

Chapitre VIII

Introduction à l'étude théorique de la réactivité chimique

1. Energie d'interaction de deux molécules

1.1. Interaction coulombienne et interaction d'échange

Lors de la réaction chimique de deux molécules A et B, leur approche provoque l'apparition de termes énergétiques provenant de l'interaction de particules (noyaux et électrons) de A et de celles de B.

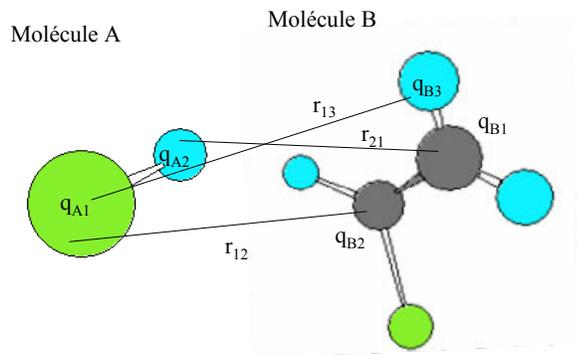


Fig. 1. Terme de Coulomb dans l'interaction de deux molécules

. Un calcul de perturbation montre qu'il est possible de séparer l'interaction totale en un terme *coulombien* ou *interaction de charges* et un terme *d'échange* ou *interaction orbitale*. Le terme coulombien (Fig. 1) est l'interaction électrostatique des charges nettes des atomes, résultant de différences d'électronégativité telles qu'elles sont calculées par la méthode de Mulliken (cf. IV.5.2) : toutes les charges q_{Ai} de la molécule A interagissent avec toutes les charges q_{Bj} de la molécule B, d'où l'énergie E_I d'interaction totale

$$E_I = \sum_{i,j} \frac{q_{Ai} q_{Bj}}{r_{ij}}$$

Le terme d'échange (Fig. 2) correspond aux interactions deux à deux de chaque orbitale de A avec chaque orbitale de B. Nous avons vu au chapitre VI que ces interactions peuvent être répulsives si elles impliquent quatre électrons (interaction de deux orbitales occupées) ou attractive si elle n'en implique que deux (interaction d'une orbitale occupée et d'une orbitale vacante).

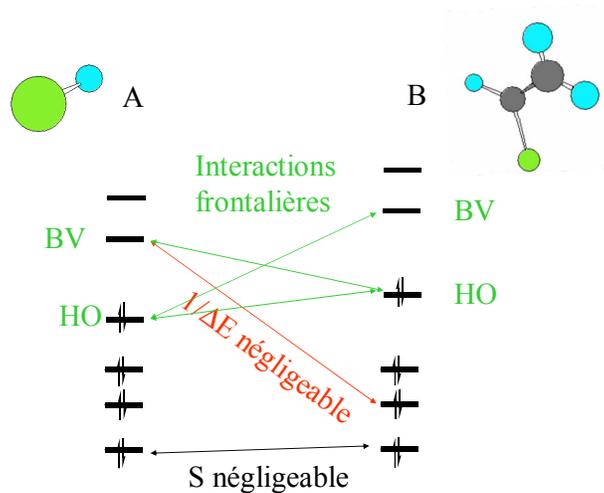


Fig. 2. Interactions d'échange de deux molécules A et B.

1.2. Approximation des orbitales frontalières pour les interactions d'échange

La perturbation ΔE de deux niveaux 1 et 2 est inversement proportionnelle à leur différence d'énergie et proportionnelle à H_{ij} lui-même proportionnel au recouvrement S , soit :

$$\Delta E = k \frac{S^2}{E_1 - E_2}$$

Il en résulte que de nombreux termes d'interaction de la Fig. 2 pourront être négligés.

- Les interactions entre orbitales « profondes » (indiquées en noir) présentent des recouvrements faibles. En effet, ces orbitales doivent leur basse énergie au fait que les électrons y sont « contractés », près des noyaux, donc ces fonctions prennent une valeur négligeable dans les régions de l'espace où l'orbitale du partenaire prend une valeur notable.

