

Chapitre 34

Dynamique réactionnelle – Modèles d'évolution

Dans ce nouveau chapitre, les notions fondamentales de **contrôle cinétique** et de **contrôle thermodynamique** sont réinvesties. L'étude est ensuite axée sur les systèmes dont l'évolution est sous contrôle cinétique et, après avoir identifié les facteurs essentiels de prévision de la réactivité, nous essayons d'utiliser les orbitales moléculaires des réactifs pour comprendre le déroulement de certaines réactions *a priori* surprenantes, dans le cadre de l'approximation dite des orbitales frontalières développée par le chimiste japonais Kenichi FUKUI, prix NOBEL 1981.

Toutes ces notions sont ensuite développées dans le chapitre suivant, sur l'exemple de la réaction de DIELS-ALDER dont le 90^{ème} anniversaire a été célébré en 2018.

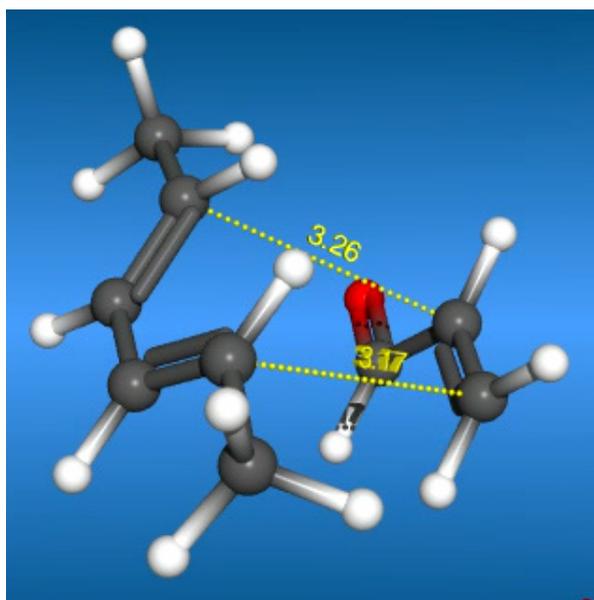


FIGURE 34.1 – État de transition pour une réaction de DIELS-ALDER (D'après S. IMMEL, <http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/imm1/>)

Voici les notions et contenus des programmes de première et seconde année, ainsi que les capacités exigibles en rapport avec ce chapitre et les suivants.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Orbitales moléculaires et réactivité	
Prévision de la réactivité : 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.
	Identifier et nommer les groupes caractéristiques présents dans une entité donnée. Discuter des aspects thermodynamiques et cinétiques des transformations effectuées à l'aide de données tabulées et de résultats expérimentaux. Identifier les sites électrophiles et nucléophiles des réactifs à l'aide de leurs structures de LEWIS ou de leurs orbitales frontalières. Expliciter à l'aide des orbitales frontalières la géométrie d'approche entre réactifs conduisant aux produits primaires par application du principe de recouvrement maximum.

Sommaire

34.1 Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique de l'évolution d'un système	1
34.1.1 Modélisation du système	1
34.1.2 Contrôle thermodynamique de l'évolution du système	2
34.1.3 Contrôle cinétique de l'évolution du système	3
34.1.4 Influence du temps de contact	4
34.1.5 Contrôle cinétique ou contrôle thermodynamique ?	4
34.2 Postulat de HAMMOND	6
34.2.1 Énoncé	6
34.2.2 État de transition tardif vs état de transition précoce	6
34.2.3 Mise en œuvre	7
34.3 Différents types de contrôles cinétiques	11
34.3.1 Principe de l'étude	11
34.3.2 Analyse de l'énergie d'interaction entre deux molécules	12
34.4 Contrôle orbitalaire de l'évolution d'un système en réaction	14
34.4.1 Cadre de l'étude	14
34.4.2 Rappel sur les interactions entre orbitales	14
34.4.3 Théorème de FUKUI : approximation des orbitales frontalières	15
34.4.4 Mise en œuvre de l'approximation des orbitales frontalières	16
34.4.5 Interactions orbitalaires entre un nucléophile et un électrophile	18

34.1 Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique de l'évolution d'un système

Dans la plupart des situations, la mise en contact de deux réactifs conduit à plusieurs produits. Pour optimiser la transformation, autrement dit sélectionner le composé d'intérêt, il convient en premier lieu de se demander si les facteurs qui influencent sa formation sont d'origine thermodynamique ou cinétique.

34.1.1 Modélisation du système

Nous étudions cette question essentielle sur l'exemple déjà présenté de la réaction de DIELS-ALDER, entre le furane et le phénylmaléimide, en solution dans l'éthanenitrile H_3CCN [figure 34.2] – voir chapitre CO1.

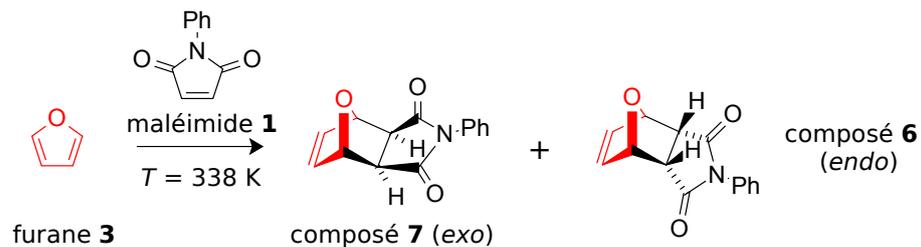
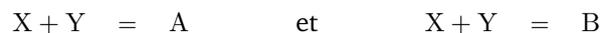
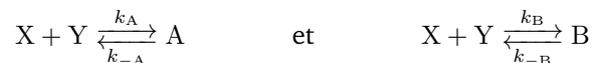


FIGURE 34.2 – Réaction de DIELS-ALDER entre le furane et le *N*-phénylmaléimide

L'évolution de ce système se modélise parfaitement par deux réactions concurrentes d'équations :



et, d'un point de vue cinétique, par deux actes élémentaires directs et deux actes élémentaires inverses :



avec les valeurs numériques suivantes (arrondies), mesurées à la température $T = 338 \text{ K}$:

$$k_A = 0,60 \text{ mol}^{-1} \text{ L h}^{-1} \quad k_B = 0,49 \text{ mol}^{-1} \text{ L h}^{-1} \quad k_{-A} = 0,74 \text{ h}^{-1} \quad k_{-B} = 0,012 \text{ h}^{-1}$$

Nous pouvons associer à chaque réaction sa constante d'équilibre K° ou, pour que les états de référence thermodynamique et cinétique soient les mêmes, une constante d'équilibre « de référence » noté K^* , l'état de référence étant le constituant présent dans le solvant (supposé inerte) à la concentration c° à la température choisie ($T = 338 \text{ K}$).

⚠ REMARQUE – Par souci de simplification, nous confondrons souvent – comme nous l'avons déjà mentionné – état standard (qui suppose aussi la dilution infinie dans le solvant) et état de référence.

Ici, les constantes d'équilibre valent respectivement $K_A^\circ = 0,81$ et $K_B^\circ = 41,3$. Les enthalpies libres standard des réactions de formation de A et de B à partir des réactifs X et Y ont donc pour valeur, respectivement $\Delta_r G_A^\circ = 0,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta_r G_B^\circ = -10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Dans la plupart des cas que nous étudierons, les deux réactions auront en fait des constantes d'équilibre relativement plus grandes, de sorte que les deux transformations épuisent les réactifs, même quand ils sont mélangés initialement en proportions stoechiométriques.

Dans la modélisation thermodynamique, on considère les solutions infiniment diluées, de sorte que les activités des solutés soient égales au rapport c_i/c° et que l'activité du solvant (supposé inerte, rappelons-le) soit égale à l'unité.

Sur le graphe de l'évolution temporelle des concentrations, dans le cas de la réaction entre le furane et l'acide maléique, nous avons observé trois régimes :

- un premier régime, pour des laps de temps relativement courts – par rapport aux temps de demi disparition des réactifs X et Y –, pour lesquels les réactifs disparaissaient au profit des produits, l'un étant majoritaire devant l'autre ;

- un deuxième régime transitoire, aux temps plus longs, où les réactifs avaient pratiquement disparu et où les produits se transformaient l'un en l'autre ;
- un troisième régime, aux temps très longs – par rapport aux temps de demi disparition de X et de Y –, où les concentrations en A et B restaient pratiquement constantes dans le temps.

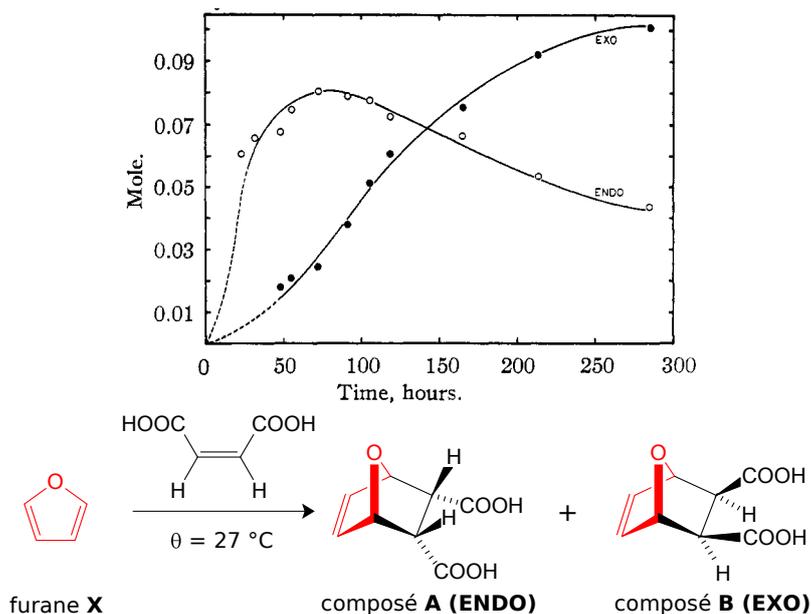


FIGURE 34.3 – Inversion des proportions des produits au cours d'une réaction de DIELS-ALDER

Dans le cas de la réaction entre le furane et le phénylmaléimide, nous convenons aisément qu'il est plus difficile de distinguer ces trois régimes...

