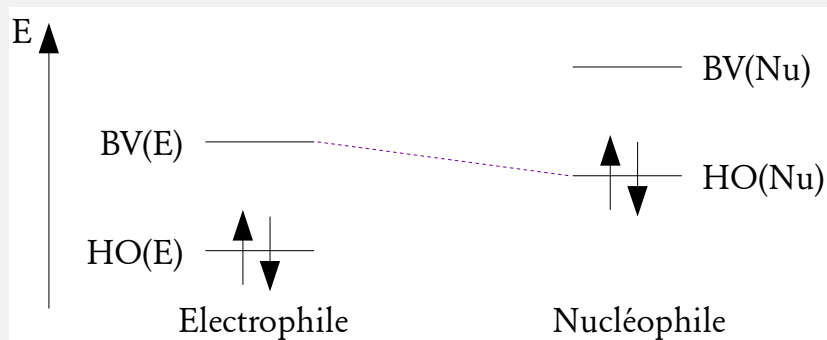
Considérons la réaction entre deux molécules A et B. D'après l'approximation des orbitales frontalières, quatre OM sont à considérer, deux par molécule : HO(A), BV(A), HO(B), BV(B).



Deux interactions sont intéressantes car mettant en jeu 2 électrons (les interactions à 4 électrons ne sont pas favorables, cf l'exemple de He_2) : HO(A)-BV(B) et HO(B)-BV(A). Les réactifs A et B étant deux entités distinctes, leurs orbitales moléculaires ne possèdent pas la même énergie. L'interaction entre deux orbitales étant d'autant plus importante que leurs énergies sont proches, on ne retiendra finalement que la paire d'OM qui correspond à l'écart énergétique le plus faible.

♥ A retenir

Afin de prévoir la réaction entre deux molécules dans le cadre de la théorie des orbitales frontalières, on se focalise sur la HO et la BV qui conduisent au plus faible écart énergétique. L'espèce qui intervient alors par sa HO est dite nucléophile, celle qui intervient sa BV est dite électrophile.



Application 1 Montrer que cette définition est cohérente avec l'approche de PCSI.

Application 2 Le composé ICl sert dans une méthode de caractérisation des acides gras insaturés (méthode de Wijs).

Les niveaux énergétiques des orbitales frontalières du monochlorure d'iode valent $-11,2\text{ eV}$ et $-1,9\text{ eV}$, et ceux de l'éthène valent $-10,6\text{ eV}$ et $1,4\text{ eV}$.

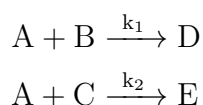
Prévoir la nature du nucléophile et la nature de l'électrophile.

II. Cinétique de réaction

II.1. Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

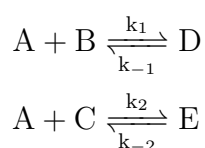
Imaginons que nous disposons de trois entités A, B et C, et que nous les mélangeons dans les mêmes quantités. Nous souhaitons savoir quelle sera la composition après réaction. Nous supposons que A peut réagir avec B d'une part, pour former D, et avec C d'autre part, pour obtenir E.

Supposons dans un premier temps que les réactions inverses $D \rightarrow A + B$ et $E \rightarrow A + C$ ne sont pas accessibles dans les conditions de l'expérience (vitesse trop faible par exemple). Le modèle cinétique avec alors :



Les proportions de D et E sont définies par les valeurs relatives de k_1 et k_2 : plus $\frac{k_1}{k_2}$ est grand, plus la quantité de D est grande par rapport à celle de E.

Supposons maintenant que les réactions inverses sont également possibles, parce que la température est suffisamment importante par exemple. Le modèle cinétique est alors :



Les proportions de D et E sont définies par leurs stabilités relatives. En notant K_1° la constante thermodynamique du premier équilibre et K_2° celle du second, plus $\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ}$ est grand, plus la quantité de D est grande par rapport à celle de E.

La première situation décrite est celle du **contrôle cinétique** : les proportions des produits sont liées à leurs vitesses de formation. La seconde situation est appelée **contrôle thermodynamique** : les proportions des produits sont liées à leur stabilité.

♥ A retenir

On distingue usuellement trois contributions au contrôle cinétique :

- les charges, partielles ou non, portées par les entités. Lorsque cette contribution est prépondérante, le contrôle est dit "de charge". C'est le cas pour des molécules donc la charge est concentrée en un point (pas de délocalisation).
- l'encombrement de certains groupements. Lorsque cette contribution est prépondérante, le contrôle est dit "stérique". C'est le cas avec des groupements comme tBu.
- l'interaction entre orbitales. Lorsque cette contribution est prépondérante, le contrôle est dit "orbitalaire". Toujours présente, elle prédomine pour des molécules peu chargées et non encombrées.

Enfin quand l'étude des orbitales se limite aux orbitales frontalières, le contrôle est dit "frontalier".

