

Approximations des orbitales moléculaires

1 Les interactions orbitales :

Lors de l'approche des deux réactifs, leurs O.M. vont interagir pour former le (ou les) produit(s) de la réaction chimique.

La réaction est dite sous **contrôle orbitalaire** si le chemin réactionnel favorisé est celui qui assure les interactions les plus favorables entre les O.M. des deux réactifs.

Le contrôle orbitalaire est généralement favorisé si les réactifs sont neutres et si leurs orbitales se recouvrent fortement.

2 La théorie des orbitales frontières.

2.1 Interactions stabilisantes et interactions déstabilisantes :

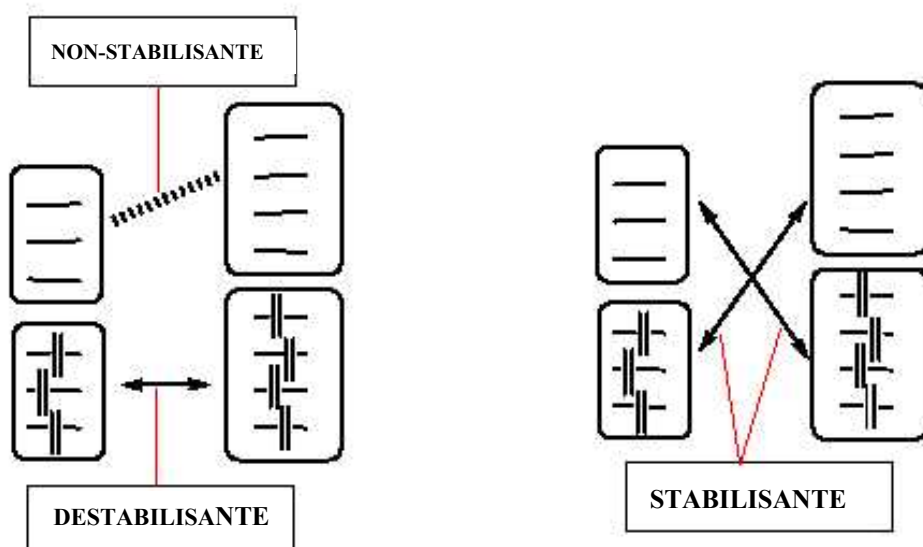
On se limitera à l'étude d'O.M. soit doublement occupées soit non occupées.

L'interaction de deux O.M., Ψ_1 et Ψ_2 , va donner naissance à deux nouvelles O.M. Ψ'_1 et Ψ'_2 , la première stabilisée et la seconde déstabilisée par rapport aux O.M. de départ (Ψ'_1 et Ψ'_2 seront des combinaisons linéaires de Ψ_1 et Ψ_2).

Bien-entendu comme pour l'interaction de deux O.A. identiques, la « stabilisation » de Ψ'_1 sera plus faible que la « déstabilisation » de Ψ'_2 .

Ainsi :

- ✓ Une interaction entre deux O.M. Ψ_1 et Ψ_2 , toutes deux occupées par deux électrons sera déstabilisante car les nouvelles O.M. Ψ'_1 et Ψ'_2 seront toutes les deux doublement occupées : **une interaction à 4 électrons est DESTABILISANTE.**
- ✓ Une interaction entre deux O.M. Ψ_1 et Ψ_2 , l'une doublement occupée et l'autre vide, sera stabilisante car seule Ψ'_1 sera doublement occupée : **une interaction à 2 électrons est STABILISANTE.**
- ✓ Une interaction entre deux O.M. vides sera bien sûr ni stabilisante ni déstabilisante car aucune des nouvelles orbitales ne sera occupée. Elle sera dite **non stabilisante.**



