

## Cours 2 : Etudes théoriques de la réactivité chimique

### Introduction:

Actuellement, la chimie quantique offre la possibilité d'étudier la réactivité chimique à l'aide de plusieurs théories. Les théories les plus utilisées pour l'étude de la réactivité chimique sont :

1. La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO).
2. Les concepts chimiques et les indices de réactivité dérivant de la DFT
3. La théorie de l'état de transition (TST)

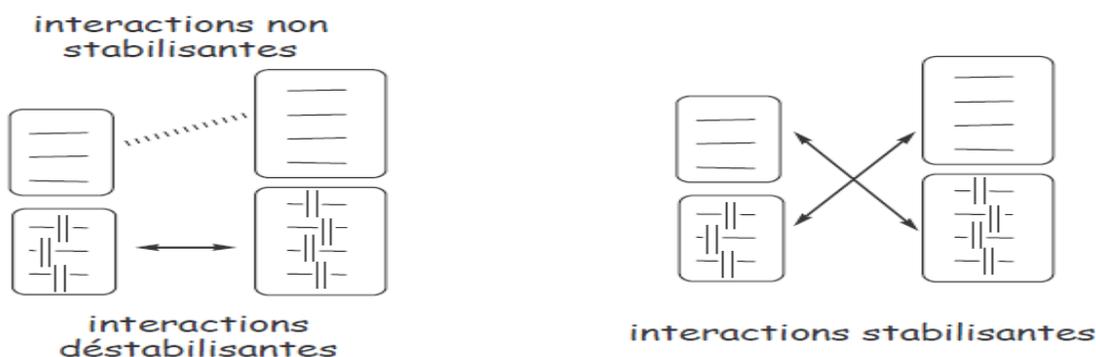
### I. Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO

#### 1. C'est quoi OMF

Lorsque les deux molécules A et B s'approchent, différentes interactions se développent entre les OM de A et les OM de B :

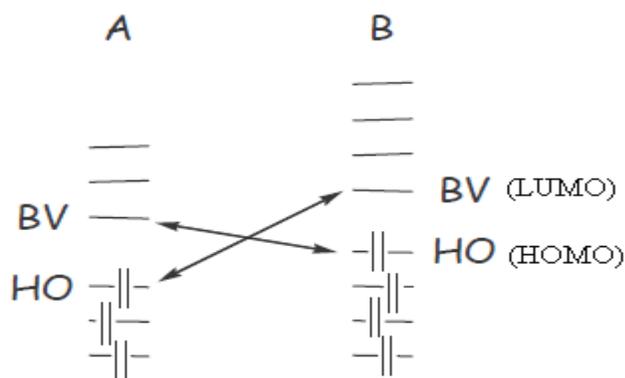
- les termes mettant en jeu des niveaux vides pris deux à deux sont sans intérêt.
- une interaction de deux orbitales à 4 électrons est déstabilisante. (Ils ne conduisent pas à la formation de liaison entre les deux systèmes).
- une interaction de 2 orbitales à 2 électrons est stabilisante. Ces interactions sont beaucoup plus intéressantes puisqu'elles permettent de contrebalancer les précédentes.

Les seules interactions attractives seront donc celles existant entre les OM occupées de A (resp. B) et les OM vacantes de B (resp. A).



K. Fukui (prix Nobel 1981) a introduit, en 1952, une approximation hardie :

*Etant donnée que les orbitales sont proches, plus leur interaction est forte, on ne considèrera que les interactions correspondant aux deux paires d'OM occupées-vacantes les plus proches, et on négligera tout le reste.*

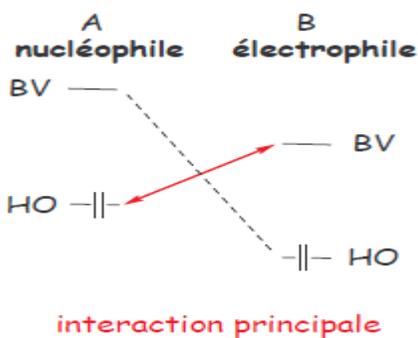


interactions frontalières

L'orbitale la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) sont appelées par Fukui *orbitales frontalières* (OF) car elles séparent les orbitales occupées des orbitales vacantes

