

Ch. Q3

Dynamique réactionnelle.

Réactivité sous contrôle cinétique. Contrôle frontalier.

I. DYNAMIQUE REACTIONNELLE (RECAPITULATIF DE PCSI + COMPLEMENTS)

- I.1. L'ACTE ELEMENTAIRE
- I.2. REACTIONS COMPLEXES
- I.3. SELECTIVITE. CONTROLE CINETIQUE

II. REACTIVITE SOUS CONTROLE CINETIQUE : GENERALITES

- II.1. POSITION DU PROBLEME
- II.2. POSTULAT DE HAMMOND
- II.3. CAS DES ETATS DE TRANSITION TARDIFS
 - a- REACTIVITE RELATIVE
 - b- SELECTIVITE
- II.4. CAS DES ETATS DE TRANSITION PRECOSES OU « NEUTRES »

III. MODELE DE REACTIVITE FONDE SUR LA THEORIE DE LEWIS (RAPPELS)

- III.1. NUCLEOPHILIE/ELECTROPHILIE
- III.2. MODULATION DE LA REACTIVITE

IV. MODELE DE REACTIVITE FONDE SUR LA THEORIE DES OM

- IV.1. APPROCHE DE DEUX REACTANTS
- IV.2. CONTROLE ORBITALAIRE, CONTROLE FRONTALIER
- IV.3. APPLICATION DE L'APPROXIMATION DES ORBITALES FRONTALIERES
 - a- ELECTROPHILIE/NUCLEOPHILIE
 - b- REACTIVITE ABSOLUE
 - c- REACTIVITE RELATIVE
 - d- SELECTIVITE

CONCEPTS-CLES

Acte élémentaire, coordonnée réactionnelle, profil réactionnel, état de transition, énergie d'activation, intermédiaire réactionnel, contrôle thermodynamique, contrôle cinétique, postulat de Hammond, contrôle de charge, contrôle orbitalaire, contrôle frontalier, orbitales frontalières, nucléophile/électrophile, sélectivité

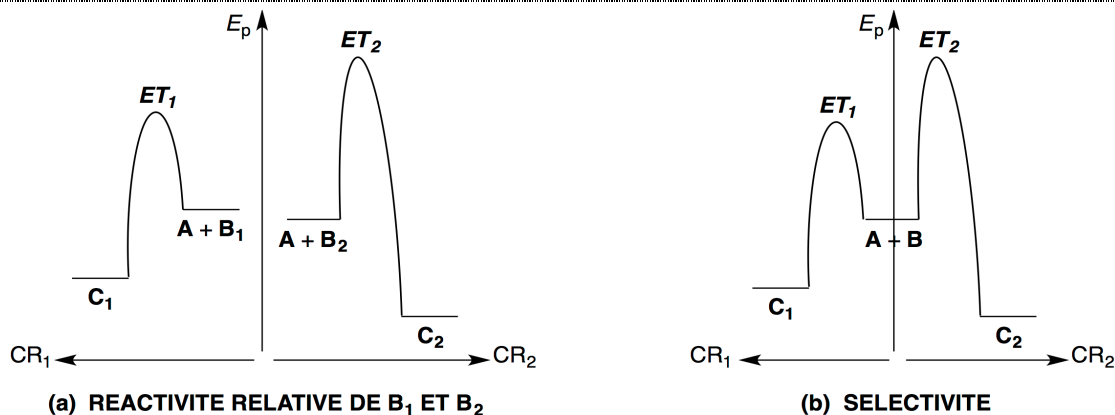
CAPACITES EXIGIBLES

- Compétences de PCSI [I]
- Q31 : Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires de valence fourni [IV]
- Q32 : Utiliser les orbitales frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité (molécule ou ion) [IV]
- Q33 : Comparer la réactivité de deux entités à l'aide d'orbitales frontalières [IV]
- Q34 : Interpréter l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle et la substitution nucléophile en termes d'interactions frontalières [IV]
- Q35 : Interpréter la régiosélectivité ou la stéréosélectivité de réactions en termes d'interactions frontalières [IV]
- Q36 : Utiliser un logiciel de modélisation pour l'obtention d'orbitales moléculaires en vue d'une interprétation de la réactivité [TD]
- Q37 : Analyser la sélectivité d'une réaction sous contrôle stérique ou sous contrôle de charge [II]

