

# Fiche 1

## Modèles de réactivité en chimie organique

### Ressources utilisées

- Inspiré de plans de leçons : plan en ligne et plan de T. G., LC7.
- Cours de J. LECLAIRE, photocopié et prise de notes
- DROUIN, Introduction à la chimie organique
- FLEMING, Molecular orbitals and organic chemical reactions
- DURUPHTY, HPrépa Vers PC/PC\*
- FOSSET, PC/PC\*

### Pré-requis

- Cinétique chimique, constantes de vitesse et loi d'ARRHÉNIUS
- Diagrammes microscopique  $E_p = f(CR)$
- Modèle de LEWIS, écriture de formes mésomères
- Chimie organique, réaction de substitution et d'élimination, addition d'organomagnésien
- Chimie organique, réaction de DIEL-ALDER

**Pédagogie** Leçon à placer en L3 ou éventuellement L2 hors PC. L3 : approfondir ce qui a été vu dans les cours de L2, aller notamment plus loin pour la théorie des orbitales moléculaires en explicitant le théorème de FUKUI et en introduisant l'équation de KLOPMAN et SALEM rationaliser les trois types de contrôle en contrôle cinétique (stérique, de charge et frontalier).

### Introduction

En chimie organique, le chimiste est amené à prédire quelle réactivité lui permettra d'atteindre une certaine molécule cible. Pour cela, il dispose bien sûr de faits expérimentaux, mais aussi de modèles de réactivité, ayant cherché à rationaliser les observations expérimentales. Bien que la plupart du temps, le modèle de LEWIS permette de rationaliser une approche d'un réactif sur un autre (polarisation de la liaison, mésomérie et réioléselectivité...), certaines réaction demandent une étude totalement différente : à l'aide des orbitales moléculaires.

Cadre de l'étude : contrôle cinétique.

**Pédagogie** Choix de ne parler, dans un premier temps, que de l'état de transition et de son énergie d'activation sur des diagrammes d'énergie potentielle (en coordonnées de réaction). La théorie de l'état de transition ne serait pas forcément nécessaire (difficulté à séparer thermodynamique et cinétique chimique...)

## 1.1 Retour sur la notion de réactivité

**Remarque** À éventuellement abrégé et mettre en introduction lors d'une leçon.

La volonté du chimiste est d'étudier l'état de transition de la réaction considérée, pour savoir comment réduire l'énergie d'activation qui lui est associée. Cependant, la durée de vie d'un état de transition (de l'ordre de  $10^{-14}$  s) est bien trop faible pour qu'une étude de celui-ci soit directement possible expérimentalement.

**Remarque** Cas particulier ou méthode d'analyse femtosecond (TRPES?) ?

Il faut donc se rattacher à l'étude des réactifs, des produits ou des intermédiaires réactionnels lorsqu'il y en... mais comment savoir quels composés regarder ? On applique le postulat de HAMMOND.

Postulat de HAMMOND (source : ICO p. 133) : si deux états apparaissant consécutivement sur le chemin réactionnel présentent des contenus énergétiques voisins, alors leur interconversion n'implique qu'une faible réorganisation de leur structure.

Lorsque l'état de transition de la réaction étudiée est dit précoce, proche des réactifs, il est alors naturel d'étudier les réactifs pour étudier (indirectement donc) l'état de transition. Inversement, quand l'état de transition de la réaction est dite tardif, proche des produits, il est naturel d'étudier les produits et leurs stabilités relatives... ce n'est pas l'objet du cours présenté ici. [Faire ou projeter diagrammes d'énergie en fonction de la coordonnée de réaction. Ici, on est en contrôle cinétique, on s'intéresse donc à l'état de transition ; par le postulat de HAMMOND, cela nous indique si l'on doit analyser les réactifs ou les produits.]

## 1.2 Théorie de la liaison de valence

### 1.2.1 Rappels (sur slide)

voir CLAYDEN, chap. 7, *Délocalisation et polarisation*, p. 151

**Histoire** LEWIS, VSEPR

La théorie de la liaison de valence, ou *valence bond theory*, s'appuie principalement sur deux descriptions : la représentation de LEWIS et le modèle VSEPR. La première indique si les électrons de valence considérés sont utilisés pour faire des liaisons (ils sont partagés) ou des paires libres. Le second apporte une représentation 3D de la géométrie se basant sur la répulsion électrostatique entre les paires d'électrons.