Remarque

Lorsque la théorie des orbitales frontalières sera à utiliser, les énoncés écriront donc souvent "en supposant la réaction sous contrôle frontalier". Ce sera le cas pour tous les raisonnements de la suite de ce chapitre.

Application 3 Rappeler une réaction de PCSI pour laquelle on raisonne sur la stabilité des produits, comme dans un contrôle thermodynamique.

II.2. Energie des orbitales frontalières

Dans le cadre de la théorie des orbitales frontalières, la vitesse d'une réaction peut être prédite par l'analyse des énergies des orbitales frontalières.

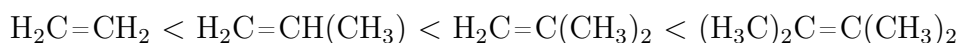
A retenir

Sous contrôle orbitalaire, une réaction sera d'autant plus facile, c'est-à-dire de constante de vitesse élevée, que l'écart d'énergie entre orbitales frontalières mises en jeu est faible.

Considérons les énergies des orbitales moléculaires HO de différents alcènes.

Alcène	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
E_{HO} (eV)	-10,6	-10,0	-9,6	-9,0

Tous ces alcènes peuvent réagir avec le borane BH_3 , espèce électrophile. La théorie des orbitales frontalières nous permet de prévoir la réactivité nucléophile comparée pour ces alcènes. Plus la HO de l'alcène est haute en énergie, plus l'écart énergétique avec la BV du borane sera faible, donc la réaction facile. On en déduit l'ordre de réactivité nucléophile suivant :



Cela signifie que, placé avec des quantités égales d'éthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ et de propène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$, le borane réagira préférentiellement avec le propène.

Remarque

C'est pour cela que dans la partie précédente, afin d'identifier le nucléophile et l'électrophile, on recherche le plus faible écart énergétique HO-BV.

Application 4 Comparer la nucléophilie des trois espèces suivantes. Etablir une relation avec la réactivité de la double liaison carbone-carbone et la théorie de la mésomérie.

Entité	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{NO}_2$
E_{HO} (eV)	-10,6	-8,8	-11,9

III. Sélectivités

Une fois identifiées les orbitales frontalières mises en jeu avec la comparaison énergétique énoncée précédemment, il est possible de prévoir des sélectivités pour la réaction : régiosélectivité, stéréosélectivité, et éventuellement chimiosélectivité.

III.1. Régiosélectivité

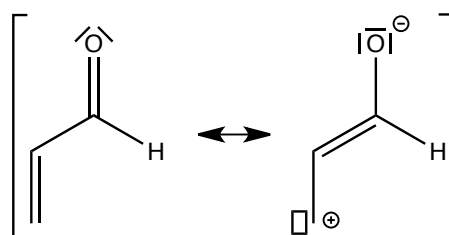
Il peut potentiellement exister plusieurs sites électrophiles, ou plusieurs sites nucléophiles, sur une même entité. Prévoir lequel réagit préférentiellement n'est pas toujours aisé. La théorie des orbitales frontalières permet d'obtenir l'information, en supposant toujours que la réaction se déroule sous contrôle frontalier.

♥ A retenir

Le site le plus électrophile est l'atome dont l'orbitale atomique possède le plus grand coefficient (en valeur absolue) dans la combinaison linéaire de la BV.

L'atome qui sera lié dans le produit de réaction à ce site électrophile est celui dont l'orbitale atomique possède le plus grand coefficient (en valeur absolue) dans la combinaison linéaire de la HO.

Considérons le prop-2-éнал. La polarité de la liaison double carbone-oxygène entraîne l'électrophilie de l'atome de carbone 1 selon la nomenclature. La théorie de la mésomérie nous permet de prévoir l'existence d'un deuxième site électrophile : l'atome de carbone 3 selon la nomenclature.



L'analyse de la BV du prop-2-éнал montre que le plus grand coefficient est porté par l'atome de carbone 3 de la nomenclature. Sous contrôle frontalier, le site électrophile sera donc l'atome de carbone 3.

🔍 Remarque

Les coefficients sont souvent présentés sous la forme d'un tableau. Ainsi la BV du prop-2-éнал, dont l'expression est $\psi = -0,66 \times 2p_{z,C3} + 0,25 \times 2p_{z,C2} + 0,56 \times 2p_{z,C1} + (-0,44) \times 2p_{z,O}$ (avec z l'axe perpendiculaire au plan de la molécule), sera décrite sous la forme :

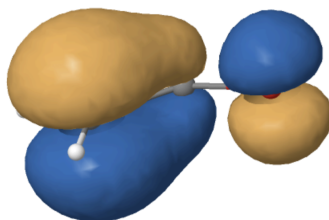
Atome	Coefficient
C3	-0,66
C2	0,25
C1	0,56
O	-0,44

en précisant que chaque atome intervient par une orbitale $2p_z$.

