
QUESTIONS/RÉPONSES OR #2

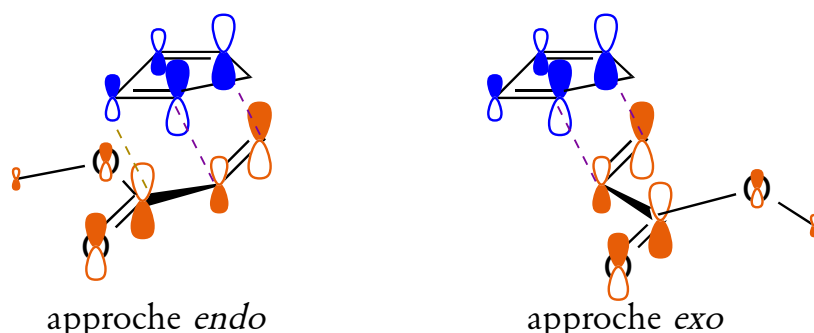
Comment représenter l'approche *endo* et l'approche *exo* ?

Le diène et le diénophile étant localement plans, l'usage est de représenter les approches en perspective en plaçant le diène au-dessus du diénophile. Selon l'attente de l'énoncé il peut être nécessaire de représenter sur ces figures les orbitales frontalières.

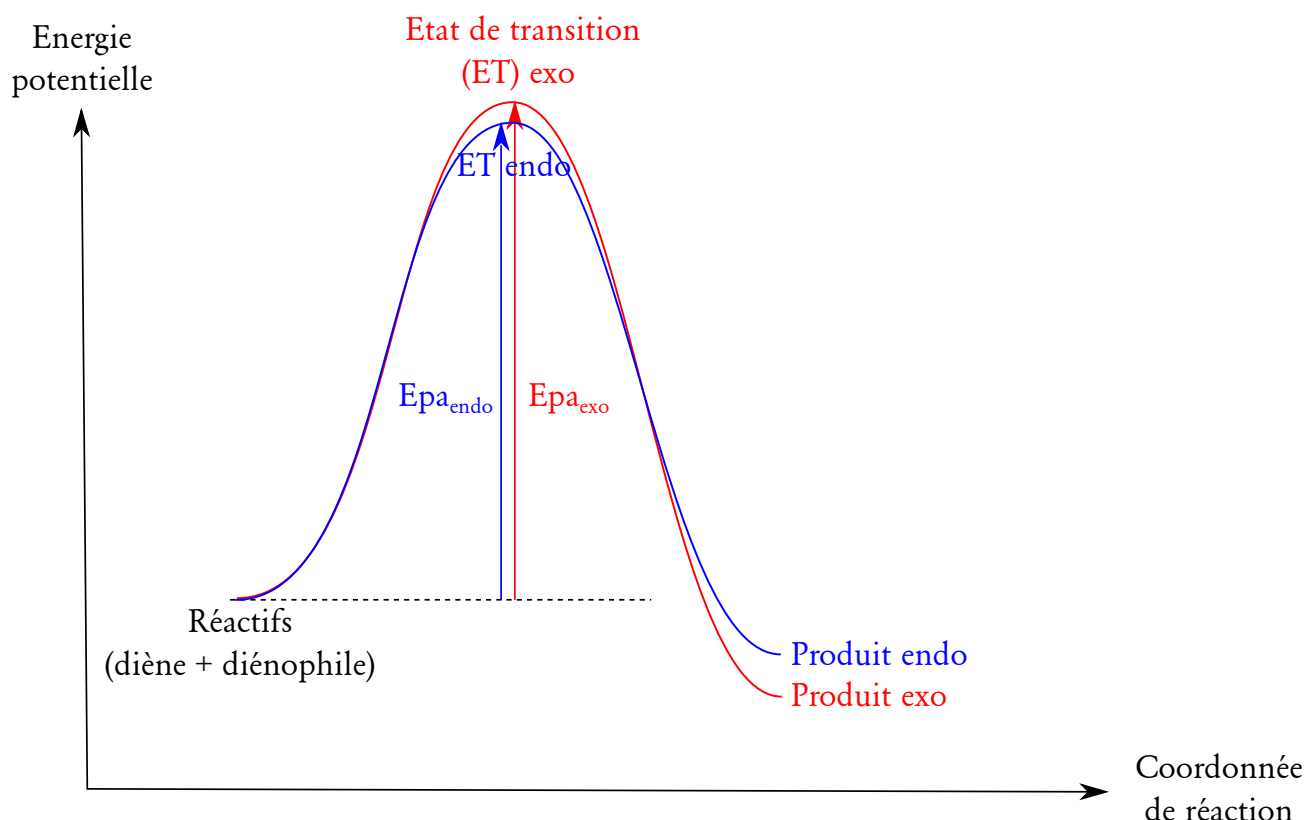
Le choix arbitraire de placer le diène au-dessus ne doit pas faire oublier que l'approche symétrique (par en-dessous) est possible, ce qui explique la formation d'un couple de stéréoisomères (énantiomères en absence d'autres centres asymétriques sur les réactifs).