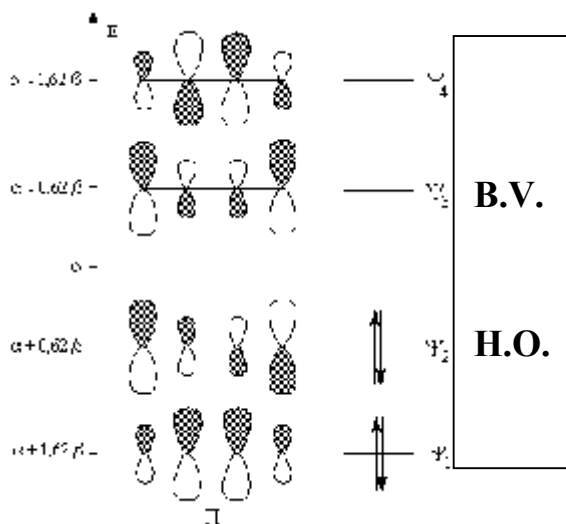
2.2 Les orbitales frontières :

Parmi toutes les O.M. d'une molécule ou d'un ion, on désigne par :

- **H.O.** (pour Haute Occupée), l'O.M. occupée d'énergie la plus élevée dans l'état fondamental (le terme anglais est **H.O.M.O.** pour *Highest Occupied Molecular Orbital*).
- **B.V.** (pour Basse Vacante), l'O.M. vacante d'énergie la plus basse dans l'état fondamental (le terme anglais est **L.U.M.O.** pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Ces deux O.M. sont appelées **orbitales frontières (O.F.)** car elles séparent les orbitales occupées des orbitales vacantes.

Exemple des orbitales π du butadiène :



2.3 L'approximation des orbitales frontières (O.F).

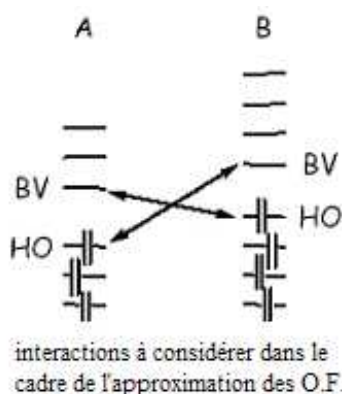
A priori, lors de l'approche de deux espèces chimiques, il y a donc une multitude d'interactions à considérer.

Or le recouvrement entre deux O.M. est d'autant plus important que leur écart en énergie est faible.

K. Fukui (prix nobel 1981) a donc proposé de ne considérer que les interactions correspondantes aux deux paires d'O.M. **occupées-vacantes** les plus proches en énergie et de négliger tout le reste.

On énonce souvent cette approximation sous la forme d'un théorème :

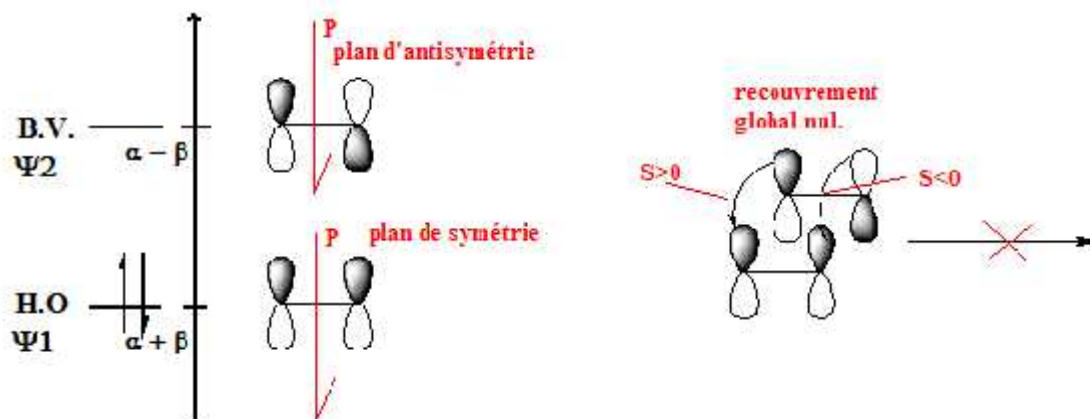
Théorème de Fukui : Les seules interactions à considérer lors de l'approche de 2 réactifs A et B sont celles entre la plus haute O.M. occupée (H.O.) de A et la plus basse O.M. vacante (B.V.) de B et réciproquement, entre la B.V. de A et la H.O. de B.



