

Chapitre III : Etudes théoriques de la réactivité chimique

I- Introduction

La connaissance des orbitales moléculaires (OM) d'une molécule permet de connaître sa structure électronique et de prévoir sa géométrie. Un autre objectif de la théorie des OM est la compréhension de la *réactivité chimique*, c'est-à-dire la plus ou moins grande facilité qu'a une molécule de transformer ou de réagir avec d'autres molécules.

II- Rappel sur la théorie des orbitales frontières

1) Les interactions stabilisantes et déstabilisantes :

En générale, la réaction entre deux substrats sous-entend l'interaction entre leurs O.M., tout en respectant la théorie des O.M. : c-à-dire la combinaison de n O.A. donne n O.M.

Si on part de deux O.M. caractérisées par les fonctions ψ_1 et ψ_2 , leur combinaison va donner deux O.M. ψ'_1 et ψ'_2 , l'une est stabilisée et l'autre sera déstabilisée par rapport aux O.M. de départ (ψ_1 et ψ_2) ; et selon le nombre d'électrons que possède ces deux niveaux, on peut avoir différents types d'interactions :

- a- Si ψ_1 et ψ_2 sont toutes les deux occupées, on aura une interaction à 4 électrons, qui sera déstabilisante (aucune liaison ne se forme)
- b- Si l'une des O.M. est occupée par 2 électrons, on aura une interaction à 2 électrons ; qui sera stabilisante.
- c- Si les deux O.M. sont vides, l'interaction sera à 0 électrons et donc déstabilisante.

Schématiquement on a :

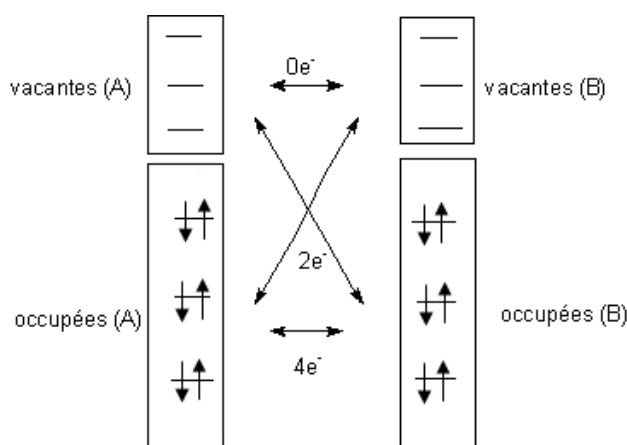


Figure 1 : différentes interactions entre les orbitales moléculaires

2) Notion des orbitales frontières O.F.

Parmi toutes les orbitales moléculaires d'une molécule ou d'un ion, on désigne par :

- ✓ HO (haute occupée), l'O.M. occupée d'énergie la plus élevée dans l'état fondamental, En anglais on utilise le terme HOMO (highest occupied molecular orbital)
- ✓ BV (basse vacante) ou LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), l'O.M. la plus basse vacante dans l'état fondamental.

Ces deux O.M. sont appelées orbitales frontières (O.F.) et délimitent un intervalle d'énergie : $\Delta E = |E_{BV} - E_{HO}|$.

3) L'approximation des orbitales frontières

Lors de l'approche de deux espèces chimiques, il y a une multitude d'interactions à considérer et seules celles qui donnent un recouvrement plus important sont prédominantes ; c'est ce qui a annoncé K. Fukui (prix Nobel en 1981). Il a proposé de ne considérer que les interactions correspondant aux deux paires d'O.M. occupées vacantes les plus proches en énergie et de négliger tout le reste.

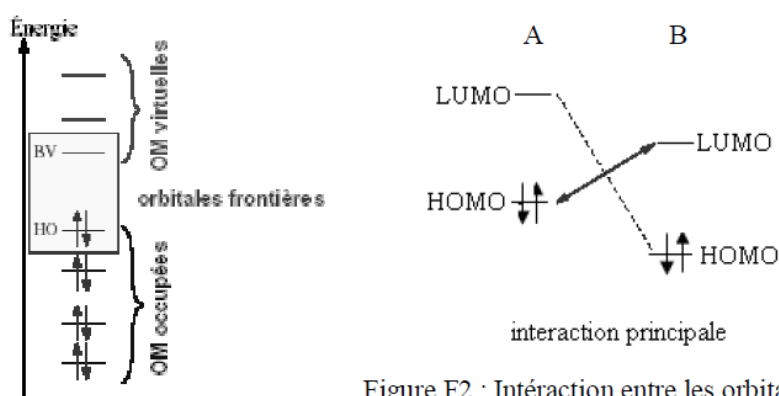


Figure F2 : Interaction entre les orbitales frontières

4) Réactions sous contrôle de charge et sous contrôle orbitalaire

Lorsque deux molécules se rapprochent, nous pouvons décomposer l'énergie d'interaction en une somme de trois termes :

