

Les « facteurs orbitaux » en chimie organique *

par Nguyen Trong Anh

(Laboratoire de chimie théorique, Bâtiment 490,
Centre d'Orsay de l'Université Paris-Sud,
91405 Orsay)

La résolution de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour certains systèmes bien particuliers, par ex. une particule se déplaçant dans un champ de potentiel constant, dans un champ coulombien, etc. Pour des molécules organiques courantes, même une résolution approchée de l'équation de Schrödinger soulève de grandes difficultés. Pour cette raison, jusqu'à une date très récente (1965), les organiciens traitaient habituellement les problèmes de structure et de réactivité en faisant intervenir :

- les facteurs électrostatiques : deux charges de même signe se repoussent, deux charges de signes contraires s'attirent;

- les facteurs stériques : deux solides ne peuvent occuper le même espace au même moment.

Sur ce fond de Physique classique étaient « plaquées » quelques concepts quantiques ; covalence, aromaticité, résonance, contrôle stéréoelectronique... L'ensemble est bâtard mais permet cependant de rendre compte assez bien des résultats expérimentaux (1). Il reste toutefois un certain nombre de réactions qui échappent totalement à ces explications, à tel point qu'on les a surnommées des « réactions sans mécanisme » ! (2).

Ces exceptions s'expliquent très bien par les règles de Woodward-Hoffmann (3). L'existence de ces règles montre que, même pour une interprétation qualitative des mécanismes réactionnels, il est nécessaire de considérer, à côté des facteurs électrostatiques et stériques, une 3^e catégorie de facteurs qu'on peut appeler, faute d'une meilleure dénomination, les « facteurs orbitaux » (4). *Ces facteurs ne peuvent se comprendre que dans le cadre de la Chimie quantique.* Quand les règles de Woodward-Hoffmann s'appliquent, les facteurs stériques et électrostatiques sont négligeables devant les facteurs orbitaux. Des travaux récents ont montré que même dans des problèmes où semblent prédominer les facteurs stériques (cas des problèmes d'analyse conformationnelle) ou électrostatiques (cas des réactions ioniques), il est nécessaire de faire intervenir les facteurs orbitaux si on veut faire une analyse suffisamment fine des résultats expérimentaux (*vide infra*).

(*) Les théories exposées dans cette mise au point s'appliquent à tous les domaines de la chimie organique et sont largement utilisées en photochimie. C'est pourquoi nous les publions dans la série des articles consacrés à cette discipline.

La présente mise au point comprend 4 parties :
 Dans la première partie, nous rappellerons quelques résultats principaux de la méthode des perturbations qui est la façon la plus simple et la plus commode d'introduire les facteurs orbitaux ;
 Dans la deuxième partie, nous démontrerons les règles d'aromaticité et nous en déduirons les règles de Woodward-Hoffman pour les réactions péricycliques ;
 Les deux dernières parties traitent des cas où les facteurs orbitaux sont présents sans être nécessairement prédominants. Dans la troisième partie, nous examinerons quelques problèmes structuraux difficilement explicables par l'analyse conformationnelle classique ;
 Enfin, dans la quatrième partie, nous étudierons la théorie H.S.A.B. de Pearson qui semble être la méthode la plus commode pour tenir compte simultanément des facteurs électrostatiques et orbitaux.

Première partie : rappel de quelques résultats de la méthode des perturbations

Quand on mélange deux orbitales ϕ_A et ϕ_B d'énergies E_A et E_B , on obtient deux nouvelles orbitales, l'une ϕ_I plus stable et l'autre ϕ_{II} moins stable que les orbitales de départ. En première approximation, la stabilisation est égale à la déstabilisation. Deux cas sont à distinguer (Fig. 1) :
Cas a. Si ϕ_B et ϕ_A sont dégénérées, c'est-à-dire si $E_A = E_B$, la perturbation est dite du premier ordre. Dans ce cas, la variation d'énergie des orbitales vaut $P_{AB} = \langle \phi_A | \hat{P} | \phi_B \rangle$ où \hat{P} est l'opérateur correspondant à la perturbation, c'est-à-dire au mélange de ϕ_A et ϕ_B . Pour une très petite perturbation, P_{AB} est un infiniment petit qui est, *grossa modo*, proportionnel au recouvrement S_{AB} entre ϕ_A et ϕ_B .
Cas b. Si $E_A \neq E_B$, la perturbation devient un infiniment petit du second ordre. La variation d'énergie vaut alors en effet $P_{AB}^2 / (E_B - E_A)$. Cette formule est valable si $E_B - E_A > P_{AB}$.

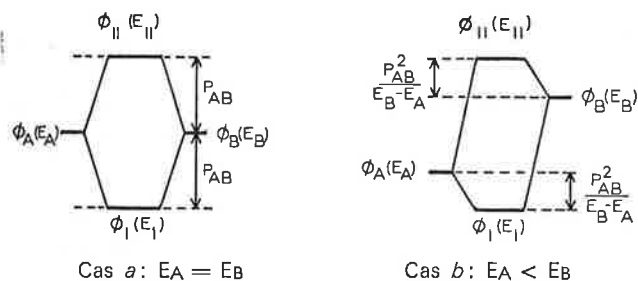


Figure 1. Mélange de deux orbitales ϕ_A et ϕ_B . Schéma énergétique.

Les orbitales ϕ_I et ϕ_{II} correspondent respectivement à une combinaison liante (recouvrement en phase) et à une combinaison antiliante (recouvrement en opposition de phase) des orbitales de départ :

$$\begin{aligned} \phi_I &= \lambda \phi_A + \mu \phi_B \\ \phi_{II} &= \mu \phi_A - \lambda \phi_B \end{aligned}$$

avec $\lambda \mu > 0$, λ et μ étant des constantes.

Des résultats précédents, on peut déduire les conséquences suivantes :

1. Une interaction à deux électrons (mélange de deux orbitales simplement occupées : fig. 2a; ou mélange d'une orbitale vide et d'une orbitale pleine : fig. 2b) stabilise le système car on abaisse l'énergie des deux électrons. Une interaction à quatre électrons en revanche ne peut pas stabiliser le système puisque l'énergie de 2 électrons, en ϕ_I , est abaissée tandis que l'énergie des 2 autres, en ϕ_{II} , est simultanément relevée. En fait, un calcul précis montre que la déstabilisation de ϕ_{II} est plus grande que la

stabilisation de ϕ_I : le mélange de 2 orbitales occupées est donc déstabilisant (fig. 2c).

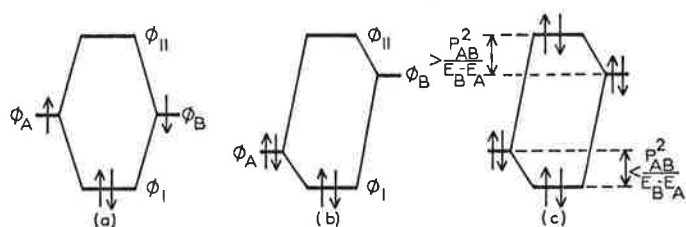


Figure 2. Interactions à 2 électrons (cas a et b) et à 4 électrons (cas c).

2. Soient trois orbitales ϕ_A , ϕ_B et ϕ_C . Supposons que ϕ_A et ϕ_B interagissent par une perturbation du 1^{er} ordre, que ϕ_A et ϕ_C interagissent par une perturbation du 2nd ordre. En d'autres termes, supposons que $E_A = E_B \neq E_C$. Si les recouvrements S_{AB} et S_{AC} ne sont pas très différents, on peut en général négliger la perturbation du second ordre devant celle du premier ordre. En effet P_{AB} est alors largement supérieur à P_{AC}^2 . Supposons maintenant que $E_A \neq E_B \neq E_C$. Supposons en outre que E_A soit plus proche de E_B que de E_C . Les perturbations de ϕ_A par ϕ_B et ϕ_C sont maintenant toutes deux du second ordre. Si les recouvrements S_{AB} et S_{AC} ne sont pas très différents, P_{AB}^2 et P_{AC}^2 auront des valeurs analogues puisque $|E_B - E_A| < |E_C - E_A|$. La perturbation de ϕ_A par ϕ_B , étant, inversement proportionnelle à $|E_B - E_A|$, est supérieure à la perturbation de ϕ_A par ϕ_C , qui est inversement proportionnelle à $|E_C - E_A|$.