Comment justifier que l'approche *endo* est plus favorable ?

La représentation des orbitales frontalières sur le schéma indiqué précédemment permet de mettre en évidence un recouvrement secondaire, comme ci-dessous en tirets oranges (les recouvrements principaux en tirets violets sont ceux qui expliquent la formation des liaisons entre les deux réactifs).



Ce recouvrement secondaire entraîne une légère stabilisation de l'état de transition *endo* par rapport à l'état de transition *exo*. Cela entraîne une énergie d'activation plus faible pour la formation du composé *endo* (*en faisant un raccourci rapide entre énergie potentielle d'activation et énergie d'activation*). Comme la constante de vitesse dépend exponentiellement de l'énergie d'activation (dans le modèle d'Arrhénius), le moindre écart sur les énergies d'activation entraîne une grande différence entre constantes de vitesses. Sous contrôle cinétique (orbitaire, et même frontalier), le produit *endo* sera donc majoritaire, même s'il ne s'agit pas du produit le plus stable (cas dessiné en page suivante).



Remarque : On retrouve ce type de raisonnement avec l'utilisation de catalyseurs asymétriques qui induisent des états de transition parfois qualifiés de diastéréoisomères.

La méthode rappelée pour l'utilisation des orbitales frontalières doit-elle toujours être mise en oeuvre dans cet ordre ?

La méthode rappelée se décompose en trois étapes :

1. Etudier les écarts énergétiques entre orbitales frontalières pour déterminer la nature de la HO et de la BV à considérer, et conclure sur les aspects cinétiques ou de réactions compétitives.
2. Etudier les coefficients des OA pour déterminer la régiosélectivité de la réaction.
3. Etudier le recouvrement entre lobes pour déterminer la géométrie préférentielle d'approche et la stéréosélectivité éventuelle de la réaction.

Si ces trois étapes doivent être mises en oeuvre dans l'énoncé, elles doivent être effectuées dans cet ordre car chacune nécessite une information de l'étape précédente : nature de l'OF dont il faut étudier les coefficients pour l'étape 2., nature de l'atome dont il faut retenir l'OA pour l'étape 3.

Comment connaît-on le type de contrôle à considérer ?

Une première grande distinction qui peut être effectuée est de considérer qu'en chimie des solutions aqueuses les réactions sont généralement rapides, alors qu'en chimie organique il n'est pas certain d'atteindre un état d'équilibre sur la durée de l'expérience.

En effet en chimie des solutions aqueuses on raisonne habituellement sur les constantes d'équilibre pour caractériser l'état final du système, ce qui montre qu'on suppose l'état d'équilibre thermodynamique atteint, donc la transformation sous contrôle thermodynamique.

En chimie organique on raisonne plutôt sur les concepts d'électrophilie et de nucléophilie, qui sont des concepts cinétiques. Le produit majoritaire est alors celui qui se forme le plus rapidement, même s'il ne s'agit pas du plus stable.

On distingue trois effets dans le contrôle cinétique, et souvent l'un d'eux est prépondérant :

- contrôle stérique en présence de substituants assez volumineux comme *t*Bu ;
- contrôle de charges lorsque les réactifs sont chargés, ou avec des charges partielles δ^+ ou δ^- importantes ;
- contrôle orbitalaire dans les autres cas. On se limite en pratique à l'étude des orbitales frontalières d'après le théorème de Fukui, et on appelle alors cela contrôle frontalier.

On peut fournir sous contrôle cinétique des quantités ou proportions de produits, mais sans avoir la garantie qu'elles n'évolueront pas sur un temps long. Il est donc assez difficile expérimentalement de savoir quel est le contrôle réel.