II. REACTIVITE SOUS CONTROLE CINETIQUE : GENERALITES

II.1. POSITION DU PROBLEME

On considère un acte élémentaire d'une réaction chimique. Pour passer des réactants aux produits, le chemin réactionnel passe par un état de transition haut en énergie. Pour évaluer la vitesse d'un acte élémentaire, ou comparer la vitesse de deux actes élémentaires, il faut s'intéresser à l'énergie d'activation : $k \propto \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ (loi d'ARRHENIUS).



Or, ni la structure de l'état de transition, ni l'énergie d'activation ne sont accessibles à notre connaissance¹. Il faut donc faire appel au sens chimique !

II.2. POSTULAT DE HAMMOND

+ En 1955, G. S. HAMMOND, un chimiste théoricien américain, énonça le postulat suivant :

« Lorsque deux états proches en énergie [comme par exemple les réactants et l'état de transition, ou l'état de transition et les produits] interviennent successivement sur le chemin réactionnel, leur interconversion nécessite seulement une faible réorganisation de la structure moléculaire. »

Postulat de HAMMOND :

¹ En réalité, les méthodes de calcul actuelles en chimie théorique permettent actuellement d'accéder à la structure et à l'énergie des réactants et des produits, mais aussi des états de transition pour des actes élémentaires suffisamment simples. Si vous êtes intéressé, consultez l'article suivant, très accessible pour les néophytes : N. CHERON, J.-F. LE MARECHAL, P. FLEURAT-LESSARD, *L'Actualité Chimique* **2013**, 375-376, p. 91.

Deux cas se présentent donc :

Exemple 1 : l'état de transition est plus proche en énergie des produits

Exemple 2 : l'état de transition est plus proche en énergie des réactants

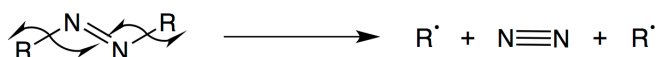
II.3. CAS DES ETATS DE TRANSITION TARDIFS

On peut se servir des produits d'un acte élémentaire comme modèle assez fidèle de l'état de transition si l'acte élémentaire conduit à une espèce relativement instable.

a- REACTIVITE RELATIVE

Exemple de la décomposition de composés diazoïques :

On considère l'acte élémentaire suivant :



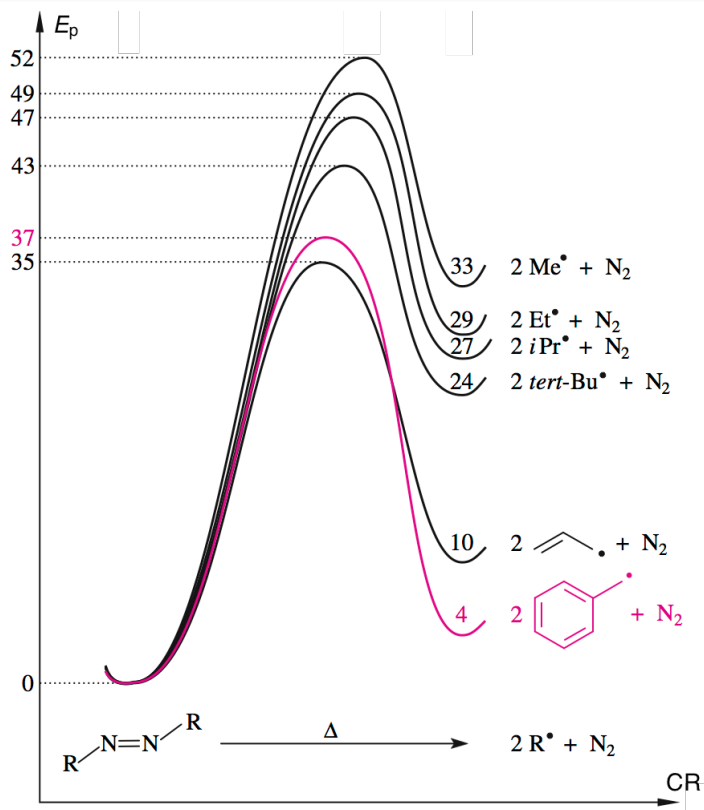
La vitesse de décomposition thermique dépend de la nature de R, en particulier : $v_{\text{R}=(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)} \gg v_{\text{R}=\text{CH}_3}$.