On dispose alors des outils suivants comme outils prédictifs de la réactivité :

**Mésomérie (*resonance*)** : il s'agit des formes mésomères. Une structure de LEWIS ne suffit pas pour décrire l'entité considérée : on peut en écrire d'autres, qui ont des poids différents.

**Remarque** Rappel, les critères pour qu'une forme mésomère ait un poids important/non négligeable sont : le respect de la règle de l'octet pour un maximum d'atomes ; le moins de charges possibles, et le moins de charges de même signe possible ; des charges en accord avec l'électronégativité.

**Encombrement** basé sur la répulsion des électrons des couches externes d'orbitales pleines.

**Électronégativité et polarisation de la liaison**

**Effets inductifs** sur une liaison simple  $\sigma$ , dirigée axialement, l'électronégativité peut déformer le nuage électronique.

**Polarisabilité** le nuage électronique de la molécule peut être subir des déformations à cause d'un partenaire.

### 1.2.2 Apport de la mésomérie : SEAr

**Exemple** Réaction de FRIEDEL-CRAFTS. DROUIN, Manip. 55.  
Mécanisme reproduit, avec formes mésomères, dans `friedel_crafts_anisole.pdf`.

Dans cet exemple, le modèle de la liaison de valence permet d'expliquer la régiosélectivité observée.

En effet, après formation de l'ion acylium, le composé aromatique peut s'additionner sur celui-ci (mécanisme déjà connu des élèves, dans les grandes lignes). Il y a alors formation d'un intermédiaire réactionnel : le complexe de WHEELAND. L'étape cinétiquement déterminante est la formation de ce complexe ; l'ECD est donc endothermique (l'intermédiaire est de plus haute énergie que les réactifs) et l'état de transition de celle-ci tardif : on raisonne donc sur l'intermédiaire réactionnel.

Lorsque l'on écrit le mécanisme, il y a trois régiosélectivités possible : addition en ortho, meta ou para du groupement méthoxy. Celui-ci possède un caractère « ortho/para » orienteur ; ce qui se comprend bien en écrivant les formes mésomères (le faire pour l'addition en para et montrer en meta) : ici, se sont les formes mésomères qui permettent de discriminer la stabilité de l'intermédiaire meta, le groupement méthoxy ne stabilisant pas la charge positive. Le composé obtenu en majorité est donc issu d'une addition en ortho ou en para. Il est alors possible de prédire l'obtention du composé para par un argument stérique : la libre rotation du groupement méthoxy gêne l'approche de l'ion acylium en ortho.

### 1.2.3 Limites

Cette théorie est adaptée pour l'étude de réactions où des intermédiaires, souvent chargés, sont ceux qui décrivent le mieux la stabilité de l'état de transition. Addition sur une  $\alpha$ -énone (pour nucléophilie), réaction de DIEL-ALDER (pour mésomérie?)... où la théorie de la liaison de valence ne suffit plus !

## 1.3 Théorie des orbitales moléculaires

**Remarque** Penser à regarder les limites dans le FOSSET, PC/PC\*, p. 663.

### 1.3.1 Position du problème

**Exemple** Addition organomagnésien sur un carbonyle, ou autre organométallique. *Hprépa PC/PC\**, DURUPHTY, *vert*, p. 640.

**Exemple** Addition d'un organométallique sur le cinnamaldéhyde : données de la simulation (Gaussian, méthode AM1) et de l'expérience (spectres IR et RMN) ; rationalisation... On pourrait utiliser HuLiS.

La mésomérie, par exemple, permet de prédire qu'il y a deux sites réactifs électrophiles, mais ne permet pas de prédire lequel sera le plus réactif. Pour cela, on peut avoir recours à une autre théorie qui est celle des orbitales moléculaires.