D'une façon générale, plus deux orbitales sont proches en énergies, plus leur interaction est forte, à condition que leur recouvrement ne devienne pas trop petit. Un cas particulier intéressant est le suivant. Soit une réaction thermique entre deux molécules M et N. Les interactions stabilisantes sont à deux électrons et se produisent entre une orbitale occupée et une orbitale vacante : les orbitales occupées de M réagissent avec les orbitales vacantes de N, et réciproquement. Parmi les orbitales occupées de M, c'est la H.O. (plus haute O.M. occupée) qui est la plus proche des O.M. vacantes de N. Parmi les orbitales vacantes de N, c'est la B.V. (plus basse O.M. vacante) qui est la plus proche des orbitales occupées de M. Ces orbitales, H.O. et B.V., sont appelées par Fukui « orbitales frontières » (5). Il est bien évident que, sauf si les recouvrements frontaliers sont anormalement petits, la plus forte stabilisation est due aux interactions entre les orbitales frontières de M et de N (fig. 3a). Salem (6) a montré que pour une réaction photochimique entre M et

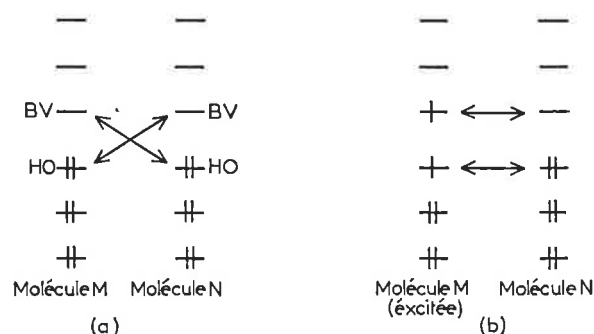


Figure 3. Les plus fortes interactions orbitales dans une réaction thermique (a) et dans une réaction photochimique (b).

N, les plus fortes interactions stabilisantes se produisent entre les orbitales simplement occupées de la molécule excitée M avec les orbitales, occupées ou vacantes, les plus proches (fig. 3b).

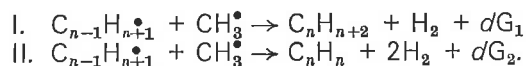
Deuxième partie : règles d'aromaticité et règles de Woodward-Hoffmann

I. Règles d'aromaticité

Nous dirons, imitant Dewar (7), qu'un annulène est *aromatique*, *non aromatique* ou *antiaromatique* s'il est plus stable, aussi stable ou moins stable que le polyène ouvert ayant le même nombre de carbones en conjugaison.

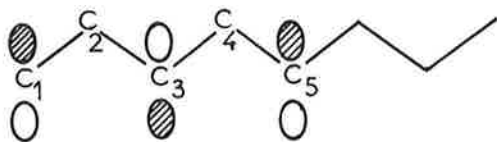
I. 1. Règle de Hückel.

Considérons l'union d'un radical conjugué linéaire $R = C_{n-1}H_{n+1}$ avec un radical méthyle CH_3 pour donner soit le polyène ouvert C_nH_{n+2} (réaction I), soit l'annulène C_nH_n (réaction II) :



Comme R est peu différent du polyène et de l'annulène, les variations d'énergie dG_1 et dG_2 peuvent être calculées par une méthode de perturbation. Chaque dG peut être décomposée en une somme de deux termes : le premier dG_σ correspondant à la variation d'énergie σ au cours de la réaction (ruptures de liaisons C—H, formation de liaisons C—C et H—H), le second dG_π correspondant à la variation d'énergie de conjugaison. Puisque nous voulons savoir si l'énergie de conjugaison cyclique est supérieure ou non à l'énergie de conjugaison du polyène ouvert, il nous suffira de comparer $dG_{\pi 1}$ et $dG_{\pi 2}$ pour savoir si l'annulène est aromatique.

Le radical R possède une orbitale π non liante dont la structure est caractéristique. Tous les coefficients des carbones de numéros pairs sont nuls. Pour les carbones impairs, les coefficients sont égaux et changent alternativement de signe :



L'interaction entre l'orbitale $2p$ du radical méthyle et les O.M. π du radical R comprend un terme du 1^{er} ordre (interaction avec l'orbitale non liante) et des termes du 2nd ordre qu'on néglige. Assimilons la perturbation P_{AB} à une variation de l'intégrale de résonance entre le méthyle et les carbones terminaux de R. Pour deux orbitales p pures, l'intégrale de résonance vaut zéro dans l'état initial et β dans l'état final. La variation est donc de β . Comme l'orbitale non liante de R est assimilable sur les carbones terminaux à des orbitales p multipliées respectivement par les coefficients c_1 et c_{n-1} on trouve :

a. Pour la formation du polyène, qui nécessite seulement la formation d'une liaison entre le carbone C_1 de R et le méthyle,

$$dG_{\pi 1} = 2c_1\beta$$

Le coefficient 2 indique que 2 électrons interviennent dans cette perturbation (un électron du méthyle et un électron de l'orbitale non liante de R).

b. Pour la formation de l'annulène, il est nécessaire de lier le méthyle aux deux carbones terminaux de R :

$$dG_{\pi 2} = c_1\beta + c_{n-1}\beta = (c_1 + c_{n-1})\beta$$

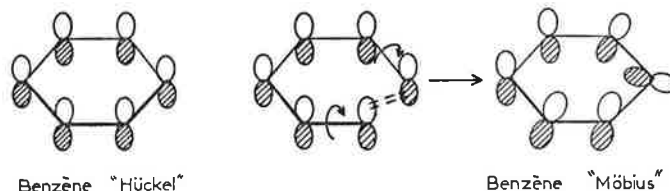
Si $n = 4q + 2$, $c_1 = c_{n-1}$ et par conséquent $dG_{\pi 2} = 2dG_{\pi 1}$. L'annulène est alors aromatique. Si

$n = 4q$, on a $c_1 = -c_{n-1}$, ce qui entraîne $dG_{\pi 2} = 0$ alors que $dG_{\pi 1} \neq 0$. L'annulène est alors antiaromatique. C'est la *règle de Hückel*.

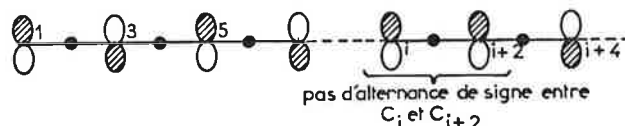
I.2. Extensions de la règle de Hückel.

I.2. A. Cas des annulènes de Möbius, Règle de Heilbronner.

Soit un polyène conjugué C_nH_{n+2} . Nous prendrons ses orbitales $2p$ parallèles et se recouvrant en phase. En refermant la chaîne de façon que les orbitales de C_1 et C_n se recouvrent en phase, on obtient un « annulène de Hückel », aromatique pour $n = 4q + 2$, antiaromatique pour $n = 4q$. Si l'on tord la chaîne d'un demi-tour avant de la refermer, l'annulène aura la topologie d'une bande de Möbius :



Heilbronner (8) a montré qu'un annulène de Möbius est aromatique pour $4q$ électrons, antiaromatique pour $n = 4q + 2$. La démonstration de ce résultat est immédiate en utilisant toujours ces réactions formelles d'union entre un radical R et un radical méthyle. Nous avons indiqué plus haut que dans l'orbitale non liante de R, les coefficients impairs sont égaux et changent alternativement de signes. Quand on tord la chaîne d'un demi-tour, les orbitales atomiques ne se recouvrent plus en phase : il y a une dislocation de phase, c'est-à-dire que pour 2 O.A. (par ex. celles des atomes C_i et C_{i+1}) le recouvrement se fait en opposition de phase. On démontre facilement que chaque fois qu'il y a une dislocation de phase, l'alternance de signe disparaît une fois :



Les signes des coefficients des extrémités du radical R dans l'orbitale non liante seront opposés pour $n = 4q + 2$, identiques pour $n = 4q$. La règle d'aromaticité pour les annulènes Möbius va donc être exactement opposée à la règle de Hückel. Comme l'alternance de signe dans l'orbitale non-liante disparaît autant de fois que le radical R présente de dislocations, on peut généraliser les règles de Hückel et de Heilbronner. Si le nombre de dislocations est pair, l'annulène obéit à la règle de Hückel, si ce nombre est impair, l'annulène obéit à la règle de Heilbronner.

I.2. B. Cas des annulènes Hückel à un nombre impair de chaînons.

Un radical linéaire R est un hydrocarbure alternant (9). Comme dans un tel composé, l'indice de liaison entre deux carbones de même parité est nul, la cyclisation en annulène n'entraîne aucune stabilisation : tout annulène ayant un nombre impair de chaînons est non aromatique. Cette règle n'est cependant qu'une première approximation (10).

I.2. C. Cas des ions Hückel.

On obtient un ion en enlevant ou en ajoutant un électron à l'orbitale non-liante d'un radical. En cyclisant un ion, la variation d'énergie est égale à l'énergie de cyclisation d'un radical diminuée (dans le cas d'un cation) ou augmentée

(dans le cas d'un anion) de l'énergie de perturbation d'un électron non-liant. D'après le paragraphe précédent, l'énergie de cyclisation d'un radical est nulle. Quant à l'énergie de cyclisation d'un électron non-liant, elle vaut $c_1 c_{n-1} \beta$. Cette énergie est stabilisante si c_1 et c_{n-1} ont même signe, c'est-à-dire si $n = 4q$. Le cation est alors aromatique et contient $4q-2$ électrons. L'anion est alors antiaromatique et contient $4q$ électrons. Si $n = 4q + 2$, c_1 et c_{n-1} ont des signes opposés. Le cation est antiaromatique et contient $4q$ électrons. L'anion est aromatique et contient $4q + 2$ électrons. En résumé, les ions obéissent aux mêmes règles d'aromaticité que les molécules neutres.