- ✓ Un terme représentant l'influence éventuelle du solvant.
- ✓ Un terme d'interaction coulombienne, lié aux attractions et répulsions entre sites chargés.
- ✓ Un terme dû au transfert électronique entre les deux molécules, résultant du recouvrement de leurs orbitales moléculaires.

REMARQUE : nous supposons en général que l'influence du solvant est faible. Pour cela, le cas idéal est d'étudier des réactions en phase gazeuse. Si malgré tout nous travaillons en solution, nous négligerons l'intervention du solvant, Nous pouvons alors distinguer deux cas limites :

- ✓ Si le terme coulombien est prédominant, situation que nous pouvons rencontrer en particulier quand les espèces qui interagissent sont chargées, nous dirons que l'évolution du système est *sous contrôle de charge*.
- ✓ Si le terme coulombien est négligeable, c'est le terme orbitalaire qui l'emporte et l'évolution du système sera dite *sous contrôle orbitalaire*.

Il arrive fréquemment, que les deux types d'interactions favorisent le même produit. Cependant, les réactions de la chimie organique sont généralement sous contrôle orbitalaire.

III-Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global

Un principe de réactivité empirique qui s'est révélé très utile mais qui a dû attendre longtemps avant d'être rationalisé est le principe HSAB (pour Hard and Soft Acids and Bases), énoncé par Pearson en 1963. Suite à une étude approfondie de la réactivité d'acides et de bases de Lewis, il a proposé de classer ces derniers en quatre catégories :

Base molle : est une base caractérisée par un atome donneur ayant une grande polarisabilité, une faible électronégativité, facilement oxydable et associée avec des orbitales vides basses.

Base dure : est une base caractérisée par un atome donneur ayant une faible polarisabilité, une grande électronégativité, difficile à réduire et associée avec des orbitales vides ayant des énergies élevées et donc inaccessibles.

Acide mou : est un acide caractérisé par un atome accepteur ayant une faible charge positive, une grande taille. Il possède plusieurs électrons externes facilement excitables et il est polarisable.

Acide dur : est un acide caractérisé par un atome accepteur ayant une grande charge positive, une petite taille. Il ne possède pas d'électrons externes facilement excitables et il est non polarisable.

Principe HSAB	Dur	Mou
Acide	- charge positive prononcée - faible polarisabilité - petite taille	-faible charge positive -haute polarisabilité -taille élevée
Base	-électronégativité élevée -difficulté à s'oxyder -faible polarisabilité	-faible électronégativité -facilement oxydée -polarisabilité élevée

En se basant sur cette classification, Pearson a formulé son principe HSAB (hard and soft acids and bases HSAB) comme suit :

En anglais “Hard acids prefer Hard bases and Soft acids prefer soft bases “

En français “Les acides durs préfèrent de réagir avec les bases dures et les acides mous préfèrent de réagir avec les bases molles“

IV- Approches théoriques de la réactivité chimique

Plusieurs paramètres peuvent être estimés théoriquement :

1) Potentiel d'ionisation (IP)

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est à dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons) :

$$(M + I \rightarrow M^+) \Rightarrow I = E(N-1) - E(N)$$

2) Affinité électronique (AE)

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre (N électrons) à un anion (N+1 électrons)

$$(M + A \rightarrow M^-) \Rightarrow A = E(N) - E(N+1)$$

3) Potentiel chimique électronique (μ)

Le potentiel chimique électronique (μ) peut être calculé à partir du potentiel d'ionisation et l'affinité électronique par la relation suivante :

$$\mu = -\frac{IP + EA}{2}$$

4) Dureté globale

La dureté (Hardness) absolue exprime la résistance d'un système au changement de son nombre d'électrons.