Résoudre le système d'équations cinétiques ne présente pas ici de difficulté particulière. Dans des cas plus complexes, nous pourrions faire appel à un solveur numérique d'équations, ou à un programme Python relativement simple... Ici, nous n'étudions que deux situations limites :

- le premier régime, quand nous pouvons supposer que les réactions inverses ont une vitesse négligeable devant celle des réactions directes ;
- le troisième régime, quand nous pouvons supposer que l'équilibre thermodynamique est établi entre produits.

34.1.2 Contrôle thermodynamique de l'évolution du système

Plaçons-nous dans un premier temps dans les conditions où l'équilibre est établi entre les deux produits A et B. Le principe zéro de la thermodynamique stipule alors que, s'il reste des traces des réactifs, l'équilibre est aussi établi entre A, B et ces derniers.

Pour chaque réaction, la condition d'équilibre établi s'écrit $Q_r = K^\circ$ soit, respectivement :

$$\frac{[A] \cdot c^\circ}{[X] \cdot [Y]} = K_A^\circ \quad \text{et} \quad \frac{[B] \cdot c^\circ}{[X] \cdot [Y]} = K_B^\circ$$

les valeurs des concentrations étant prises à l'équilibre.

Dans ces conditions, le rapport des quantités de produits formés, égal au rapport de leurs concentrations, a pour expression :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{[A]}{[B]} = \frac{K_A^\circ}{K_B^\circ} \quad \text{et} \quad \frac{n_A}{n_B} = \exp \left[-\frac{\Delta_r G_A^\circ - \Delta_r G_B^\circ}{RT} \right] \quad (34.1)$$

Ce rapport ne dépend que de la température et de la différence $\Delta_r G_A^\circ - \Delta_r G_B^\circ$, qui représente l'enthalpie libre standard de la réaction d'isomérisation de B en A, grandeur positive si A est thermodynamiquement moins stable que B.

Dans ces conditions (**équilibrantes**, rappelons-le), l'expression précédente montre que le produit majoritaire est B, celui qui est le plus stable. Nous disons alors que l'évolution du système est **sous contrôle thermodynamique**, puisque ce sont des paramètres d'origine thermodynamique qui gouvernent les proportions des produits formés.

DÉFINITION

Sous **contrôle thermodynamique** de l'évolution du système, le produit majoritaire est le produit le plus stable.

ATTENTION ! Pour que A et B soient réellement en équilibre dans les conditions opératoires de la transformation, il faut :

- soit qu'il existe un processus, dans ces conditions, qui permette la transformation **directe**, réciproque, de A en B ;
- soit que les produits A et B soient **indépendamment en équilibre avec les réactifs X et Y**, ce qui nécessite que les constantes de vitesse k_{-A} et k_{-B} soient non nulles. C'est très souvent cette situation qui permet l'établissement de l'équilibre, même si les concentrations résiduelles des réactifs sont très faibles, comme dans la modélisation que nous avons étudiée.

34.1.3 Contrôle cinétique de l'évolution du système

Nous nous plaçons maintenant aux « temps courts » pour lesquels les vitesses des actes inverses sont réputées négligeables devant celles des actes directs. Le schéma cinétique se réduit donc à deux actes élémentaires directs de constantes cinétiques k_A et k_B :



ATTENTION ! Bien entendu, les conditions expérimentales ne permettent plus l'équilibration entre A et B !

Les vitesses de formation de A et de B ont alors pour expression :

$$r_A = k_A \cdot [X] \cdot [Y] \quad \text{et} \quad r_B = k_B \cdot [X] \cdot [Y]$$

De ces deux relations, nous déduisons la relation différentielle suivante :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_A}{k_B} \cdot \frac{d[B]}{dt}$$

qui, par intégration entre l'instant initial (pour lequel les concentrations en produits sont réputées nulles) et l'instant courant, conduit aisément à l'expression du rapport des concentrations en A et B, donc au rapport de leurs quantités de matière :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{[A]}{[B]} = \frac{k_A}{k_B} = \frac{r_A}{r_B} \quad (34.2)$$

Dans ces conditions (**non équilibrantes**, rappelons-le), l'expression précédente montre que le produit majoritaire est A (de peu !), celui qui est le plus vite formé (ou encore, ici, le plus facilement formé). Nous disons alors que l'évolution du système est **sous contrôle cinétique**, puisque ce sont des paramètres d'origine cinétique qui gouvernent les proportions des produits formés.

DÉFINITION

Sous **contrôle cinétique** de l'évolution du système, le produit majoritaire est le produit le plus vite formé.

Utilisant la formule d'EYRING, nous obtenons l'expression du rapport des quantités de produits formés sous la forme :

$$\frac{n_A}{n_B} = \exp \left[-\frac{\Delta^\ddagger G_A^* - \Delta^\ddagger G_B^*}{RT} \right] \quad (34.3)$$

La grandeur $\Delta^\ddagger G_A^* - \Delta^\ddagger G_B^*$, différence entre les enthalpies libres d'activation de référence des deux processus de formation des produits, représente la différence d'enthalpie libre molaire de référence entre les deux états de transition conduisant aux deux produits à partir des mêmes réactifs : c'est elle qui contrôle les proportions des produits, sous contrôle cinétique de l'évolution du système. ☞

Ici, la différence entre enthalpies libres d'activation de référence est particulièrement faible, de l'ordre de $0,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ à $T = 338 \text{ K}$; les deux produits sont donc formés en quantités très voisines (il ne se forme que 1,2 fois plus de A que de B!).

Rassemblons l'ensemble des résultats sur un diagramme d'enthalpie libre molaire de référence, représenté figure 34.4.

☞ Notons l'analogie formelle entre cette relation et celle obtenue dans des conditions de contrôle thermodynamique...

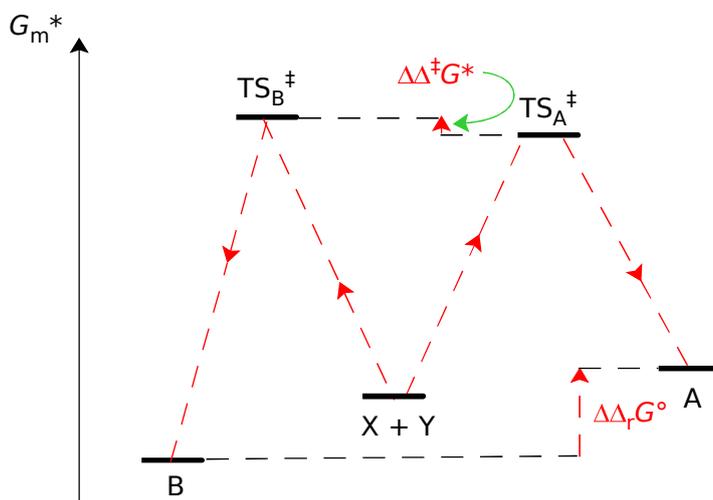


FIGURE 34.4 – Diagramme d'enthalpie libre molaire de référence pour la réaction de DIELS-ALDER entre le furane et le *N*-phénylmaléimide

34.1.4 Influence du temps de contact

On se place à une température fixée. Dès lors, le rapport des quantités de matière des deux produits ne dépend que du temps de contact. Il prend deux valeurs limites dans les deux régimes extrêmes de contrôles cinétique (conditions non équilibrantes) et thermodynamique (conditions équilibrantes), comme nous l'avons vu précédemment.

Dans la situation transitoire, où les produits commencent à s'isomériser (et que, soit les réactifs ont disparu, soit ils continuent à donner les produits), ce rapport varie avec le temps de réaction. Une simulation informatique menée, soit avec un logiciel dédié comme Numciné, soit avec un programme Python, soit avec un logiciel de calcul formel dans les cas simples, permet d'étudier numériquement l'évolution et conduit aux résultats de la figure 34.5.

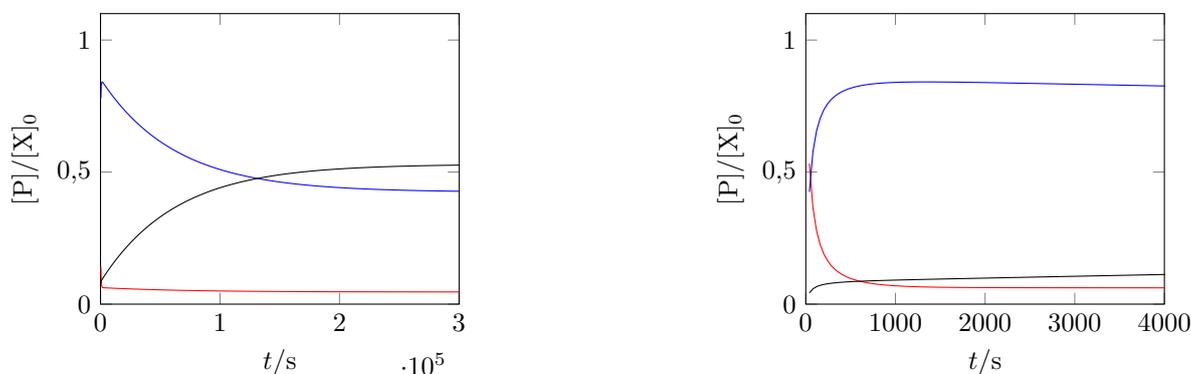


FIGURE 34.5 – Simulation de l'évolution temporelle d'un système chimique

34.1.5 Contrôle cinétique ou contrôle thermodynamique ?

Considérons une transformation chimique où, partant de deux réactifs X et Y, on obtient deux composés A et B, A étant majoritaire. Comment savoir si le contrôle de l'évolution est d'origine cinétique, d'origine thermodynamique et comment favoriser l'un ou l'autre des deux régimes, selon la situation recherchée ?

La première question que l'on doit se poser est la suivante : le produit majoritaire est-il, **dans les conditions opératoires choisies**, le plus stable ?

- si la réponse est : NON, le contrôle n'est évidemment pas d'origine thermodynamique ;
- si la réponse est : OUI, le contrôle **peut être** d'origine thermodynamique, mais peut aussi être cinétique si le produit le plus stable est aussi le plus vite formé. La question n'a donc pas de réponse définitive et il faut poursuivre la réflexion.

