

① Méthode de Hückel

## Remarques préliminaires

Ceci est un support de cours pour la présentation des méthodes de Hückel simple et étendue, ainsi que leur utilisation pratique, dans le cadre de l'agrégation de chimie.<sup>1</sup> Comme vous avez déjà vu la méthode de Hückel pendant le cours de *Rappels de chimie théorique*, il n'y aura pas de rappel de cours mais je répondrais à vos questions (10mn) puis nous ferons les exercices proposés (20mn). Le reste du Cours/TD portera sur la méthode des fragments.

Derniers points : les prérequis ! Il faut avoir relu le cours de *Rappels de Chimie Théorique*.

L'ensemble de ces cours (avec aussi celui sur la chimie du solide) devrait être d'un niveau intermédiaire entre les livres de Y. Jean et F. Volatron *Structure électroniques des molécules 1+2* et celui de J.-L. Rivail *Chimie quantique*. Je reprends les notions abordées en M1, limitées à la chimie organique,<sup>2</sup> correspondent en gros au cours de T. A. Nguyen à Polytechnique, repris depuis quelques années par P. Hiberty. Ils ont ré-édité le cours : *Introduction à la chimie quantique* (cote : 541.2 21a), **très bon livre** qui vous apportera tout<sup>3</sup> ce que vous devez savoir pour l'agrégation. L'ancienne édition (*Introduction à la chimie moléculaire* de Nguyen, livre blanc de grand format) est intéressante pour ses annexes.

Un peu plus spécialisés, mais très utiles pour des exemples pour une leçon : T. A. Nguyen *Orbitales Frontières* (541.28), et I. Fleming *Pericyclic Reactions* OCP67, 547.005.

## Première partie

# Résolvons l'équation de Schrödinger

Le support de cours de N. Chéron pour les *Rappels de Chimie théorique* est très complet. Du coup, je me contente ici de rappeler les grandes étapes.

## I Choix de l'Hamiltonien

Le but de tout chimiste quanticien est de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

avec

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\sum_i^{\text{électrons}} \frac{\Delta_i}{2} - \sum_i^{\text{elec. noyau}} \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_i^{\text{elec. elec.}} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\mathcal{H}_{el}} + \underbrace{\sum_k \sum_{l>k} \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}}_{V_{NN}} - \underbrace{\sum_k^{\text{noy.}} \frac{\Delta_k}{2M_k}}_{T_N} \quad (1)$$

En utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de champ moyen, qui consiste à remplacer le terme d'interaction électrostatique  $1/r_{ij}$  par son effet moyen, on se ramène à :

<sup>1</sup>Traduction : listes de recettes à connaître pour avoir des trucs à écrire.

<sup>2</sup>Pour la chimie inorganique, voir *Les Orbitales moléculaires dans les complexes* de Y. Jean (cote 541/JEAN).

<sup>3</sup>et plus !

$$\mathcal{H}_{el} = - \sum_i^{\text{électrons}} \frac{\Delta_i}{2} - \underbrace{\sum_i^{\text{élec. noyaux}} \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_i^{\text{élec. élec.}} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_e} \quad (2)$$

$$\Rightarrow \widetilde{\mathcal{H}}_{el} = - \sum_i^{\text{électrons}} \frac{\Delta_i}{2} + \sum_i^{\text{élec.}} V_i^{eff}(r_i) \quad (3)$$

$$\text{soit } \widetilde{\mathcal{H}}_{el} = \sum_i^{\text{électrons}} \left( -\frac{\Delta_i}{2} + V_i^{eff}(r_i) \right) = \sum_i^{\text{électrons}} h(i) \quad (4)$$

Puisque l'on peut écrire l'Hamiltonien (approché) comme une somme d'opérateurs, la fonction propre sont de la forme :

$$\Psi = \prod_i^{\text{électron}} \phi_i \quad (5)$$

où les fonctions  $\phi_i$  sont des fonctions monoélectroniques, appelées Orbitales Moléculaires (OM), qui sont solution de

$$h\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (6)$$

*Rq : On voit qu'on retrouve une forme classique pour écrire la fonction d'onde, à savoir, l'approximation orbitale. Cependant, ici, c'est une relation exacte. Se pose alors la question de savoir s'il faut parler de l'approximation orbitale avant d'avoir écrit la forme de l'Hamiltonien ou pas ...*

Une conséquence directe est que l'énergie totale est la somme des énergies des électrons, c'est-à-dire la somme des énergies des OM occupées :  $E = \sum_i \epsilon_i$ .

## II Choix de la fonction d'onde

Nous utilisons la méthode LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbital) : on développe les OM sur les orbitales atomiques  $\chi_j$  :

$$\phi_i = \sum_j c_j^i \chi_j$$

L'équation (6) que nous voulons résoudre devient, après projection sur  $\chi_k$  :

$$\sum_j c_j^i \underbrace{\langle \chi_k | h | \chi_j \rangle}_{h_{kj}} = \epsilon_i \sum_j c_j^i \underbrace{\langle \chi_k | \chi_j \rangle}_{S_{kj}} \quad \forall i, k \quad (7)$$

Puisqu'on veut une solution qui ne soit pas la solution nulle, il faut que ce système d'équations admette au moins deux solutions, donc le déterminant associé, dit déterminant séculaire, doit être nul :

$$|h_{kj} - \epsilon_i S_{kj}| = 0$$

La résolution du déterminant précédent nous fournit un ensemble d'énergies  $\{\epsilon_j\}_{j=1, \dots, n}$  qui sont les énergies de n OM. Il faut ensuite trouver les coefficients  $c_j^i$ . Pour cela, on insère une énergie, par exemple  $\epsilon_i$ , dans le système précédent... que l'on complète par la relation de normalisation de l'orbitale  $\phi_i$  :

$$\sum_j \sum_k c_j^i c_k^i S_{jk} = 1$$

*Rq : Ceci revient en fait à résoudre le système linéaire  $HC=SCE$ , où  $H$ ,  $C$  et  $S$  sont des matrices remplies respectivement par les éléments  $h_{ij}$ ,  $c_j^i$  et  $S_{ij}$  et  $E$  la matrice diagonale composée des éléments  $\epsilon_i$ .*

Nous avons déjà bien avancé, mais se pose à nous la question cruciale : comment calcule-t-on les termes  $h_{ij}$  et  $S_{ij}$  précédents ?

### III Méthodes de Hückel

#### III.1 Méthode de Hückel simple

Proposée par E. Hückel en 1931, cette méthode est utilisable pour le calcul des OM des systèmes dans lesquels chaque atome ne met en jeu qu'une seule orbitale atomique, comme par exemple le système  $\pi$  des hydrocarbures conjugués.

Dans cette méthode, on traite les termes  $h_{ij}$  comme des paramètres. Les intégrales  $h_{ii}$  sont notées  $\alpha_i$ , et appelées intégrales coulombiennes. Elles représentent les énergies des OA  $\chi_i$  avant interaction, et sont donc négatives. Les intégrales  $h_{ij}$  avec  $i \neq j$ , sont soit prises égales à zéro si les atomes  $i$  et  $j$  correspondants ne sont pas adjacents, soit notées  $\beta_{ij}$ , appelées intégrales de résonance. Elles sont elles aussi négatives.

En ce qui concerne les intégrales de recouvrement,  $S_{ij}$  est pris égal à zéro si  $i \neq j$ , et à 1 bien sûr si  $i = j$ .

Dans le cas général, on s'intéresse à des hydrocarbures conjugués, et on note  $\alpha$  l'intégrale coulombienne correspondant à une orbitale  $p_z$  d'un atome de carbone, et  $\beta$  l'intégrale de résonance entre les orbitales  $p_z$  de deux atomes de carbone adjacents.

Arrêtons nous un instant pour analyser ces hypothèses. Comme on considère des atomes identiques, il paraît logique de prendre tous les  $\alpha$  égaux. Pour les  $\beta$  en revanche, ce n'est pas si logique. En effet, même dans les polyènes, on a souvent une alternance de liaisons courtes et longues. On s'attendrait donc à avoir au moins deux jeux de paramètres  $\beta$ . Finalement, comme on le verra en TD, ça marche bien comme ça . . . donc on le garde !

Lorsque l'on considère des atomes autres que le carbone, appelés hétéroatomes, les valeurs des intégrales sont données par rapport aux intégrales du carbone :

$$\alpha_X = \alpha + k_X\beta \quad (8)$$

$$\beta_{XY} = p_{XY}\beta \quad (9)$$

Pour les termes  $\beta_{XY}$ , on suppose implicitement qu'il n'y a que des liaisons X-C, et on utilise la notation  $\beta_X$ .

Voici quelques valeurs pour  $\alpha_X$  et pour  $\beta_X = \beta_{XC}$  :

Atome	Exemple	$k_X$	$p_X$
N à 1 électron	Pyridine	0.5	1
N à 2 électrons	Pyrole	1.5	0.8
O à 1 électron	<chem>CH2=CHCH=O</chem>	1	1
O à 2 électrons	Enolate	2	0.8
F à 2 électrons		3	0.7
<chem>CH3</chem> (2 électrons)	<chem>CH3CH=O</chem>	2	0.7

Dernière remarque : bien que cette méthode repose sur des approximations discutables, un choix judicieux permet d'obtenir de bons résultats, comme nous le verrons en TD. En particulier, associé avec des règles simples comme la règle de la HO ou celles des Orbitales Frontières, elle permet d'établir de nombreuses prédictions.

#### III.2 Méthode de Hückel étendue

Je vous renvoie à nouveau vers le support de cours des *Rappels de Chimie théorique*. Notons juste que c'est la méthode la plus proche de ce que l'on fait lorsque l'on fait des OM à la main. En particulier, contrairement à la méthode de Hückel simple, on retrouve le fait qu'une interaction à 2 électrons dans 2 orbitales est stabilisante (et proportionnelle à  $S^2/\Delta\epsilon$ ) alors qu'une interaction à 4 électrons dans 2 orbitales est déstabilisante (et proportionnelle à  $S^2$ ), comme nous le verrons dans le cours suivant.