Remarques importantes :

- Le recouvrement entre deux O.M. n'est évidemment possible que si elles ont des SYMETRIES COMPATIBLES.

Exemple : la synthèse thermique du cyclobutane à partir de l'éthène est impossible car le recouvrement est nul entre la H.O et la B.V de l'éthène.



En revanche cette réaction de cyclisation devient possible si on excite par voie photochimique un électron de l'orbitale Ψ_1 vers l'orbitale Ψ_2 (on a alors deux interactions stabilisantes à 2 électrons $\Psi_1^* - \Psi_1^*$ et $\Psi_2^* - \Psi_2^*$).

On peut aussi considérer les interactions entre une molécule d'éthène excité et l'autre dans son état fondamental. On a alors soit une interaction stabilisante à un électron entre Ψ_2 et Ψ_2^* , ou une interaction faiblement stabilisante à trois électrons entre Ψ_1 et Ψ_1^* .

- Si un couple **H.O–B.V** est beaucoup plus proche en énergie que l'autre, avec des symétries compatibles, on pourra négliger l'autre interaction.

2.4 Orbitales frontières des nucléophiles et des électrophiles.

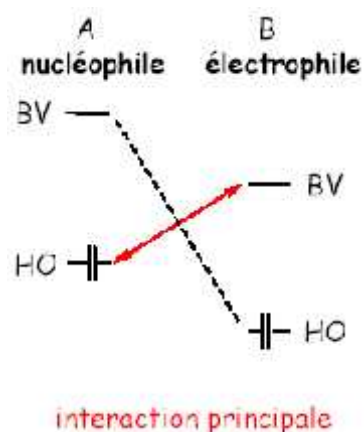
- Un nucléophile est une espèce riche en électrons qui va facilement céder un électron.

Un nucléophile aura donc en général une H.O. haute en énergie.

- Un électrophile est une espèce pauvre en électron qui va accepter facilement un électron.

Un électrophile aura donc en général une B.V. basse en énergie.

L'interaction à privilégier lors d'une réaction entre une espèce nucléophile et une espèce électrophile sera donc celle entre la H.O. du nucléophile et la B.V. de l'électrophile.



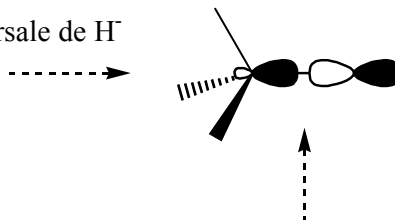
2.5 Géométrie d'approche et symétries compatibles.

Exemple de la réaction des ions hydrures sur le chloro-méthane (ie. H^- et ClCH_3):

- H^- : nucléophile, il va donc interagir avec sa H.O. (qui est une O.A. 1s).
- Le carbone de ClCH_3 est électrophile. Le chloro-méthane va donc interagir avec sa B.V.

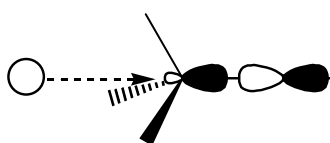
A priori deux possibilités peuvent être envisagées :

1 : attaque dorsale de H^-



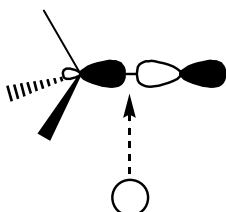
2 : attaque frontale de H^-

1 : attaque dorsale :



l'axe de la liaison C-Cl est bien un élément de symétrie commun : le recouvrement est positif et l'interaction est stabilisante (donc favorable).

2 : attaque frontale :



Le recouvrement est nul : **pas de stabilisation** (donc défavorable).

Expérimentalement, on observe une inversion de Walden pour les réactions de type $\text{S}_{\text{N}}2$, inversion résultant de l'attaque dorsale du nucléophile comme le prévoit la théorie des O.F.

Le contrôle orbitalaire justifie donc la stéréochimie des réactions de type $\text{S}_{\text{N}}2$.