Bien entendu, une réponse expérimentale est toujours la bienvenue. Il convient alors de **tester le caractère équilibrant ou non des conditions de la transformation**, autrement dit la possibilité pour

l'un ou l'autre des deux produits obtenus de se transformer réciproquement l'un en l'autre. Pour cela, le plus simple est d'ajouter au contenu du milieu réactionnel, une fois sa composition stabilisée (elle l'est dans l'un ou l'autre des deux régimes), une certaine quantité du produit minoritaire et d'observer. De deux choses l'une :

- ou bien la composition du milieu évolue pour revenir à la composition précédant l'ajout : les conditions sont équilibrantes et le contrôle est d'origine thermodynamique ;
- ou bien la composition du milieu n'évolue pas et les conditions ne sont pas équilibrantes : le contrôle est d'origine cinétique.

Bien entendu, la vitesse d'évolution dépend de la température du milieu réactionnel. Il est clair que, plus celle-ci augmente, plus les constantes de vitesse augmentent, aussi bien celles des actes directs que des actes inverses et plus vite le régime de contrôle thermodynamique peut être atteint, à la condition bien entendu que les constantes inverses ne soient pas nulles...

Par conséquent, une température élevée et des temps de contacts importants **facilitent** l'établissement d'un régime de contrôle thermodynamique (sauf si, encore une fois, les réactions inverses sont impossibles – par exemple, dans le cas de l'addition d'un organomagnésien sur un composé carbonyle). Mais on connaît des situations où, même à très basse température et à des temps de contacts très faibles, le contrôle thermodynamique est opérant (dans le cas de certaines réactions de substitutions électrophiles aromatiques, par exemple).

Inversement, des temps de réaction brefs et une température basse rendent peu probables un contrôle thermodynamique au profit d'un contrôle cinétique. Mais on connaît des systèmes pour lesquels le contrôle cinétique reste établi à haute température et au bout de plusieurs semaines de temps de contact (il suffit pour cela que les réactions inverses soient pratiquement impossibles).

Signalons d'ailleurs qu'en diminuant la température, sous régime de contrôle cinétique, on augmente la sélectivité dans le cas de deux processus de nature comparable, pour lesquels on peut considérer que les entropies d'activation de référence sont pratiquement identiques (par exemple, deux additions d'un même organométallique sur deux faces diastéréotopiques d'un même groupe carbonyle, ou deux réactions de DIELS-ALDER de deux diénophiles sur le même diène) : en effet, la différence d'enthalpies libres d'activation de référence se réduit alors à celle des enthalpies d'activation de référence et le rapport des quantités de produits a pour expression :

$$\frac{n_A}{n_B} = \exp \left[-\frac{\Delta^\ddagger H_A^* - \Delta^\ddagger H_B^*}{RT} \right]$$

Supposons, par exemple, $\Delta^\ddagger H_A^* < \Delta^\ddagger H_B^*$. En général, la différence des enthalpies d'activation de référence varie peu avec la température, ce qui fait qu'une diminution de température fait augmenter le rapport n_A/n_B . Il est donc très fréquent de réaliser nombre de réactions à très basse température (quand elles ne sont pas trop lentes !), typiquement à $\theta = -78^\circ\text{C}$, température de sublimation de la carboglace.

Bien entendu, il arrive aussi fréquemment que l'on se trouve dans la zone transitoire entre les deux régimes limites et, là, les choses se compliquent... C'est tout l'art du chimiste de modifier les conditions expérimentales pour retrouver un régime de contrôle soit cinétique, soit thermodynamique, plus simple à manipuler.

Les conditions de contrôle cinétique sont souvent les plus fructueuses car il est possible d'agir sur une multitude de facteurs, soit en accélérant la formation du produit souhaité, soit en ralentissant la voie concurrente, soit – idéalement – en « jouant sur les deux tableaux » ! Le chimiste peut changer la valeur de la température, le solvant, les proportions des réactifs, introduire un catalyseur, un inhibiteur, etc. En revanche, il est plus difficile de modifier la thermodynamique d'un système car moins de facteurs sont modifiables : température, solvant, proportions des réactifs, pression si l'on travaille en phase gazeuse. Et, en général, il est plus facile d'augmenter la sélectivité cinétique que la sélectivité thermodynamique sans trop modifier la structure des réactifs sur lesquels on travaille... Et n'oublions pas que de nombreuses réactions de chimie organique n'ont pas de vitesse dans le sens inverse (notamment, quand il s'agit de créer une liaison entre atomes de carbone...).

Pour le chimiste de synthèse, la situation idéale est celle où le produit souhaité est à la fois le produit le plus stable et le plus vite formé [produit A, figure 34.6]. Mais elle est rare et, la plupart du temps, le chimiste cherche désespérément à fabriquer le composé qui, dans la réaction qu'il a réalisée, est à la fois – du moins dans un premier temps – le moins stable et le moins vite formé [produit B, figure 34.6] ! C'est là qu'il saura montrer tout son talent pour inverser la situation...

La difficulté majeure réside néanmoins dans l'analyse cinétique du problème : pour comprendre pourquoi tel ou tel composé se forme plus vite que tel autre, il est nécessaire de pouvoir accéder à l'état de transition de l'acte élémentaire où apparaît la sélectivité. Celui-ci ne pouvant être observé ou même détecté, le chimiste ne peut qu'en proposer un modèle, ce qui est l'objet des sections suivantes.

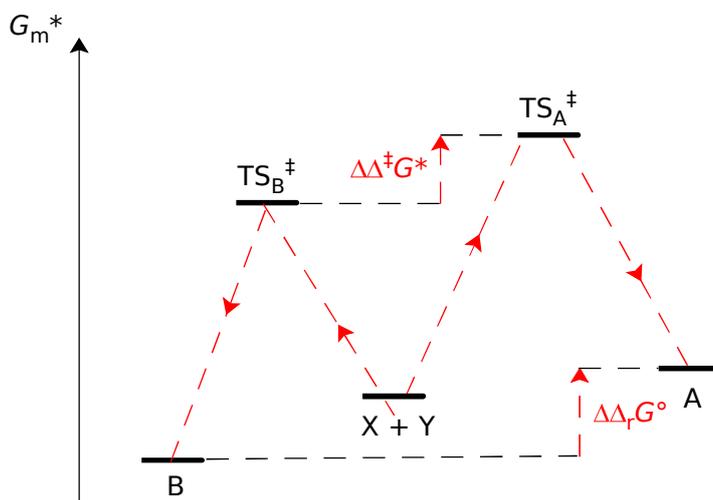


FIGURE 34.6 – Situation où le même produit est à la fois le plus vite formé et le plus stable

34.2 Postulat de HAMMOND

Le postulat de HAMMOND permet rapidement d'accéder qualitativement à l'état de transition d'un acte élémentaire, pour peu que nous ayons une idée approximative de sa position sur le chemin réactionnel par rapport aux réactifs et aux produits.

34.2.1 Énoncé

C'est en 1954, dans un article du *Journal of American Chemical Society*, que George HAMMOND [§] énonça le postulat qui porte son nom [*J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 334].

POSTULAT DE HAMMOND

If two states, as for example, a transition state and an unstable intermediate, occur consecutively during a reaction process and have nearly the same energy content, their interconversion will involve only a small reorganization of the molecular structures.

ce qui peut se traduire par :

Si deux états successifs sur le chemin réactionnel sont proches en énergie, leur interconversion ne demande qu'une faible modification de structure.

[§] George HAMMOND, chimiste américain 1921 – 2005



34.2.2 État de transition tardif vs état de transition précoce

Si, sur le chemin réactionnel, l'état de transition est plus proche énergétiquement des réactifs apportés que des produits obtenus, situation qui est observée quand l'acte élémentaire est fortement exothermique et, plus généralement, exergonique ($\Delta_r G^\circ < 0$), il ressemble, du point de vue structural, davantage aux réactifs de départ qu'aux produits. Les réactifs de départ peuvent alors servir de modèle pour l'état de transition et nous pouvons étudier l'acte élémentaire en raisonnant sur la structure des réactifs : l'état de transition est dit **précoce**, ce qui correspond à une coordonnée réactionnelle proche de celle des réactifs apportés [Figure 34.7, gauche].

En revanche, si l'état de transition est plus proche énergétiquement des produits obtenus que des réactifs apportés, il ressemble plus aux premiers qu'aux seconds : les produits obtenus peuvent donc lui servir de modèle. Nous rencontrons notamment cette situation lorsque la réaction est fortement endothermique et, plus généralement, endergonique ($\Delta_r G^\circ > 0$), en particulier lorsqu'il se forme un intermédiaire réactionnel de haute énergie.

Dans cette circonstance, l'enthalpie libre de référence de l'équation – grandeur thermodynamique – et l'enthalpie libre d'activation de référence – grandeur cinétique – ont des valeurs très proches ; il en est de même pour l'enthalpie standard et l'énergie d'activation de la réaction : l'état de transition est dit **tardif** [Figure 34.7, droite].

La situation où la prédiction est le plus difficile est évidemment celle où l'enthalpie libre de référence de

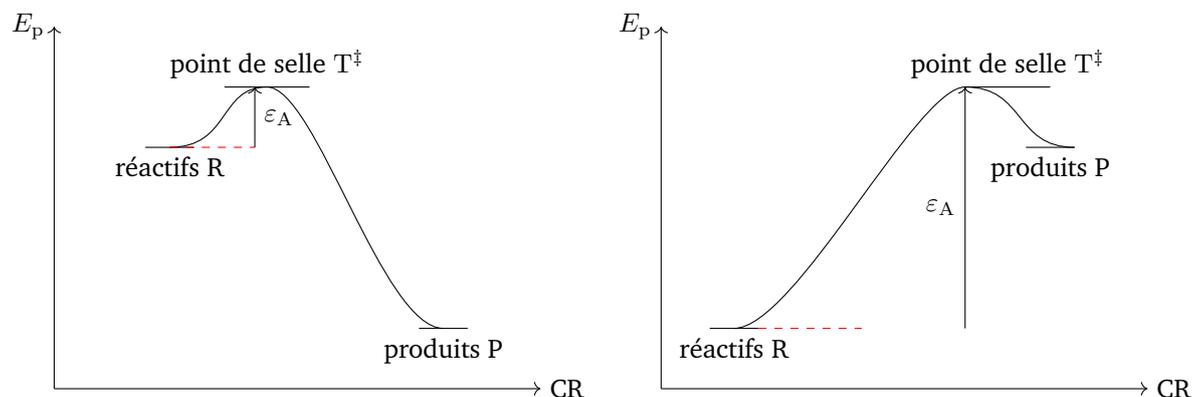


FIGURE 34.7 – Diagrammes énergétiques avec état de transition précoce / tardif

l'équation est faible en valeur absolue. Dans ce cas, l'état de transition ressemble à la fois aux réactifs et aux produits et il est difficile de prévoir sa structure.