## IV Applications de la méthode de Hückel simple

### IV.1 Procédure générale

Voici donc une façon de procéder :

1. Écrire la molécule proprement, avec des axes bien identifiés. Numérotter les atomes participant au système  $\pi$ .
  2. Écrire le déterminant associé, en faisant attention aux paramètres choisis (qui dépendent parfois du nombre d'électrons impliqués).
  3. On fait un changement de variable en divisant tout par  $\beta$  et en posant :  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ .
  4. Si le déterminant n'est pas trop gros (genre pas plus de 3x3) on le développe et on le résout. Sinon, il est bon de chercher les éléments de symétrie de la molécule... on y reviendra.
- Si votre machine sait diagonaliser des matrices, vous pouvez lui demander de diagonaliser la matrice  $(H - \alpha I)/\beta$  puis il faut convertir les valeurs propres trouvées avec  $\epsilon_i = \alpha + x_i * \beta$ .

### IV.2 Résultats d'un calcul Hückel

Bien sûr, les premiers résultats d'un calcul Hückel sont les énergies et la forme des OM. On peut cependant obtenir plus ! Entre autre, on peut obtenir :

1. La densité entre deux orbitales atomiques  $\chi_i$  et  $\chi_j$ , aussi appelée *indice de liaison* :

$$D_{ij} = \sum_p n_p c_i^p c_j^p,$$

où la somme est réalisée sur les OM, et  $n_p$  correspond à l'occupation de l'OM  $\phi_p$ .

2. En Hückel étendue (ou une autre méthode dans laquelle les recouvrements sont non nuls), on définit aussi la population de recouvrement entre deux orbitales atomiques  $\chi_i$  et  $\chi_j$  :

$$P_{ij} = \sum_p n_p c_i^p c_j^p S_{ij}.$$

Notez qu'en Hückel, seul  $P_{ii}$  est non nul car  $S_{ij} = \delta_{ij}$

3. Population nette d'une OA  $\chi_i$  :

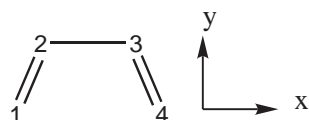
$$P_i = P_{ii} = \sum_p n_p (c_i^p)^2$$

4. Population brute d'une OA  $\chi_i$  :  $q_i = P_i + 0.5 * \sum_j P_{ij}$ . En Hückel, les populations brute et nette sont égales.
5. Charge nette d'un atome A :  $Q_A = Z'_A - \sum_{i \in A} q_i$ , où  $Z'_A$  est le nombre d'électrons de l'atome A impliqués dans le système  $\pi$ .

### IV.3 Utilisation de la symétrie

Lorsque la molécule devient un peu complexe, il est rapidement très pénible de diagonaliser directement la matrice hamiltonienne. Ainsi, on va utiliser les propriétés de symétrie de la molécule, et surtout le fait que seules des fonctions de même symétrie peuvent interagir ensemble. Ainsi, il sera plus facile de travailler avec les fonctions adaptées à la symétrie : on va remplacer la diagonalisation d'une grosse matrice, par plusieurs petites diagonalisation.

Démonstration (déjà vu en chimie théorique de base) : le butadiène !



1. Écrivez le déterminant 4x4 pour cette molécule.
2. Construisez les fonctions symétriques et antisymétriques par rapport au plan  $\sigma_{yz}$ . Construire le déterminant de Hückel associé à ces nouvelles fonctions. Résoudre. Conclusions?

#### IV.4 Polyènes

Le cas des polyènes linéaires et cycliques a été résolu une fois pour toutes par Coulson. Par la suite, on note  $\epsilon_i$  l'énergie de l'OM  $\phi_i$  et  $c_j^i$  le coefficient de l'OA  $\chi_j$  dans l'OM  $\phi_i$ . Pour un polyène linéaire (de formule brute  $C_nH_{n+2}$ ) :

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos \frac{i\pi}{n+1}, \quad i = 1, \dots, n \quad (10)$$

$$c_j^i = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{ij\pi}{n+1} \quad (11)$$

Pour un polyène cyclique (de formule brute  $C_nH_n$ ) :

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos \frac{2i\pi}{n} \quad (12)$$

$$c_j^i = \sqrt{\frac{2}{n}} \sin \frac{2ij\pi}{n} \quad \text{pour } j > 0 \quad (13)$$

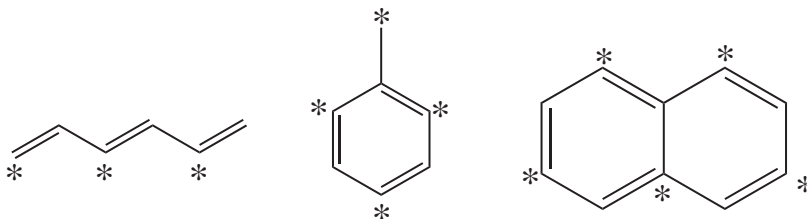
$$= \sqrt{\frac{2}{n}} \cos \frac{2ij\pi}{n} \quad \text{pour } j \leq 0 \quad (14)$$

Pour calculer l'énergie  $\epsilon_i$ ,  $i$  vaut successivement  $0, \pm 1, \dots, \pm \frac{n-1}{2}$  pour  $n$  impair et  $0, \pm 1, \dots, \pm \frac{n-2}{2}, + \frac{n}{2}$  pour  $n$  pair.

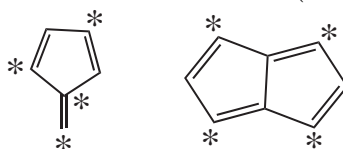
#### IV.5 Hydrocarbures alternants

Si on marque d'une étoile un atome d'un hydrocarbure sur deux, deux classes émergent : les systèmes alternants, dans lesquels un atome étoilé est toujours entouré d'atomes non étoilés, et réciproquement, et les systèmes non alternants dans lesquels il existe une paire d'atomes voisins portant le même signe. Par convention, on considère que les centres étoilés sont les plus nombreux. Voici quelques exemples :

Hydrocarbures alternants (notés HA)



Hydrocarbures non-alternants (notés HnA)



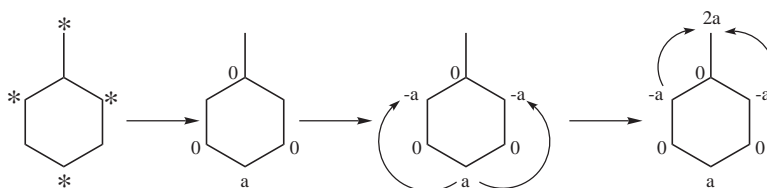
On sépare de plus les hydrocarbures alternants en deux sous classes suivant la parité du nombre de centre n.

Pourquoi définir ces nouvelles classes ? Simplement parce que les hydrocarbure alternant possèdent des propriétés sympathiques :

1. Théorème d'appariement : les énergies des OM sont symétriques par rapport à  $\alpha$ , et pour un couple d'OM appariées, les coefficients des atomes étoilés sont les mêmes, alors que les coefficients des atomes non étoilés sont opposés.

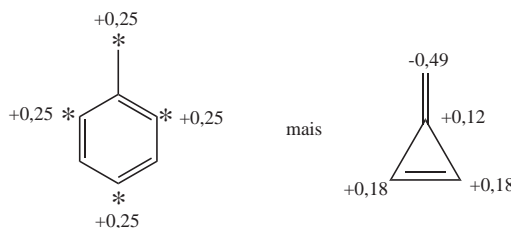
Conséquence :

- (a) pour les HA impairs, il existe une OM non liante.
- (b) Dans une OM non liante, les coefficients des atomes non étoilés sont nuls.
- (c) Dans une OM non liante, la somme des coefficients des centres étoilés entourant un atome non étoilé est nulle. Ceci permet de trouver les coefficients d'une OM non liante sans (presque) aucun calcul :



En utilisant la normalisation, on obtient  $a^2 + a^2 + a^2 + (2a)^2 = 1$  soit  $a = 1/\sqrt{7}$ .

2. La densité électronique des HA pairs vaut 1.0 sur tous les centres. Pour les HA impairs, la charge ou l'électron excédentaire est équitablement réparti(e) sur tous les centres étoilés :



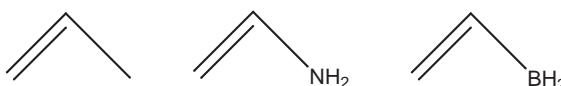
3. Les HA cycliques avec des cycles pairs ont une OM liante à  $\alpha + 2\beta$  (et donc une antiliante à  $\alpha - 2\beta$ ).

## Deuxième partie

# Mise en application

### Exercice 1

1. Écrire dans la méthode de Hückel les déterminants séculaires des molécules suivantes :



2. Justifier que l'on peut prendre  $\alpha_B = \alpha - \beta$  et  $\beta_B = 0,7\beta$ .
3. Résoudre les déterminants.

### Correction

La première molécule peut être interprétée comme le radical allyle  $H_2C = CHCH_2$  ou le propène  $H_2C = CHCH_3$ . Pour le radical allyle, on retrouve les résultats classiques :

Énergie	$c_1$	$c_2$	$c_3$
$\alpha + \sqrt{2}\beta$	1/2	$1/\sqrt{2}$	1/2
$\alpha$	$1/\sqrt{2}$		$-1/\sqrt{2}$
$\alpha - \sqrt{2}\beta$	1/2	$-1/\sqrt{2}$	1/2

Pour le propène, en prenant  $\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$  et  $\beta_{CMe} = 0,7\beta$ , on obtient, en numérotant 3 le carbone du méthyle :

Énergie	$c_1$	$c_2$	$c_3$
$\alpha + 2,269\beta$	0,16	0,35	0,92
$\alpha + 0,814\beta$	-0,73	-0,54	0,39
$\alpha - 1,083\beta$	0,67	-0,72	0,16

Pour le propénamine, en prenant  $\alpha_N = \alpha + 1,5\beta$  et  $\beta_{CN} = 0,8\beta$ , on obtient, en numérotant 3 l'atome d'azote :

Énergie	$c_1$	$c_2$	$c_3$
$\alpha + 1,947\beta$	0,24	0,47	0,85
$\alpha + 0,682\beta$	0,72	0,49	-0,48
$\alpha - 1,129\beta$	0,65	-0,73	0,22

Pour le vinyle borane, en prenant  $\alpha_B = \alpha - \beta$  et  $\beta_{CB} = 0,7\beta$ , on obtient, en numérotant 3 l'atome de bore :

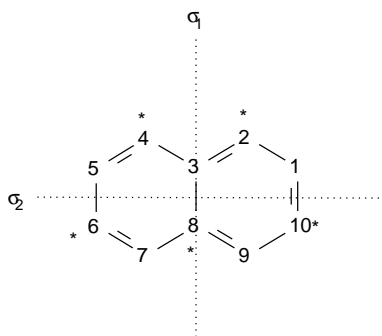
Énergie	$c_1$	$c_2$	$c_3$
$\alpha + 1,545\beta$	0,529	0,225	0,818
$\alpha + 0,577\beta$	0,845	0,488	0,217
$\alpha - 1,122\beta$	-0,151	0,17	-0,97

## Exercice 2

Utiliser judicieusement les propriétés du naphthalène pour calculer ses OM et leurs énergies.