- Les interactions marquées en rouge, entre des orbitales d'énergie très différentes peuvent être négligées à cause du dénominateur de ΔE .

Finalement, il apparaît que les interactions les plus importantes doivent avoir lieu entre des orbitales de haute énergie et d'énergies voisines : le couple, marqué en vert, HO (orbitale occupée de plus haute énergie) et BV (orbitale vacante de plus basse énergie) réalise au mieux ces conditions. Nous admettrons que l'énergie totale d'interaction d'échange peut se limiter aux seules interactions HO-BV, qui comportent une interaction à quatre électrons, déstabilisante, et deux interactions à 2 électrons (stabilisantes). Cette *approximation frontalière*¹ peut paraître sévère, mais elle a été justifiée a posteriori par son puissant pouvoir explicatif des phénomènes chimiques, dont la réactivité. Elle est due à Fukui, prix Nobel de Chimie.

1.3. Interaction frontalière dominante ; interaction acide-base

Lorsque les molécules ne sont pas indentiques, il existe une différence d'énergie HO-BV inférieure à l'autre.

Dans la Fig. 3 (a), BV(A)-HO(B) est inférieur à HO(A)-BV(B) et constitue l'interaction HO-BV prépondérante. Cette interaction peut devenir prépondérante au point que l'autre est négligeable (Fig. 3b). L'interaction se réduit alors à celle d'une molécule A présentant une orbitale vacante et une molécule B présentant un doublet « disponible » : il s'agit donc d'une interaction acide(A)-base (B) de Lewis. La figure 3c précise cette interaction. Une orbitale issue de l'interaction de A et B se forme, plus stable que la HO de B, constituée essentiellement de cette dernière avec une petite participation de la BV de A. Les deux

¹ Les orbitales *frontalières* sont les orbitales voisines de la « frontière » qui sépare les orbitales occupées de orbitales vacantes.

électrons initialement localisés sur B, occupant cette nouvelle orbitale, se trouvent partiellement transférés sur A, d'où l'apparition de charges sur A et B.

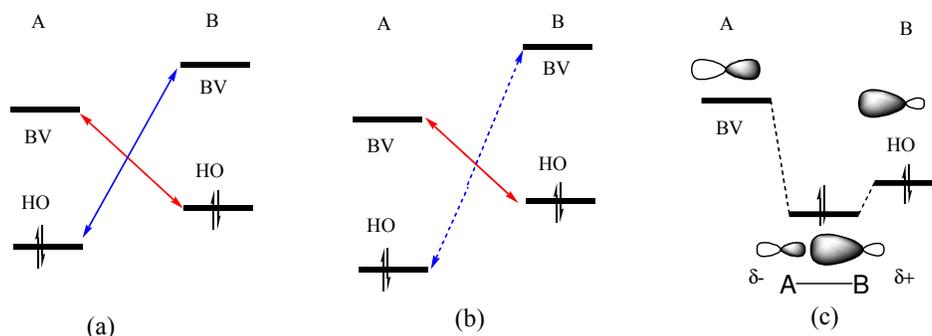


Fig. 3. Interaction HO-BV prépondérante (a) ; en (b), interaction acide-base ; en (c) transfert de charge dans l'interaction acide-base.

Cette interaction, rappelons-le met en jeu deux électrons : elle est donc stabilisante, et elle va jouer un rôle moteur dans la réactivité chimique, dont elle permet d'interpréter de nombreux caractères, comme vont l'illustrer les quelques exemples suivants.

2. Application à la réactivité chimique

2.1. Réactions sous contrôle de charge et sous contrôle orbitalaire

Lorsque des réactifs sont susceptibles de donner des réactions cinétiquement compétitives, deux cas sont a priori possibles :

- la plus rapide est celle qui correspond aux interactions coulombiennes les plus favorables, et la réaction est contrôlée par les charges ;

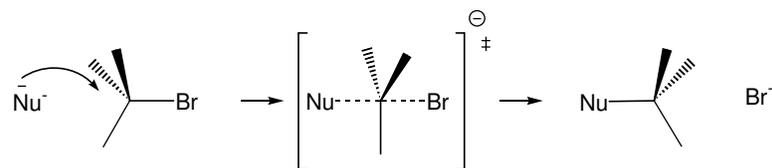
- la plus rapide est celle qui correspond aux interactions d'échange les plus favorables, et la réaction est sous contrôle orbitalaire.