1.2.D. Molécules excitées.

Soient un annulène de Hückel et un annulène de Möbius contenant le même nombre d'électrons. L'un d'eux est forcément aromatique et l'autre antiaromatique. Quand on les excite dans le premier état excité, l'ordre de stabilité est-il encore le même?

La combinaison des orbitales non-liantes du méthyle et du radical R donne, soit deux orbitales dégénérées non-liantes (cas de l'annulène antiaromatique), soit deux nouvelles orbitales, l'une liante l'autre antiliante (cas de l'annulène aromatique). Exciter l'annulène antiaromatique revient donc en première approximation à envoyer un électron non-liant dans une orbitale antiliante. Exciter l'annulène aromatique exige l'envoi d'un électron liant dans une orbitale antiliante, ce qui demande généralement plus d'énergie. Donc, l'ordre des stabilités est généralement renversé par excitation.

1.2. Cas des composés polycycliques.

Les règles de Hückel et de Heilbronner ne s'appliquent rigoureusement qu'aux monocycles. Des règles applicables aux composés polycycliques ont été proposées, mais aucune d'entre elles n'est complètement satisfaisante. Il vaut mieux étudier directement chaque cas, en écrivant formellement que le composé étudié provient de l'union de deux radicaux. Les exemples suivants montrent la puissance et les limites de cette méthode, due à Dewar (7).

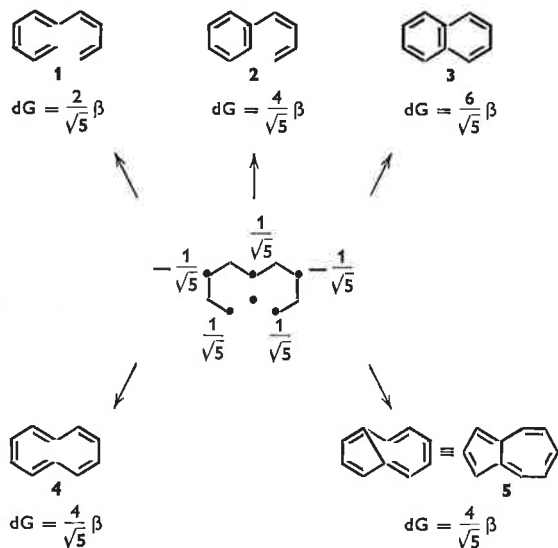
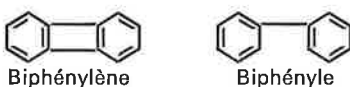


Figure 4. Comparaison de quelques systèmes conjugués en C_{10} .

Premier exemple. La figure 4 montre les diverses unions d'un méthyle et d'un radical C_9H_{11} conduisant respectivement au décapentaène **1**, au phénylbutadiène **2**, au naphthalène **3**, au cyclodécapentène **4** et à l'azulène **5**. Les coefficients de l'orbitale non-liante de R se calculent facilement. Tous les coefficients pairs sont nuls. Tous les coefficients impairs sont égaux et changent alternativement de signe et la somme de leurs carrés doit être égal à 1. Les énergies de cyclisation sont indiquées sous chaque figure. La comparaison de **3**, **4** et **5** avec **1** montre que ces trois

composés sont tous aromatiques. On peut même préciser que le naphthalène est le plus stable tandis que les deux autres ont, en première approximation, la même énergie de résonance. L'énergie de stabilisation de **3** étant supérieure à celle de **2** on en déduit que le naphthalène est non seulement aromatique dans son ensemble, mais chacun de ses cycles pris séparément est aussi aromatique. Ce résultat peut être généralisé : dans un composé polycyclique à noyaux accolés et tel que chaque carbone appartienne au plus à 2 noyaux, chaque cycle obéit à la règle de Hückel. Ainsi, dans le biphenylène, les deux noyaux extrêmes, contenant chacun 6 électrons, sont aromatiques, tandis que le noyau central contenant 4 électrons est antiaromatique. Sans



même avoir besoin de faire de calcul, on peut donc prédire que le biphenylène est moins stable que le biphenyl qui n'a pas de cycle antiaromatique. C'est bien ce qui est observé : les chaleurs de formation à partir des atomes sont respectivement de 102 ev et de 109,76 ev pour le biphenylène et le diphenyle.

Compte tenu du fait que l'énergie de résonance du butadiène est très faible, la comparaison des dG de **2** et de **3** suggère que le naphthalène a une énergie de résonance à peu près double de celle du benzène, ce que confirme l'expérience. Le prochain exemple montre les précautions à prendre quand on veut utiliser la méthode de Dewar de façon semi-quantitative.

Deuxième exemple. On peut considérer le benzène comme étant formé soit par l'union d'un méthyle avec un radical pentadiényl, soit par l'union de 2 radicaux allyles (fig. 5).

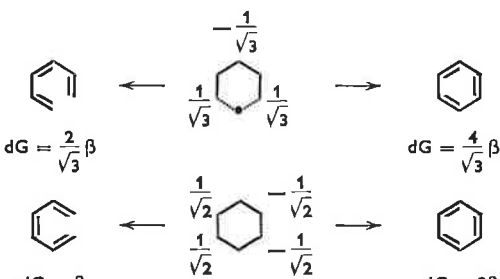


Figure 5. Deux modes de formation du benzène.

Dans le premier cas, l'énergie de résonance du benzène est de $1,15 \beta$, dans le deuxième cas, elle est de β . Il faudrait donc prendre β égale à 31 kcal dans le premier cas, à 36 kcal dans le 2nd cas. Le mode de découpage influant sur la valeur de β il faut donc faire attention quand on veut comparer les énergies de résonance de 2 molécules n'ayant pas le même nombre de carbones (biphenylène et naphthalène par ex.). les découpages en radicaux étant alors forcément différents. Le prochain exemple montre que, même pour une étude qualitative concernant deux isomères, un découpage inconsidéré peut conduire à des résultats incorrects.

Troisième exemple. Soit à comparer le biphenylène et le bicyclo (6, 4, 0) dodécahexaène. On peut d'abord considérer un découpage en un radical allyle et un radical nonatétraényl (fig. 6).

Ce découpage donne le biphenylène non aromatique. Suivant que l'union se fasse par la voie A ou par la voie B, le bicyclo(6, 4, 0) est antiaromatique ou non aromatique. L'équivoque peut être levée en remarquant que la variation dG calculée ici correspond à la perturbation du premier ordre, les termes du second ordre étant négligés. Or ces termes peuvent atteindre facilement 20 % du total. Ce total, qui représente l'énergie de résonance de la molécule, doit être le même quel que soit le mode de découpage ou d'union. La meilleure approximation correspond donc au

II. Règles de Woodward-Hoffmann

On appelle *réactions péricycliques* les réactions possédant les trois propriétés suivantes :

1. La réaction est concertée, c'est-à-dire qu'elle se passe en une seule étape;
2. L'état de transition est cyclique : tous les atomes intervenant dans l'état de transition, et *ceux-là seulement*, forment un cycle dans l'état de transition;
3. Chacun des atomes fait intervenir une seule orbitale atomique au cours de la réaction.

Dans ces conditions, il paraît naturel de décrire l'état de transition à l'aide d'orbitales moléculaires construites sur ces O.A. comme base. Mais comme la structure de l'état de transition n'est pas connue, on ignore en particulier l'état d'hybridation des atomes du cycle ainsi que les distances qui les séparent. Deux approximations sont alors faites :

- a. Toutes les O.A. sont assimilées à des orbitales $2p$ du carbone;
 - b. Toutes les distances interatomiques sont prises égales, ce qui revient, dans l'approximation de Hückel, à prendre toutes les intégrales de résonance identiques.
- Avec ces simplifications, les O.M. de l'état de transition deviennent identiques à celles d'un annulène. Si l'annulène est aromatique (resp. antiaromatique), l'état de transition de la réaction, qui lui ressemble, sera de faible (resp. grande) énergie et la réaction sera facile (resp. difficile). D'où la règle de Dewar-Zimmerman (11) :
- Une réaction péricyclique est permise si son état de transition est aromatique, interdite s'il est antiaromatique.*

Cette règle résume élégamment, pour les réactions péricycliques, toutes les règles de sélection connues sous le nom des *règles de Woodward-Hoffmann*. La méthode pratique pour appliquer la règle de Dewar-Zimmerman est la suivante :

1. On cherche les atomes intervenant dans la réaction. Chacun d'eux fournit une O.A. de base et une seulement. Le choix des orbitales de base est généralement non équivoque, si on remarque les combinaisons linéaires de ces orbitales atomiques de base doivent donner les O.M. subissant un profond changement au cours de la réaction. En général, ce sont les O.M. correspondant aux liaisons formées ou rompues au cours de la réaction.
2. On compte le nombre d'électrons intervenant dans la réaction.
3. On cherche la topologie de l'état de transition. Pour cela, il est nécessaire de faire une hypothèse sur la géométrie de l'état de transition. On hachure ensuite arbitrairement un lobe d'une O.A. Les hachures sur les orbitales voisines sont faites par continuité (fig. 9). Si le nombre des recouvrements en opposition de phase (recouvrement d'un lobe blanc par un lobe hachuré) est pair, l'état de transition est de type Hückel; si ce nombre est impair, l'état de transition est de type Möbius.
4. Connaissant à la fois le nombre d'électrons et la topologie de l'annulène, il suffit d'appliquer les règles d'aromaticité de Hückel et de Heilbronner.