34.2.3 Mise en œuvre

La réaction d'halogénéation d'un alcane est peu utilisée en synthèse organique, sauf pour fabriquer des composés chlorés et bromés du méthane, à usage de solvant ou autre (retardateurs de flamme) et dans le cas de composés aromatiques à chaîne latérale (préparation de $\text{Ph-CH}_2\text{Br}$ à partir du toluène par exemple). Néanmoins, l'analyse de sa régiosélectivité est très intéressante sur le plan de la compréhension des phénomènes.

Considérons la monohalogénéation du 2,4-diméthylpentane $((\text{H}_3\text{C})_2\text{CH})_2\text{CH}_2$ par le dichlore ou le dibrome, réalisée en présence d'un composé permettant les ruptures homolytiques des liaisons, soit en phase gaz, soit en phase liquide organique apolaire. Il s'agit formellement de la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome d'halogène, avec formation concomitante de l'halogénure d'hydrogène. Totalement hors programme (donc non exigible *ex nihilo*, elle suit un mécanisme radicalaire en séquence fermée (réaction en chaîne).

Cette réaction conduit à un mélange de composés monohalogénés dont les proportions dépendent essentiellement de la nature de l'halogène [Tableau 34.1] et, évidemment, de la température. Les données sont fournies à la température $T = 450\text{ K}$ en phase gaz.

TABLEAU 34.1 – Halogénéation du 2,4-diméthylpentane

Produit obtenu	Proportion (X = Cl)	Proportion (X = Br)
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{X}$ (I)	0,397	0,003 5
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-CHX-CH}(\text{CH}_3)_2$ (II)	0,258	0,047
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-CH}_2\text{-CX}(\text{CH}_3)_2$ (III)	0,344	0,949

L'expérience montre que ces résultats sont issus, dans les deux cas, d'un contrôle cinétique de l'évolution du système (les équilibres ne sont pas directement établis entre les produits obtenus, pas plus que ceux-ci ne sont en équilibre avec les réactifs apportés qui leur ont donné naissance) : dans les deux cas, le produit majoritaire est le plus vite formé, ce qui permet d'exprimer – au premier abord – les rapports des quantités obtenues de deux produits comme le rapport de leurs vitesses de formation.

Mais, comme les nombres d'atomes d'hydrogène substituables conduisant aux produits monohalogénés primaire (noté I), secondaire (noté II) et tertiaire (noté III) sont différents (respectivement 12, 2 et 2), il convient de normaliser les proportions des produits (et donc leurs vitesses de formation) à la substitution d'un seul atome d'hydrogène de chaque type, autrement dit de calculer des vitesses de substitution d'un atome d'hydrogène d'un certain type. Pour cela, il suffit de diviser les proportions obtenues par le nombre d'atomes d'hydrogène équivalents substituables et, pour obtenir des valeurs relatives, de calculer les rapports de ces quantités à celle, par exemple, du produit (I), ce qui donne les **réactivités relatives de substitution** de chaque type d'atome d'hydrogène. Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le Tableau 34.2 et montrent que la chloration est peu régiosélective alors que la bromation l'est extrêmement.

Pour interpréter ces résultats, nous allons nous intéresser au mécanisme de cette transformation qui, est

TABLEAU 34.2 – Réactivités relatives de chaque type d'atome d'hydrogène (primaire, secondaire, tertiaire)

Halogène	Réactivité relative / chloration	Réactivité relative / bromation
atome d'hydrogène primaire	1	1
atome d'hydrogène secondaire	3,9	80,6
atome d'hydrogène tertiaire	5,2	$1,63 \times 10^3$

comme dit en préambule, à séquence fermée. L'amorçage peut être chimique, thermique ou photochimique, le principe en état la création des premiers intermédiaires à caractère radicalaire, par rupture homolytique d'une liaison.

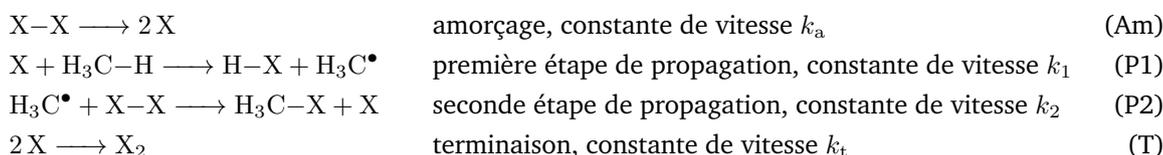
À l'aide des valeurs des enthalpies standard de dissociation de liaison, rassemblées dans le Tableau 34.3, il est facile de vérifier que la liaison la plus facile à rompre est la liaison X–X [§].

TABLEAU 34.3 – Enthalpies standard de dissociation $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ de quelques liaisons chimiques

Liaison	H–Cl	Cl–Cl	H–CH ₃	H–C(I)	H–C(II)	H–C(III)	H–Br	Br–Br	C–Cl	C–Br
$\Delta_{\text{diss}}H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	428	240	435	410	395	381	362	190	309	247

[§] H–C(I) désigne un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone primaire, et ainsi de suite.

Le mécanisme simplifié de la réaction s'écrit, par exemple pour le méthane CH₄ :



Signalons qu'en toute rigueur il faut tenir compte de l'étape inverse de la première étape de propagation, mais cela complique le traitement cinétique du problème... Pour contourner cette difficulté, on s'intéresse à la vitesse initiale de la transformation, en extrapolant les données cinétiques au temps zéro de l'évolution, là où la polyhalogénéation n'intervient pas et là où les vitesses inverses sont nulles...

Dans un premier temps, intéressons-nous à l'halogénéation du méthane noté Me–H, qui ne pose aucun problème de régiosélectivité. Un rapide calcul thermodynamique permet d'estimer les enthalpies standard des deux étapes de propagation, en notant $D_{\text{A–B}}$ l'enthalpie standard de dissociation de la liaison A–B :

$$\Delta_r H_1^\circ = D_{\text{Me–H}} - D_{\text{H–X}} \quad \text{et} \quad \Delta_r H_2^\circ = D_{\text{X–X}} - D_{\text{Me–X}}$$

ce qui donne, pour chaque halogénéation, les valeurs rassemblées dans le tableau ci-après :

étape	formation du radical Me [•]	formation de Me–X
chloration	7 kJ mol ⁻¹	-69 kJ mol ⁻¹
bromation	73 kJ mol ⁻¹	-57 kJ mol ⁻¹

qui indiquent que la seconde étape de la propagation est fortement exothermique pour les deux halogénations ; quant à la première étape de propagation, responsable de la formation du radical R[•] – donc qui décide de la régiosélectivité éventuelle de la transformation – elle est :

- légèrement endothermique pour la chloration ;
- fortement endothermique pour la bromation.

Un étude cinétique complète, menée à plusieurs températures, permet d'estimer les énergies molaires d'activation correspondantes ; on trouve ainsi :

- pour la première étape de la chloration : $E_{\text{A},1} = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$
- pour la première étape de la bromation : $E_{\text{A},1} = 78 \text{ kJ mol}^{-1}$

La seconde valeur est compatible avec l'application du postulat de HAMMOND, puisque l'état de transition pour la bromation doit être nettement plus proche de l'état intermédiaire (ici 5 kJ mol⁻¹) que des réactifs de départ (ici 78 kJ mol⁻¹), du fait du caractère fortement endothermique de l'acte élémentaire correspondant.

En ce qui concerne la chloration, l'état de transition doit ressembler à la fois aux réactifs de départ et aux produits formés, du fait du caractère faiblement endothermique de l'acte correspondant (l'état de transition est distant de 8 kJ mol⁻¹ de l'état intermédiaire et de 15 kJ mol⁻¹ des produits de départ).

En ce qui concerne les énergies molaires d'activation des secondes étapes de propagation, nous appliquons à nouveau le postulat de HAMMOND : les deux actes élémentaires (bromation et chloration) étant fortement exothermiques, l'état de transition est beaucoup plus proche des intermédiaires réactionnels que des produits formés et doit donc fortement ressembler aux premiers nommés. On prendra donc une valeur faible pour les énergies molaires d'activation correspondantes, estimée souvent à 5 kJ mol^{-1} .

Il est alors possible de tracer, pour chaque halogénéation, un diagramme d'enthalpie molaire de référence (assimilable sans difficultés à la grandeur standard correspondante, en phase gazeuse) en assimilant les enthalpies standard d'activation aux énergies molaires d'activation (l'erreur est faible en phase gaz, d'autant que la somme des nombres stœchiométriques est nulle dans chaque étape). Ces diagrammes, images des diagrammes d'enthalpie libre molaire de référence usuels – en considérant que les termes entropiques sont très proches (et très faibles...) pour les étapes de bromation et de chloration – sont présentés Figure 34.8.

FIGURE 34.8 – Diagrammes d'enthalpie molaire de référence pour les étapes de propagation

Les états de transition sont donc :

- précoces pour la seconde étape de propagation, tant en chloration qu'en bromation ;
- tardif pour la première étape de propagation de la bromation ;
- ni spécialement précoce ni spécialement tardif pour la première étape de propagation de la chloration ;

la différence entre les deux halogénations étant due à la différence entre les enthalpies standard de dissociation du chlorure et du bromure d'hydrogène.