Il arrive fréquemment, d'ailleurs, que les deux types d'interactions favorisent le même produit. Cependant, les réactions de la chimie organiques sont généralement sous contrôle orbitalaire. En effet, il s'agit rarement de réactions entre deux ions, les charges atomiques sont souvent relativement faibles et la présence d'un solvant concourt à diminuer les interactions électrostatiques (qui sont divisées par ϵ , constante diélectrique du solvant par rapport au vide).

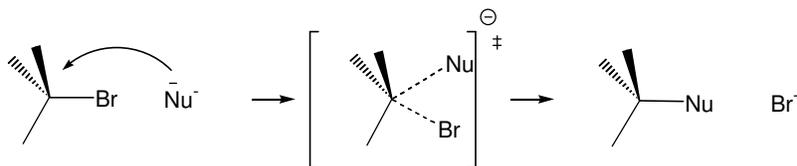
Dans beaucoup de réactions, l'étape lente (cinétiquement déterminante) consiste en l'attaque d'une base (nucléophile) par un acide (électrophile)² et peut donc être discutée à l'aide de la seule interaction de la HO du nucléophile avec la BV de l'électrophile.

2.2. Réactions SN2 et inversion de Walden

On sait que la réaction SN2 est une réaction en une étape dans lequel le nucléophile Nu attaque le substrat dans la direction opposée au nucléofuge, par exemple Br :



La structure linéaire de Nu-C-Br dans l'état de transition implique que si le carbone est chiral, il y a inversion de sa configuration (inversion de Walden). Or on pourrait imaginer un état de transition triangulaire qui impliquerait au contraire une rétention de configuration, selon :



L'examen des interactions frontalières permet d'expliquer pourquoi l'état de transition triangulaire se forme de préférence. L'interaction orbitalaire prépondérante a lieu, dans l'exemple de la Fig. 4, entre une orbitale occupée du nucléophile, une OA p de Cl⁻ et l'orbitale σ* de C-Br, BV du substrat CH₃CBr.

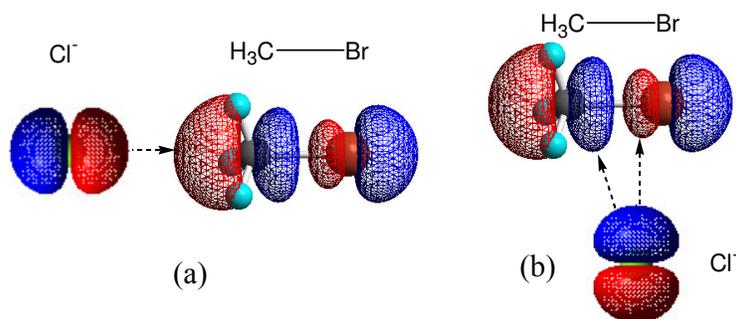


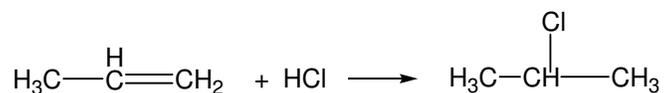
Fig. 4. Comparaison des attaques linéaires et triangulaires lors de la réaction SN2.

² La nucléophilie/électrophilie est une notion cinétique (vitesse d'attaque d'un substrat) et l'acido/basicité est une notion thermodynamique (constante de l'équilibre d'association avec un substrat)

On voit que cette dernière OM possède un lobe important vers l'arrière, permettant un bon recouvrement dans l'approche linéaire. En revanche, lors de l'approche triangulaire, Cl⁻ devrait attaquer dans la région nodale de l'orbitale σ^* , donc avec un faible recouvrement.