♣ Le postulat de Hammond permet de conclure seulement si :

- les produits (ou les intermédiaires réactionnels) sont notablement moins stables que les réactants : l'état de transition est alors clairement tardif !

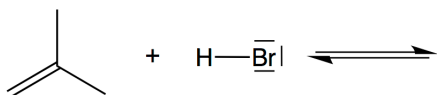
- les différences d'énergie entre les produits (ou entre les intermédiaires réactionnels) examinés sont suffisamment différentes

Sur l'exemple précédent, les résultats ci-contre sont obtenus par le calcul pour différents substrats de départ.



b- SELECTIVITE

Exemple de l'hydrohalogénéation régiosélective d'un alcène² :



² On retrouvera un raisonnement tout à fait similaire dans le chapitre O1, lorsque nous étudierons la régiosélectivité de l'hydratation des alcènes.

II.4. CAS DES ETATS DE TRANSITION PRECOCES OU « NEUTRES »

Pour les états de transition qui ne ressemblent pas aux produits, on sera amenés à raisonner sur les réactants. Pour cela, on fait l'hypothèse de non croisement : on suppose que plus l'approche des réactants sera énergétiquement favorable selon la disposition spatiale choisie, plus l'état de transition sera accessible en énergie, et plus l'acte élémentaire sera rapide. Cela revient à exagérer la précocité de l'état de transition.

Graphiquement :

Il faut donc un modèle pour décrire les interactions entre réactants à l'approche. Pour cela, on commence par utiliser un modèle rudimentaire, le modèle de Lewis, puis ensuite un modèle fondé sur la théorie des OM.

III. CONTROLE CINETIQUE : MODELE DE REACTIVITE FONDE SUR LA THEORIE DE LEWIS (RAPPELS)

III.1. NUCLEOPHILIE/ELECTROPHILIE

Le modèle de Lewis permet d'élucider la distribution de charges sur les réactants. Apparaissent ainsi des sites chargés δ^+ et δ^- et un moment dipolaire moléculaire.

- On appelle **site nucléophile** un site **riche en électrons** (au moins partiellement δ^-), possédant un **doublet électronique** susceptible d'être partagé.

- Un **site électrophile** est un site **pauvre en électrons** (au moins partiellement δ^+ ou portant une lacune électronique), susceptible d'être attaqué par un site nucléophile.

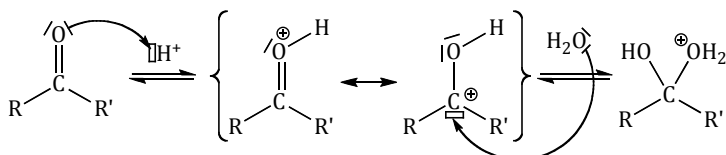
Un nucléophile (*resp.* électrophile) est d'autant meilleur qu'il réagit rapidement avec un substrat électrophile (*resp.* nucléophile) donné. Ces notions sont liées à la cinétique des réactions nucléophile / électrophile et donc légitimes sous contrôle cinétique.

Exemple : $\text{H}_3\text{C} \overset{\delta^-}{\leftarrow} \text{Li} \overset{\delta^+}{\leftarrow}$ possède un site carboné nucléophile, alors que celui de $\text{H}_3\text{C} \overset{\delta^+}{\rightarrow} \text{Cl} \overset{\delta^-}{\rightarrow}$ est électrophile.