$$\eta = IP - EA$$

5) Mollesse (softness) absolue

La mollesse (softness) absolue d'un système est définie comme l'inverse de la dureté (hardness) :

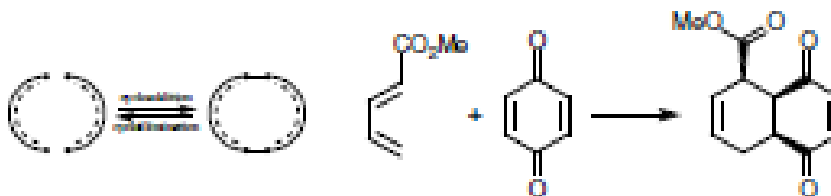
$$S = \frac{1}{2\eta}$$

V- Les Réactions péricycliques

Les réactions péricycliques sont les réactions pour lesquelles la réaction passe par un état de transition cyclique dans lequel il y a un réarrangement concerté des liaisons.

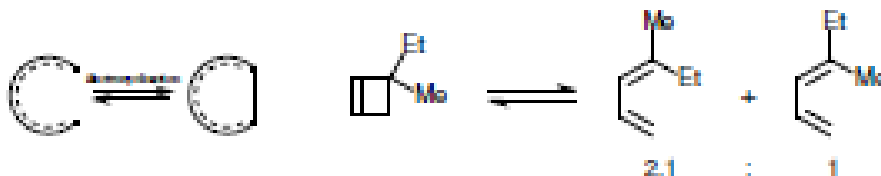
On peut distinguer différentes grandes classes de réactions péricycliques :

- La classe la plus courante est celle des **cycloadditions**. Deux réactifs insaturés distincts réagissent pour former deux liaisons σ . Cela se traduit par une diminution du nombre d'insaturations. On les note en fonction du nombre d'électrons impliqués par chacun des réactifs entre crochets. Par exemple, une réaction de Diels-Alder pourra être notée $[\pi 4s + \pi 2s]$.



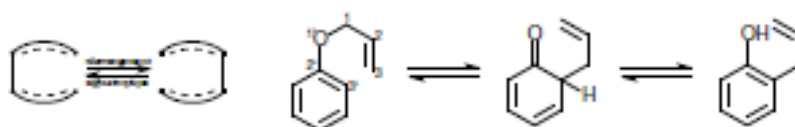
Exemple de réaction de Diels-Alder au cours de laquelle on crée simultanément trois centres chiraux

- Il y a également les réactions **électrocycliques** qui sont des réactions unimoléculaires pour lesquelles il y a formation d'une liaison σ entre deux atomes placés aux extrémités d'un système π . Ces réactions sont réversibles. Cependant, la formation d'une liaison σ à la place d'une liaison π favorise généralement le sens correspondant à la création du cycle, sauf en cas de contrainte stérique forte pour la création du cycle.



Ouverture stéréosélectivité d'un cyclobutane. Le composé Z est obtenu majoritairement malgré la gêne stérique.

- La troisième classe est constituée des **transpositions sigmatropiques**. Pour ces réactions, il y a formation et rupture d'une liaison σ et réarrangement du système π suite à cette réorganisation moléculaire.



1) Réactions d'électrocyclisation

Pour les réactions électrocycliques, il existe deux modes (ou 2 façons) d'ouverture et de fermeture. On les appelle conrotatoire et disrotatoire. La distinction se fait en regardant le sens de rotation des

orbitales π formant la liaison σ dans le sens de la fermeture. Si les deux orbitales ont le même sens de rotation, on parle de conrotatoire, et si la rotation se fait dans 2 sens différents, on parle de disrotatoire.

Soit *l'exemple le plus simple ; le butadiène*. En se basant sur les OF. On peut conclure que la cyclisation se fait par un processus conrotatoire à l'état fondamental, par contre dans l'état excité la cyclisation s'obtient par un processus dirotatoire. On parle d'une réaction stéréospécifique.