### Correction

Pour le naphthalène, nous allons utiliser le fait que c'est un hydrocarbure alternant pair et qu'il possède deux plans de symétrie :



On peut regrouper les OM en quatre groupes suivant leur symétrie :

$\sigma_1$	$\sigma_2$	Propriétés
S	S	1 + 10 + 5 + 6; 2 + 9 + 4 + 7; 3 + 8
S	A	1 + 5 - 10 - 6; 2 + 4 - 9 - 7; 3 - 8
A	S	1 - 5 + 10 - 6; 2 + 9 - 4 - 7
A	A	1 - 10 - 5 + 6; 2 - 9 - 4 + 7

On voit déjà que le plus grand déterminant sera au maximum 3x3 au lieu de 10x10! On considère les OM AA. Ceci conduit au hamiltonien 2x2 suivant :

$$H = \begin{pmatrix} \alpha - \beta - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{pmatrix}$$

Ce qui conduit à :

$$\begin{array}{l} \alpha + 0,618\beta \\ \alpha - 1,618\beta \end{array} \left| \begin{array}{ccccccccc} -0,26 & -0,43 & 0 & 0,43 & 0,26 & -0,26 & -0,43 & 0 & 0,43 & 0,26 \\ 0,43 & -0,26 & 0 & 0,26 & -0,43 & 0,43 & -0,26 & 0 & 0,26 & -0,43 \end{array} \right.$$

En utilisant les propriétés des hydrocarbures alternant, on obtient deux OM de plus :

$$\begin{array}{l} \alpha - 0,618\beta \\ \alpha + 1,618\beta \end{array} \left| \begin{array}{ccccccccc} -0,26 & 0,43 & 0 & 0,43 & -0,26 & -0,26 & 0,43 & 0 & -0,43 & 0,26 \\ 0,43 & 0,26 & 0 & -0,26 & -0,43 & -0,43 & -0,26 & 0 & 0,26 & 0,43 \end{array} \right.$$

qui sont de symétrie AS, donc un déterminant 2x2 de moins à résoudre.

Il reste deux déterminants 3x3 à résoudre, commençons par les OM SS :

$$H = \begin{pmatrix} \alpha + \beta - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \sqrt{2}\beta \\ 0 & \sqrt{2}\beta & \alpha + \beta - E \end{pmatrix}$$

Ce qui conduit à :

$$\begin{array}{l} \alpha + \beta \\ \alpha + 2,303\beta \\ \alpha - 1,303\beta \end{array} \left| \begin{array}{ccccccccc} 0,41 & 0 & -0,41 & 0 & 0,41 & 0,41 & 0 & -0,41 & 0 & 0,41 \\ 0,23 & 0,30 & 0,46 & 0,30 & 0,23 & 0,23 & 0,30 & 0,46 & 0,30 & 0,23 \\ 0,17 & -0,40 & 0,35 & -0,40 & 0,17 & 0,17 & -0,40 & 0,35 & -0,40 & 0,17 \end{array} \right.$$

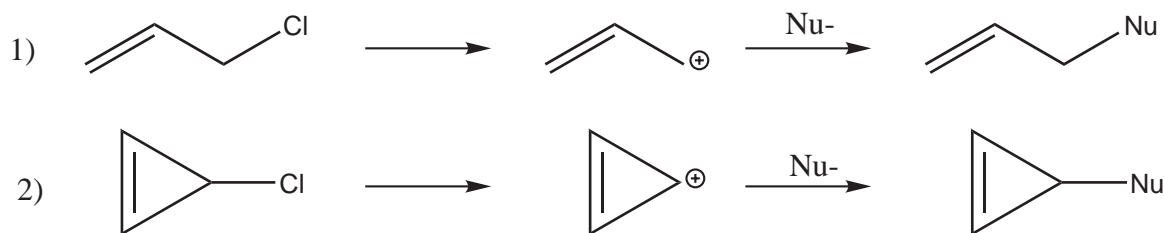
Les propriétés des hydrocarbures alternants terminent notre travail :

$$\begin{array}{l} \alpha - \beta \\ \alpha - 2,303\beta \\ \alpha + 1,303\beta \end{array} \left| \begin{array}{ccccccccc} 0,41 & 0 & -0,41 & 0 & 0,41 & -0,41 & 0 & 0,41 & 0 & -0,41 \\ 0,23 & -0,30 & 0,46 & -0,30 & 0,23 & -0,23 & 0,30 & -0,46 & 0,30 & -0,23 \\ 0,17 & 0,40 & 0,35 & 0,40 & 0,17 & -0,17 & -0,40 & -0,35 & 0,40 & -0,17 \end{array} \right.$$

On voit donc que l'utilisation de la symétrie a réduit le déterminant 10x10 en déterminants 2x2 et 3x3, et que le théorème d'appariement pour les hydrocarbures alternants a permis de ne résoudre qu'un déterminant sur deux, soit une belle économie de calculs.

### Exercice 3

On veut savoir, parmi les deux réactions suivantes, celle qui est la plus favorisée sous contrôle cinétique :



Pour cela, calculer l'énergie de stabilisation  $\pi$  de chaque intermédiaire cationique et conclure.

### Exercice 4 : 2006C, Partie A-II

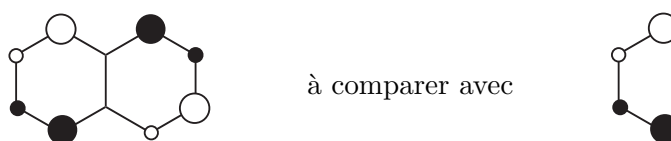
Le texte de l'épreuve est disponible sur l'EPI et dans le recueil d'annales distribué en début d'année.



② Méthode des Fragments

## I Introduction

On a vu dans le cours précédent comment construire les OM d'une molécule à partir des orbitales atomiques. Si cette construction est relativement aisée pour de petites molécules (diatomiques, triatomiques simples), elle est difficilement utilisable pour de grosses molécules. Un point, parmi d'autres, fort regrettable est la difficulté d'utiliser notre expérience en construction d'OM pour aborder les OM de systèmes plus complexes. Par exemple, nous avons construit successivement les OM du butadiène et du naphthalène, en partant de zéro à chaque fois. Or, ces deux systèmes sont pourtant très similaires :



La méthode des fragments utilise cette ressemblance pour nous permettre de construire les OM de systèmes complexes à partir de celles de systèmes plus simples. Nous allons développer deux approches :

- lorsque l'on veut les OM exactes d'un système, on utilisera une approche *variationnelle* : on va d'abord réorganiser les orbitales atomiques en orbitales de fragments (Of) puis diagonaliser l'Hamiltonien dans cette nouvelle base. On peut donc voir ceci comme une pré-diagonalisation.
- Le plus souvent (en tout cas à l'agrégation), on est plus intéressé par les modifications induites par la substitution d'un groupement par un autre. Par exemple, on voudrait savoir si le système  $\pi$  du propène est plus développé sur le carbone portant le méthyle ou sur l'autre.<sup>1</sup> Dans ce cas là, on peut utiliser une méthode *perturbationnelle*.

## II Méthode variationnelle

Cette méthode est en fait très similaire à ce que l'on a déjà fait lorsque l'on a utilisé la symétrie pour résoudre un problème. En effet, on peut voir les orbitales de symétrie (OS) comme des intermédiaires dans la construction des OM :  $OA \rightarrow OS \rightarrow OM$ .

Ici, on va utiliser des orbitales de fragments comme intermédiaires :  $OA \rightarrow Of \rightarrow OM$ . Ce qui se traduit par :

1. Séparation de la molécule M en fragments A et B
2. Construction des Of pour chaque fragment :

$$Of_p^{(A)} = \sum_{j \in OA \text{ de A}} \xi_j^{p(A)} \chi_j \quad (1)$$

$$Of_q^{(B)} = \sum_{k \in OA \text{ de B}} \xi_k^{q(B)} \chi_k \quad (2)$$

<sup>1</sup>Ben oui, y'a des gens qui se posent des questions bizarres.