**Plus le couple HO-BV sera proche en énergie plus l'interaction sera favorable.**

Il s'agit donc de repérer quel est le couple HO-BV ( $HO_A-BV_B$  ou  $HO_B-BV_A$ ) de plus petite différence d'énergie afin de déterminer quel sera le *donneur d'électrons, nucléophile intervenant par sa HO*, et l'*accepteur d'électrons, électrophile intervenant par sa BV*, au cours de la réaction.



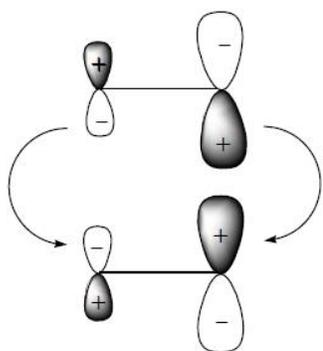
interaction principale

### Regle de Houk :

En 1973, Houk à donne des généralités sur les énergies et les coefficients des orbitales frontières de plusieurs classes de diènes et dienophiles, basées sur des quantités expérimentales plutôt que calculées. Ces généralités révèlent l'origine de la régiosélectivité et la réactivité des cycloadditions avec des mécanismes concerté. La cycloaddition de deux réactifs dissymétriques peut donner deux adduits possibles selon le mode de cyclisation.

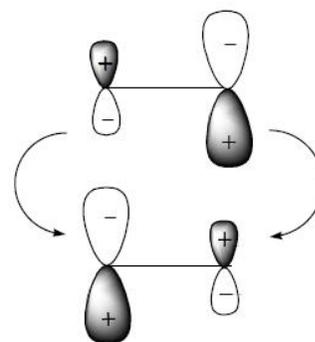
La formation du produit majoritaire est expliquée par la règle suivante:

**" Le produit majoritaire s'obtient en liant les plus gros lobes (coefficients des orbitales atomiques) des orbitales frontières les plus proches "**. Cette règle estappelée règle de régiosélectivité.



(a) *small-small / large-large*  
(petit-petit/gros-gros)

**Plus favorisée**



(b) *large-small / small-large*  
(gros-petit/petit-gros)

**Moins favorisée**

## 2. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT (2eme théorie)

La théorie de densité de frontière d'électron de la réactivité chimique introduite par Fukui a expliqué l'importance de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) dans les réactions chimiques. Parr et Yang ont démontré que la majeure partie de la théorie frontière d'électron de réactivité chimique peut être rationalisée par DFT. L'atome avec la plus grande fonction de Fukui est fortement réactif comparé aux autres atomes dans la molécule. Pour cette raison, les fonctions de Fukui  $f(r)$  et la mollesse globale  $s(r)$  sont des quantités locales de grand intérêt dans les réactions chimiques. Le  $f(r)$  peut être définie comme:

$$f(r) = \left( \frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right)_{v(r)} \quad (1)$$

Où  $\rho(r)$  est la densité électronique.  $\rho(r)$  mesure la sensibilité du potentiel chimique pour une perturbation externe à un point particulier. Donc,  $f(r)$  donne indirectement la réactivité d'un site particulier et par conséquent agit comme indice de réactivité.