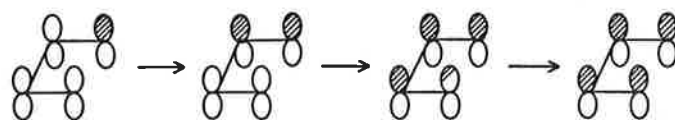


Figure 9. « Coloriage » des lobes d'un butadiène par continuité.

Nous ne donnerons pas ici d'exemples d'application de la règle de Dewar-Zimmerman, plusieurs mises au point étant déjà parues sur la question (12).

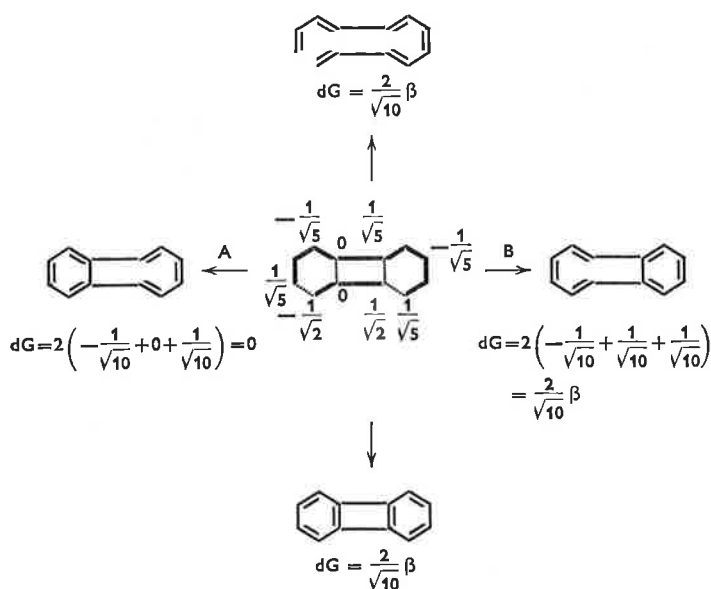


Figure 6. Union d'un radical allyle avec un radical nonatétrényle.

cas où le terme du premier ordre est le plus grand possible, c.-à-d. à la voie B. On en déduit que le bicyclo(6, 4, 0) est aussi non aromatique. Nous allons voir que d'autres modes de découpage donnent des résultats différents. Ainsi le découpage de la figure 7 donne l'ordre de stabilité décroissante suivant : biphenyle, biphenylène, phénylhexatriène, bicyclo(6,4,0). Le découpage de la figure 8 donne le phénylhexatriène aromatique et le bicyclo(6,4,0) non aromatique.

En résumé, les précautions à prendre pour appliquer la méthode de Dewar sont les suivantes :

1. Prendre chaque fois que possible un des radicaux du découpage égal à un méthyle.
2. Éviter de choisir un découpage tel que l'union lie un ou deux atomes ayant un coefficient nul dans l'orbitale non liante.
3. Ne pas comparer directement les dG provenant de deux découpages différents.

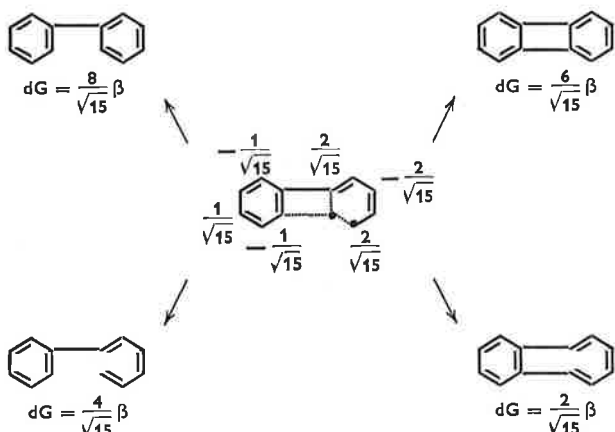


Figure 7. Union d'un méthyle et d'un radical phénylpentadiényle.

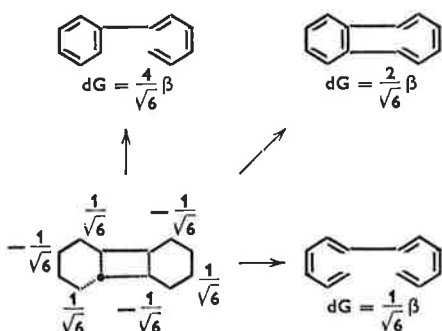


Figure 8. Union d'un méthyle et d'un radical undécapentaène.

III. Quelques remarques

III. 1. Basée sur les règles d'aromaticité, la règle de Dewar-Zimmerman est soumise aux mêmes limitations. En particulier :

Elle n'est applicable rigoureusement qu'à des états de transition monocycliques. Son emploi est plus délicat pour des systèmes polycycliques.

La règle n'est pas applicable si certains atomes intervenant dans la réaction ne font pas partie du cycle. C'est le cas par exemple des réactions chélotropiques (voir réf. 3b, chapitre 8). Il faut également se montrer circonspect devant des réactions où un atome fait intervenir plus d'une orbitale, ou bien fait intervenir des orbitales *d*. En effet, on ne sait pas si les règles d'aromaticité sont encore applicables dans ces cas là.

Enfin, la règle de Dewar-Zimmerman fait jouer à tous les atomes intervenant dans la réaction le même rôle. C'est là probablement son plus grand désavantage, car on peut difficilement l'utiliser pour étudier des effets secondaires, en particulier les phénomènes d'orientation.

III. 2. Puisque les règles d'aromaticité ont été démontrées par une méthode de perturbations, on peut se demander s'il n'est pas possible de justifier directement les règles de Woodward-Hoffmann par un calcul de perturbations. C'est ce qu'ont fait plusieurs auteurs (5, 6, 13) à l'aide de l'approximation des orbitales frontières (O.F.). Plus lourde à manier dans le cas des réactions péricycliques, la méthode des O.F. permet par contre d'étudier facilement des réactions non cycliques (réactions de substitution : inversion de Walden...). Elle a été aussi très utilisée dans l'étude des phénomènes d'orientation dans les cycloadditions : orientation endo-exo (14) syn-anti (15), tête-à-tête ou tête-à-queue (16). Les effets cinétiques des substituants (17) ou des catalyseurs (18) ont été aussi interprétés par la même méthode.

III. 3. Les règles de Woodward-Hoffmann peuvent être également trouvées en utilisant les diagrammes de corrélation (3). Plus difficile d'emploi que la règle de Dewar-Zimmerman, c'est cependant une méthode plus puissante qui est particulièrement bien adaptée à l'étude des fragmentations chélotropiques ou à l'étude des réactions faisant intervenir des triples liaisons ou des orbitales *d* (19).

III. 4. Quelle que soit la méthode utilisée pour démontrer les règles de Woodward-Hoffmann (état de transition aromatique, orbitales frontières ou diagrammes de corrélation), les auteurs ont toujours supposé que *les réactions photochimiques se passent dans le premier état excité*. Cette hypothèse a été sérieusement contestée (20). Bien que plusieurs études théoriques sur la photochimie aient été récemment publiées (21-26), le problème est encore loin d'être résolu et une discussion détaillée paraît quelque peu prématurée.

Notons cependant qu'une réaction « interdite par voie thermique », au sens de Woodward-Hoffmann, peut souvent se faire par voie photochimique. En d'autres termes, même en admettant que les justifications théoriques proposées jusqu'ici soient incorrectes, *les règles de Woodward-Hoffmann gardent une grande utilité pratique en photochimie*. Il faut toutefois les utiliser avec beaucoup de prudence puisqu'on ignore encore leurs conditions exactes d'application.

Troisième partie : compétition entre facteurs stériques et facteurs orbitaux. Étude de quelques problèmes structuraux

Les règles de Woodward-Hoffmann correspondent au cas où les facteurs électrostatiques et stériques sont pratiquement inexistant devant les facteurs orbitaux. De

tels cas sont rares. Dans la plupart des problèmes étudiés par l'organicien, même si l'un des facteurs est largement prédominant, il faut tenir compte de l'intervention des autres facteurs pour comprendre certains résultats « anormaux ». Et comme la Chimie expérimentale devient de plus en plus fine, ces résultats « anormaux » deviennent de plus en plus fréquents !