2.3. Addition électrophile aux alcènes et règle de Markovnikov

La règle de Markovnikov indique que lors de l'addition d'un hydracide à un alkyl-alcène, le chlore se fixe plus rapidement sur le carbone secondaire, par exemple :



Cette régiosélectivité s'explique, en toute rigueur, en comparant les stabilités des carbocations intermédiaires $\text{CH}_3-\text{CH}^+-\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$ (d'énergie voisine de celle de l'état de transition).

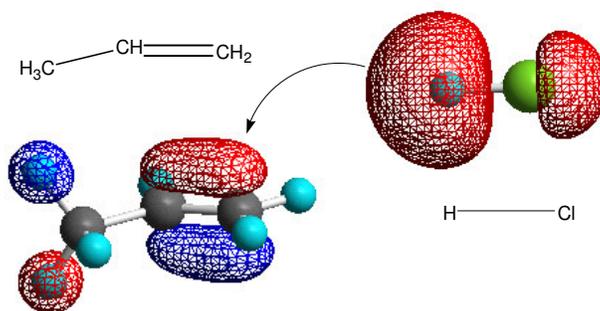


Fig. 5. Régiosélectivité de l'attaque de HCl sur le propène.

Mais les interactions orbitales confirment que le proton doit attaquer plus rapidement le carbone 1 que le carbone 2 du propène. Il s'agit d'une addition électrophile, où le propène, jouant le rôle de la base interagit par sa HO (l'orbitale π) avec la BV (l'orbitale σ^*) de HCl. Cette dernière est essentiellement localisée sur l'atome le moins électro-négatif (H). L'orbitale π du propène, rendue dissymétrique par la présence du substituant, présente un coefficient plus grand en position 1 (peu visible, il est vrai « à l'œil nu », mais incontestable si on regarde sa valeur), c'est donc sur ce pôle que le recouvrement HO-BV est le plus grand, d'où la régiosélectivité observée.

2.4. Substitution électrophile aromatique et règles de Hollemann

Dans la substitution électrophile aromatique, l'interaction prépondérante des réactifs électrophiles E tels que Br_2 , NO_2^+ , SO_3 etc. se produit entre leur BV et la HO de l'arène. La régiosélectivité d'une deuxième substitution obéit aux règles de Hollemann qui indiquent qu'un substituant π donneur, comme NH_2 , OH , etc. favorise les positions *ortho* et *para*. Comme pour l'addition aux alcènes, ceci s'interprète en étudiant la stabilité du cation intermédiaire (intermédiaire de Wheland), mais là encore, l'examen des interactions orbitales permet de retrouver ce résultat.

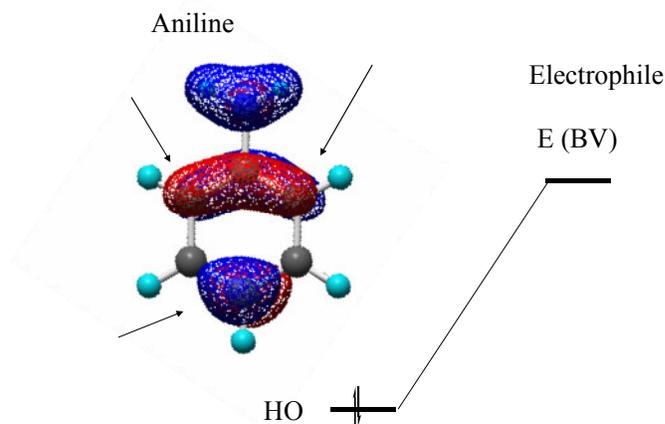


Fig. 6. HO de l'aniline. Les flèches indiquent les positions d'attaque préférentielles du réactif électrophile.

La Figure 6 montre la HO de l'aniline localisée sur les carbones 1, 2, 3 et 5, alors qu'elle présente des coefficients négligeables en position *méta*. C'est donc en *ortho* et *para* que le réactif électrophile établira les plus grands recouvrements.