Considérons que  $\rho(r)$  est une fonction discontinue de  $N$ , trois types différents de  $f(r)$  peuvent être définis pour n'importe quel atome ou molécule correspondant à une attaque nucléophile, électrophile et radicalaire comme suit:

$$f^+(r) = \left( \frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right)_{v(r)}^+ \text{ Pour une attaque nucléophile}$$

$$f^-(r) = \left( \frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right)_{v(r)}^- \text{ Pour une attaque électrophile}$$

$$f^0(r) = \left( \frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right)_{v(r)}^0 \text{ Pour une attaque radicalaire}$$

Cependant, l'évaluation de ces valeurs de  $f(r)$  est compliquée. Yang et Mortier ont donné un simple procédé pour calculer  $f_k$  (fonction condensée de Fukui), basée sur l'analyse de la population de Mulliken (MPA) et l'approximation de différence finie de l'eq. (1). Dans une approximation de différence finie, pour un système de  $N$  électrons, les valeurs de  $f_k$  sont donnés par:

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (3)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (4)$$

$$f_k^0 = q_k(N+1) - q_k(N-1)/2 \quad (5)$$

Où

- $q_k(N)$ ,  $q_k(N-1)$  et  $q_k(N+1)$  représentent la population électronique dans l'atome k pour N, N-1 et N+1 système électronique respectivement.
- $f_k^+$  et  $f_k^-$  représentent l'habilité de l'atome k à réagir avec un nucléophile et électrophile, respectivement.
- Une valeur élevée de  $f_k^+$  indique que l'atome k présente un caractère électrophile, indiquant de ce fait une haute probabilité pour une attaque nucléophile sur ce site; d'autre part, une valeur élevée de  $f_k^-$  signifie que le site k est plus nucléophile et disponible pour des attaques électrophiles.

Des indices globaux sont définis comme des dérivés de l'énergie électronique (E) par rapport à N le nombre d'électron de système, en gardant le potentiel extrême  $v(r)$  constant. Le potentiel chimique électronique  $\mu$  qui a été identifié comme le négatif de l'électronégativité

$$(\chi = -\mu)$$

Le potentiel chimique électronique  $\mu$  et la dureté globale  $\eta$  peuvent être calculées à partir des énergies des orbitales frontières  $\varepsilon_{\text{HOMO}}$  et  $\varepsilon_{\text{LUMO}}$  comme suit :

$$\mu = \frac{E_H + E_L}{2} \quad (8)$$

$$\eta = E_L - E_H \quad (9)$$

D'autres paramètres de réactivité qui peuvent également être définis à partir du potentiel chimique électroniques  $\mu$  et la dureté chimique  $\eta$ , sont :

**La mollesse globale :**

$$S = (1/2\eta)$$

**Indice d'électrophilicite globale :**

$$\omega = \mu^2 / 2\eta$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. où une valeur élevée de  $\mu$  et une valeur basse de  $\eta$  caractérise un bon électrophile.

**Electrophilicite locale :**

L'électrophilicite locale  $\omega_k^+$  est définie par :

$$\omega_k^+ = \omega f^+$$

$\omega$  : indice d'électrophilicite globale

$f^+$  : indice de Fukui électrochimique.

Le calcul des indices locaux de réactivité (indices de Fukui, mollesses locales, electrophilicites locales) necessite le calcul des populations électroniques atomiques. Plusieurs analyses de populations peuvent être utilisées :

- Analyse de population de Mulliken (MPA)
- Analyse de population naturelle NPA

**Remarque**

Les mêmes concepts chimiques on peut calculé a partir de Principe HSAB

## Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global

Un principe de réactivité empirique qui s'est révélé utile mais qui a dû attendre longtemps avant d'être rationalisé est le principe HSAB (pour Hard and Soft Acids and Bases), énoncé par Pearson en 1963. Suite à une étude approfondie de la réactivité d'acides et de bases de Lewis, il a proposé de classer ces derniers en quatre catégories :

**Base molle** : est une base caractérisée par un atome donneur ayant une grande polarisabilité, une faible électronégativité, facilement oxydable et associée avec des orbitales vides basses.

**Base dure** : est une base caractérisée par un atome donneur ayant une faible polarisabilité, une grande électronégativité, difficile à réduire et associée avec des orbitales vides ayant des énergies élevées et donc inaccessibles.

**Acide mou** : est un acide caractérisé par un atome accepteur ayant une faible charge positive, une grande taille. Il possède plusieurs électrons externes facilement excitables et il est polarisable.