Par exemple, la plupart des problèmes de structure peuvent être résolus en utilisant la règle suivante :

« Entre deux isomères ou entre deux conformères, la structure la plus stable est celle ayant le minimum de répulsions stériques. Si la molécule possède plusieurs liaisons polaires, il faut aussi minimiser les répulsions dipôle-dipôle ». On connaît de plus en plus d'exceptions à cette règle et ces exceptions deviennent des résultats tout à fait « naturels » si on fait intervenir à côté des facteurs électrostatiques et stériques, les facteurs orbitaux. En voici deux exemples.

Premier exemple : analyse conformationnelle de l'acétaldéhyde

Soit à comparer la conformation décalée D et la conformation éclipsée E de l'acétaldéhyde (fig. 10).

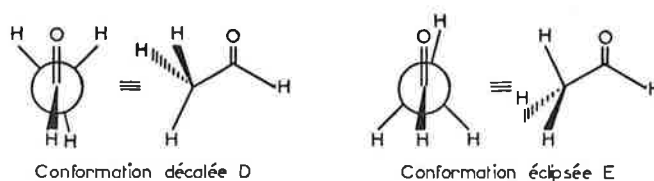


Figure 10. Deux conformations de l'acétaldéhyde.

Dans la conformation D, un hydrogène du méthyle éclipe l'hydrogène aldéhydique. Dans la conformation E, un hydrogène du méthyle éclipe le carbonyle. A première vue, la conformation D paraît la plus favorable puisque l'hydrogène aldéhydique est à la fois plus petit et plus éloigné du méthyle que l'oxygène. Il est cependant connu, en particulier par des mesures de spectroscopie de microonde, que la conformation E est plus stable que la conformation D d'environ 1 kcal/mole (27). Une interprétation orbitale vient d'être proposée par Hehre et Salem (28).

Nous allons considérer formellement que la molécule d'acétaldéhyde résulte de l'union d'un groupe méthyle CH_3 et d'un groupe aldéhyde CHO . Le méthyle possède deux orbitales de groupe π_{Me} et π_{Me}^* qui ont la bonne symétrie pour interagir avec les orbitales π du carbonyle. Trois interactions sont possibles. L'interaction (1) se produit entre les orbitales occupées π_{Me} et π_{CO} . L'interaction (2) se produit entre l'orbitale occupée π_{Me} du méthyle et l'orbitale vacante π_{CO}^* du carbonyle. Enfin l'interaction (3) se produit entre l'orbitale vacante π_{Me}^* du méthyle et l'orbitale occupée π_{CO} du carbonyle (fig. 11).

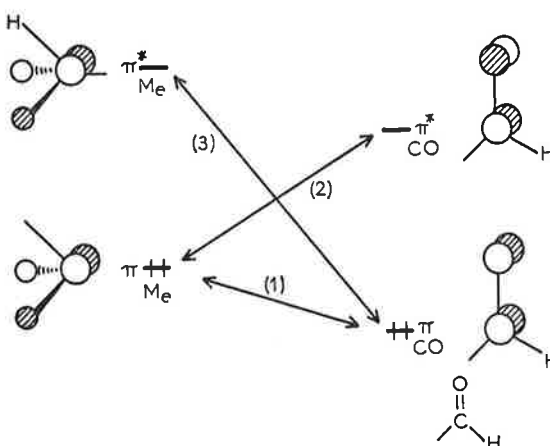


Figure 11. Principales interactions dans l'union de CH_3 et de CHO pour donner l'acétaldéhyde.

Étude de l'interaction (1).

D'après ce qui a été dit dans la première partie, l'interaction entre π_{Me} et π_{CO} va donner deux nouvelles orbitales. La première est une combinaison liante des orbitales de départ (recouvrement en phase entre les deux carbonos), elle est stabilisée. La deuxième, déstabilisée par rapport aux orbitales de départ, en est une combinaison antiliante (recouvrement en opposition de phase entre les deux carbonos).

La figure 12 montre une interaction secondaire entre les hydrogènes du méthyle et l'oxygène. Cette interaction existe uniquement dans la conformation D. Comme le recouvrement H — O se fait en phase, cela signifie que l'interaction ($\pi_{Me} - \pi_{CO}$) est plus forte dans la conformation D que dans la conformation E. Comme il s'agit d'une interaction entre deux orbitales occupées, le résultat net est *une répulsion, plus grande dans D que dans E*. L'interaction (1) favorise la forme E.

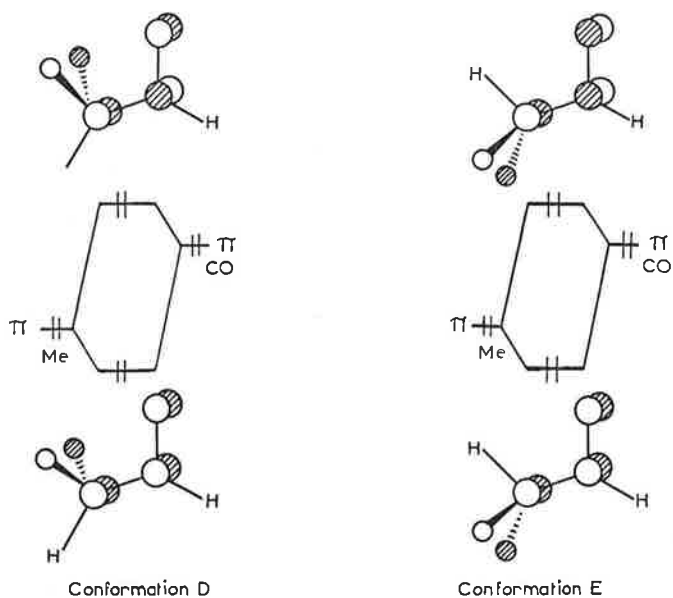


Figure 12. Interaction (1) pour les conformations D et E.

Étude de l'interaction (2).

C'est une interaction à deux électrons. Il nous suffira donc de considérer la combinaison liante de π_{Me} avec π_{CO}^* , car cette combinaison sera seule occupée dans l'état final. La figure 13 montre que le recouvrement secondaire entre l'oxygène et deux hydrogènes du méthyle est cette fois en opposition de phase. L'interaction (2) est donc plus faible pour la conformation D que pour la conformation E. Comme il s'agit d'une interaction stabilisante, cela signifie que l'interaction (2) favorise aussi la conformation E.



Figure 13. Interaction (2) pour les conformations D et E.

Étude de l'interaction (3).

De la même façon, la figure 14 montre qu'il existe dans D un recouvrement secondaire H — O en opposition de phase. L'interaction (3) est donc plus faible pour D. Comme il s'agit de nouveau d'une interaction à deux électrons, la conformation E est encore privilégiée.

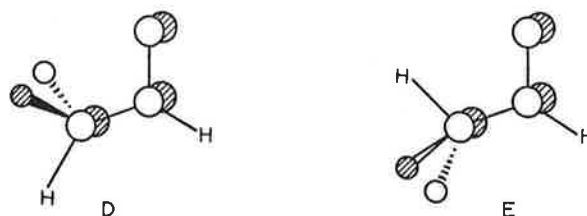


Figure 14. Interaction (3) pour les conformations D et E.

Nous nous trouvons ici dans un cas extrêmement favorable où toutes les interactions orbitales considérées favorisent la même conformation E. On n'a pas pour autant le droit d'en conclure que E sera la conformation expérimentalement la plus stable, puisque dans la discussion précédente, nous avons négligé les facteurs stériques, qui eux, favorisent vraisemblablement la conformation D. Alors de deux choses l'une. Ou nous connaissons déjà le résultat expérimental (E plus stable que D), nous pouvons conclure que les facteurs orbitales sont plus importants que les facteurs stériques pour déterminer la conformation la plus stable de l'acétaldéhyde. Ou nous ignorons le résultat expérimental et la seule chose que nous puissions alors dire est que les facteurs stériques et orbitales jouent en sens opposés. Le résultat final dépendra de l'équilibre des forces antagonistes.

A première vue, il peut paraître décevant de ne pas pouvoir conclure sans connaître le résultat expérimental. En fait, on devait s'y attendre, Comme dirait M. de la Palice, il est impossible d'obtenir des résultats quantitatifs à partir d'un raisonnement qualitatif. Si nous voulons des résultats chiffrés, il faut que nous prenions la peine de calculer la valeur des répulsions stériques et celle des interactions orbitales. L'étude qualitative de Hehre et Salem a quand même apporté un résultat important en montrant qu'il existe des facteurs qui favorisent la conformation E et que ces facteurs sont facilement compréhensibles par les théories existantes.

Remarque.

La conformation privilégiée E de l'acétaldéhyde a été interprétée en prenant pour le carbonyle des orbitales « bananes ». Cette explication paraît peu vraisemblable : elle prédirait en effet comme conformation privilégiée du propanal celle où un H éclipse le carbonyle. La théorie de Hehre et Salem prédit correctement que le méthyle éclipse le carbonyle.