Revenons aux halogénations du 2,4-diméthylpentane. Le tableau ci-après rassemble les valeurs des enthalpies standard des deux étapes de propagation, pour chaque type d'atome d'hydrogène substitué, primaire, secondaire ou tertiaire.

étape	(P ₁) (chloration)	(P ₂) (chloration)	(P ₁) (bromation)	(P ₂) (bromation)
H-C(I)	-18 kJ mol ⁻¹	-119 kJ mol ⁻¹	48 kJ mol ⁻¹	-57 kJ mol ⁻¹
H-C(II)	-33 kJ mol ⁻¹	-119 kJ mol ⁻¹	33 kJ mol ⁻¹	-57 kJ mol ⁻¹
H-C(III)	-47 kJ mol ⁻¹	-119 kJ mol ⁻¹	19 kJ mol ⁻¹	-57 kJ mol ⁻¹

ce qui montre que :

- la seconde étape de propagation est fortement exothermique tant pour la chloration que la bromation ;
- la première étape de propagation est exothermique pour la chloration, mais bien moins que la seconde ;
- la première étape de propagation est endothermique pour la bromation.

C'est évidemment la première étape de la propagation qui détermine la régiosélectivité de la transformation, en supposant qu'il est impossible aux radicaux de s'isomériser une fois formés (hypothèse que l'on peut vérifier expérimentalement). Le contrôle de l'évolution du système étant d'origine cinétique, le radical le plus vite formé est donc celui qui est obtenu majoritairement et qui conduit ainsi au produit halogéné majoritaire.

Il convient donc de localiser au mieux, sur chaque chemin réactionnel, l'état de transition de cette première étape. L'application du postulat de HAMMOND permet alors de conclure au **caractère précoce de l'état de transition en chloration** et au **caractère tardif de l'état de transition en bromation**. Il est désormais aisé d'expliquer les résultats obtenus :

- la forte sélectivité de la bromation est due à la forte différence de stabilité des trois radicaux possibles : l'état de transition est d'autant plus accessible que le radical est moins instable ;
- la faible sélectivité de la chloration est liée au fait que l'état de transition ressemble beaucoup plus à l'alcane et à l'atome de brome qu'au radical produit, dont la stabilité intervient relativement peu dans la position de l'état de transition sur le chemin réactionnel y conduisant.

L'analyse des résultats cinétiques vient confirmer ces prévisions. En utilisant la loi d'ARRHÉNIUS par exemple et, pour simplifier, en supposant égaux tous les facteurs pré-exponentiels, on peut estimer les énergies d'activation **relatives** pour la première étape de propagation, selon la nature de l'halogène et le type d'atome d'hydrogène substitué. Le tableau suivant en rassemble les valeurs approximatives à la température $T = 450 \text{ K}$:

	(P ₁) (chloration)	(P ₁) (bromation)
H(II) / H(I)	5,2 kJ mol ⁻¹	16 kJ mol ⁻¹
H(III) / H(I)	6,2 kJ mol ⁻¹	28 kJ mol ⁻¹

Dès lors on constate que les différences d'énergies molaires d'activation pour la bromation reflètent parfaitement les différences d'enthalpies standard pour la première étape de propagation, ce qui n'est plus vrai du tout pour la chloration. L'application du postulat de HAMMOND était donc parfaitement légitime.

☞ REMARQUE – Les méthodes de calcul informatique de la chimie théorique permettent, comme nous le verrons au cours de l'étude de la réaction de DIELS-ALDER, de déterminer avec une assez bonne précision les caractéristiques géométriques et, souvent, énergétiques de l'état de transition, sans utiliser la moindre hypothèse. Dans le chapitre suivant, consacré à l'application des principes exposés ici, nous utiliserons ce genre de calculs pour valider un raisonnement relativement simple, mené avec les outils de base dont nous disposons.

34.3 Différents types de contrôles cinétiques

34.3.1 Principe de l'étude

Dans cette section, nous considérons uniquement des transformations chimiques pour lesquelles :

- le contrôle de l'évolution est purement cinétique (le produit majoritaire est le plus vite formé) ;
- l'état de transition de l'acte élémentaire où se décide la sélectivité est précoce, autrement dit ressemble beaucoup plus aux réactifs apportés dans cette étape qu'aux produits formés ;

de sorte que le produit majoritairement formé correspond à l'état de transition (de cette étape) le plus bas en énergie.

Pour simplifier l'étude, considérons une transformation chimique où des réactifs apportés notés R_1 et R_2 peuvent se transformer en deux produits notés A et B, selon deux actes élémentaires pour lesquels la vitesse du processus inverse est considérée nulle. Le profil énergétique de ce type d'évolution est représenté Figure 34.9.

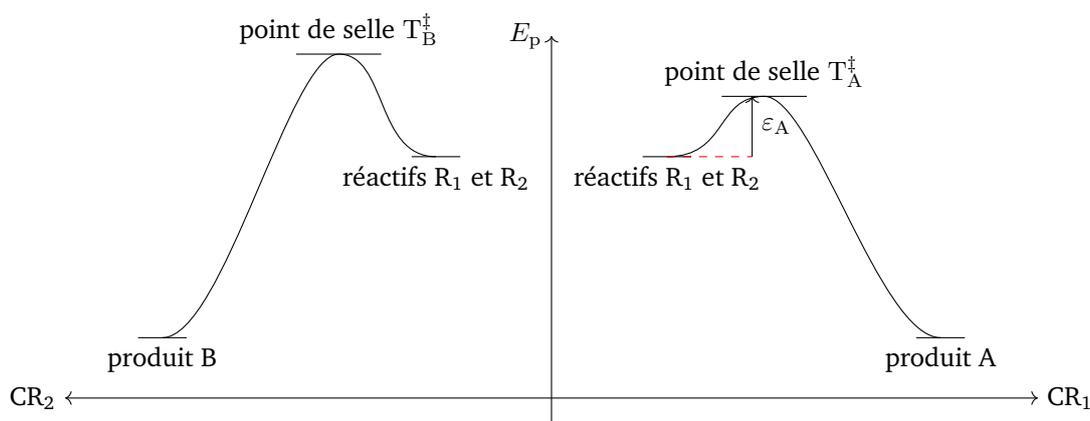


FIGURE 34.9 – Profil énergétique relatif au système étudié

Ce sont donc essentiellement les manières avec lesquelles les deux réactifs interagissent, au tout début de l'évolution, qui dictent la formation préférentielle de l'un ou de l'autre produit obtenu.

APPROXIMATION

Nous considérons que « tout est joué » au tout début du chemin réactionnel et nous prenons comme image de l'état de transition l'ensemble des deux réactifs, positionnés relativement à courte distance – mais sans interaction notable – de manière à obtenir les produits A et B.

Une étude complète menée soit uniquement en physique quantique, soit en utilisant la physique classique et la physique quantique, permet aujourd'hui de valider ce type d'approximation. Prenons l'exemple de la réaction de DIELS-ALDER entre le cyclopentadiène (1) et l'anhydride maléique (2), pour laquelle il peut se former deux diastéréo-isomères A et B notés respectivement « endo-3 » et « exo-3 ». De nombreuses études ont permis de montrer que, sous contrôle cinétique de l'évolution du système, le produit « endo » était majoritaire puisque le plus vite formé (nous fournirons une explication à ce résultat dans le chapitre suivant).

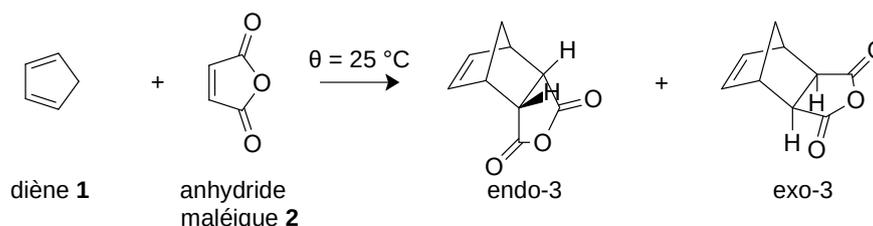


FIGURE 34.10 – Une réaction de DIELS-ALDER

La transformation a été modélisée en physique quantique avec une assez bonne précision par trois chercheurs espagnols en 2001 avec des outils performants [COSSIO *et al.*, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6178]. Le profil énergétique a été calculé point par point pour les deux évolutions et les états de transition

déterminés, aussi bien en phase gazeuse qu'en solution benzénique (données entre parenthèses). Les résultats sont présentés Figure 34.11 – états de transition conduisant des réactifs apportés aux produits et profil énergétique pour la formation du produit majoritaire (endo-3). Les données énergétiques sont fournies en kcal/mol et les distances en Angstrom.