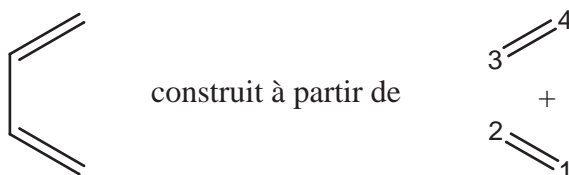
3. Construction des OM par recombinaison des Of :

$$\phi_i = \sum_{p \in \text{Of de A}} f_p^i O f_p^{(A)} + \sum_{q \in \text{Of de B}} f_q^i O f_q^{(B)} \quad (3)$$

On peut bien sûr généraliser cette décomposition à plus de deux fragments, en regroupant les Of sous le nom  $O f_p$  indépendamment du fragment auxquelles elles appartiennent :

$$\phi_i = \sum_{p \in \text{Of}} f_p^i O f_p \quad (4)$$

Un petit exemple pour clarifier les choses : construisons les OM  $\pi$  du butadiène à partir de celles de l'éthylène :

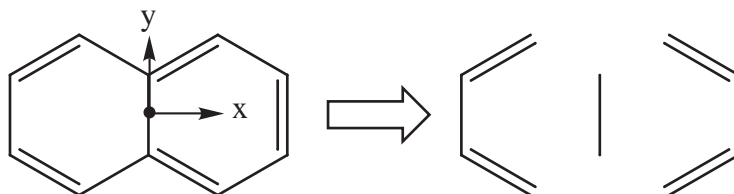


Dans ce cas, les orbitales de fragments sont :

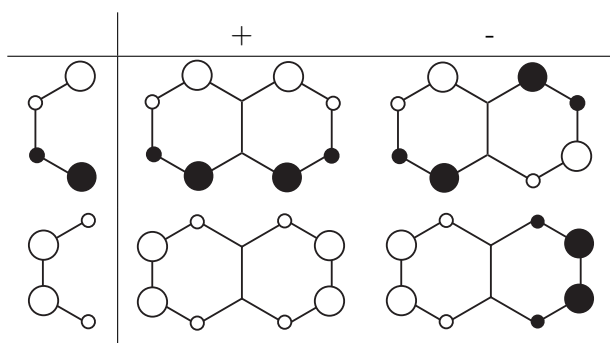
$$O f_1 = \frac{p_1 + p_2}{\sqrt{2}} \quad O f_3 = \frac{p_3 + p_4}{\sqrt{2}} \quad (5)$$

$$O f_2 = \frac{p_1 - p_2}{\sqrt{2}} \quad O f_4 = \frac{p_3 - p_4}{\sqrt{2}} \quad (6)$$

Bien que cet exemple illustre une façon d'utiliser les fragments, il est souvent plus efficace de combiner l'utilisation de tous les outils dont on dispose, à savoir : symétrie et fragments. Ainsi, lorsqu'on le peut, il est plus efficace de combiner des fragments qui respectent la symétrie de la molécule. Ainsi, on peut décomposer le naphthalène en trois fragments :



On connaît les orbitales  $\pi$  du butadiène et de l'éthylène qu'on va utiliser pour construire celles du naphthalène. Le plan (yz) est un plan de symétrie de la molécule, et il échange les deux fragments butadiène. Les orbitales de fragment de symétrie s'obtiennent donc par somme et différence des OM des butadiènes, par exemple :



On voit que la combinaison en opposition de phase conduit directement à deux OM du naphthalène ( $\phi_2$  et  $\phi_5$ ) car les OM du fragment éthylène sont forcément symétrique par rapport au plan. Par ailleurs, la combinaison en phase donne deux OS qui devront être combinées avec les Of de l'éthylène.

Je vous laisse le loisir de terminer cette fragmentation en exercice !

### III Méthode perturbative

Contrairement au paragraphe précédent, on ne cherche plus à déterminer les « vraies » OM du système, mais seulement leur « allure ». On peut donc utiliser la théorie des perturbations... dont nous allons seulement rappeler les bases ici. Pour un développement plus poussé, je vous renvoie à l'excellent livre de Cohen-Tannoudji *et al. Mécanique Quantique* (chapitre XI, Tome 2).

#### III.1 Mise en bouche

On suppose que l'on peut écrire l'Hamiltonien total du système comme la somme d'un Hamiltonien approché  $\widehat{H}^0$  et d'un terme perturbatif  $\widehat{W}$ , « petit » par rapport à  $\widehat{H}^0$ . Nous verrons plus tard ce que « petit » signifie. On suppose de plus que l'on peut écrire le terme perturbatif sous la forme  $\widehat{W} = \lambda \widehat{V}$ , soit :

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + \lambda \widehat{V} \quad (7)$$

On cherche maintenant les fonctions propres et les valeurs propres associées sous la forme :

$$\Psi_i = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \Psi_i^{(k)} \quad (8)$$

$$E_i = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_i^{(k)} \quad (9)$$

où  $\lambda^k$  représente  $\lambda$  à la puissance  $k$  et  $\Psi_i^{(k)}$  et  $E_i^{(k)}$  les corrections à l'ordre  $k$  de la fonction d'onde et de l'énergie respectivement. Notre but est de calculer ces corrections. La première étape est de remarquer que les fonctions propres de  $\widehat{H}^0$ , notées  $\{\Psi_j^0\}$  associées aux énergies  $E_j^0$ ,<sup>2</sup> forment une base dans laquelle on peut développer les termes correctifs  $\Psi_i^{(k)}$ . L'équation précédente (8) peut donc s'écrire :

$$\text{on note } \Psi_i^{(k)} = \sum_j c_j^{i(k)} \Psi_j^0 \quad (10)$$

$$\text{et donc } \Psi_i = \sum_j \left( \sum_{k=0}^{\infty} c_j^{i(k)} \lambda^k \right) \Psi_j^0 \quad (11)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left( \sum_j c_j^{i(k)} \Psi_j^0 \right) \quad (12)$$

---

<sup>2</sup>On notera la subtile différence de notation entre la fonction propre de  $\widehat{H}^0$  notée  $\Psi_i^0$  et la fonction propre de  $\widehat{H}$  à l'ordre 0, notée  $\Psi_i^{(0)}$ . Cela peut sembler tordu pour l'instant, mais laissons le temps au temps ...

## III.2 État non dégénéré

On suppose dans un premier temps que l'état d'énergie  $E_i^0$  est non dégénéré. Avec les notations précédentes, l'équation de Schrödinger s'écrit maintenant :

$$\widehat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (13)$$

$$\text{soit } \left(\widehat{H}^0 + \lambda\widehat{V}\right) \left[ \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left( \sum_j c_j^{i(k)} \Psi_j^0 \right) \right] = \left( \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_i^{(k)} \right) \left[ \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left( \sum_j c_j^{i(k)} \Psi_j^0 \right) \right] \quad (14)$$

Puisque  $\lambda$  est quelconque, les coefficients pour chaque puissance de  $\lambda$  doivent être égaux.

### III.2.1 Ordre 0

A l'ordre 0, l'équation (14) devient :

$$\widehat{H}^0 \left( \sum_j c_j^{i(0)} \Psi_j^0 \right) = E_i^{(0)} \left( \sum_j c_j^{i(0)} \Psi_j^0 \right) \quad (15)$$

Le premier point est qu'il semble normal que l'on ait :

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_i^{(0)} = E_i^0 \quad (16)$$

Autrement dit, l'énergie perturbée doit tendre vers l'énergie non perturbée lorsque la perturbation disparaît.<sup>3</sup> Ainsi, à l'ordre 0, on a :  $E_i^{(0)} = E_i^0$ .

L'équation (15) prend alors toute sa signification lorsque l'on se souvient que

$$\Psi_i^{(0)} = \left( \sum_j c_j^{i(0)} \Psi_j^0 \right).$$

En effet, elle s'écrit alors :

$$\widehat{H}^0 \Psi_i^{(0)} = E_i^0 \Psi_i^{(0)} \quad (17)$$

Puisque l'on a supposé que l'état  $\{E_i, \Psi_i\}$  était non dégénéré, cela signifie que  $\Psi_i^{(0)} \propto \Psi_i^0$ . La convention habituelle est de normaliser  $\Psi_i$  à l'ordre considéré. D'où on peut conclure, à l'ordre 0 :

$$\Psi_i^{(0)} = \Psi_i^0 \quad (18)$$

$$E_i^{(0)} = E_i^0 \quad (19)$$

### III.2.2 Ordre 1

A l'ordre 1, l'équation (14) devient :

$$\sum_j c_j^{i(1)} E_j^0 \Psi_j^0 + V \Psi_i^0 = E_i^0 \left( \sum_j c_j^{i(1)} \Psi_j^0 \right) + E_i^{(1)} \Psi_i^0 \quad (20)$$

Pour tirer toute l'information de cette équation, on la projette successivement sur  $\Psi_k^0$  avec  $k = i$  puis  $k \neq i$ .

$$k = i \Rightarrow E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^0 | V | \Psi_i^0 \rangle = V_{ii} \quad (21)$$

$$k \neq i \Rightarrow c_k^{i(1)} = \frac{\langle \Psi_k^0 | V | \Psi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_k^0} = \frac{V_{ik}}{E_i^0 - E_k^0} \quad (22)$$

---

<sup>3</sup>C'est presque une Lapalissade.

Il nous manque la détermination de  $c_i^{i(1)}$ . La condition de normalisation impose qu'il soit nul. Ainsi, à l'ordre 1, nous avons :

$$\Psi_i^{(1)}(\lambda) = \Psi_i^0 + \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{E_i^0 - E_j^0} \Psi_j^0 \quad (23)$$

$$E_i^{(1)}(\lambda) = E_i^0 + V_{ii} + O(\lambda^2) \quad (24)$$

Remarques importantes :

1. on voit que l'énergie à l'ordre 1 s'exprime en fonction de la fonction d'onde à l'ordre 0.
2. La correction de la fonction d'onde dépend des éléments de matrice de la perturbation  $W$ . Nous pouvons donc expliciter ce que « petit » signifie : Il faut que les éléments de la matrice  $W$  soit petits devant toutes les différence d'énergie  $E_i^0 - E_j^0$ .

### III.2.3 Ordre 2

Les mêmes raisonnements que précédemment conduisent aux résultats suivants pour l'énergie à l'ordre 2 :

$$E_i^{(2)}(\lambda) = E_i^0 + V_{ii} + \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Psi_j^0 | V | \Psi_i^0 \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} + O(\lambda^3) \quad (25)$$

Encore une fois, l'énergie à l'ordre 2 s'exprime en fonction de la fonction d'onde à l'ordre 1. Ainsi, le plus souvent, on utilisera l'énergie à l'ordre 2 et les fonctions d'onde à l'ordre 1.