III.2. MODULATION DE LA REACTIVITE

+ Exemple 1 : Rôle des effets électroniques

Interprétons les résultats suivants sur la réaction d'hydratation des dérivés carbonylés catalysée par l'APTS :



Dérivé carbonylé	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	$\text{H}(\text{Me})\text{C}=\text{O}$	$\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$
Vitesse relative initiale	1	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$

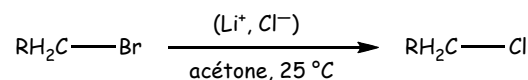
L'échelle de nucléophilie ou d'électrophilie ne dépend cependant pas seulement des effets électroniques de polarisation des liaisons. Deux autres facteurs entrent en compte (outre le solvant en phase liquide, hors-programme) :

- la **gêne stérique à l'approche** : la réactivité d'un nucléophile ou d'un électrophile décroît si le site est encombré ;
- la **polarisabilité** : un nucléophile réagit d'autant plus vite qu'il est polarisable ; de même, une liaison polarisée subit une rupture hétérolytique d'autant plus facilement qu'elle est polarisable.

+ Exemple 2 : Facteur stérique

On considère la série d'expériences suivantes correspondant à des S_N2 , dont on a mesuré la vitesse initiale :

R =	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃
Vitesse relative	3,1 10 ⁶	3,8 10 ⁴	5,8 10 ³	1

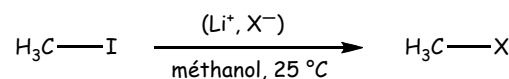


Plus l'atome de carbone attaqué est stériquement encombré, plus l'approche du nucléophile sera difficile, et plus la cinétique sera lente.

+ Exemple 3 : Facteur polarisabilité :

On considère la série d'expériences suivantes correspondant à des S_N2 , dont on a mesuré la vitesse initiale :

X =	F	Cl	Br	I
Vitesse relative	1	43	140	550



Plus l'ion X^- nucléophile sera polarisable, plus il sera nucléophile (dans la plupart des cas étudiés en CPGE...).

IV. CONTROLE CINETIQUE : MODELE DE REACTIVITE FONDE SUR LA THEORIE DES OM

IV.1. APPROCHE DE DEUX REACTANTS

Deux réactants en approche, avant de conduire à un produit, doivent passer une barrière énergétique qui correspond dans un premier temps à une **déstabilisation du système** (cf. II.4).

Problématiques :

1/

2/

3/

+ Les deux réactants sont décrits par leur distribution de charges (sites excédentaires ou déficients en électrons sur les molécules), mais également par leur lot d'OM, soit occupées, soit vacantes.

Exemple de l'acte élémentaire : $A + B \rightarrow C$

+ Trois facteurs d'interaction du système se manifestent à l'approche des deux réactants :

i/

ii/

iii/

Interactions à l'approche de deux réactants :

ELECTROSTATIQUES

ORBITAIRES

+ Selon le facteur d'interaction le plus déterminant, pour une réaction sous contrôle cinétique :

- si le terme d'interaction stérique est primordial, la réaction est sous
- si le terme d'interaction électrostatique est plus important que les termes d'interaction orbitaire à 2 électrons : $|\Delta E_{\text{électrostat}}| \gg |\Delta E_{\text{OM occ/OM vac}}|$, la réaction est sous
- si les termes d'interaction orbitaire à 2 électrons sont plus importants que le terme d'interaction électrostatique : $|\Delta E_{\text{OM occ/OM vac}}| \gg |\Delta E_{\text{électrostat}}|$, la réaction est sous

+ Comment savoir sous quel type de contrôle on se trouve ? Quand doit-on utiliser la théorie des OM ?

- **Les cas de contrôle stérique sont aisément reconnaissables.** Même si, presque à lui seul, le terme d'interaction stérique est responsable de la barrière énergétique, lorsqu'on compare la réactivité de différentes espèces, ce terme peut souvent être considéré comme constant, et sera donc peu décisif.

- Dans le cas où il existe des **charges locales importantes** sur les deux réactants, on se retrouvera naturellement davantage sous **contrôle de charge**, et on pourra se reporter au **modèle de Lewis**. C'est notamment le cas si ce sont des ions peu polarisables, ou très chargés qui réagissent, mais pas seulement...

Le seul cas où la théorie des OM est vraiment utile pour le chimiste organicien est le cas où le contrôle est orbitalaire (cas néanmoins le plus répandu en pratique !).

