

# LO n°31 : Différents modèles de la réactivité en chimie organique (L).

## Prérequis :

- Théorie de Hückel
- Théorie de Lewis
- Orbitales atomiques
- réaction de Diels Alder

## Bibliographie :

- NTA vert, violet, jaune, blanc
- Jean
- ICO
- Carey T1
- HP

**Introduction :** Le but du chimiste : construire et exploiter des édifices moléculaires, mais comment savoir ce qu'il se passe à l'échelle de l'atome alors que nous n'avons accès qu'à des grandeurs macroscopiques en général. Comment savoir comment rajouter tel groupement d'atome à un autre, de façon précise de manière à obtenir des propriétés contrôlées ?

## I La notion de réactivité

### 1 Mécanisme réactionnel

Notion d'état de transition, d'intermédiaire réactionnel, postulat de Hammond, Micro réversibilité  
*ICO p 133*

### 2 Réactivité

Réactivité absolue, réactivité relative *NTA violet p 47* Place de l'état de transition et application de Fukui.

### 3 Facteurs d'influence et but du contrôle de la réactivité

Contrôle thermo, cinétique. Dire qu'ici, on s'intéresse au contrôle cinétique Type de sélectivité *ICO p 138*.

○ But du chimiste favoriser le chemin réactionnel vers les produits qui l'intéresse, il doit donc rationaliser des faits expérimentaux pour ensuite les appliquer dans de nombreux cas, bref, construire un modèle pur la réactivité.

## II La théorie de la liaison de valence

### 1 Présentation

Une combinaison linéaire d'OA donne des orbitales localisées. *NTA jaune p 265* Indiscernabilité des électrons donne la stabilité donc la place des intermédiaires réactionnels, réactifs et produits. La mésomérie est un indice de l'indiscernabilité, analogie avec l'entropie, on en sait moins, plus stable. Notion de pondération. *Carey T1 p2, P212*. Petit historique.

### 2 Applications en chimie

#### a Contrôle de charge

Polarisation de la liaison, attaque de nucléophile sur électrophile : exemple addition 1,2 addition 1,4 *HP p 642*.

#### b S<sub>E</sub>AR : Apport des formes mésomères et gêne stérique

Mésomérie, intermédiaire de Wheland etc.. *Carey p 212 Clayden p 559*

### 3 Limites

Réaction de Diels Alder *NTA blanc p 137* Le + réagit avec le +... Contrôle stérique qui ne marche pas

## III La théorie des orbitales moléculaires

### 1 Présentation

HO, BV, délocalisation des deux électrons, théorème de Fukui, Mulliken P.N. 1982 *NTA vert p 31 NTA violet p 29*, règle d'Alder

### 2 Applications en chimie

#### a Contrôle orbitalaire

Polarisation de la liaison, attaque de nucléophile sur électrophile : exemple addition 1,2 addition 1,4 *HP p 642*. Importance du contrôle de charge, importance des deux modèles qui se complètent, approche directe avec VB indirect avec calcul de charge pour OM. La théorie VB a quand même du bon !!

#### b Réaction de Diels-Alder

*ICO p 238* régio, stéréo etc..

#### c Limites

Alcynes vs alcènes *NTA vert p 65* dérivés d'acide *NTA jaune p 147*

**Conclusion :** Klopman Salem : *ICO p145*. On a vu que la théorie de la liaison de valence explique déjà de nombreux phénomènes avec les apports de Pauling et la mésomérie, mais pour certains types de réaction, la théorie des orbitales moléculaires permet d'arriver au résultat final de manière plus directe mais au prix d'un effort de calcul supplémentaire. Cependant, les diverses hypothèses limitent le champ d'application, une théorie peut permettre d'arriver plus rapidement ou non vers les résultats. Pour les complexes métalliques la complexité est rapidement accrue avec des spins demi entier, ce qui demande une approche plus complète et complexe pour expliquer les aimants moléculaires par exemple.