3 Limites de validité de l'approximation des O.F.

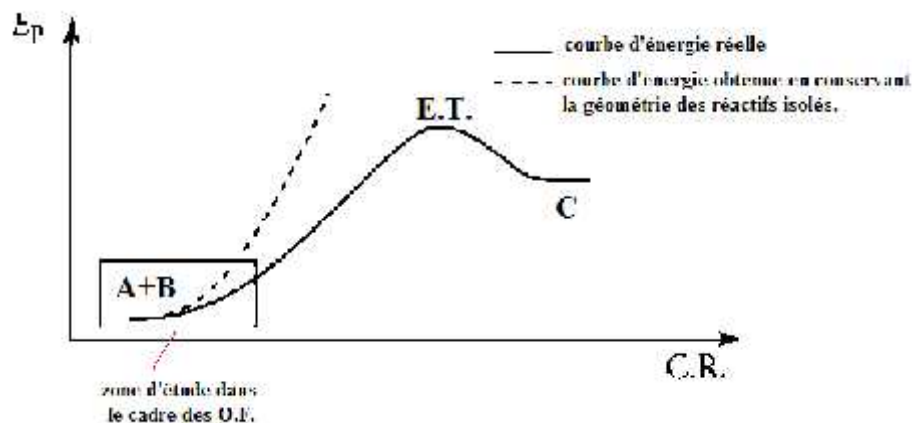
3.1 Peut-on toujours négliger les autres interactions ?

L'approximation des O.F. est d'autant plus valable que dans chaque espèce, le niveau de la H.O. est plus élevé que celui des autres O.M. occupées et que celui de la B.V. est plus bas que celui des autres O.M. vacantes (dans ce cas, les interactions négligées sont faibles car les écarts d'énergies associés sont grand).

S'il y a des O.M. dont l'énergie est proche de celle des O.F., l'approximation peut ne plus être valable.

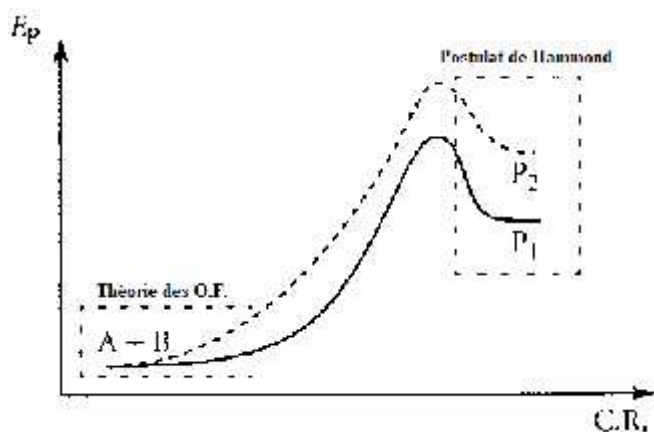
3.2 Théorie des O.F. ou postulat de Hammond ?

Au cours d'une réaction $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, la géométrie des espèces A et B se modifie progressivement pour adopter celle de l'espèce C après passage par l'état de transition. La théorie des OF ne s'intéresse qu'au début du chemin réactionnel et cette description devient de moins en moins bonne au fur et à mesure que la réaction progresse.

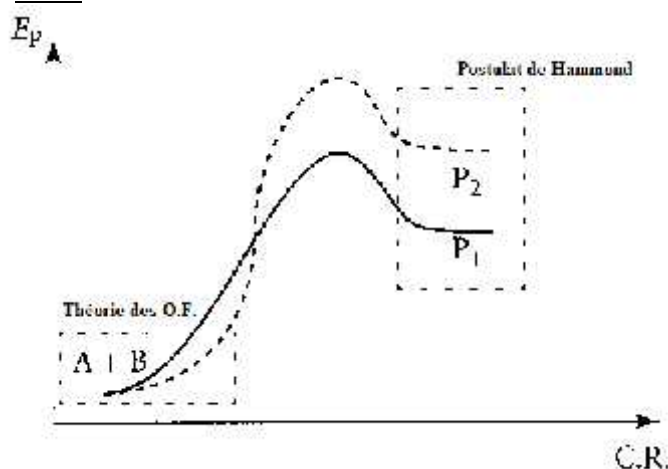


- Si la réaction élémentaire est **endothermique**, le postulat de Hammond nous dit que l'énergie de l'état de transition est proche de celle du produit C. Il est alors possible que les deux chemins réactionnels se croisent (cas 2). Le produit majoritaire n'est pas le produit prévu dans le cadre de l'approximation des O.F.