### 1.3.2 Prédiction de réactivité

**Histoire** HAMMOND en 1955, KLOPMAN & SALEM en 1968?, FUKUI...

Dans l'exemple précédent, le cinnamaldéhyde joue le rôle d'électrophile, on considère donc son orbitale basse vacante (BV) pour déterminer quel site est le plus réactif.

Le site le plus réactif est le site terminal : on devrait avoir une addition en 1,4.

C'est ce que l'on observe expérimentalement pour les organocuprates par exemple. Mais... pas pour les organomagnésiens.

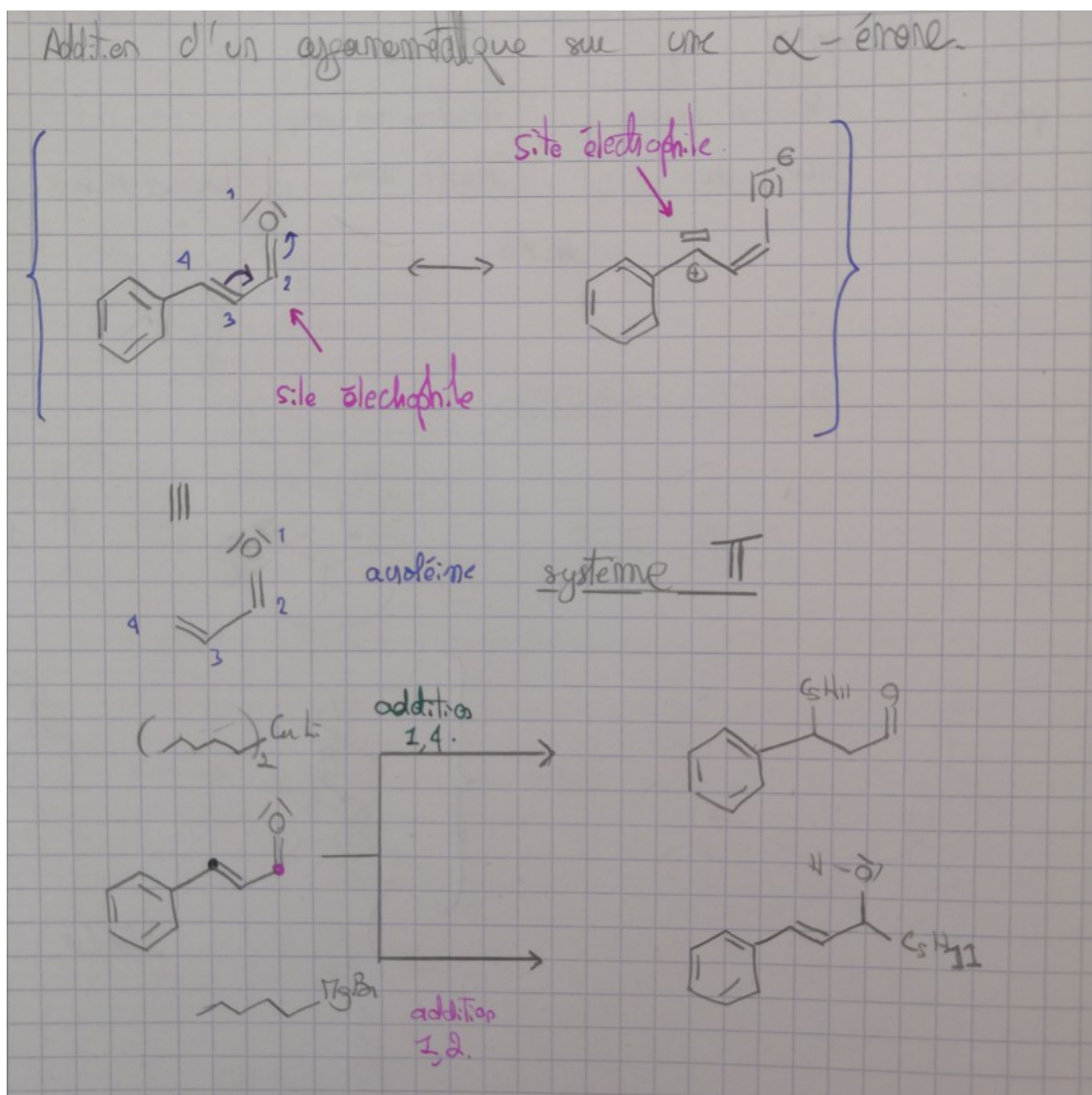


FIGURE 1.1 – Addition 1,4 ou 1,2 sur le cinnamaldéhyde

### 1.3.3 Aller plus loin...

Cette utilisation de la théorie des orbitales moléculaires marche dans le cas où l'on utilise des organocuprates ou bien des organomagnésiens en présence de catalyseur au cuivre... pourquoi cela ?