IV.2. CONTROLE ORBITALIRE, CONTROLE FRONTALIER

+ On se place **sous contrôle orbitalaire**. Entre actes élémentaires similaires, celui qui sera favorisé sera donc celui qui maximisera la stabilisation à l'approche due aux interactions à deux électrons.

+ De multiples interactions orbitalaires à deux électrons entre niveaux peuplés d'un réactant et niveaux vacants de l'autre sont à considérer *a priori*. Sont-elles toutes à l'origine d'une stabilisation équivalente à l'approche des réactants ?

Pour cela, on peut examiner l'interaction d'une OM occupée φ_A d'un des réactants avec une OM vacante φ_B du second réactant. Comme pour deux orbitales atomiques de deux atomes, deux nouvelles orbitales « supramoléculaires » sont obtenues, l'une liante Ψ_L , stabilisée, et l'autre antiliante Ψ_{AL} , déstabilisée. Les deux électrons peuplent l'orbitale Ψ_L , et il en résulte une énergie de stabilisation due à cette interaction favorable :

Cette interaction est d'autant plus favorable que :

-

-

Approximation des orbitales frontalières (FUKUI, 1952) :

+ **Conclusion** : On peut mesurer le chemin parcouru. Le contrôle orbitalaire a permis de négliger les interactions orbitalaires entre OM occupées (interactions stériques) ainsi que les interactions électrostatiques ; puis **le contrôle frontalier a permis de réduire l'analyse orbitalaire à deux uniques interactions HO/BV !** La conséquence en est que **le pouvoir prédictif de cette méthode reste modéré**, et qu'il faudra toujours se reporter à l'expérience pour vérifier les implications du modèle...

IV.3. APPLICATION DE L'APPROXIMATION DES ORBITALES FRONTALIERES

a- ELECTROPHILE/NUCLEOPHILIE

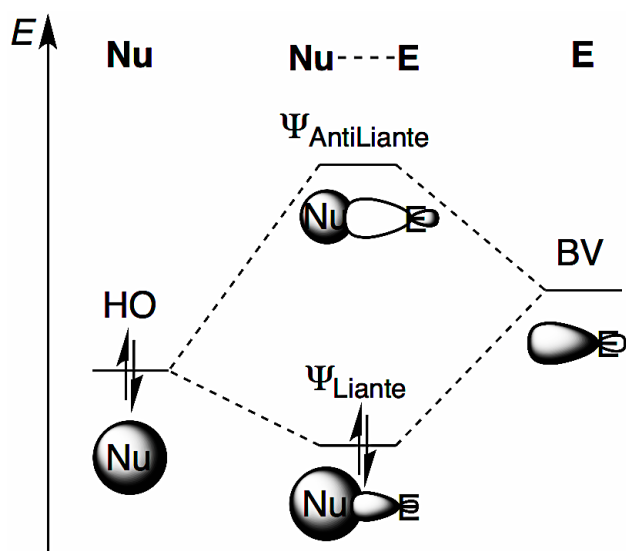
Une espèce nucléophile est une molécule possédant un site susceptible de céder facilement ses électrons à un électrophile. En termes orbitalaires, pour un nucléophile, la HO va facilement transférer une partie de ses électrons à la BV d'un électrophile :

Nucléophilie et électrophilie (définition orbitalaire) :

Un nucléophile est un réactant qui cède une partie des électrons de son orbitale la plus Haute Occupée (HO) à un électrophile, en interagissant avec l'orbitale la plus Basse Vacante (BV) de ce dernier. On peut le résumer sous la forme suivante, volontairement floue :

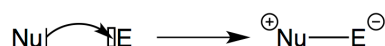
Lors d'une réaction polaire, un nucléophile interagit par sa HO avec la BV d'un électrophile.

La définition précédente doit être comprise dans un sens relatif, car toutes les molécules possèdent une HO et une BV. Qu'entend-on par « transfert d'une partie des électrons de la HO du nucléophile vers la BV de l'électrophile » ?



A l'approche des deux réactants, leurs OM interagissent comme celles de deux fragments moléculaires, et les électrons peuplent des OM Ψ dites « supramoléculaires ». On regarde naturellement l'interaction entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile.