Petit exercice pour masochistes : Montrer qu'à l'ordre 2, on a

$$(k \neq i) \quad c_k^{i(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{V_{kj} V_{ji}}{(E_i^0 - E_j^0)(E_i^0 - E_k^0)} - \frac{V_{ik} V_{ii}}{(E_i^0 - E_k^0)^2} \quad (26)$$

$$c_i^{i(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}^2}{(E_i^0 - E_j^0)^2} \quad (27)$$

Pour plus de détails, vous pouvez aussi consulter le Landau& Lifchitz *Physique Théorique* (Chapitre VI) ou le livre de Hiberty&Nguyen.

### III.3 État dégénéré

Lorsque l'état  $i$  considéré est dégénéré, on ne peut plus utiliser l'approche précédente, car on ferait apparaître des termes du genre  $W_{ij}/(E_i^0 - E_j^0)$  lorsque  $i$  et  $j$  sont dégénérés. On peut montrer (voir Cohen-Tannoudji) qu'il suffit en fait de diagonaliser la perturbation  $W$  dans le sous espace des vecteurs propres associés à l'énergie  $E_i^0$ .

On pourrait alors se demander ce que l'on gagne puisque l'on diagonalise  $W$  au lieu de  $H$ . Si ce n'est pas évident au premier abord, il suffit de bien voir ce que l'on fait au lieu de ce qu'on devrait faire : on diagonalise  $W$  dans un sous-espace, souvent de petite dimension (1 ou 2 typiquement en chimie orbitale) au lieu de diagonaliser  $H$  dans un espace complet (qui pourrait être infini).

Pour clarifier, on suppose que l'énergie  $E_i^0$  est  $n$  fois dégénérée, associées aux vecteurs propres  $\Psi_{i,1}^0, \Psi_{i,2}^0, \dots, \Psi_{i,n}^0$ . Après diagonalisation de  $W$  dans la base  $\{\Psi_{i,j}^0\}_{j=1,\dots,n}$ , on obtient de nouveaux vecteurs propres  $\Psi_{i,j}'^0$  associés à de nouvelles énergies.

Le plus souvent, on utilise ces nouvelles énergies (qui sont à l'ordre 1) avec les vecteurs propres  $\Psi_{i,j}'^0$  (qui sont à l'ordre 0). Si besoin est, on peut utiliser les formules précédentes, en utilisant les valeurs de  $W$  dans la nouvelle base pour obtenir les corrections aux ordres supérieurs.

### III.4 Applications à la méthode des fragments

Le développement précédent est très général et s'applique à tous les problèmes rencontrés en mécanique quantique. Nous allons voir comment il se formule lorsqu'on l'applique à l'interaction de deux fragments A et B.

Dans ce cas, l'Hamiltonien d'ordre 0 est la somme des Hamiltoniens de chaque fragment :  $H^0 = H_A + H_B$ , et les fonctions d'ordre 0 sont tout simplement les OM des fragments A et B. Cet Hamiltonien est exact lorsque les fragments sont à l'infini l'un de l'autre, mais il faut le compléter lorsque les deux fragments se rapprochent : on note  $H = H_A + H_B + W$  l'Hamiltonien perturbé.

Petit exercice : quelle est la forme de  $W$  ?

Il suffit ensuite d'appliquer les formules précédentes à notre cas ...

Remarques :

1. En fait la forme analytique de  $W$  n'est pas importante. Il nous suffira en fait de connaître le *signe* des éléments de  $W$ .
2. (Pour une deuxième lecture) une vision un peu rapide des choses pourrait faire croire que  $W$  est une matrice dont les termes diagonaux sont nuls. En effet, les termes diagonaux de  $H$  correspondent aux énergies des OM et on pourrait croire que ce terme est décrit complètement par  $H_A + H_B$ . L'exercice précédent montre en fait que c'est faux ! Ce qui implique que l'on aura *a priori* des corrections de l'énergie à l'ordre 1. Une analyse plus précise conduit à l'équation de Klopman-Salem que nous détaillerons dans le prochain cours (Réactivité bimoléculaire). Pour l'instant, on se contentera de noter que l'effet principal est la répulsion de Pauli, c'est à dire que  $W_{AA}$  et  $W_{BB}$  sont positifs.

## IV Applications

### IV.1 Interactions à deux et quatre électrons dans 2 OM

On considère une interaction entre deux Of  $\Phi_A$  et  $\Phi_B$  d'énergie  $\epsilon_A$  et  $\epsilon_B$ , avec  $\epsilon_A < \epsilon_B$ .<sup>4</sup> Après perturbation, on obtient deux OM  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$  d'énergie  $E_A$  et  $E_B$  :

$$\Psi_A = \Phi_A + \frac{W_{AB}}{\epsilon_A - \epsilon_B} \Phi_B \quad E_A = \epsilon_A + W_{AA} + \frac{W_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B} \quad (28)$$

$$\Psi_B = \Phi_B - \frac{W_{AB}}{\epsilon_A - \epsilon_B} \Phi_A \quad E_B = \epsilon_B + W_{BB} - \frac{W_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B} \quad (29)$$

Puisque l'on peut utiliser la théorie des perturbations, on a  $\frac{W_{AB}}{\epsilon_A - \epsilon_B} \ll 1$ . Ainsi, on voit que l'OM  $\Psi_A$  est développée majoritairement sur  $\Phi_A$  alors que  $\Psi_B$  l'est majoritairement sur  $\Phi_B$ .

Lorsque l'on place deux électrons appariés dans  $\Psi_A$ , le gain d'énergie est :  $\Delta E = 2E_A - 2\epsilon_A = 2\left(W_{AA} + \frac{W_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B}\right)$ .  $W_{AA}$  traduit la polarisation de l'Of  $\Phi_A$  lors de l'approche de B : c'est donc un terme qui est petit, et qu'on va négliger. On a alors  $\Delta E \approx 2E_A - 2\epsilon_A \leq 0$  : c'est une interaction favorable.

Si l'on place maintenant quatre électrons dans ces deux OM, on trouve une déstabilisation  $\Delta E = 2(E_A + E_B - \epsilon_A - \epsilon_B) = 2(W_{AA} + W_{BB}) > 0$ . C'est le résultat classique, que l'on obtient aussi avec la méthode de Hückel étendue :

$2e^-/2OM$  : Stabilisante,  $\Delta E \propto \frac{S^2}{\epsilon_A - \epsilon_B}$

$4e^-/2OM$  : Déstabilisante,  $\Delta E \propto S^2$

Petit exercice : retrouver ces résultats avec la méthode de Hückel étendue, en partant de 2 OA de même énergie, et en prenant  $h_{AB} = KS_{AB} \frac{h_{AA} + h_{BB}}{2}$ .

<sup>4</sup>Bien sûr ces Of peuvent être des OA.

*Remarque : Le résultat précédent n'est pas celui que l'on obtient avec la méthode de Hückel qui conduit à une destabilisation nulle. On retrouve ce résultat si l'on suppose  $W_{AA} = W_{BB} = 0$ , c'est à dire que l'on néglige la polarisation des Of. Or, c'est exactement ce que l'on fait d'habitude en Hückel simple : on néglige le recouvrement, et donc les interactions entre atomes non liés. Tout ceci est donc cohérent !*

Remarque, plutôt recommandée pour une seconde lecture<sup>5</sup> :

Voici une autre façon d'aborder le calcul des énergies des orbitales perturbées. Si vous regardez comment nous avons trouvé les formules de perturbation, par exemple les équations (21) et (22), vous remarquerez que l'on a supposé que les fonctions propres de  $\widehat{H}^0$ ,  $\{\Psi_i^0\}$ , formaient une base orthonormée. Ceci n'est pas toujours le cas lorsque l'on considère les OM localisées sur chacun des fragments A et B.<sup>6</sup>

En pratique, il y a deux bonnes raisons de négliger ce recouvrement :

1. Une raison physique : en réactivité, nous considérons souvent les interactions au début de la réaction, lorsque les fragments A et B sont encore relativement éloignés. Ainsi, il est légitime de négliger le recouvrement entre leurs OM.
2. Une raison technique : à l'agrégation, lorsque l'on veut trouver les OM du système ( $A + B$ ), on utilise la méthode de Hückel, dans laquelle le recouvrement est négligé. Ainsi, il serait un peu incongru de ne pas le négliger lorsque l'on utilise les méthodes perturbatives.

## IV.2 Interaction à trois orbitales

On considère maintenant les interactions entre deux fragments A et B, en supposant que *deux* orbitales de A (notées  $\Phi_{A_1}$  et  $\Phi_{A_2}$ ) peuvent interagir *une* orbitale de B (notée  $\Phi_B$ ), formant ainsi un système à trois orbitales. Pour simplifier les choses, on suppose que l'on a  $\epsilon_{A_1} < \epsilon_B < \epsilon_{A_2}$ . Les formules précédentes nous donne :

$$\Psi_{A_1}^{(1)} = \Phi_{A_1} + \frac{W_{A_1B}}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_B} \Phi_B + \frac{W_{A_1A_2}}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_{A_2}} \Phi_{A_2} \quad E_{A_1}^{(2)} = \epsilon_{A_1} + W_{A_1A_1} + \frac{W_{A_1B}^2}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_B} + \frac{W_{A_1A_2}^2}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_{A_2}} \quad (30)$$

$$\Psi_B^{(1)} = \Phi_B - \frac{W_{A_1B}}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_B} \Phi_{A_1} + \frac{W_{BA_2}}{\epsilon_B - \epsilon_{A_2}} \Phi_{A_2} \quad E_B^{(2)} = \epsilon_B + W_{BB} - \frac{W_{A_1B}^2}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_B} + \frac{W_{BA_2}^2}{\epsilon_B - \epsilon_{A_2}} \quad (31)$$

$$\Psi_{A_2}^{(1)} = \Phi_{A_2} - \frac{W_{A_1A_2}}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_{A_2}} \Phi_{A_1} - \frac{W_{BA_2}}{\epsilon_B - \epsilon_{A_2}} \Phi_B \quad E_{A_2}^{(2)} = \epsilon_{A_2} + W_{A_2A_2} - \frac{W_{A_1A_2}^2}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_{A_2}} - \frac{W_{BA_2}^2}{\epsilon_B - \epsilon_{A_2}} \quad (32)$$