🔍 Remarque

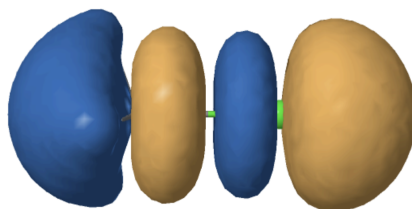
Sous contrôle de charge la régiosélectivité sera différente, un calcul fournit une charge partielle $\delta^+ = 0,32+$ pour C1 et $\delta^+ = 0,21+$ pour C3, donc le site privilégié serait C1.

Application 5 Montrer par l'écriture de formes mésomères qu'il existe deux sites nucléophiles pour l'espèce $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}^-$. Prévoir le site nucléophile sous contrôle frontalier. La HO a pour allure (l'atome d'oxygène est à droite) :



III.2. Stéréosélectivité

Considérons la réaction entre un nucléophile et le chlorométhane, supposée sous contrôle frontalier. Le chlorométhane réagira comme électrophile, donc l'orbitale à considérer est sa BV, représentée ci-dessous (l'atome de chlore est à droite).



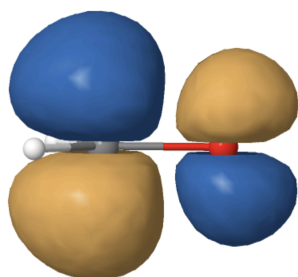
Modélisons la HO du nucléophile par une orbitale s , par commodité. La géométrie d'approche privilégiée sera celle qui maximisera le recouvrement (liant). Ici il est donc préférable que le nucléophile arrive dans l'axe de la liaison carbone-chlore, le recouvrement axial étant plus important qu'un recouvrement latéral.

Application 6 Préciser le nom de la règle étudiée en PCSI retrouvée ici.

♥ A retenir

La géométrie d'approche privilégiée sous contrôle frontalier est celle qui maximise le recouvrement. Cela conduit à la prévision de la stéréosélectivité des réactions.

Application 7 La figure suivante représente la BV du méthanal (l'atome d'oxygène est à droite, le plan de la molécule est perpendiculaire au plan de représentation). On modélise la HO du nucléophile par une orbitale s . Commenter les recouvrements pour les trois situations suivantes et conclure.



1. Approche du nucléophile dans l'axe de la liaison carbone-oxygène.
2. Approche du nucléophile à 90° de la liaison carbone-oxygène, au-dessus du carbone.
3. Approche du nucléophile intermédiaire entre les deux situations précédentes (à 135° par exemple).

Corrections

Application 1 Le nucléophile est l'espèce qui fournit les électrons lors du transfert conduisant à la réaction. Il est donc cohérent que l'orbitale concernée soit peuplée, et la plus haute en énergie (électrons plus réactifs).

L'électrophile est l'espèce qui accueille les électrons lors du transfert conduisant à la réaction. Il est donc cohérent que l'orbitale concernée soit vacante, et la plus basse en énergie.

Application 2 Le plus faible écart énergétique entre une HO et une BV est entre la HO de l'éthène et la BV de ICl (8,7 eV). Le nucléophile est donc l'éthène, l'électrophile ICl.

Application 3 L'élimination, pour laquelle les proportions des produits sont guidées par la règle de Zaitsev, qui s'intéresse à la stabilité des produits.

Application 4

L'espèce la plus nucléophile est celle dont la HO est d'énergie la plus élevée, à savoir l'éthénamine $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Le moins bon nucléophile est le nitroéthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{NO}_2$, dont la HO est la plus basse en énergie.

On observe dans l'éthénamine la présence d'un système alterné liaison double - liaison simple - doublet non liant, donc il est possible d'écrire des formes mésomères.

Celles-ci montrent un enrichissement de la densité électronique sur la double liaison carbone-carbone, ce qui renforce la nucléophilie.

On observe dans le nitroéthène la présence d'un système alterné liaison double - liaison simple - liaison double, donc il est possible d'écrire des formes mésomères.

Celles-ci montrent un appauvrissement de la densité électronique sur la double liaison carbone-carbone, ce qui diminue la nucléophilie.

Application 5 Formes mésomères :

L'atome d'oxygène et l'atome de carbone 2 de la nomenclature possèdent tous les deux un doublet non liant et une charge négative dans une forme mésomère, ils sont donc potentiellement tous les deux nucléophiles. Le plus grand coefficient sur la HO est porté par l'atome de carbone, qui sera donc le site nucléophile sous contrôle frontalier.

Application 6 La règle associée à la stéréosélectivité de la substitution nucléophile bimoléculaire est dite "inversion de Walden".

Application 7 La première approche provoque un recouvrement nul. La deuxième permet un fort recouvrement positif avec l'orbitale $2p$ sur l'atome de carbone, mais il y a aussi un recouvrement négatif avec la $2p$ sur l'atome d'oxygène. La troisième solution minimise ce recouvrement antiliant, tout en conservant un recouvrement liant avec le carbone. C'est la géométrie d'approche privilégiée. (*Remarque : l'angle optimal est appelé angle de Bürgi-Dunitz.*)