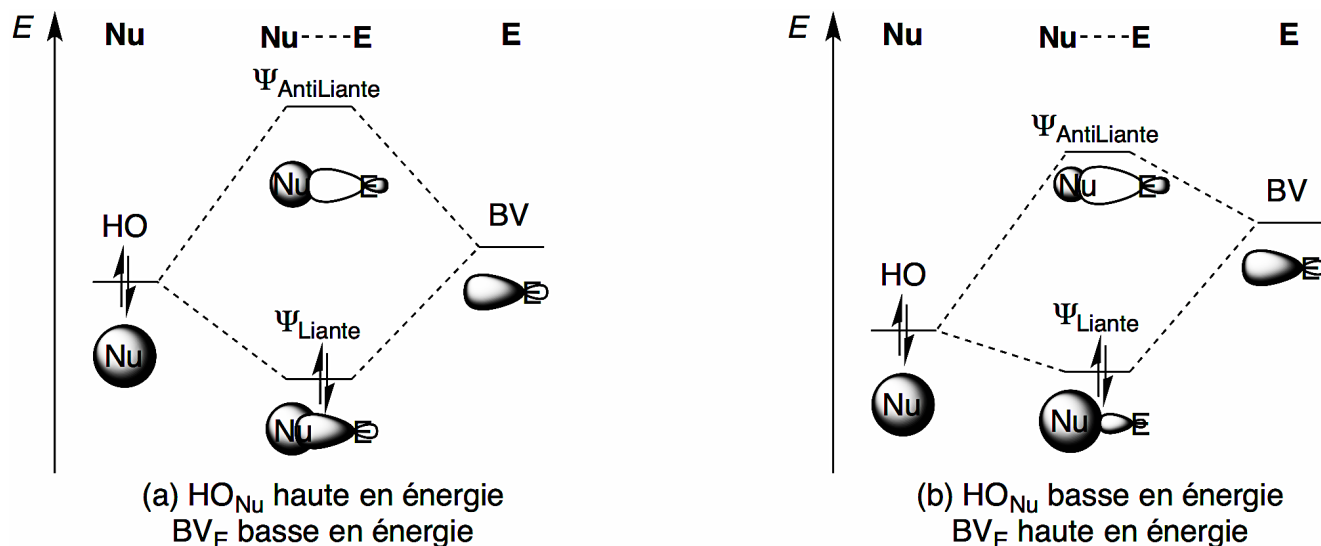
Les électrons provenant initialement de la HO du nucléophile peuplent, à l'approche des deux réactants, une OM supramoléculaire Ψ_{liante} , délocalisée sur l'ensemble « nucléophile + électrophile » en interaction. Selon la qualité de l'interaction frontalière examinée, cela revient à peupler partiellement, à l'aide des électrons de la HO du nucléophile, la BV de l'électrophile. On a donc bien un transfert de densité électronique du nucléophile vers l'électrophile, qui correspond à ces notions dans le modèle de Lewis :



En terme de polarisation de l'OM supramoléculaire, on voit que :

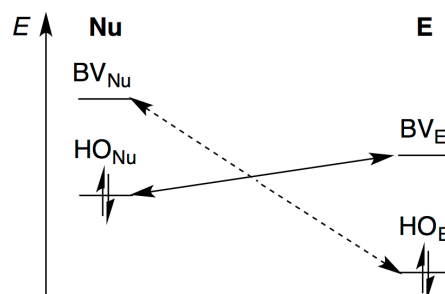
- l'interaction sera d'autant plus favorable au niveau énergétique que la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile seront proches en énergie
- le transfert de densité électronique sera d'autant plus important que Ψ_{liante} sera délocalisée sur le fragment de l'électrophile ; pour cela, la contribution de la BV de l'électrophile dans Ψ_{liante} doit être forte, donc la HO haute en énergie et la BV basse en énergie.

Pour s'en persuader, on peut comparer les deux situations suivantes :



Qualité d'un nucléophile ou d'un électrophile :

- Un bon nucléophile est une espèce dont la HO est haute en énergie.
- Un bon électrophile est une espèce dont la BV est basse en énergie.