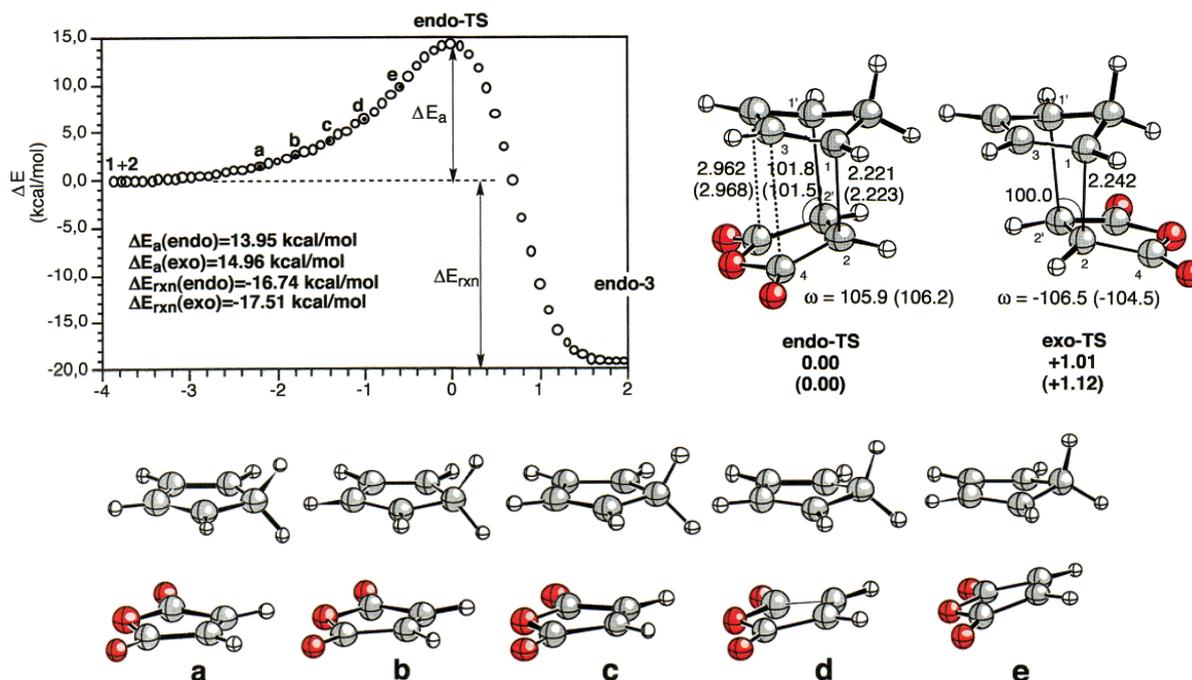


FIGURE 34.11 – Profil énergétique d'une réaction de DIELS-ALDER en phase gazeuse – entre parenthèses, les résultats en solution benzénique

Notons les points importants. Tout d'abord :

- les formations des deux produits (endo-3) et (exo-3) sont fortement exothermiques (respectivement -139 et -146 kJ mol^{-1}) ;
- la formation de chacun des deux produits se résume à un acte élémentaire (un seul état de transition présent sur le chemin réactionnel) ;

ce qui, en vertu du postulat de HAMMOND, permet de dire que les vitesses des actes inverses sont relativement faibles par rapport à celles des actes directs (le contrôle est purement cinétique) et que les états de transition sont très proches des réactifs apportés.

ATTENTION ! En pratique, comme nous l'avons indiqué, les proportions relatives de A et de B sont déterminées par la différences des énergies d'activation de l'acte élémentaire où se met en place la sélectivité. Il est donc inutile de calculer ces valeurs avec une grande précision, seule compte leur différence. Comme les deux processus compétitifs sont souvent de natures très proches, l'étude peut souvent être simplifiée, comme nous allons le montrer.

Par ailleurs, nous observons, sur le profil énergétique correspondant à la formation de l'isomère (endo-3), que la position relative des molécules de réactifs apportés n'évolue pas beaucoup entre l'état initial et l'état de transition, ce qui conforte l'approximation proposée : l'angle dièdre ω entre les deux plans moléculaires augmente légèrement, passant de 0 degré à une dizaine de degrés, et les distances entre les atomes qui vont se connecter diminuent d'environ 10 %, passant de 3,2 à 2,2 Å entre l'état au point (a) et l'état de transition.

34.3.2 Analyse de l'énergie d'interaction entre deux molécules

Lorsque deux molécules se rapprochent, l'énergie potentielle du système augmente, comme le montre le diagramme énergétique ci-dessus. En 1968, deux chercheurs, Lionel SALEM et Gilles KLOPMAN expriment indépendamment la variation ΔE d'énergie potentielle lors de cette interaction sous la forme d'une somme de trois termes (à quelques constantes près, du fait du système antique d'unités adopté...) :

$$\Delta E = \left(- \sum_{a,b} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} \right) + \left(\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\varepsilon R_{kl}} \right) + \left(\sum_r^{\text{occ.}} \sum_s^{\text{vac.}} - \sum_s^{\text{occ.}} \sum_r^{\text{vac.}} \frac{2(\sum_{a,b} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s} \right)$$

où :

- q_a est la population électronique dans l'orbitale atomique a , intervenant dans une orbitale moléculaire d'un des réactifs ;
- S_{ab} est l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales atomiques a et b ;
- β_{ab} est l'intégrale de résonance entre ces deux orbitales atomiques, en première approximation proportionnelle à S_{ab} ;
- Q_k est la charge totale sur l'atome k ;
- ε est la permittivité diélectrique du milieu, égale à un pour le vide (dans les unités du système C.G.S.) ;
- $R_{k\ell}$ est la distance entre deux atomes k et ℓ ;
- c_{ra} est le coefficient de l'orbitale atomique a dans une orbitale moléculaire r ;
- E_r est l'énergie de l'orbitale moléculaire r .

À ces trois termes il faut ajouter, lorsque la transformation a lieu en solution, un terme relatif à l'influence du solvant.

Schématiquement :

- le premier terme représente les répulsions électroniques issues de l'interaction entre deux niveaux doublement peuplés (nous savons que ces interactions ne sont pas constructives, comme dans le cas de l'hypothétique dihélium) et les répulsions d'origine stérique (la fameuse « gêne stérique »). Ce terme est toujours répulsif et contribue à l'essentiel de l'énergie (ou de l'enthalpie libre) d'activation.
- le deuxième terme représente les interactions électrostatiques entre les atomes qui se rapprochent, répulsives comme attractives. Il est souvent appelé « terme coulombien ».
- le troisième terme représente les interactions entre orbitales moléculaires occupées d'un des réactif et vacantes de l'autre. Ce terme peut être favorable à l'interaction entre les atomes et on l'appelle le plus souvent « terme orbitalaire ».

En phase gazeuse et pour des interactions entre molécules neutres et peu polarisées, seuls le premier et le troisième terme sont à considérer. En première approximation, on considère en général que, pour des **processus compétitifs de même nature**, le premier terme prend des valeurs comparables et n'intervient donc pas dans la discrimination entre plusieurs chemins réactionnels. Par conséquent, ce sont les interactions orbitalaires constructives qui vont être décisives.

En solution et en présence d'espèces réactives chargées ou fortement polarisées, il en est tout autre et tous les termes, y compris celui relatif à l'influence du solvant, doivent être considérés. Néanmoins, si nous limitons l'étude à l'étude différentielle de deux processus de même nature sans chercher, encore une fois, à étudier chaque processus en détail, l'influence du solvant est souvent la même et le terme de solvation n'est pas pertinent dans l'étude de la sélectivité de la transformation.

Notons aussi qu'en solution, le terme coulombien dépend de l'inverse de la permittivité diélectrique relative du milieu, souvent largement supérieure à l'unité. Ainsi, les valeurs de ce terme sont souvent relativement faibles, sauf dans le cas de solvants peu dissociants pour des espèces fortement chargées, ce qui permet de le considérer comme secondaire...

ATTENTION ! Il n'en est pas toujours ainsi... Nous verrons dans le chapitre consacré à la stratégie de création de liaisons C–C que la régiosélectivité de l'alkylation des énolates – bases conjuguées des composés carbonyles pour lesquels l'atome de carbone en position alpha du groupe carbonyle porte un atome d'hydrogène – est fondamentalement régie par la nature 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 et/ou fortement polarisées, que les charges sont assez bien localisées sur certains atomes et que le solvant n'est pas trop dissociant, nous dirons que **l'évolution du système est sous contrôle de charge**.
- si le terme coulombien est faible, donc supposé négligeable, c'est le terme orbitalaire qui l'emporte et l'évolution du système sera dite **sous contrôle orbitalaire**.

Très souvent, dans le cours de PCSI et au lycée, nous avons implicitement raisonné en termes de contrôle de charge. Par exemple, lors de l'action d'un organomagnésien sur un composé carbonyle, nous avons observé l'addition de l'organométallique par son atome de carbone, à caractère négatif, sur l'atome de carbone du groupe carbonyle, à caractère positif. Mais que dire du résultat présenté figure 34.12, où le *tert*-butyllithium – réactif comparable à l'organomagnésien correspondant, mais encore plus nucléophile – a attaqué l'atome d'oxygène, *a priori* le plus électronégatif ? Eh bien nous verrons en exercice qu'un contrôle orbitalaire permet d'expliquer cette transformation, bien surprenante au premier abord.

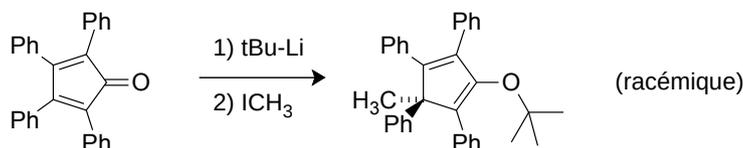


FIGURE 34.12 – Une réaction contre-intuitive d'un organométallique

34.4 Contrôle orbitalaire de l'évolution d'un système en réaction

Dans cette section, nous énonçons l'approximation dite de FUKUI \wp : introduite par le sus-nommé, elle permet de proposer une interprétation très simple de la cinétique réactionnelle dans environ quatre cas sur cinq.

34.4.1 Cadre de l'étude

Nous limitons l'étude à l'évolution d'un système sous contrôle cinétique, selon deux processus très comparables, pour lesquels les états de transition sont précoces et ressemblent fortement aux réactifs apportés.

Soit le terme prédominant dans l'interaction entre les deux molécules est le terme orbitalaire, soit les autres termes interviennent mais ne sont pas décisifs dans la sélectivité de la transformation (la différence entre ces termes pour chaque chemin réactionnel est supposé faible).

Par ailleurs, le premier terme de la formule de KLOPMAN-SALEM est supposé comparable pour les deux chemins réactionnels envisagés, ce qui signifie que seul le troisième terme de cette expression est décisif.

Ce modèle s'applique assez bien à des réactions fortement exothermiques (plus généralement exergoniques), par exemple à la réaction de DIELS-ALDER étudiée dans le chapitre suivant ou à l'addition de certains nucléophiles sur les α -énones.

\wp Kenichi FUKUI, chercheur japonais, 1918 – 1998, prix NOBEL de Chimie en 1981 (partagé avec Roald HOFFMANN) pour « sa théorie sur le cours des réactions chimiques ».



34.4.2 Rappel sur les interactions entre orbitales

L'objectif est de modéliser l'état de transition, en s'intéressant aux orbitales moléculaires d'icelui. Rappelons que le modèle choisi est l'ensemble des deux molécules de réactifs, dans une configuration géométrique qui correspond à ce que devient l'état de transition, donc à la future structure des produits.