Deuxième exemple : la structure anormale des 1,1-dihalogénoéthylènes et des 1,2-dihalogénoéthylènes

Il est connu que le difluoroéthylène-1,2 est plus stable sous forme cis que sous forme trans (29). Dans les 1,1-dihalogénoéthylènes, l'angle XCX vaut $114^\circ 5'$ si X = Cl et $109^\circ 3'$ si X = F. Cette valeur est nettement plus faible que l'angle valentiel d'un carbone sp^2 . Tout se passe apparemment comme si les halogènes s'attirent et cette attraction n'est explicable ni par les facteurs stériques, ni par les facteurs électrostatiques. Épiotis a récemment montré que des interactions orbitales peuvent être à l'origine d'un effet attractif (30).

Considérons le 1,2-difluoroéthylène. Les doublets libres p_z des deux fluors interagissent à travers l'espace (31) pour donner une combinaison liante et une combinaison antiliante (fig. 15). La combinaison liante est plus stable que les doublets de départ : les 2 électrons occupant cette orbitale ont un effet stabilisant sur le système, c'est-à-dire qu'ils provoquent une attraction des deux fluors. La combinaison antiliante étant déstabilisée, les électrons occupant cette orbitale provoquent une répulsion des halogènes. C'est uniquement parce que la combinaison antiliante est plus déstabilisée que la combinaison liante

n'est stabilisée, qu'on observe une répulsion nette des 2 fluors.

Si maintenant, par un moyen quelconque, on arrive à enlever des électrons à la combinaison antiliante ϕ_2 , sans toucher aux électrons de la combinaison liante ϕ_1 , on diminue l'interaction répulsive entre les fluors sans toucher à l'interaction attractive : le résultat net sera une attraction apparente des fluors. C'est ce qui se passe sous l'influence de l'orbitale π^* de la double liaison. Cette orbitale π^* , étant donné sa symétrie, ne peut se mélanger qu'avec ϕ_2 (fig. 16). Cette interaction donne 2 nouvelles orbitales dont

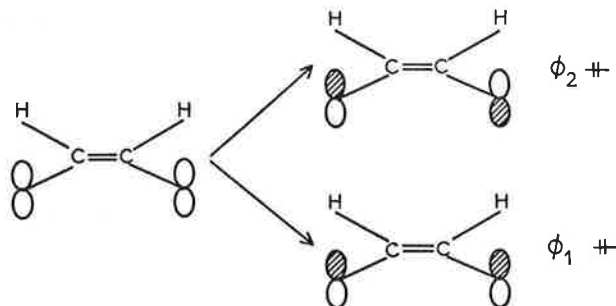


Figure 15. Interaction à travers l'espace des deux doublets libres p_z dans le *cis*-1,2-difluoroéthylène.

la plus basse sera seule occupée. Cette orbitale occupée est de la forme $\lambda\phi_2 + \mu\pi^*$, ce qui signifie que le nuage électronique, initialement localisé sur les F, recouvre maintenant toute la molécule, s'étendant aussi bien sur les C que sur les F. En d'autres termes, il y a eu transfert de charge de ϕ_2 vers π^* . D'après ce qui précède, il en résulte une attraction entre les F (*). Dans le cas du *trans*-difluoroéthylène, les doublets libres n'interagissent pratiquement pas : les combinaisons ϕ_1 et ϕ_2 ont la même énergie que les doublets de départ et l'effet d'Épiotis est inopérant.

Un raisonnement analogue permet d'interpréter les angles valentiels anormaux dans les 1,1-dihalogénoéthylènes.

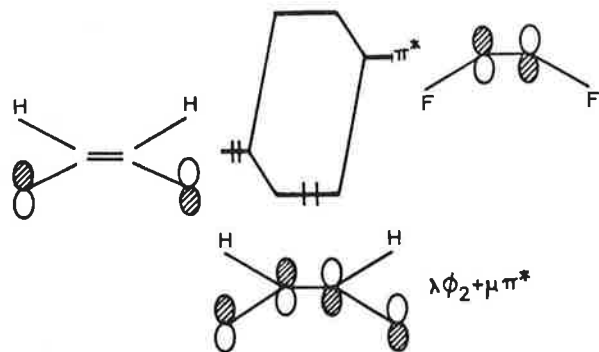


Figure 16. Interaction provoquant, d'après Epiotis, l'attraction apparente des fluors.

Ici encore, nous devons insister sur le fait que la théorie d'Épiotis ne permet pas de prédire que le *cis*-difluoroéthylène est plus stable que son isomère *trans*, ou que l'angle XCX dans les 1,1-dihalogénoéthylènes est anormalement faible. Elle permet cependant de montrer l'existence d'un facteur attractif entre deux halogènes, alors que les théories classiques, basées sur les facteurs stériques ou électrostatiques ne pouvaient prédire que des effets répulsifs.

Signalons enfin pour terminer que des problèmes conformationnels sont traités par une méthode perturbative dans les références (32-35).

(*) D'autres interactions orbitales conduisant à des effets attractifs sont possibles. Une étude plus détaillée est donnée dans l'article d'Épiotis. Notre but ici est simplement de montrer qu'il existe au moins une interaction attractive.

Quatrième partie : compétition entre facteurs orbitaux et électrostatiques. Théorie HSAB de Pearson

Nous venons de voir que l'introduction des facteurs orbitaux permet de mieux comprendre certains problèmes de structure. Nous allons voir qu'une analyse fine des réactions ioniques ne peut non plus se faire en négligeant les facteurs orbitaux. Ce point de vue sera illustré à l'aide de la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) de Pearson.

1. Théorie de Pearson

D'après Lewis, un acide et une base sont respectivement accepteur et donneur de doublet d'électrons. Un réactif nucléophile est donc analogue à une base de Lewis et un réactif électrophile est analogue à un acide de Lewis. Au sens large, toute réaction ionique est donc équivalente à une réaction de salification.

Cependant, savoir qu'un acide neutralise une base est au fond assez banal pour le chimiste. Ce qui est beaucoup plus intéressant, et aussi beaucoup moins évident, c'est la prédiction du résultat d'une compétition. Étant donné un acide A mis en présence de 2 bases B_1 et B_2 , peut-on prédire avec laquelle des 2 l'acide va se combiner préférentiellement? Si A réagit surtout avec B_1 , on dira que B_1 est une base *plus forte* que B_2 . La force relative de 2 acides se définit de façon analogue. Si on pouvait mesurer les forces des acides et des bases, on pourrait prédire le résultat de n'importe quelle compétition entre 2 acides ou 2 bases. Dans le système d'Arrhenius, les échelles de forces sont uniques, puisqu'on utilise H^+ et HO^- respectivement comme acide et base de référence. Dans le système de Brønsted, le proton jouant un rôle privilégié permet une classification non équivoque des bases. Comme un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est plus faible, les forces relatives de 2 acides peuvent se déduire des forces relatives de leurs bases conjuguées. Dans le système de Lewis, il n'y a pas de référence naturelle. Il y a autant d'échelles de forces qu'il y a de références possibles, et on n'a aucune raison de préférer une référence à une autre. Il n'y a pas non plus aucune raison d'attendre une coïncidence même approximative des différentes échelles de forces. En fait, il arrive souvent qu'en changeant de référence, on observe des inversions de forces relatives. Ainsi, par rapport à H^+ , NH_3 est une base plus faible que HO^- . Par rapport à Ag^+ , l'ordre est inversé puisque $AgOH$ est un électrolyte fort tandis que $Ag(NH_3)_2^+$ est un complexe stable.

Puisqu'on ne peut pas établir une échelle unique de forces indépendante de la référence, cela veut dire que la réactivité d'un acide ou d'une base de Lewis ne peut pas être caractérisée complètement à l'aide d'un seul paramètre, la « force ». Il paraît donc naturel d'essayer avec 2 paramètres. Des multiples tentatives faites en ce sens, la plus intéressante paraît être celle de Pearson (36). Dans la théorie de Pearson, chaque acide (base) est caractérisé par 2 paramètres : sa force et sa *dureté*. On utilise aussi la notion opposée de la dureté, qu'on appelle assez naturellement la *mollesse* : au lieu de dire qu'un acide est peu dur, on dira qu'il est mou. Il faut bien noter que la dureté et la mollesse correspondent à un seul et même paramètre.

1. A. Critères structuraux de dureté d'un réactif.

Un acide est dur s'il est fortement électropositif, peu polarisable et difficile à réduire. Inversement, un acide est

mou s'il est peu électropositif, très polarisable et facile à réduire.

En d'autres termes, un acide dur porte souvent une charge nette importante (forte électropositivité) et possède des orbitales de petit volume puisqu'elles sont peu polarisables. Réduire un composé, c'est lui céder des électrons, qui ne peuvent se mettre que dans des orbitales vides. Puisqu'un acide dur est difficilement réductible, ses orbitales vacantes sont donc hautes en énergie. On peut déduire de la même façon qu'un acide mou porte généralement une charge positive faible, possède des orbitales diffuses et des orbitales vacantes basses en énergie. On note aussi que la dureté croît avec le rapport charge/volume.

