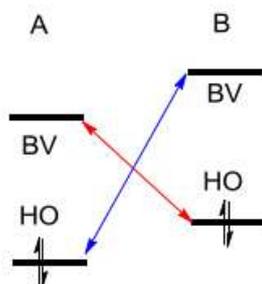


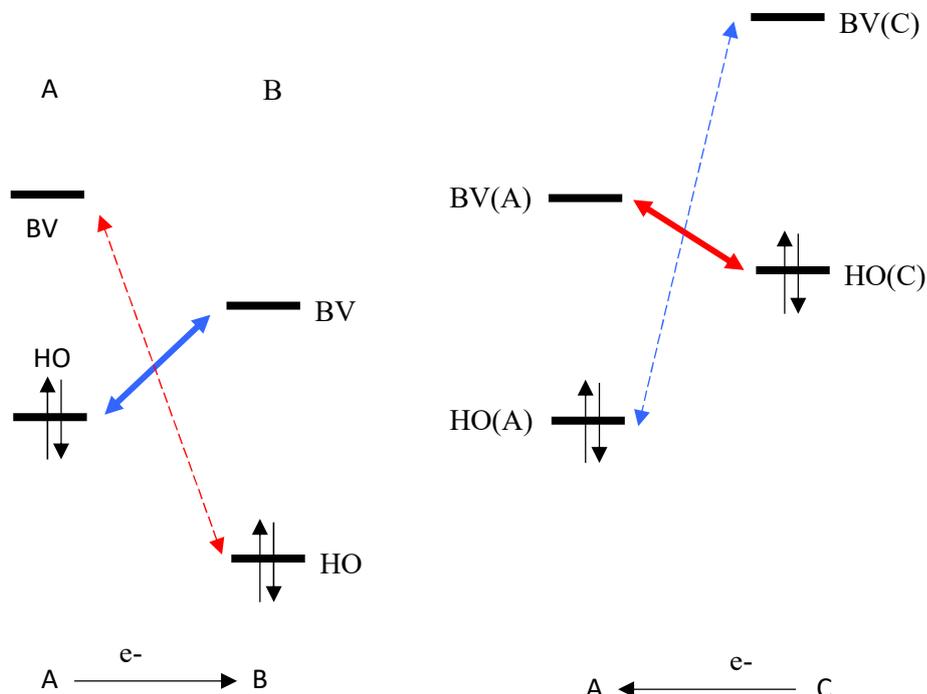
# Approximation des orbitales frontières

Le but de cette approximation est de sélectionner, parmi toutes les interactions possibles, celles qui devraient être les plus importantes. On peut démontrer que les interactions d'échange les plus importantes doivent avoir lieu entre les *orbitales frontalières* (OF) c.a.d. entre la HO de l'une et la BV de l'autre molécule.



## Réactifs nucléophiles et électrophiles

Lorsque les molécules ne sont pas identiques, il existe une différence d'énergie HO-BV inférieure à l'autre. Un réactif nucléophile est caractérisé par une HO haute en énergie et un réactif électrophile par une BV basse en énergie.



Dans cet exemple, l'interaction à deux électrons entre la HO de la molécule A et la BV de la molécule B est prépondérante et elle entraîne un transfert d'électrons de A vers B. Le réactif A, qui a tendance à céder des électrons, est le réactif nucléophile, tandis que le réactif B, qui a tendance à en accepter, est un réactif électrophile. Le caractère électrophile ou nucléophile

d'un réactif chimique dépend du partenaire qui lui est associé : pour le couple (A, C) A joue maintenant le rôle de l'électrophile.

L'interaction se réduit alors à celle d'une molécule A présentant une orbitale vacante et une molécule B présentant un doublet « disponible » : il s'agit donc d'une interaction acide (A) - base (B) de Lewis.

### Espèces dures et molles

Lorsque l'interaction d'un acide et d'une base est dominée par le terme d'échange, on dit qu'il s'agit d'une interaction molle. Ceci se produit lorsque la différence d'énergie HO(base)-BV(acide) est faible et que le recouvrement de ces OM est important, ce qui nécessite que ces orbitales soient suffisamment « diffuses ».

Au contraire, lorsque cette interaction est dominée par le terme coulombien, on dit qu'il s'agit d'une s'agit d'une interaction dure, ce qui nécessite que les espèces soient des ions, ou du moins présentent des sites fortement chargés.

### Contrôle de charge vs contrôle orbitalaire

Lorsque des réactifs sont susceptibles de donner des réactions cinétiquement compétitives, deux cas sont a priori possibles :

- la plus rapide est celle qui correspond aux interactions coulombiennes les plus favorables, et la réaction est *contrôlée par les charges*,
- la plus rapide est celle qui correspond aux interactions d'échange les plus favorables, et la réaction est sous *contrôle orbitalaire*.

La prévision de la réaction provient des règles suivantes : après avoir trouvé les OF de chaque réactif :

- on cherche le couple (HO / BV) des deux réactifs les plus proches en énergie, car plus les énergies sont proches et meilleur est le recouvrement.
- on vérifie, si plusieurs sites d'une même molécule réagissent en même temps, que la réaction est permise par symétrie, c'est-à-dire que tous les recouvrements souhaités sont constructifs (entre lobes de même signe deux à deux)
- on cherche alors le + gros coefficient en valeur absolue de la HO et de la BV...ce sont les sites réactifs prioritaires qui imposent la régiosélectivité de la réaction.

Si l'expérience est conforme à ces règles, on en déduit que la réaction est sous contrôle orbitalaire.

Si l'expérience donne un résultat non conforme au contrôle orbitalaire, on peut chercher un contrôle de charge : la réaction serait-elle contrôlée par des données électrostatiques ? On cherche donc, pour la molécule ayant la BV active, l'atome portant la plus grande charge +, alors que pour la molécule intervenant par sa HO, on cherche l'atome ayant la plus grande charge -. Toute réaction pouvant être justifiée par l'action de l'atome de charge + la plus forte sur l'atome de charge - la plus forte de l'autre molécule réactante sera dite sous contrôle de charge.