Il convient donc, au vu de la forme du terme orbitalaire d'interaction, de s'intéresser aux interactions entre les orbitales moléculaires des deux molécules, dans cette configuration géométrique. Les résultats obtenus dans la construction des orbitales moléculaires à l'aide des orbitales atomiques vont nous servir de modèle.

Rappelons que deux orbitales φ_A de la molécule A et φ_B de la molécule B et n'interagissent (autrement dit, se combinent) que si leur recouvrement est non nul, autrement dit si l'intégrale de recouvrement S_{AB} n'est pas nulle. Pour cela, il faut que les deux orbitales aient le même comportement dans les opérations de symétrie qui conservent la structure globale de l'ensemble des deux molécules. Il conviendra donc de débiter l'étude par une recherche des éléments de symétrie de l'ensemble $\{A + B\}$ dans la configuration géométrique d'interaction.

Prenons l'exemple de la réaction modèle de DIELS-ALDER, où le buta-1,3-diène réagit avec un très grand excès d'éthène pour donner – dans ces conditions – du cyclohexène [Figure 34.13]. Une étude quantique menée notamment par K. N. HOUK et coll. [*J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036], compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux, montre que les deux molécules s'approchent dans des plans parallèles – approche **supra-supra**, selon les spécialistes \wp .

Dans cette approche, le plan (\mathcal{P}) médiateur des deux molécules est un plan de symétrie, conservé dans la molécule de cyclohexène (du moins dans la conformation bateau initiale puisqu'elle évolue très rapidement vers une conformation plus stable, de type pseudo-chaise). Ne peuvent donc interagir que des orbitales moléculaires symétriques (respectivement antisymétriques) dans la réflexion sur ce plan.

Par ailleurs, les orbitales n'interagissent de manière efficace que si l'écart énergétique entre leurs niveaux est suffisamment faible (un ordre de grandeur pour la différence maximale admissible est de 15 eV) ; seulement dans ce cas se formeront des combinaisons linéaires suffisamment différentes des orbitales initiales, permettant la création des liaisons entre atomes des deux molécules.

Considérons pour simplifier des interactions à deux orbitales φ_1 et φ_2 , respectivement développées sur

\wp « supra » est l'abréviation de **suprafacial**, qui indique que deux atomes A et B d'une molécule se connectent avec deux atomes d'une autre, en restant sur la même d'un plan contenant les deux atomes en question.

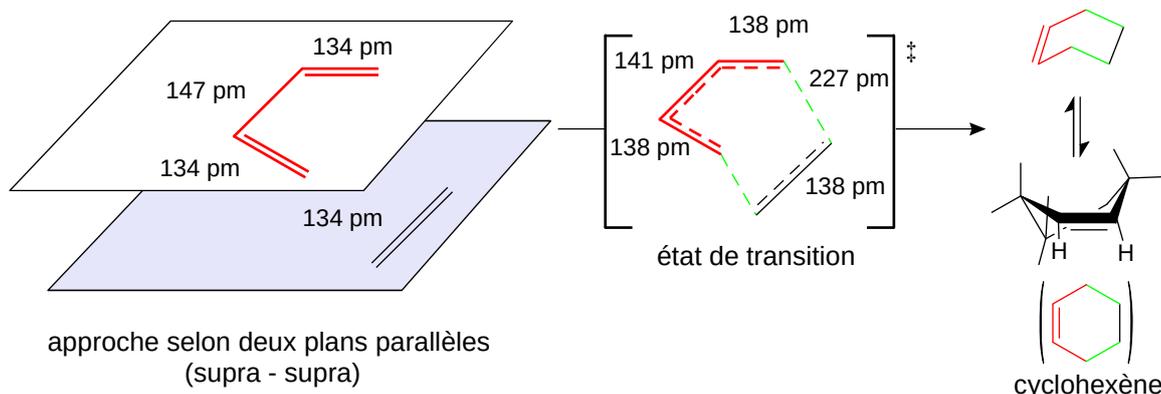


FIGURE 34.13 – Réaction de DIELS-ALDER

un atome R de la première molécule et un atome S de la seconde ; limitons l'étude à l'orbitale stabilisée (à caractère liant) puisqu'il s'agit d'une interaction à deux électrons, permettant la création d'une liaison entre les atomes R et S. Nous savons alors que :

- si les niveaux énergétiques des orbitales de départ sont très proches (à la limite, identiques), l'orbitale stabilisée est développée de manière équivalente sur les deux atomes R et S et la stabilisation énergétique est maximale ;
- si les niveaux énergétiques des orbitales de départ sont différents, l'orbitale stabilisée est développée essentiellement sur l'atome R, si le niveau E_1 de l'orbitale φ_1 est plus faible que celui E_2 de l'orbitale φ_2 .

34.4.3 Théorème de FUKUI : approximation des orbitales frontalières

Il nous faut donc nous intéresser au troisième terme de l'équation de KLOPMAN-SALEM, en faisant bien entendu les approximations nécessaires pour ne pas avoir à calculer l'ensemble des termes ! Ainsi, dans un premier temps, nous ne considérons les termes $(c_{ra}c_{sb}\beta_{ab})^2/(E_r - E_s)$ – intervenant dans les orbitales moléculaires r et s des réactifs respectivement peuplées et vacantes – que pour les atomes a et b qui sont susceptibles de se connecter pour donner les produits de la transformation (les autres étant supposés négligeables ou prenant des valeurs comparables sur les deux chemins étudiés).

Dans les années 1950, le chercheur japonais K. FUKUI a proposé une approximation pour le moins hardie, consistant à ne considérer qu'un nombre extrêmement limité d'interactions orbitales : il limite l'étude aux seules interactions entre ce que l'on appelle aujourd'hui « les orbitales frontalières » des molécules, autrement dit entre la HO de l'une et la BV de l'autre...

Même si les fondements mathématiques de cette approximation peuvent, dans une analyse plus approfondie, sembler discutables, l'expérience montre que, dans environ quatre cas sur cinq où une interprétation purement orbitale de la réactivité chimique est légitime, cette approximation conduit à des prévisions conformes aux résultats observés, ce qui en fait toute la valeur.

En voici les éléments essentiels :

- si l'une des deux interactions HO-BV ne donne pas lieu à interaction constructive, parce que le recouvrement entre les deux orbitales est nul, la réaction est dite « interdite par symétrie » ; ceci signifie qu'un acte élémentaire où se créeraient les liaisons entre les atomes des deux molécules, conduisant à la formation des produits finaux, est extrêmement lente et, par conséquent, peu probable. Cela ne veut pas dire que la transformation conduisant des réactifs apportés aux produits n'est pas possible, mais qu'elle ne peut pas être concertée.
- si les deux interactions HO-BV sont constructives, la transformation peut se faire selon un acte élémentaire, par conséquent concerté, et la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que l'une au moins des interactions HO-BV est fortement stabilisante, autrement dit que la différence entre niveaux d'énergie des orbitales interagissant est faible et que leur recouvrement est important ; cela correspond à un état de transition relativement bas en énergie.
- dans ce dernier cas, si deux chemins comparables sont envisageables, le chemin privilégié (correspondant à la réaction la plus facile) est celui pour lequel la différence d'énergie entre orbitales est la plus faible et le recouvrement est maximal (principe du « recouvrement maximal »).

34.4.4 Mise en œuvre de l'approximation des orbitales frontalières

Prenons quelques exemples relativement simples autres que celui de la réaction de DIELS-ALDER dont l'étude complète est réalisée dans le chapitre CO3 suivant.

34.4.4.1 Dimérisation de l'éthène

L'expérience montre que, contrairement à la dimérisation du butadiène selon une réaction de DIELS-ALDER conduisant assez facilement à la formation du 4-éthénylcyclohexène, la dimérisation de l'éthène conduisant au cyclobutane est une réaction extrêmement difficile par voie thermique (c'est-à-dire en l'absence de rayonnement électromagnétique permettant de faire passer l'un ou l'autre des réactifs – ou les deux – de leur état fondamental à un état excité de spin différent).

Si la réaction fonctionne selon un acte élémentaire, elle se déroule avec création simultanée des deux liaisons C–C et il semble qu'une présentation relative de type *supra-supra* est la moins coûteuse en termes stériques [figure 34.14]. Néanmoins, dans cette approche, le recouvrement entre les orbitales frontalières des deux molécules (l'orbitale π d'une part, l'orbitale π^* d'autre part, est manifestement nul (l'une des OM est symétrique dans la réflexion sur le plan médiateur des deux molécules – plan de symétrie conservé pendant l'évolution – alors que l'autre est antisymétrique). Cette prévision est donc parfaitement compatible avec le résultat expérimental.

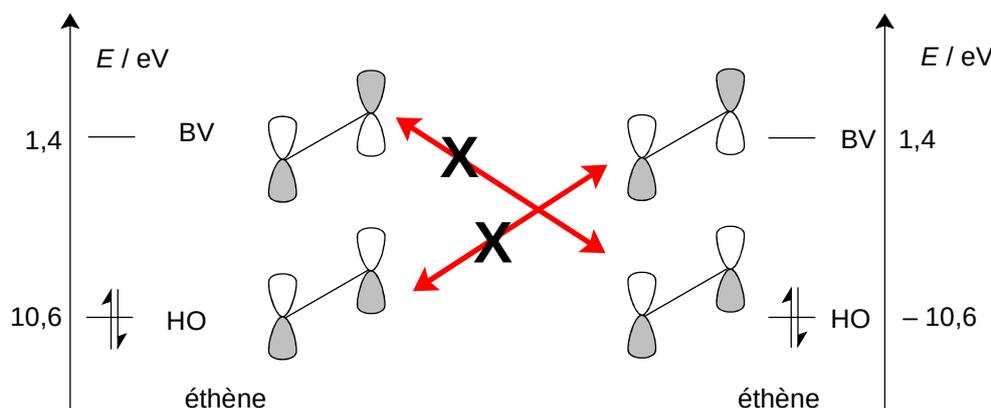


FIGURE 34.14 – Dimérisation hypothétique de l'éthène par voie thermique

⚠ REMARQUE – Une autre présentation relative des molécules pourrait être envisagée, conduisant aussi au cyclobutène, mais beaucoup plus contrainte stériquement parlant : ce serait une approche de type perpendiculaire, où la seconde molécule d'éthène se présente dans le plan médiateur de la première, donc où les deux atomes de carbone de la seconde molécule se situent de part et d'autre du plan de la première. Une telle présentation est qualifiée de « supra-antara » (antara pour **antarafacial**). Comme le montre la figure 34.15 sur un exemple différent, le recouvrement entre les orbitales frontalières redevient possible mais les contraintes stériques sont ici telles que la réaction concertée reste extrêmement difficile.