La réponse tient dans le fait que suivant les conditions opératoires (et les réactifs, principalement, ici), la réaction peut être sous contrôle cinétique : de charge ou frontalier. Ces contributions sont données par l'équation de KLOPMAN & SALEM :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Stérique}} + \Delta E_{\text{Électrostatique}} + \Delta E_{\text{Orbitaire}} \quad (1.1)$$

mais peuvent être intuitées en fonction des réactifs que l'on considère – notamment à l'aide de la théorie HSAB.

**Remarque** Théorie HSAB par PEARSON en 1968. Principes et tables de données dans le FLEMING, p. 98 et plus.

Les deux premiers contrôles rejoignent, finalement, la première partie de ce cours ; alors que le contrôle frontalier lui est totalement décrit par la théorie des orbitales moléculaires.

**Remarque** Le TP de l'addition d'organomagnésien sur le cinnamaldéhyde permet alors de trancher entre le contrôle de charge ou le contrôle frontalier comme modèle de réactivité!

## Conclusion

Cela amène à conclure de la façon suivante :

Projection

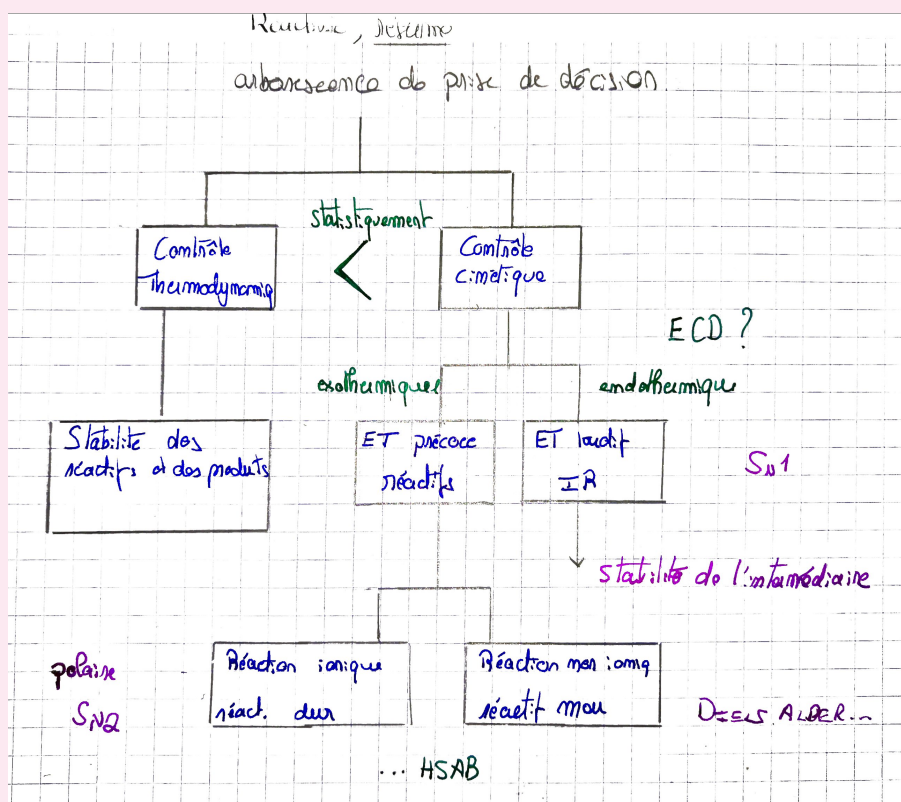


FIGURE 1.2 – Arborescence de prise de décision pour l'étude de la réactivité