Règles de Woodward-Hoffmann

Enoncé : Woodward et Hoffmann ont pu faire le lien entre les modes d'électrocyclisation favorisés et le nombre total d'électrons π impliqués. Ces règles de Woodward-Hoffmann sont résumées sur le tableau suivant en fonction du processus opératoire :

	Processus thermique	Processus photochimique
$n = 4p$	conrotatoire	disrotatoire
$n = 4p + 2$	disrotatoire	conrotatoire

Démonstration avec les diagrammes de corrélation

La justification la plus courante se fait avec les diagrammes de corrélation. Le principe est de regarder l'évolution énergétique de certaines orbitales pour prédire l'existence de barrières énergétiques selon le mode de réaction considéré. Il faut en général procéder par étapes :

1. Regarder quels sont les éléments de symétrie conservés au cours de la réaction ;
2. Classer les orbitales des réactifs et des produits par rapport à leur propriété de symétrie ou d'antisymétrie pour les éléments de symétrie conservés ;
3. Tracer un diagramme de corrélation entre les orbitales moléculaires des réactifs et des produits ;
4. A partir de ce diagramme, tracer un diagramme de corrélation entre états électroniques ;
5. Conclure sur l'existence d'une barrière énergétique ou non.

On va appliquer ces étapes pour la réaction d'électrocyclisation du butadiène

Conservation de la symétrie des OM.

En 1965 ; Hoffman et Woodward ont avancé l'idée de confronter les propriétés de symétrie des OM. des réactifs et des produits pour étudier la stéréochimie et les barrières énergétiques. Ils ont abouti à la formulation suivante : « dans les réactions concertées, la symétrie des orbitales moléculaires des réactifs et des produits est conservée. »

Choix des éléments de symétrie : pour toutes molécules, les éléments de symétrie choisis sont ceux qui changent les positions des atomes ; soit pour le butadiène C_2 et σ_v .

Remarque : Le butadiène appartient au groupe de symétrie C_{2v} .

L'application de ces 2 éléments de symétrie sur le butadiène substitué, a montré que

- L'axe C_2 est conservé dans le processus conrotatoire.
- Le plan σ_v est conservé dans le processus disrotatoire

Toutes les orbitales moléculaires des produits et des réactifs seront classées en symétrique (S) ou antisymétriques (A) par rapport à ces éléments, avant de procéder à la construction du diagramme de corrélation

Soit l'état fondamental ; rappelons que l'axe C_2 qui est conservé.

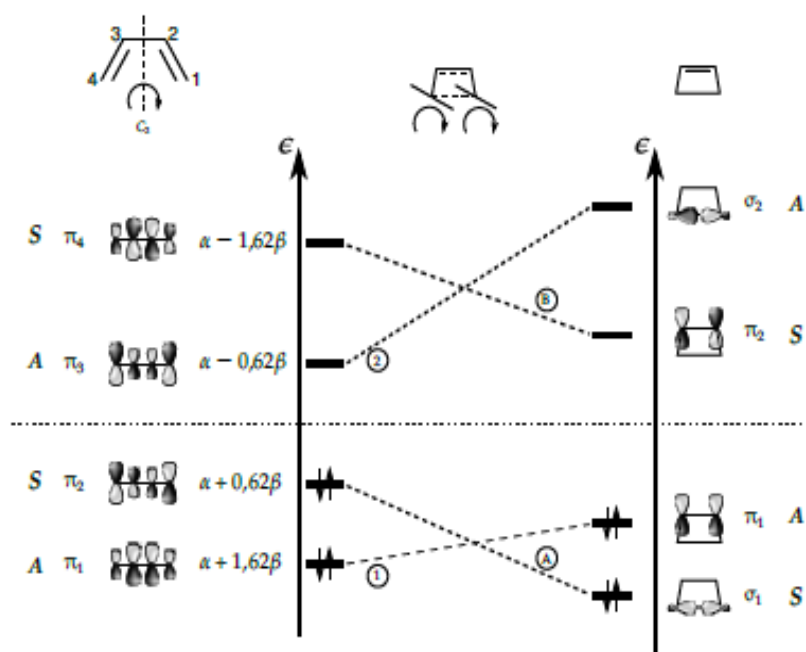


Diagramme de corrélation orbitalaire pour une électrocyclisation conrotatoire du butadiène.