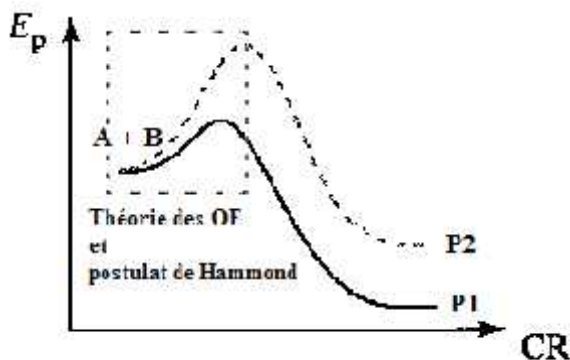
Cas 1 :



cas 2 :

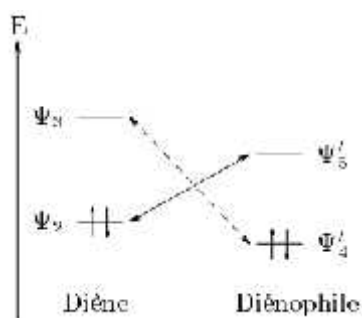


- En revanche, si la réaction est **exothermique**, d'après le postulat de Hammond, l'énergie de l'état de transition est proche de celle des réactifs et l'application de la théorie des O.F. est justifiée dans tous les cas car les deux chemins réactionnels ne peuvent se couper.

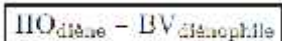


On retiendra que l'approximation des O.F. est valable dans la plupart des cas.

En bref, dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, on se limite aux interactions entre les orbitales **HO** et **BV** des deux réactifs. L'interaction entre deux orbitales est proportionnelle à $S^2/\Delta E$ où S est l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales et ΔE leur différence d'énergie. Comme au début de la réaction le terme de recouvrement est équivalent entre les différents modes d'approche des réactifs, les interactions entre orbitales ne dépendent que du terme énergétique. Ainsi, l'interaction principale a lieu entre les orbitales les plus proches en énergie.

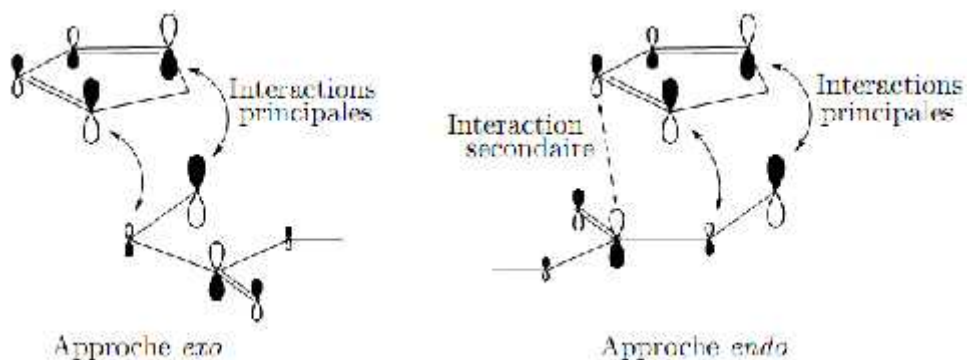


L'interaction principale ici :



Dans l'approximation des orbitales frontières, on se limite aux interactions stabilisantes prépondérantes entre **A** et **B**, c'est-à-dire aux orbitales **HO** et **BV** (**théorème de Fukui**).

NB : Les orbitales Ψ_2 et Ψ'_5 , lors de l'approche des réactifs, peuvent interagir de deux manières différentes, dites **Endo** et **Exo**.



L'interaction entre orbitales étant proportionnelle à S^2 , l'approche favorisée est celle présentant le plus grand recouvrement stabilisant, soit l'approche **endo** qui comporte une interaction secondaire stabilisante.