Simplification du contrôle frontalier :

En première approximation, on pourra ne considérer que l'interaction principale entre la HO du nucléophile (HO la plus haute en énergie) et la BV de l'électrophile (BV la plus basse en énergie), si on connaît le rôle de chaque réactant.

♣ Point méthode : identification du partenaire nucléophile et du partenaire électrophile ♣

- Déterminer et noter l'énergie des orbitales frontalières des deux partenaires ;
- Identifier la différence d'énergie HO/BV la plus faible : il s'agit des OM impliquées dans l'interaction frontalière prépondérante. La HO impliquée est celle du partenaire nucléophile, alors que la BV impliquée est celle du partenaire électrophile.

Exemple d'application : On considère la réaction du méthanol avec le méthanal. Identifier le nucléophile et l'électrophile.

Calculs AM1 (Orbimol)	CH ₃ OH	H ₂ C=O
Energie de la HO (eV)	- 11,1	- 10,8
Energie de la BV (eV)	3,8	0,8

b- REACTIVITE ABSOLUE**Règle n°1 : réactivité absolue**

Une réaction entre deux réactants dont le recouvrement frontalier est nul, est « interdite ».

En effet, cela implique qu'il n'y a **pas de stabilisation orbitale à l'approche des deux réactants**. La déstabilisation énergétique est alors très grande pour le système, qui doit franchir une barrière énergétique d'activation très conséquente, ce qui rend la réaction extrêmement lente (on parle de **blocage cinétique**)

Exemple d'application : On souhaite faire réagir un alcène (on prendra l'éthène comme modèle) avec le dihydrogène pour le réduire en alcane (cf. cours O1), selon l'approche syn schématisée ci-dessous.



i/ Rappeler l'allure des orbitales frontalières de l'éthène (OM de symétrie π , cf. chapitre Q2) d'une part, et du dihydrogène d'autre part, sur un même diagramme énergétique.

ii/ Montrer que la réaction est interdite sous contrôle frontalier.

c- REACTIVITE RELATIVE**Règle n°2 : réactivité relative**

A recouvrement frontalier entre HO du nucléophile et BV de l'électrophile comparable, plus les orbitales frontalières seront proches en énergie, plus la réaction sera rapide.

♣ **Point méthode : comparaison de réactivité entre deux nucléophiles (ou électrophiles)** ♣

- Un nucléophile réagira d'autant plus facilement avec un électrophile donné que sa HO est haute en énergie.
- Un électrophile réagira d'autant plus facilement avec un nucléophile donné que sa BV est basse en énergie.

En effet, dans ces deux cas, les niveaux d'énergie de la HO du nucléophile et de la BV de l'électrophile se rapprochent ; l'interaction frontale principale associée à ces deux OM devient donc plus efficace, ce qui permet une plus grande stabilisation à l'approche des deux réactants, donc une réaction plus rapide, CQFD.

Exemple d'application : Réaction d'un RMgX sur un aldéhyde vs une cétone

La réaction du bromure de méthylmagnésium est-elle plus ou moins rapide avec le méthanal (aldéhyde) qu'avec la propanone (cétone)? [en réalité, la différence de réactivité émane bien davantage de la gêne stérique à l'approche]

Calculs AM1 (Orbimol)	CH ₃ MgBr	Me ₂ C=O	H ₂ C=O
Energie de la HO (eV)	- 7,6	- 10,7	- 10,8
Energie de la BV (eV)	9,0	0,88	0,79

d- SELECTIVITE**Règle n°3 : régiosélectivité**

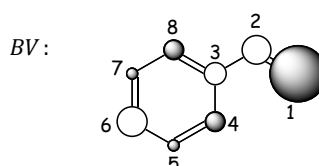
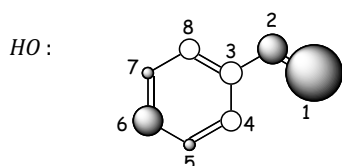
La réaction se fait préférentiellement sur le site du substrat donnant le meilleur recouvrement frontalier avec le réactif partenaire.