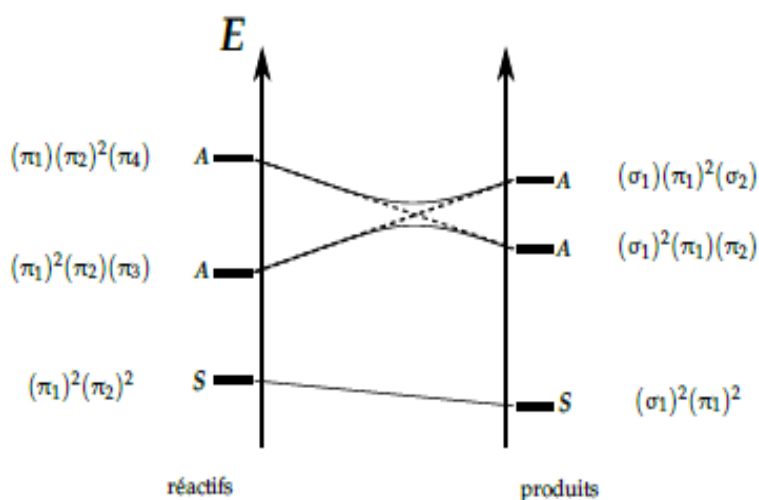
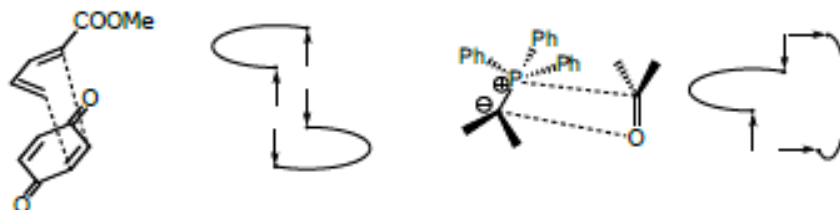


Diagramme de corrélation pour une électrocyclisation conrotatoire du butadiène.

On peut voir qu'il n'y a pas de barrière énergétique pour une électrocyclisation conrotatoire par voie thermique. Ce sera donc le processus favorisé pour $n = 4\pi$ électrons.

2) Réactions de cycloaddition

Les réactions de cycloaddition sont notées $[n + m]$ avec n et m le nombre d'électrons π impliqués dans la réaction. On peut ajouter après n et m le type d'attaque : **a** pour antarafacial et **s** pour suprafacial. On peut également indiquer avant n et m le type d'électrons concernés : σ ou π . La réaction de Diels-Alder correspond donc à une cycloaddition de type $[\pi 4s + \pi 2s]$ ou tout simplement $[4s + 2s]$.



Exemples de cycloadditions : A gauche, une approche supra-supra pour une réaction de Diels-Alder. A droite, une approche supra-antara pour une réaction de Wittig.

Règles de Woodward-Hoffmann

Enoncé : Woodward et Hoffmann ont pu faire le lien entre les modes d'attaques favorisés et le nombre total d'électrons π impliqués. Ces règles permettent aussi de prédire la stéréosélectivité de la réaction qui est contrôlée par le mode d'attaque. Elles sont résumées sur le tableau suivant en fonction du processus opératoire :

	Processus thermique	Processus photochimique
$n + m = 4p$	s-a, a-s	s-s (a-a)
$n + m = 4p + 2$	s-s (a-a)	s-a, a-s