Comme précédemment, on va supposer que  $W_{A_1A_1} = W_{BB} = W_{A_2A_2} = 0$ , ce qui facilite la discussion et ne change pas les tendances. Puisque les orbitales  $\Phi_{A_1}$  et  $\Phi_{A_2}$  appartiennent au même fragment A, on a de plus  $W_{A_1A_2} = 0$ , ce qui conduit à

$$\Psi_{A_1}^{(1)} = \Phi_{A_1} + \frac{W_{A_1B}}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_B} \Phi_B \quad E_{A_1}^{(2)} = \epsilon_{A_1} + \frac{W_{A_1B}^2}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_B} \quad (33)$$

$$\Psi_B^{(1)} = \Phi_B - \frac{W_{A_1B}}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_B} \Phi_{A_1} + \frac{W_{BA_2}}{\epsilon_B - \epsilon_{A_2}} \Phi_{A_2} \quad E_B^{(2)} = \epsilon_B - \frac{W_{A_1B}^2}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_B} + \frac{W_{BA_2}^2}{\epsilon_B - \epsilon_{A_2}} \quad (34)$$

$$\Psi_{A_2}^{(1)} = \Phi_{A_2} - \frac{W_{BA_2}}{\epsilon_B - \epsilon_{A_2}} \Phi_B \quad E_{A_2}^{(2)} = \epsilon_{A_2} - \frac{W_{BA_2}^2}{\epsilon_B - \epsilon_{A_2}} \quad (35)$$

Faisons une courte pause pour voir ce que ces équations nous apprennent. Nous voyons que :

<sup>5</sup>Ce qui suit est largement hors du programme de l'agrégation, donc n'y passez pas trop de temps. C'est juste si jamais vous vous étiez posés la question vous aussi !

<sup>6</sup>Si le recouvrement était nul, il n'y aurait pas d'interaction, ce serait donc un peu ennuyeux pour avoir une réaction.

- $\Psi_{A_1}$  résulte d'une interaction *liante* entre  $\Phi_{A_1}$  et  $\Phi_B$ ,
- $\Psi_B$  résulte d'une interaction *antiliante* entre  $\Phi_B$  et  $\Phi_{A_1}$  et *liante* entre  $\Phi_B$  et  $\Phi_{A_2}$ ,
- $\Psi_{A_2}$  résulte d'une interaction *antiliante* entre  $\Phi_{A_2}$  et  $\Phi_{A_1}$ .

On voit que seule l'orbitale  $\Psi_B$  provient d'une vraie interaction à trois orbitales. En effet, l'orbitale  $\Phi_{A_1}$  n'est pas perturbée par  $\Phi_{A_2}$  et réciproquement. Il faut donc aller jusqu'à l'ordre 2 (en fonction d'onde, et 3 pour l'énergie) pour voir la polarisation. Avant de nous aventurer dans cette jungle d'équations, essayons de voir pourquoi il faut l'ordre 2. L'absence d'interaction entre  $\Phi_{A_1}$  et  $\Phi_{A_2}$  provient du fait que ce sont deux orbitales du même fragment qui sont donc orthogonales. Or, lorsque le fragment B approche, le système à considérer n'est plus A seul, mais A+B pour lequel ces deux orbitales ne sont plus orthogonales. D'un point de vue perturbatif, cela se traduit par  $\langle \Phi_{A_1} | \Phi_{A_2} \rangle = 0$  mais  $\langle \Psi_{A_1}^{(1)} | \Psi_{A_2}^{(1)} \rangle \neq 0$ . Ainsi, les fonctions d'onde à l'ordre 1 peuvent interagir : on a une interaction indirecte via B.

En utilisant les équation 26 et 27 et le fait que  $W_{A_1A_1} = W_{A_2A_2} = W_{A_1A_2} = 0$ , on obtient finalement :

$$\Psi_{A_1}^{(2)} = \Phi_{A_1} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{W_{A_1B}^2}{(\epsilon_{A_1} - \epsilon_B)^2} \right) + \frac{W_{A_1B}}{\epsilon_{A_1} - \epsilon_B} \Phi_B + \frac{W_{A_1B}W_{BA_2}}{(\epsilon_{A_1} - \epsilon_B)(\epsilon_{A_1} - \epsilon_{A_2})} \Phi_{A_2} \quad (36)$$

$$\Psi_{A_2}^{(2)} = \Phi_{A_2} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{W_{A_2B}^2}{(\epsilon_{A_2} - \epsilon_B)^2} \right) - \frac{W_{BA_2}}{\epsilon_B - \epsilon_{A_2}} \Phi_B + \frac{W_{A_1B}W_{BA_2}}{(\epsilon_{A_2} - \epsilon_B)(\epsilon_{A_2} - \epsilon_{A_1})} \Phi_{A_1} \quad (37)$$

soit :

- $\Psi_{A_1}$  résulte d'une interaction *liante* entre  $\Phi_{A_1}$  et  $\Phi_B$  et *liante* entre  $\Phi_{A_1}$  et  $\Phi_{A_2}$ ,
- $\Psi_B$  résulte d'une interaction *antiliante* entre  $\Phi_B$  et  $\Phi_{A_1}$  et *liante* entre  $\Phi_B$  et  $\Phi_{A_2}$ ,
- $\Psi_{A_2}$  résulte d'une interaction *antiliante* entre  $\Phi_{A_2}$  et  $\Phi_{A_1}$  et *antiliante* entre  $\Phi_{A_2}$  et  $\Phi_B$ .

Ces résultats sont *toujours valables* quelque soit l'arrangement des Of de départ :

- l'Of la plus liante interagit de façon liante avec les deux autres,
- l'Of la plus antiliante interagit de façon antiliante avec les deux autres,
- l'Of intermédiaire interagit de façon antiliante avec la plus stable et liante avec la moins stable.

Petit exercice : Construire les OM de  $AH_2$  coudée en tenant compte explicitement de l'interaction des 3 OF de symétrie  $A_1$ .

### IV.3 Classement des fragments

On répartit les fragments en différentes familles, ayant parfois différent noms suivant le contexte. Avant de les détailler, définissons deux orbitales particulières<sup>7</sup> : la dernière OM occupée est appelée l'OM la plus Haute Occupée, HO en français et HOMO en anglais (Highest Occupied Molecular Orbital) ; la première OM vacante est appelée l'OM la plus Basse Vacante, BV en français et LUMO en anglais (Lowest Occupied Molecular Orbital). Enfin, l'ensemble de ces deux orbitales constitue les Orbitales Frontières (OF). Passons maintenant aux définitions des familles.

Donneur : On dira d'un fragment qu'il est donneur si sa HO est haute en énergie, et qu'il augmente l'énergie de la HO du fragment avec lequel il interagit. C'est le cas de  $-NR_2$ ,  $-OR$ ,  $-SH$ ,  $-Cl$ , ...

Accepteur : Réciproquement, un fragment sera accepteur si sa BV est basse en énergie, et qu'il baisse l'énergie de la BV du fragment avec lequel il interagit. C'est le cas par exemple de  $-BR_2$ ,  $-C(=O)R$ ,  $-C(=O)OR$ ,  $-NO_2$ ,  $-CN$ , ...

<sup>7</sup>Comme si vous ne les connaissiez pas déjà :-)!



Petits exercices :

1. En reprenant l'exercice 1 du cours précédent, vérifier que la HO de  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{NH}_2$  est plus haute que celle de l'éthylène. Le calcul des OM montre que la HO est maintenant développée plus sur le C en  $\beta$  de l'amine.
2. Même question pour  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{BH}_2$  est plus haute que celle de l'éthylène. Où se situent les gros coefficients de la HO et de la BV ?

La figure 1, de la présente page, résume l'effet de différents substituants pour l'éthylène et le butadiène.

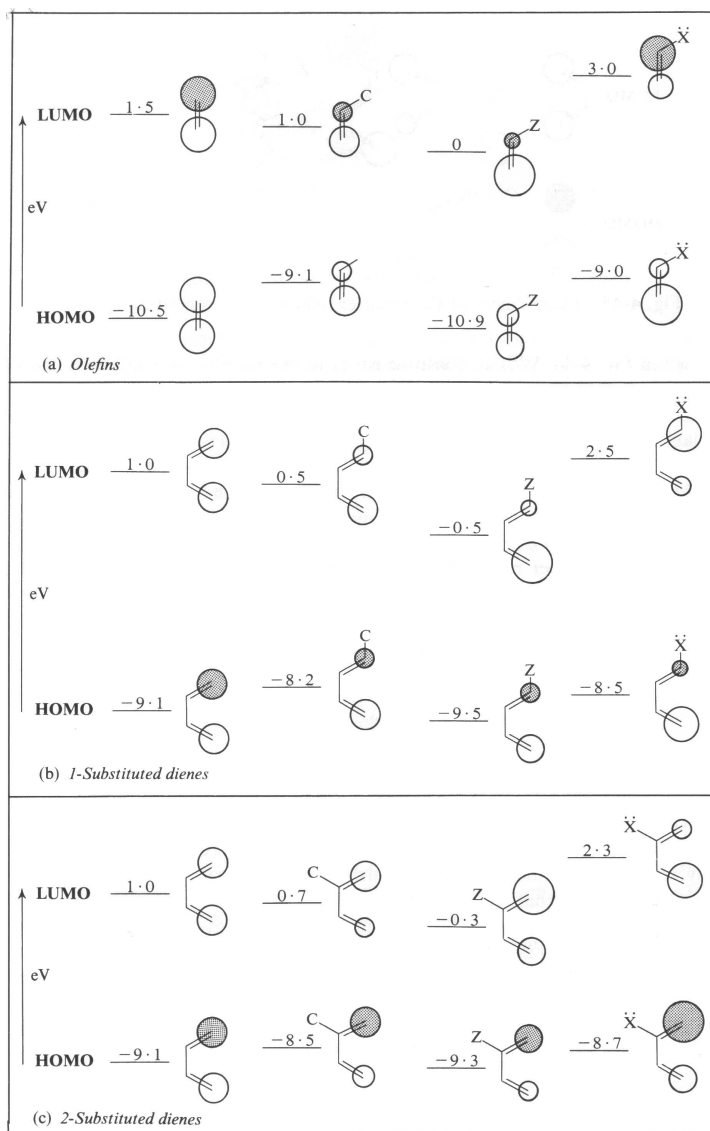


Fig. 4-46 Frontier orbital energies and coefficients of olefins and dienes. Energies are typical values for each class of olefin and diene.<sup>40</sup> (1 eV = 23 kcal = 96.5 kJ)

FIG. 1 – HO et BV pour quelques substituants. C représente un groupement qui se conjugue (par exemple  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), Z un groupement attracteur (p. ex.  $-\text{C}=\text{O}$ , les résultats seraient un peu différents avec  $-\text{BH}_2$  mais cette figure est très orientée Diels-Alder) et X un groupement donneur (typiquement  $-\text{NH}_2$ ). Issue du Fleming.

