

Prévision de la réactivité : approximation des orbitales frontalières (OF).

→ Introduction

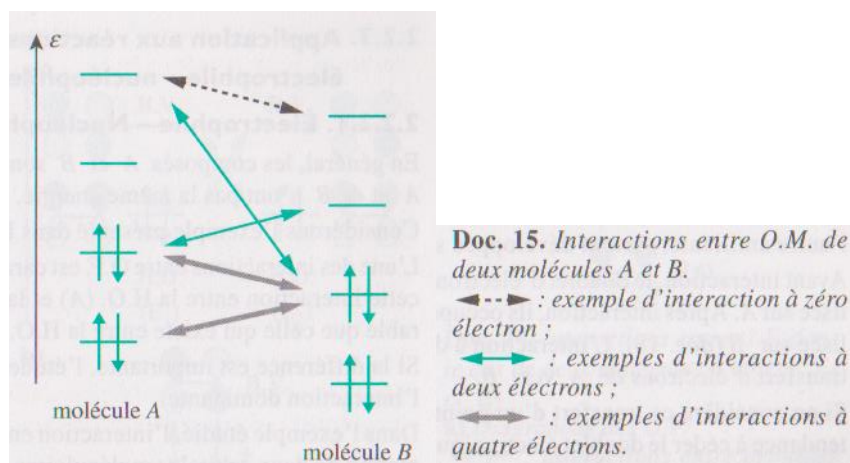
Trois facteurs peuvent intervenir dans l'orientation d'une réaction sous contrôle cinétique :

- un **facteur stérique** : la réaction privilégiée est celle qui met en jeu les sites réactionnels les moins encombrés. On parle alors de **contrôle stérique**.
- un **facteur de charge** : la réaction privilégiée est celle qui met en jeu les sites réactionnels présentant les charges partielles δ^- et δ^+ les plus importantes (interaction électrostatique la plus grande). On parle alors de **contrôle de charge**.
- Un **facteur orbitaire** : la réaction privilégiée est celle qui met en jeu les sites réactionnels qui présentent les plus grands coefficients en valeur absolue (plus gros lobe dans l'OM^{**}) dans les orbitales moléculaires mises en jeu dans cette réaction. Cela engendre le **meilleur recouvrement** entre orbitales moléculaires des deux réactifs. On parle alors de **contrôle orbitaire**.

D'une façon générale, hors facteur d'encombrement, il y a d'autant plus contrôle de charge que les sites réactionnels ont des charges partielles importantes et de faibles volumes (et inversement pour le contrôle orbitaire).

On se place par la suite dans le cas d'une réaction sous **contrôle orbitaire** :

→ Les interactions envisageables au cours de la réaction :

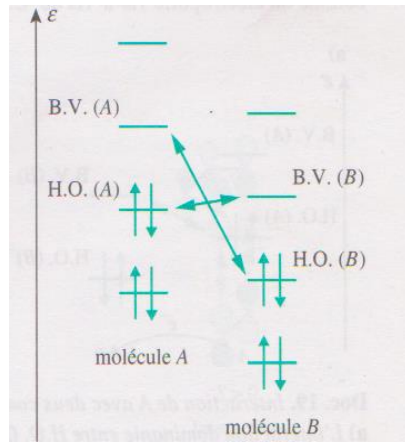


Pour simplifier, on ne considère que les interactions à deux électrons (donc stabilisantes).

→ L'approximation de FUKUI ou théorème de FUKUI :

(**): CLOA pour l'OM φ_i constituée par combinaison de k orbitales atomiques:
 $\varphi_i = \sum_k C_{i,k} \cdot \chi_k$ avec $C_{i,k}$, coefficient orbitaire de l'orbitale atomique k dans l'OM φ_i

- Parmi les interactions à deux électrons, on ne considèrera **que les deux interactions entre OH et BV** : HO de la molécule A et BV de la molécule B puis HO de la molécule B et BV de la molécule A :



... en effet, on sait que le **recouvrement** entre orbitales est **d'autant plus grand (et donc stabilisant) que les deux orbitales qui lui donnent naissance sont proches énergétiquement.**

→ en vertu de cela, on pourra même souvent ne considérer qu'une seule de ces interactions : **ici celle entre HO de A et BV de B.**

→ **Electrophilie et nucléophilie sous contrôle orbitalaire**

- une espèce **nucléophile** réagira donc **avec sa HO** et une espèce **électrophile** avec sa **BV.**
- plus la différence d'énergie entre ces HO et BV est faible, meilleur est le recouvrement et plus la réaction est facilitée (plus grande est la réactivité - qui est une notion cinétique). **Donc une entité est d'autant plus nucléophile que sa HO est haute en énergie et une entité est d'autant plus électrophile que sa BV est basse en énergie.**

Exemple : on déduit du diagramme ci-dessous que le propène est meilleur nucléophile que l'éthène