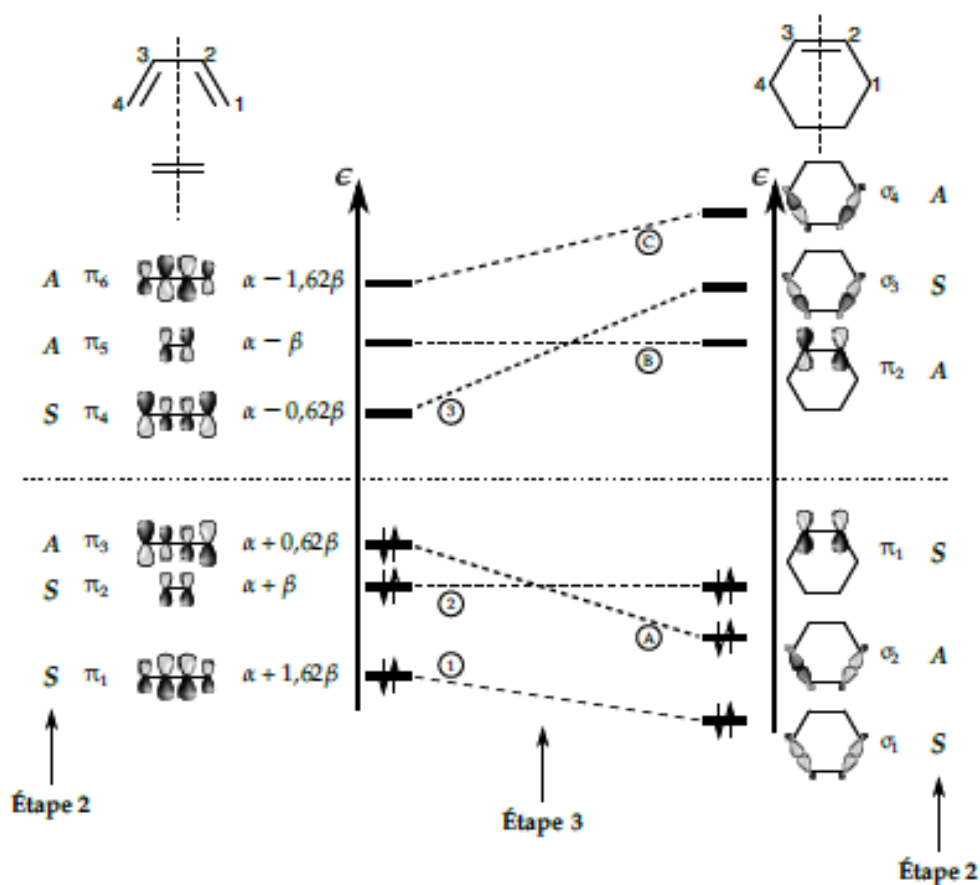
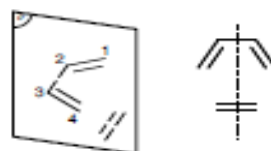
Le plus simple est de retenir qu'une réaction de Diels-Alder est s-s. Tout le reste du tableau peut ensuite être déduit car en changeant «de parité d'électrons», on change le mode d'attaque. De même lors du passage d'un processus thermique à un processus photochimique.

Démonstration avec les diagrammes de corrélation

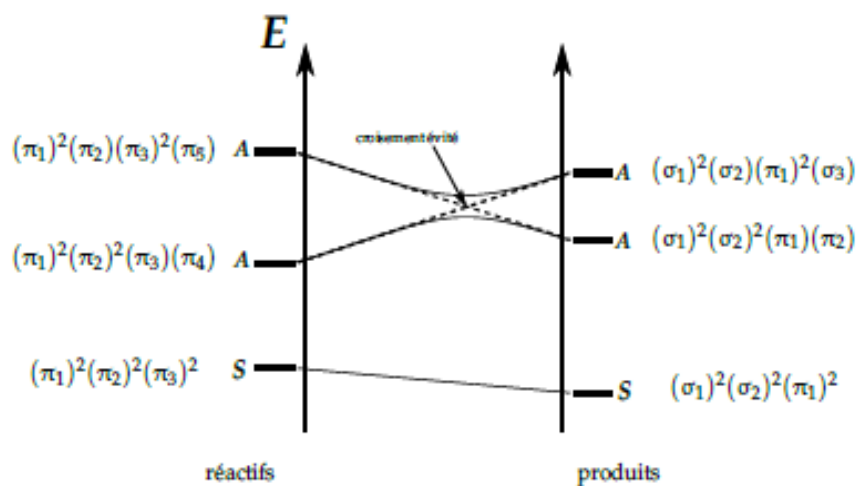
Il faut effectuer de la même manière que pour l'électrocyclisation, il faut dessiner les OM. des deux réactifs, les classer en symétrique et antisymétrique par rapport à l'élément de symétrie qui est conservé. Puis tracer le diagramme de corrélation d'orbitales moléculaires. On va appliquer pour la réaction de cycloaddition entre le butadiène et l'éthylène.

Toutes les démonstrations utilisant les diagrammes de corrélation reposent très fortement sur les propriétés de symétrie. La présence de substituant ne modifie pas trop les résultats car les tendances générales sont conservées. Cependant, les règles de Woodward-Hoffmann peuvent ne pas être tout le temps vérifiées.