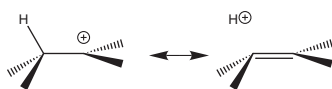
## IV.4 Quelques fragments utiles

Illustrons comment la méthode des fragments peut nous faire gagner du temps.

1. Construire les OM de  $H_2$  et  $H_3$  équilatéral.
2. Les utiliser pour construire les OM des molécules  $AH_2$  linéaire et coudée, et  $AH_3$  plane et pyramidale.
3. Combiner deux  $CH_2$  pour former l'éthylène et deux  $CH_3$  pour former l'éthane.
4. l'étape d'après est bien sûr de faire réagir l'éthylène sur le butadiène... mais on va attendre un prochain cours !

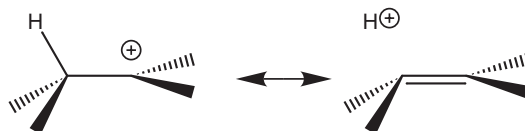
## IV.5 Hyperconjugaison

L'hyperconjugaison traduit une interaction de type  $\pi$  entre une orbitale  $\pi$  d'un fragment et une orbitale de *symétrie*  $\pi$  décrivant une liaison  $\sigma$  d'un autre fragment. Un exemple classique est l'interaction du fragment méthyle avec un carbocation  $C^+$ . Considérons tout d'abord le système  $\pi$  de la molécule  $CH_3-CH_2^+$  :



Il s'agit d'une interaction à deux électrons, donc stabilisante. L'énergie de la BV augmente et cette OM acquiert un léger caractère "méthyle" : on a une légère donation du méthyle vers le carbocation, ce qui signifie que le carbocation est moins déficient en électrons et donc moins réactif et plus stable.

Expérimentalement, cela se vérifie aussi par une distance CC beaucoup plus courte qu'une liaison simple classique : 1,44 Å au lieu de 1,54 Å. On observe de plus une élongation de la liaison CH, ce que l'on traduit parfois par une forme mésomère :



Si l'on considère l'interaction avec un anion, il n'y a pas d'effet vraiment notable. On dit qu'il y a un effet 'donneur apparent'. Idem avec un alcène. La HO monte en énergie par une interaction à 4 électrons, et donc la nucléophilie de l'ensemble augmente.

Illustration (voir aussi le Jean/Volatron) :

Carbocation	$\underline{\text{C}}\text{H}_3^+$	$(\text{CH}_3)\underline{\text{C}}\text{H}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}^+$	$(\text{CH}_3)_3\underline{\text{C}}^+$	Analyse
Énergie BV (Hartree)	-0.24	-0.19	-0.15	-0.12	L'énergie augmente par substitution par $-\text{CH}_3$ : effet $\pi$ donneur.
Charge $\pi$ du $\underline{\text{C}}$	1	0.89	0.81	0.77	Effet $\pi$ -donneur des $-\text{CH}_3$
Charge totale du $\underline{\text{C}}$	0.22	0.25	0.28	0.33	Effet $\pi$ -donneur et effet $\sigma$ -attracteur, dit « effet de l'avare ».

## IV.6 Acidité et basicité des alcools et amines

Il faut distinguer deux cas :

En phase gaz : – plus un alcool ou une amine est substituée, plus l'anion conjugué est stabilisé du fait de l'effet attracteur  $\sigma$  des méthyles : l'alcool ou l'amine correspondant est plus acide.

$\text{tBuOH} > \text{}^i\text{PrOH} > \text{EtOH} > \text{MeOH} > \text{H}_2\text{O}$ , où '>' signifie 'plus acide que'.

$\text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$

– plus une amine est substituée, plus le niveau de la paire libre de N est élevé par l'effet donneur  $\pi$  des méthyles, et donc plus l'amine est nucléophile et donc basique.

$\text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$  où '>' signifie 'plus basique que'.

En solution protique : – plus un anion  $\text{RO}^-$  est petit, plus il est solvaté, et donc l'ordre des acidités des alcools est inversé.

– La solvatation est plus faible pour les molécules neutres, donc pas de renversement de l'ordre de basicité des amines.

## V Exercices

### Exercice 1

On veut déterminer les OM de l'énolate  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}^-$  et leurs énergies par la méthode des fragments.

1. Donner par la méthode de Hückel simple les OM et leurs énergies de l'éthylène et de l'oxygène.
2. Construire la matrice de perturbation de l'hamiltonien du système  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}^-$  par rapport à celui des fragments séparés.
3. Tracer intuitivement le schéma énergétique de l'énolate, ainsi que la forme de ses OM.
4. Retrouver quantitativement les développements des OM et leurs énergies grâce aux formules de perturbation au premier ordre.

### Exercice 2

On veut déterminer les OM du butadiène à partir de celles de deux fragments éthylène.

1. On considère la fragmentation présentée au début du cours. Peut-on appliquer directement les formules de perturbation ?
2. On considère maintenant la fragmentation suivante :



Montrer qu'elle est mieux adaptée au problème.

### Exercice 3

On considère le propène comme un éthylène perturbé par un méthyle. Retrouver les OM calculées au TD 1 à l'aide de la méthode des perturbations.

### Exercice 4

On veut obtenir les OM du système  $\pi$  de  ${}^{\ominus}\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$  par la méthode des fragments, à partir de  $\text{CH}_2=\text{O}$  et  $\text{CH}_2^-$ .

1. Retrouver les OM (et leurs énergies) de la molécule  $\text{CH}_2\text{O}$ .
2. Utiliser les règles de construction à trois orbitales pour tracer les orbitales de  ${}^{\ominus}\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$  et leurs énergies.
3. Retrouver ces estimations en résolvant directement le déterminant séculaire.

Réponse :

$$E_1 = \alpha - 1.25\beta \qquad \Psi_1 = -0.58\phi_{C1} + 0.74\phi_{C2} - 0.33\phi_O \qquad (38)$$

$$E_2 = \alpha + 0.44\beta \qquad \Psi_2 = 0.74\phi_{C1} + 0.33\phi_{C2} - 0.58\phi_O \qquad (39)$$

$$E_3 = \alpha + 1.87\beta \qquad \Psi_3 = 0.33\phi_{C1} + 0.58\phi_{C2} + 0.74\phi_O \qquad (40)$$

4. A-t-on le même résultat que pour  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}^-$  ? Est-ce normal ?

### Exercice 5 : HO et BV du naphthalène

On se propose de trouver les orbitales frontières du naphthalène à partir de celles du cyclo-déca-penta-ène.

1. Écrivez les déterminants de Hückel associés à ces deux molécules.
2. Montrez que le déterminant du naphthalène peut être vu comme celui du cyclo-déca-penta-ène perturbé. Quelle est la forme de la perturbation ?
3. Rappelez la forme des OF du cyclo-déca-penta-ène.
4. En déduire que les OF du naphthalène ont les mêmes énergies que celles du cyclo-déca-penta-ène.

### Exercice 6 : 2006C, B-I

Le texte de l'épreuve est disponible sur l'EPI et dans le recueil d'annales distribué en début d'année.

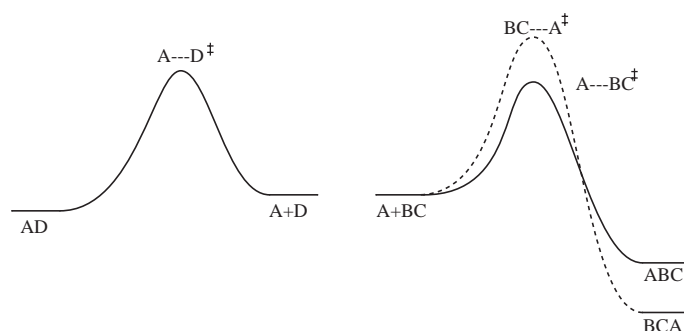
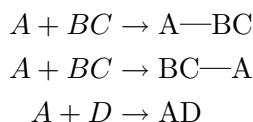
③ Réactivité bimoléculaire

## Introduction

On a vu dans le cours précédent comment construire les OM d'une molécule à partir des orbitales de fragments. Nous continuons ici notre jeu de Lego : nous allons étudier la réaction entre deux molécules pour former un ou des produits. Plusieurs questions se posent lorsque l'on étudie la réaction chimique entre deux molécules A et B :

1. Tout d'abord, ces deux molécules vont-elles réagir ensemble ? C'est le problème de la réactivité *absolue*.
2. Si on a le choix entre deux molécules B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>, avec laquelle A réagira-t-il de façon préférentielle ? C'est le problème de la réactivité *relative*.
3. Si la molécule B présente plusieurs sites réactifs, quel est celui qui sera préférentiellement attaqué par A ? C'est le problème de *régiosélectivité*.
4. Pour un site d'attaque donné, plusieurs chemins peuvent parfois être envisagés et conduisent à différents stéréoisomères, c'est le problème de la *stéréosélectivité*.

Pour répondre à ces questions, nous allons utiliser les outils que nous avons vus lors des cours précédents, en particulier la méthode des perturbations dans le cadre de la méthode de Hückel. Tout d'abord, nous devons distinguer le cas où la réaction étudiée est sous contrôle thermodynamique de celui où l'on travaille sous contrôle cinétique. Considérons le schéma suivant :



Sous contrôle thermodynamique, on obtiendra le produit le plus stable, BCA. À l'aide de calculs de Hückel (variationnels ou perturbationnels), on peut calculer les énergies des différents produits et en déduire le produit majoritaire. Si de plus on a une bonne estimation des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ , on pourra prédire quantitativement les proportions des différents produits.