♣ **Point méthode : régiosélectivité d'une réaction sous contrôle orbitalaire** ♣

- Pour un substrat possédant plusieurs sites électrophiles, le réactif nucléophile attaque sur le site sur lequel la BV du substrat est la plus concentrée.
- Pour un substrat possédant plusieurs sites nucléophiles, le réactif électrophile attaque sur le site sur lequel la HO du substrat est la plus concentrée.

En effet, dans le cas d'un électrophile ambidenté, lors de l'approche sur le site ayant le plus gros lobe de la BV, le recouvrement frontalier est maximisé, de sorte que l'interaction frontalière est optimisée, ce qui permet une plus grande stabilisation à l'approche des deux réactants, donc une réaction plus rapide, CQFD.

Exemple d'application : Quel est le site d'attaque d'un nucléophile comme le butyllithium BuLi sur le styrène Ph-CH=CH₂?
Même question pour un électrophile comme H⁺.



♠ Contrairement au modèle de Lewis, un site donné d'une molécule peut très bien être à la fois le site le plus nucléophile et le site le plus électrophile. C'est la Ce sont les niveaux d'énergie relatifs des OM frontalières des deux partenaires qui décideront de la réactivité de cette molécule.

Règle n°4 : stéréosélectivité

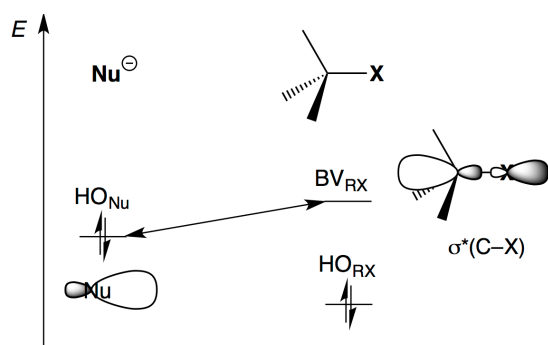
Le chemin d'approche privilégié en contrôle frontalier est celui conduisant au meilleur recouvrement frontalier.

♣ Point méthode : stéréosélectivité d'une réaction sous contrôle orbitalaire ♣

Pour chaque géométrie d'approche relative envisagée entre les deux partenaires de réaction, on examine le recouvrement frontalier principal, qui peut éventuellement s'annuler. La géométrie d'approche qui maximise ce recouvrement frontalier représentera le chemin réactionnel suivi effectivement par le système en réaction.

Le raisonnement qui mène à ce résultat est identique à celui relatif à la régiosélectivité.

Exemple : Stéréospécificité de la S_N2



L'ESSENTIEL EN DIX QUESTIONS...

1. Quelle est la différence entre un état de transition (complexe activé) et un intermédiaire réactionnel ?
2. Pouvez-vous expliquer en quoi le postulat de Hammond permet d'élucider des problèmes de réactivité relative et de sélectivité, dans le cas des états de transition précoces ou tardifs ?
3. Pouvez-vous expliquer en quoi consiste un contrôle cinétique orbitalaire de la réactivité ?
4. Pouvez-vous expliquer le principe de l'approximation des orbitales frontalières (définir ce que sont les orbitales frontalières d'un réactif) ?
5. Pouvez-vous donner les caractéristiques d'un bon nucléophile/électrophile dans le cadre de l'approximation des orbitales frontalières ?
6. Quelle est l'interaction frontalière la plus importante à considérer dans le cas d'une réaction entre un nucléophile et d'un électrophile ?
7. Dans le cas où deux nucléophiles sont en compétition pour réagir avec un même électrophile, comment l'approximation des orbitales frontalières permet-elle de conclure sur la réaction qui se déroulera ?
8. Dans le cas où deux électrophiles sont en compétition pour réagir avec un même nucléophile, comment l'approximation des orbitales frontalières permet-elle de conclure sur la réaction qui se déroulera ?
9. En quoi l'approximation des orbitales frontalières permet-elle d'expliquer la régiosélectivité d'une réaction ?
10. En quoi l'approximation des orbitales frontalières permet-elle d'expliquer la stéréosélectivité d'une réaction ?