**Acide dur** : est un acide caractérisé par un atome accepteur ayant une grande charge positive, une petite taille. Il ne possède pas d'électrons externes facilement excitables et il est non polarisable.

Principe HSAB	Dur	Mou
Acide	<ul style="list-style-type: none"> <li>- charge positive prononcée</li> <li>- faible polarisabilité</li> <li>- petite taille</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- faible charge positive</li> <li>- haute polarisabilité</li> <li>- taille élevée</li> </ul>
Base	<ul style="list-style-type: none"> <li>- électronégativité élevée</li> <li>- difficulté à s'oxyder</li> <li>- faible polarisabilité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- faible électronégativité</li> <li>- facilement oxydée</li> <li>- polarisabilité élevée</li> </ul>

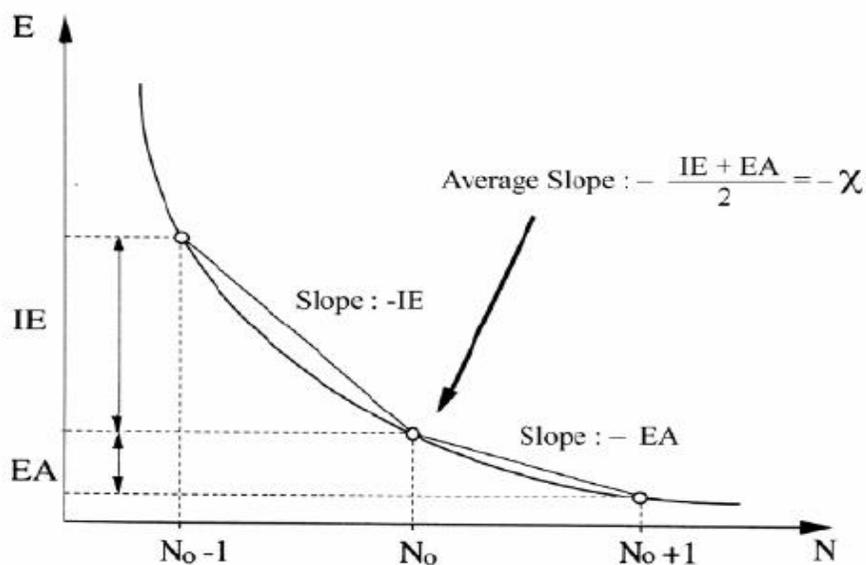
En se basant sur cette classification, Pearson a formulé son principe HSAB (hard and soft acids and bases HSAB) comme suit :

**En anglais** "Hard acids prefer Hard bases and Soft acids prefer soft bases"

**En français** : "Les acides durs préfèrent de réagir avec les bases dures et les acides mous préfèrent de réagir avec les bases molles"

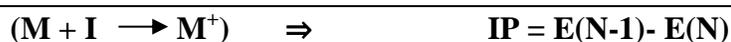
## 2. Potentiel chimique électronique

La figure 1 montre la variation de l'énergie totale d'une espèce chimique en fonction du nombre d'électrons. Le système peut être un atome, un ion ou un radical.



### a) Potentiel d'ionisation (IP)

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est à dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre ( $N$  électrons) au cation ( $N-1$  électrons) :



### b) Affinité électronique (AE)

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre ( $N$  électrons) à un anion ( $N+1$  électrons)



**c) Potentiel chimique électronique ( $\mu$ )**

Le potentiel électronique chimique ( $\mu$ ) peut être calculé à partir du potentiel d'ionisation et l'affinité électronique par la relation suivante :

$$\mu = -\frac{IP + EA}{2}$$

**d) Dureté globale**

La dureté (Hardness) absolue exprime la résistance d'un système au changement de son nombre d'électrons.

$$\eta = IP - EA$$

**e) Mollesse (softness) absolue**

La mollesse (softness) absolue d'un système est définie comme l'inverse de la dureté (hardness) :

$$S = \frac{1}{2\eta}$$