Une base est dure si elle est fortement électronégative, peu polarisable et difficile à oxyder. Une base est molle si elle est peu électronégative, très polarisable et facile à oxyder.

Un raisonnement analogue à celui fait précédemment montre qu'une base dure porte souvent une charge négative importante, possède des orbitales de petite taille et des orbitales occupées basses en énergie. Par contre, une base molle porte une charge négative faible, possède des orbitales de grosse taille et des orbitales occupées hautes en énergie.

I. B. Interprétation physique des concepts de dureté et de mollesse.

L'examen des critères de dureté définis dans la section précédente montre qu'une interaction entre deux réactifs durs doit être de type ionique et une interaction entre deux réactifs mous doit être de type covalent. Considérons en effet un acide et une base durs. En général, ces 2 composés portent des charges opposées importantes : leur attraction coulombienne sera forte. Leurs orbitales étant de petite taille, elles ne peuvent se recouvrir que faiblement. La stabilisation par recouvrement est donc négligeable, d'autant plus que les orbitales vacantes de l'acide sont très hautes et que les orbitales occupées de la base sont très basses. La liaison formée entre l'acide et la base a donc un caractère essentiellement ionique. Prenons maintenant deux réactifs mous. En général, les charges nettes sont faibles et par suite, l'attraction coulombienne entre les partenaires est minime. Par contre la stabilisation covalente est ici très forte car les orbitales des 2 réactifs d'une part sont proches en énergies (les orbitales vacantes de l'acide sont basses et les orbitales occupées de la base sont hautes) et d'autre part se recouvrent bien, étant de tailles importantes. La liaison acide-base dans ce cas est essentiellement covalente.

Ce raisonnement qualitatif a été justifié de façon plus rigoureuse par Klopman (37). Cet auteur a montré que l'énergie d'interaction entre 2 réactifs A et B peut, en 1^{re} approximation, être assimilée à une somme de deux termes. Le premier provient de l'interaction ionique entre espèces chargées, le second est une interaction covalente due à la formation d'une liaison entre les 2 réactifs. Quand le premier terme l'emporte, la réaction est dite *sous contrôle de charge*. Ceci se produit justement quand les 2 réactifs sont durs. Si maintenant la H.O. de la base est très proche en énergie de la B.V. de l'acide, leur interaction est importante et le terme covalent devient prépondérant. La réaction est alors dite *sous contrôle frontalier*. C'est justement le cas quand les réactifs sont tous deux mous. Klopman a également montré que si un réactif est dur et l'autre mou, les 2 termes (terme de charge et terme frontalier) sont tous 2 faibles et la réaction est peu favorable. On retrouve ainsi la règle empirique de Pearson : « *Un réactif dur se combine de préférence avec un autre réactif dur. Un réactif mou se combine de préférence avec un réactif mou* ».

Pour les applications pratiques de la théorie de Pearson, on utilise la règle précédente, complétée par la *règle de*

symbiose, qui est très utile pour étudier la stabilité des molécules et des complexes :

« Soit un atome central entouré d'un certain nombre de ligands. Si les ligands sont des bases (acides) de forces voisines, les structures les plus stables correspondent à celles où les ligands sont tous mous ou tous durs. »

Cette règle pourrait se justifier qualitativement de la manière suivante. Supposons que l'atome central soit n -coordonné et que les $n - 1$ premiers ligands soient mous. Pour que le complexe soit le plus stable possible, on doit hybrider l'atome central de façon à obtenir $n - 1$ orbitales de valence capables de donner les meilleures liaisons covalentes possibles avec les premiers ligands. La n^{e} et dernière orbitale est alors aussi une orbitale hybride, directionnelle, apte à former une liaison covalente : le dernier ligand sera donc de préférence mou. De façon analogue, si les $n - 1$ premiers ligands sont durs, les premières liaisons sont essentiellement ioniques, l'atome central devient chargé et aura tendance à ne faire que des liaisons ioniques : le dernier ligand sera de préférence dur.

II. Applications de la théorie de Pearson

Avant de passer aux exemples (qui sont pour la plupart tirés de la référence 36b), précisons les conditions d'application de la théorie de Pearson. Nous avons indiqué que la théorie HSAB revient en principe à caractériser chaque base et chaque acide par 2 paramètres : la force et la dureté. Malheureusement, la force est une notion bien peu précise. Habituellement, la force d'un acide est définie comme sa réactivité envers une certaine base de référence. Mais, au sens de Pearson, la réactivité d'un composé englobe à la fois la force et la dureté. C'est là une difficulté théorique importante qui constitue sans doute le plus grave défaut de la théorie de Pearson.

Heureusement, la situation est moins grave en pratique. Bien qu'il n'y ait pas d'échelle de forces universelle, on peut presque toujours classer un acide ou une base dans l'un des 3 groupes : fort, moyen, faible. Quelle que soit la base de référence, l'acide sulfurique est plus fort que le phénol qui est à son tour un acide plus fort que l'acétone. Les inversions de forces relatives dues à un changement de référence ne se produisent généralement qu'à l'intérieur de chacun des 3 groupes, ou à la rigueur entre 2 groupes voisins : fort avec moyen, moyen avec faible. Puisque la « force » au sens classique englobe implicitement la dureté, on ne doit faire intervenir explicitement la dureté que quand les inversions sont possibles. C'est seulement à des composés de « forces voisines », c'est-à-dire appartenant à un même groupe qu'on doit appliquer la théorie de Pearson.

Une autre façon de s'en sortir, c'est d'assimiler la force au contrôle de charge et la dureté au contrôle frontalier. Ceci revient à dire que les réactions ioniques doivent être interprétées en faisant intervenir simultanément les facteurs électrostatiques (contrôle de charge) et les facteurs orbitaux (contrôle frontalier).

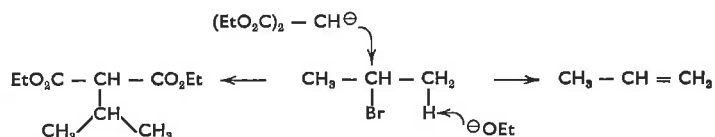
Malgré son caractère très qualitatif, le concept des acides et bases durs et mous s'est montré extrêmement fécond. Les quelques exemples ci-dessous, qui ne forment pas une liste exhaustive, montrent la variété des problèmes auxquels cette théorie est applicable.

Premier exemple : Comparaison de la stabilité de molécules.

Considérons la famille de composés : CH_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 . La règle de symbiose permet de prévoir que le méthane et le tétrachlorure de carbone sont chimiquement les plus inertes de la série. En effet, ces structures sont les plus stables puisque le carbone central est entouré de quatre ligands de même nature.

Deuxième exemple : Compétition entre deux réactions possibles.

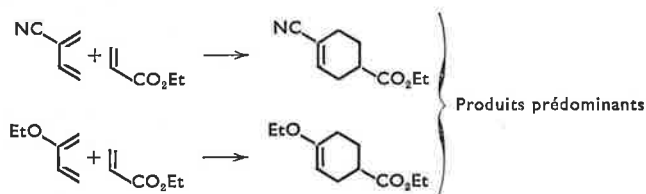
Quand on traite un halogénure d'alcoyle par une base, il peut subir soit une substitution, soit une élimination. Ainsi le bromure de propyle traité par le malonate de sodium donne le dérivé substitué. Sous l'action de l'éthylate de sodium, il donne le propène :



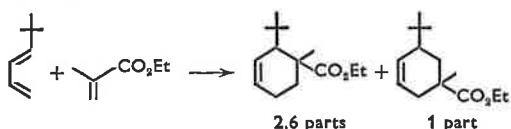
Ces résultats peuvent s'interpréter simplement à l'aide de la règle de Pearson. Comparons d'abord les réactifs. L'oxygène, électronégatif, est plus dur que le carbone, atome neutre. Dans l'éthylate, le doublet est porté par un oxygène, il a une énergie faible. Dans le malonate, le carbanion est conjugué : le doublet est porté par une orbitale du carbone contenant beaucoup de caractère p , son énergie est grande. Pour ces 2 raisons, il paraît raisonnable de penser que le malonate est un réactif plus mou que l'éthylate. Comparons maintenant les sites d'attaque. Dans la réaction de substitution, l'attaque se fait sur le carbone porteur du brome, c'est-à-dire sur une orbitale sp^3 . Dans la réaction d'élimination, l'attaque se fait sur un hydrogène du carbone terminal, c'est-à-dire sur une orbitale $1s$, plus petite, plus dure. Donc, une base dure provoquera l'élimination et une base molle la substitution.

Troisième exemple : Compétition entre 2 chemins réactionnels.