Seul le plan médiateur des deux molécules est conservé, donc toutes les orbitales moléculaires seront classées en symétrique et antisymétrique.



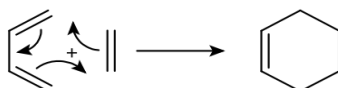
On peut également tracer un diagramme de corrélation entre états électroniques.



La réaction de Diels-Alder

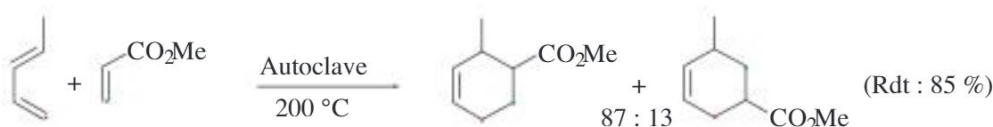
Les réactions de Diels-Alder sont les cyclo-additions de type $[\pi 4_s + \pi 2_s]$. On crée alors 4 centres stéréogènes de manière contrôlée en une seule étape. Ce qui a valu le prix Nobel attribué en 1950 à Diels et Alder.

On différencie le diène qui est le réactif intervenant via 4 électrons π et le sinophile qui est le réactif faisant intervenir 2 électrons π .

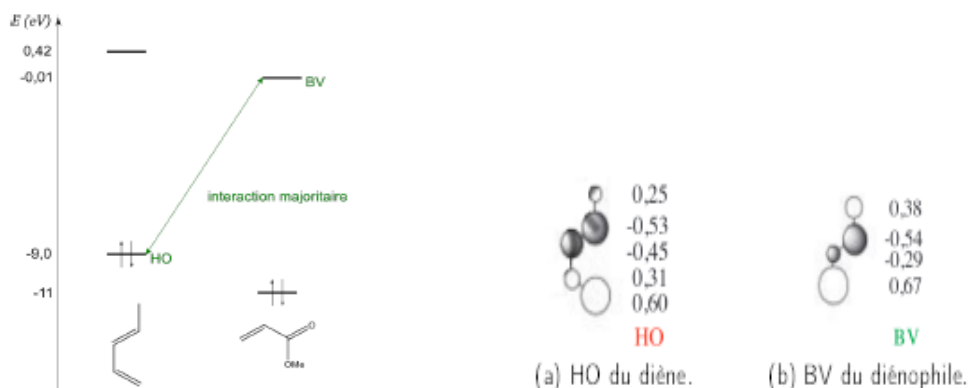


Régiosélectivité :

Les réactions péricycliques sont toutes concertées, cependant, elles peuvent être asynchrones. C'est à dire que dans l'état de transition, les deux liaisons σ formées n'ont pas forcément des géométries proches. C'est le cas s'il y a des substituants électro-actifs qui brisent la symétrie et qui influent sur la position de la HO ou de la BV. Soit la réaction suivante :



Ce résultat peut paraître surprenant, mais il s'explique en considérant les orbitales frontalières des réactifs, d'après le théorème de Fukui (3 Licence LMD). On rappelle que l'interaction principale se fait entre la HO du diène et la BV du diénophile car l'écart énergétique est plus faible qu'entre la BV du diène et la HO du diénophile.

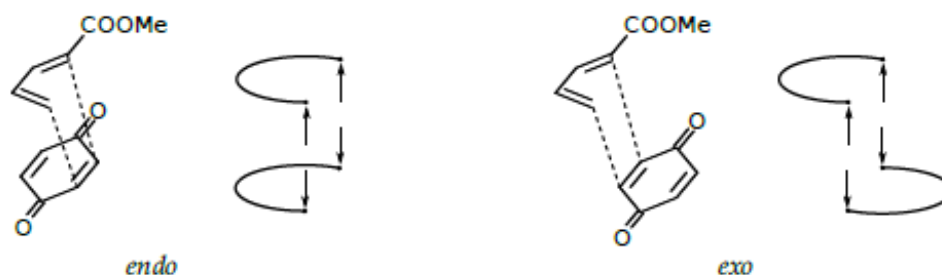


Il y a interaction entre les atomes présentant les plus gros coefficients, ici les atomes du bas pour les deux molécules. Cela explique la régiosélectivité de la réaction et pourquoi une liaison se forme entre les carbones les plus encombrés des deux molécules.