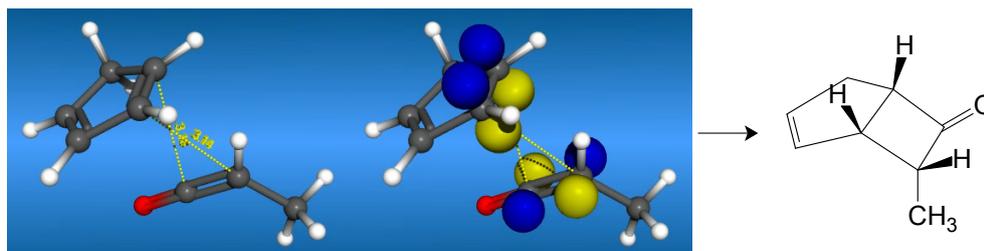


FIGURE 34.15 – Approche supra-antara dans le cas de la réaction entre le méthylcétène et le cyclopenta-1,3-diène, site du Prof. Stefan IMMEL

Signalons à titre documentaire que certains processus supra-antara sont connus et relativement

aisés. Par exemple, la réaction entre le cyclopenta-1,3-diène et le méthylcétène ($\text{H}_3\text{C}\text{HC}=\text{C}=\text{O}$) conduit assez facilement à la formation d'une cyclobutanone [Figure 34.15]. Une animation de la transformation est proposée sur le site du professeur Stefan IMMEL à cette adresse :

<http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immel/tutorials/reactions/movies/antarafacial-a.mpg>

Dans ce cas, les interactions stériques répulsives sont amoindries par la présence d'un atome d'oxygène à la place de deux groupes substituants sur la double liaison.

Signalons aussi que, sous l'effet de radiations électromagnétiques d'énergie bien choisies, il est possible de réaliser la dimérisation d'un alcène dans des conditions raisonnables. En effet, si l'une des molécules passe dans un état excité, les interactions orbitales changent puisque la HO de celle-ci est maintenant la BV de l'état fondamental...

34.4.4.2 Formation du cation H_3^+

« Every time we look at H_3^+ , it helps us uncover some cool, crazy physics. »
James O'DONOGHUE, planetary scientist, Japan Aerospace Exploration Agency

« Next time we have an X-ray, or when we have laser eye surgery,
we will know that H_3^+ is being formed. »

Marcos DANTUS, chemical physicist, Michigan State University

Like the helium hydride cation HeH^+ , [...] the trihydrogen cation H_3^+ looks as though it shouldn't exist. Also like HeH^+ , H_3^+ was discovered a long time ago and is abundant in outer space.

In 1911, the British physicist and 1906 Nobel Prize winner J. J. THOMSON observed the presence of a molecular ion with a mass/charge ratio of 3 :1 in the discharge from a plasma tube. He deduced that the only possible formula for the ion could be H_3^+ .

Fifty years later, D. W. MARTIN, E. W. MCDANIEL, and M. L. MEEKS at Georgia Tech (Atlanta) speculated the existence of H_3^+ in space. Now, almost 30 years later, relying on a prediction of the ion's spectrum, Pierre DROSSART at the Paris Observatory, Steve MILLER at University College London, and their colleagues found the elusive ion in the auroras of Jupiter.

H_3^+ was subsequently found in the atmospheres of Saturn and Uranus as well as Jupiter. It is also plentiful in interstellar space.

Because it exists only at very low pressure and temperature, there are few physical and chemical data and no hazard information available for H_3^+ . But astrochemists and other space scientists find it a convenient tool for examining chemical bonding and reactions in the observable universe.

Repris de <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/t/trihydrogen-cation.html>,
consulté en décembre 2019

Pour plus d'infos sur cette merveille, on peut consulter l'adresse suivante :

<https://cen.acs.org/physical-chemistry/astrochemistry/Trihydrogen-important-ion-ve-never/97/i23>

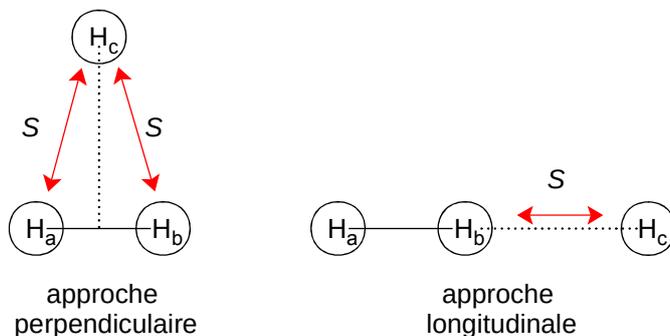
Intéressons-nous à la structure et à la genèse de cette entité pour le moins exotique, en considérant qu'elle se forme à partir d'une molécule de dihydrogène et d'un cation hydrogène H^+ – ce qui est fort peu probable, mais l'étude de cette réaction permet d'envisager le processus inverse, selon le principe de micro-réversibilité qui indique que si un acte élémentaire se déroule d'une certaine manière, l'acte inverse suit le même chemin mais en sens inverse.

Dans l'approximation monoélectronique, la molécule de dihydrogène est décrite par deux orbitales moléculaires que nous avons construites dans le chapitre CG10 : aux coefficients de normalisation près, la HO est l'orbitale $1\sigma = 1s(\text{H}_a) + 1s(\text{H}_b)$ et la BV l'orbitale $2\sigma = 1s(\text{H}_a) - 1s(\text{H}_b)$. Le cation hydrogène H_c^+ est décrit par sa seule BV, l'orbitale $1s(\text{H}_c)$.

Deux possibilités d'approche du cation sont envisageables :

- soit sur la médiatrice du segment $\text{H}_a - \text{H}_b$ – approche perpendiculaire qui conduit à un cation H_3^+ triangulaire ;
- soit le long du segment $\text{H}_a - \text{H}_b$ – approche longitudinale qui conduit à un cation H_3^+ linéaire ;

et, dans les deux cas, la seule interaction à prendre en compte est entre la HO du dihydrogène – l'orbitale 1σ – et la BV du cation hydrogène – l'orbitale $1s(\text{H}_c)$: l'interaction HO-BV selon les deux approches est représentée figure 34.16 et il semble relativement clair que le recouvrement entre les orbitales frontalières est meilleur dans le cas de l'approche perpendiculaire.

FIGURE 34.16 – Interactions orbitales dans le cas de la formation du cation H_3^+

Ainsi peut-on prévoir, en supposant que le terme orbitalaire est le terme essentiel dans l'interaction entre les deux entités, qu'il va se former un cation trihydrogène triangulaire (sauf si, ce qui n'est pas le cas, ce dernier était beaucoup moins stable que son homologue linéaire...).

☞ REMARQUE – Une étude analogue menée sur la formation de l'anion H_3^- montrerait que l'interaction la plus favorable conduit à la formation d'un anion trihydrogène linéaire.

34.4.5 Interactions orbitales entre un nucléophile et un électrophile

Le caractère électro-nucléophile peut être envisagé sous l'angle de l'interaction électrostatique mais aussi sous l'angle purement orbitalaire. Considérons par exemple l'interaction d'une molécule de trifluoroborane BF_3 et de sulfure de diméthyle $(H_3C)_2S$: il se forme un complexe d'addition par formation d'une liaison entre l'atome de bore et l'atome de soufre.

L'interprétation que nous avons donnée de cette transformation est la suivante : l'atome de bore du trifluoroborane, électrophile par la présence d'une lacune électronique, complète sa couche de valence à l'aide du doublet de l'atome de soufre.

Observons maintenant les orbitales frontalières de ces deux molécules, représentées dans le tableau 34.4 et issues de la base Orbimol.

La différence entre l'énergie de la HO du trifluoroborane et celle de la BV du sulfure de diméthyle est supérieure à 15 eV, nous considérons par conséquent que ces deux orbitales n'interagissent pas de manière constructive lors de la création de la liaison entre les deux molécules. En revanche, l'interaction entre la HO du sulfure de diméthyle et la BV du trifluoroborane est envisageable ($\Delta E = 10,6$ eV) et conduit à un transfert partiel des électrons décrits par la première vers le trifluoroborane, ce qui est caractéristique de la formation d'une liaison bore-soufre puisque les deux orbitales sont les plus développées sur ces deux atomes.

Par extension, dans le cas – le plus fréquent – où l'une des interactions HO-BV est privilégiée par une plus petite différence d'énergie, nous considérerons que le composé qui interagit par sa HO joue le rôle de nucléophile alors que celui qui intervient par sa BV joue le rôle d'électrophile.

☞ REMARQUE – Si la différence d'énergie entre les deux orbitales pertinentes devient trop grande, nous avons déjà signalé que l'interaction entre les deux molécules se traduisait uniquement par un transfert d'électrons du nucléophile vers l'électrophile, sans création de liaison entre les deux molécules : il s'agit alors purement et simplement d'oxydoréduction biélectronique.

La situation idéale est évidemment celle où la HO la plus basse est au même niveau que la BV la plus haute : c'est là que la stabilisation de l'état de transition est la plus forte et que, corrélativement, la réaction est la plus rapide. Il sera donc souvent intéressant de modifier les deux partenaires de manière à ajuster les niveaux de leurs orbitales frontalières pertinentes, quitte à opérer quelques aménagements fonctionnels ultérieurs.

*
* *

TABLEAU 34.4 – Orbitales frontalières du trifluoroborane et du sulfure de diméthyle