Une cycloaddition entre 2 réactifs dissymétriques peut conduire *a priori* à 2 adduits résultant respectivement de la cycloaddition tête-à-tête et de la cycloaddition tête-à-queue. Ces 2 composés ne se forment pas en quantités égales et il s'agit de prédire la structure du produit majoritaire. L'orientation de la cycloaddition ne dépend pas des facteurs électrostatiques puisque la réaction entre l'acrylate d'éthyle et le cyanobutadiène ou l'éthoxybutadiène donne des composés majoritaires de même structure (cyclohexène disubstitué 1,4) :



L'orientation ne dépend pas non plus des facteurs stériques puisque dans la réaction suivante, le produit majoritaire est aussi le produit le plus encombré :

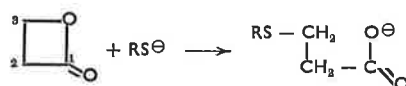


Remarquons maintenant que, comme la réaction se fait entre 2 composés dissymétriques, l'état de transition est très probablement dissymétrique aussi : une des 2 liaisons σ se formera avant l'autre. Si on arrive à prédire, sur les 4 possibilités, quelle est la liaison σ qui a la plus forte probabilité de se former en premier, on résout du même coup le problème de l'orientation. Puisque les cycloadditions

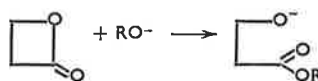
obéissent aux règles de Woodward-Hoffmann, ce sont des réactions sous contrôle frontalier. La première liaison devra donc se faire entre les atomes les plus mous des deux réactifs. Ces atomes sont généralement ceux possédant les plus gros coefficients dans les orbitales frontières (16).

Quatrième exemple : Compétition entre deux sites réactionnels.

Quand on traite la β -propiolactone par un thiolate RS^- , on obtient un thioéther-carboxylate :



Quand on la traite par un alcoolate RO^- , on obtient un ester-alcoolate :



De nouveau comparons la dureté des réactifs et des sites d'attaque. Le soufre étant plus gros et moins électronégatif, RS^- doit être plus mou que RO^- . Sur la lactone, le carbone C-1, lié à 2 atomes d'oxygène, doit être plus dur que le carbone C-3 qui n'est lié qu'à un seul oxygène. La règle de Pearson prévoit donc une attaque sur C-1 par RO^- et une attaque sur C-3 par RS^- .

Un autre problème de régiosélectivité est celui de la compétition entre les additions 1,2 et 1,4 sur un carbonyle conjugué. On trouve qu'en général, la charge en C-2 est plus forte que la charge en C-4. D'autre part, dans la B.V., le coefficient en C-2 est généralement plus petit que le coefficient en C-4. Les deux effets vont dans le même sens : C-2 est le site dur et C-4 le site mou sur un carbonyle conjugué. On en déduit qu'un réactif dur donne de préférence l'addition 1,2 et un réactif mou l'addition 1,4. L'accord avec l'expérience est excellent (38).

Conclusion

Nous avons vu dans cette mise au point que l'intervention des facteurs orbitaux permet d'étudier un très grand nombre de problèmes en Chimie Organique. Ce qui justifie l'importance attribuée à ces facteurs, c'est d'une part le bon accord entre les prédictions théoriques et l'expérience, d'autre part la *généralité* de la méthode. En effet, l'accord avec l'expérience est une condition nécessaire pour toute théorie, mais ce n'est pas une condition suffisante. En limitant suffisamment les expériences, on pourrait se permettre les plus grandes fantaisies.

Ainsi, dans l'antiquité, les Chinois croyaient que le ciel et la terre étaient plats. Entre les deux, « il n'y a pas de parois pour limiter le monde; il a y simplement aux huit extrémités de la terre (aux 4 points cardinaux et aux 4 points intermédiaires) des piliers qui soutiennent le ciel, le séparent d'elle, et l'empêchent de tomber. A l'origine, ces piliers étaient égaux, et le ciel et la terre étaient parallèles; mais à la suite d'un cataclysme, où le pilier Nord-Ouest, le mont Pou-tcheou, fut renversé, le ciel et la terre tombèrent l'un vers l'autre de ce côté; depuis ce temps, le ciel penche vers le Nord-Ouest et la terre vers le Sud-Est » (39). Cette théorie de l'Univers est en excellent accord avec l'expérience : il suffit de se placer en Chine pour constater que tous les fleuves coulent de l'Ouest à l'Est et que les astres « coulent » chaque nuit d'Est en Ouest ! Pour en revenir à la Chimie, le fait d'introduire les facteurs orbitaux pour compléter les facteurs stériques et

électrostatiques, n'est au fond qu'une manière qualitative mais simple d'introduire systématiquement la Mécanique Quantique dans le raisonnement chimique. Ce qui explique à la fois son importance et ses limites.

Bibliographie

- (1) E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart et Winston, N.Y., 1959;
R. Breslow, *Organic Reaction Mechanism* Benjamin, N.Y., 1966.
- (2) S. J. Rhoads, in « *Molecular Rearrangements* », P. de Mayo Ed., Vol. I, p. 655, Interscience, N.Y., 1963.
- (3) a) R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, 1970.
b) Nguyễn Trong Anh, *Les règles de Woodward-Hoffmann*, Ediscience, Paris, 1970.
- (4) K. B. Wiberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5324.
- (5) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 57.
- (6) L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 543, 553; *Chem. in Britain*, 1969, **5**, 449.
- (7) M. J. S. Dewar, *The M. O. Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, N.Y., 1969, Chap. 6.
- (8) E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.*, 1964, 1923.
- (9) Réf. 7, p. 199-205.
- (10) Le travail de G. Vincow, H. J. Dauben Jr, F. R. Hunter et W. V. Volland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 2823, suggère que les annulènes Hückel à $4n + 3$ électrons sont aromatiques.
- (11) M. J. S. Dewar, *Tetrahedron*, 1966, Suppl. 8, Part I, 75; H. E. Zimmerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1564.
- (12) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem. Intern.*, Ed., 1971, **10**, 761
b) H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 272; Voir aussi 3b.
- (13) R. G. Pearson, *Chem. Eng. News*, 1970, **48**, 66; *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 152.
- (14) R. Hoffmann et R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **87**, 4388.
- (15) Nguyễn Trong Anh, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 3227.
- (16) O. Eisenstein, J. M. Lefour et Nguyễn Trong Anh, *Chem. Comm.*, 1971, 969; J. Bastide, N. El Ghandour et O. Henri-Rousseau, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 4225.
- (17) O. Eisenstein et Nguyễn Anh, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 1191; *Bull. Soc. Chim.*, 1973, 2721 et 2723;
- R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 2721; K. N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8953.
- (18) K. N. Houk, *ibid.*, 1973, **95**, 4094; Nguyễn Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 3259.
- (19) F. D. Mango et J. H. Schachtschneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2484.
- (20) W. Th. A. M. Van der Lugt et L. J. Oosterhoff, *Chem. Comm.*, 1968, 1235; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6042.
- (21) Th. Förster, *Pure Appl. Chem.*, 1970, **24**, 443; *Ber. Bunsen-Gesellschaft für Physik. Chem.*, 1972, **76**, 9621; *Pure Appl. Chem.*, 1973, **34**, 227.
- (22) R. C. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7187.
- (23) J. Michl, *Mol. Photochem.*, 1972, **4**, 243, 257, 287.
- (24) L. Salem, W. G. Dauben et N. J. Turro, *J. Chim. Phys.*, 1973, **70**, 694.
- (25) J. Langlet et J. P. Malrieu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 7254.
- (26) L. Salem, à paraître.
- (27) R. W. Kilb, C. C. Lin et E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1695.
- (28) W. J. Hehre et L. Salem, *Chem. Comm.*, 1973, 754.
- (29) W. A. Sheppard et C. M. Sharts, *Organic Fluorine Chemistry*, Benjamin, N.Y., 1969.
- (30) N. D. Epiotis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3087.
- (31) R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 1.
- (32) R. Hoffmann, C. C. Levin et R. A. Moss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 629.
- (33) R. Hoffmann et R. A. Olofson, *ibid.*, 1966, **88**, 943.
- (34) R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre et L. Salem, *ibid.*, 1972, **94**, 6221.
- (35) S. David, O. Eisenstein, W. J. Hehre, L. Salem et R. Hoffmann, *ibid.*, 1973, 3806.
- (36) R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.*, 1968, **45**, 581, 643, J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, 3871.
- (37) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 223.
- (38) O. Eisenstein, J. M. Lefour, C. Minot, Nguyễn Trong Anh et G. Soussan, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **274**, 1310; J. Bottin, O. Eisenstein, C. Minot et Nguyễn Trong Anh, *Tetrahedron Letters*, 1972, 3015; B. Deschamps, Nguyễn Trong Anh et J. Seyden-Penne, *ibid.*, 1973, 527.
- (39) H. Maspero, *La Chine Antique*, P.U.F., 1965, p. 10.
- (40) Signalons pour terminer qu'on peut trouver de nombreux exemples illustrant l'importance des facteurs orbitaux dans la mise au point récente de R. F. Hudson, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1973, **12**, 36

CORNUES DE ZAU