Stéréosélectivité :

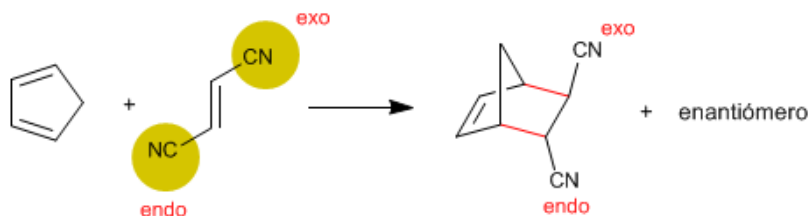
Deux nouvelles notions apparaissent lors de l'approche des deux réactifs ; endo et exo

La Règle de l'endo : sous contrôle cinétique, la réaction de Diels-Alder conduit à la formation du produit endo. Et Après un temps long, la réaction passe sous contrôle thermodynamique, et le produit majoritaire devient donc le produit exo.



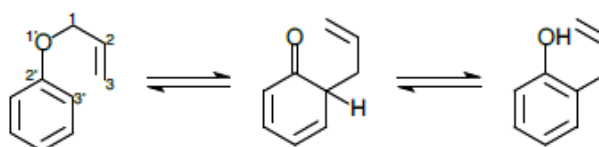
Généralement ; pour la réaction de Diels-Alder, le produit endo est obtenu sous contrôle cinétique à température modérée. Par contre, le produit exo est obtenu à une température plus élevée ; en raison de sa plus grande stabilité, thermodynamique.

* Dans le cas de l'utilisation de diènes cycliques, on obtient des composés bicycliques. Dans l'approche endo, les substituants alcènes sont placés en endo sur le composé bicyclique (du côté opposé du pont). Les groupes qui se rapprochent de exo, restent exo dans le composé bicyclique (orienté vers le pont).

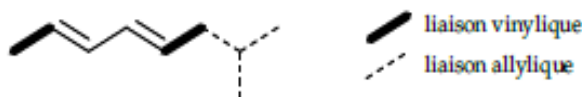
**3) Réactions de transposition sigmatropique**

Les transpositions sigmatropiques sont notées en fonction de la position de la liaison σ rompue puis reformée ailleurs. Si on numérote les atomes de part et d'autre de la liaison rompue (1, . . . ,n) et (1',2',. . . ,m) la transposition est notée [n,m].

Exemple ; la transposition de Claisen, elle est de type [3,3].



Il faut noter que les transpositions ne peuvent avoir lieu que pour des liaisons vinyliques : ce sont les liaisons σ au contact du système π . Les liaisons plus éloignées du système π sont appelées liaisons allyliques. Par exemple :



Et comme processus ; on peut avoir une transposition de type antarafacial (a) ou suprafacial (s). Cela se traduit par le changement de place du groupement par rapport au plan délimité par les atomes formant le système π . Si l'atome qui migre est un hydrogène, on peut avoir les deux approches, si le groupement qui migre est plus gros, on aura le plus souvent une migration supra-supra pour éviter des contraintes stériques trop fortes.

La représentation schématique de migration supra et antara pour la migration d'un atome d'hydrogène.



Les différentes règles de Woodward-Hoffmann donnant les modes de migration des liaisons allyliques pour les transpositions sigmatropiques sont les suivantes :

		Processus thermique	Processus photochimique
Cycloadditions	$n + m = 4p$	s-a, a-s	s-s (a-a)
	$n + m = 4p + 2$	s-s (a-a)	s-a, a-s
Réactions électrocycliques	$n = 4p$	conrotatoire	disrotatoire
	$n = 4p + 2$	disrotatoire	conrotatoire
Transpositions	$n = 4p$	s-a	s-s
	$n = 4p + 2$	s-s	s-a

Le décompte du nombre d'électrons implique se fait de la manière suivante :

- Pour une transposition non ionique : on compte la totalité des électrons du système π implique plus les deux électrons impliqués dans la formation de la liaison σ vinylique ;
- Pour une transposition ionique :
 - Si on a un anion, il faut alors prendre en compte le doublet non liant s'il participe au système π ;
 - Si on a un cation, on procède comme pour une transposition non ionique.