Sous contrôle cinétique, il faut comparer les énergies des états de transition. Cela pose plusieurs problèmes : la structure des états de transition est plus difficile à trouver, et même lorsqu'elle est connue, quels paramètres doit-on prendre ?

Pour résoudre ces problèmes, on peut utiliser deux méthodes :<sup>1</sup>

1. On peut construire l'évolution en énergie des OM du système au cours de la réaction. Ceci n'est en fait pas si compliqué que cela en a l'air si l'on connaît les OM des réactifs et des produits.
2. On suppose que les chemins menant des réactifs aux états de transition ne se coupent pas, et que les états de transition sont semblables (c'est-à-dire tous tardifs ou tous précoces). La théorie des perturbations nous donne l'évolution de l'énergie au début du chemin, ce qui nous permet d'extrapoler cette variation pour estimer l'énergie des états de transition.

## Méthodes

### I Diagrammes de corrélation

Ces deux méthodes sont bien sûr équivalentes pour répondre à la première question. Cependant, la première nécessite de connaître les OM des réactifs *et* des produits, alors que la seconde nécessite seulement les OM des réactifs. De plus, le plus souvent, les informations qu'elle fournit sont moins détaillées que celles fournies par la méthode des perturbations. Ainsi, cette méthode sert peu à l'agrégation de chimie, on va donc la survoler ici. L'idée est de considérer l'évolution des orbitales qui sont modifiées lors de la réaction. Ces orbitales décrivent les liaisons qui sont formées et rompues au cours de la réaction, en n'oubliant pas qu'une liaison est décrite par *deux* orbitales : une OM liante occupée et une OM antiliante vacante.

Cette méthode peut donc sembler très pénible à mettre en œuvre car il faudrait calculer toutes les OM, pour savoir si la réaction considérée est possible ou non : c'est un peu cher payé ! On peut cependant montrer qu'une description locale des liaisons est suffisante. Par exemple, on décrira une liaison simple par une paire d'orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  décrites par des orbitales hybrides :

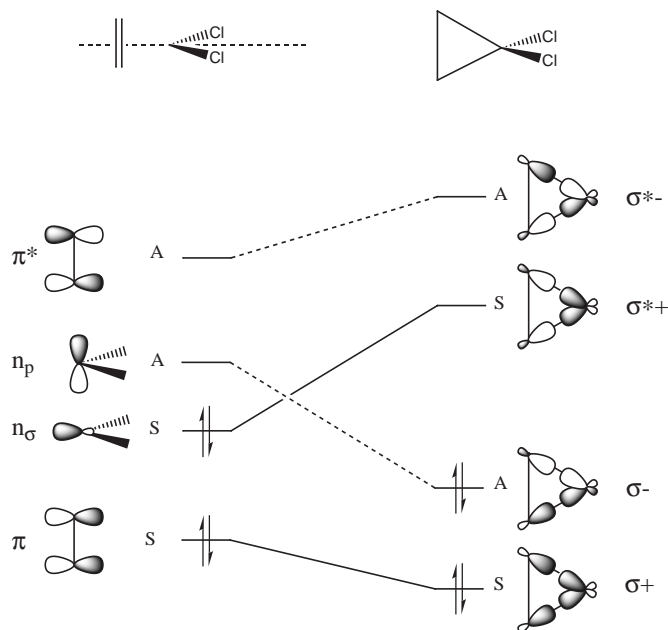


Le dernier point à mentionner est l'importance de la symétrie. L'utilisation de la symétrie est double ici : d'une part, une fois que l'on aura les OM des réactifs et des produits, on corrélera les OM des réactifs à celles des produits, par énergie croissante, en respectant leur symétrie. D'autre part, on peut montrer qu'il est *impératif* d'avoir au moins *un plan* coupant une liaison formée ou rompue au cours de la réaction. Sans cela, on ne peut tirer aucune conclusion des diagrammes obtenus.

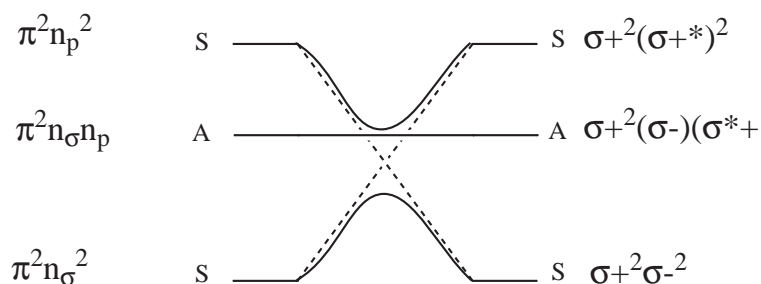
Illustrons ceci, pour regarder si la réaction d'addition d'un carbène sur l'éthylène est un chemin viable pour former un cyclopropane :  $\text{CCl}_2 + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow \triangle_{\text{CCl}_2}$  On considère le chemin d'attaque directe, dans lequel on conserve le plan de symétrie de la molécule d'éthylène.

Bilan des liaisons formées/rompues : on va casser la liaison  $\pi$  de l'éthylène et former deux liaisons  $\sigma_{CC}$ . On utilise aussi deux orbitales du carbène. Bien sûr, les deux liaisons  $\sigma$  s'échangent lors de la symétrie par rapport au plan, et on va donc considérer les OS qui en découlent, d'où le diagramme suivant :

<sup>1</sup> Finalement, c'est simple la chimie orbitale, quelque soit le problème rencontré, on a toujours deux méthodes !



On constate que l'état fondamental des réactifs ne corrèle pas avec l'état fondamental des produits, et réciproquement. Ainsi, il existe une barrière d'origine électronique sur le chemin de réaction. Pour le vérifier proprement, il faut regarder le diagramme de corrélation des états électroniques :



Expérimentalement, l'approche se fait en fait sur un carbone de façon préférentielle puis on a fermeture du cycle.

On voit en revanche que cette approche est permise pour l'état triplet du carbène.

## II Approche perturbative

Encore une fois, il est plutôt pénible de devoir considérer toutes les OM dans le cadre de la théorie des perturbations. Ceci a cependant déjà été fait par Klopman et Salem,<sup>2</sup> et on trouve la formule suivante :

$$\Delta E = \underbrace{-\sum_{a,b}^{OA} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{\text{Terme A}} + \underbrace{\sum_{k<l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon_r R_{kl}}}_{\text{Terme B}} + \underbrace{\sum_r \sum_s^{OMocc. OMocc} - \sum_s \sum_r^{OMvac. OMvac} \frac{2 \left( \sum_{a,b}^{OA} c_a^r c_b^s \beta_{ab} \right)^2}{E_r - E_s}}_{\text{Terme C}} \quad (1)$$

où  $q_a$  et  $q_b$  sont les populations électroniques des OA  $\chi_a$  et  $\chi_b$  (notées  $a$  et  $b$  dans l'équation précédente),  $\beta$  est l'intégrale de résonance et  $S_{ab}$  le recouvrement entre ces OA,  $Q_k$  et  $Q_l$  sont les

<sup>2</sup>De façon indépendante, les auteurs ayant chacun publié un article dans le même numéro du JACS!

charges des *atomes*  $k$  et  $l$ ,  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique du milieu,  $c_a^r$  est le coefficient de l'OA  $\chi_a$  dans l'OM  $\phi_r$ .

Le terme A correspond à la répulsion entre les nuages électroniques lorsque les deux molécules s'approchent l'une de l'autre. Ce terme est important, mais il peut être considéré comme constant lorsque l'on considère les différents sites d'attaque : on le laisse donc généralement de côté.

Le terme B correspond à l'interaction coulombienne entre les deux molécules, alors que le terme C traduit l'interaction orbitaire. On note à ce propos une forme du type  $\frac{W^2}{\Delta E}$ , typique d'une équation de perturbation à l'ordre deux. L'importance relative de ces deux termes va dépendre des molécules et réactions considérées.

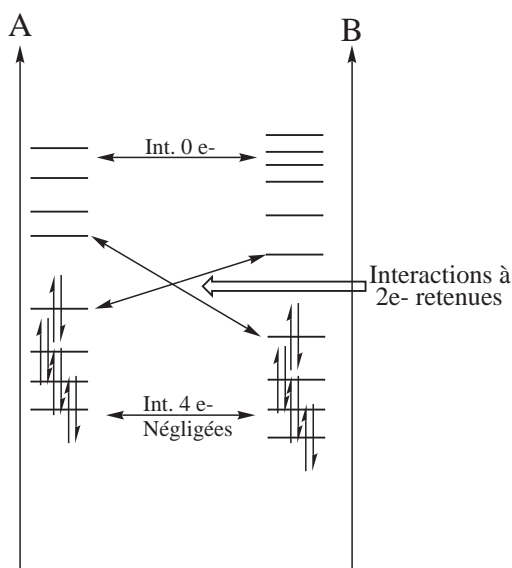
## II.1 Approximation des Orbitales Frontières

On a déjà vu qu'en général, il y a trop d'interactions entre orbitales à considérer si l'on souhaite avoir une idée 'à la main' des interactions à considérer. En 1952, Fukui proposa de restreindre le champ de l'étude : de toutes ces interactions, seules sont retenues celles correspondant aux HO et BV (appelées orbitales frontières) de chaque molécule.

Un petit point de nomenclature avant de justifier cette approximation : lorsque l'on considère la réaction entre deux molécules, on définit deux classes :

- Les nucléophiles correspondent aux molécules qui ont une HO haute en énergie. Ce sont des espèces riches en électrons, souvent porteurs de groupements donneurs.
- Les électrophiles correspondent aux molécules qui ont une BV basse en énergie. Ce sont des espèces pauvres en électrons, souvent porteurs de groupements attracteurs.

L'approximation des OF peut se justifier en plusieurs points.<sup>3</sup> D'abord, comme on l'a vu, les interactions à 4 électrons sont déstabilisantes, mais au 2ème ordre seulement. On peut donc négliger les interactions entre orbitales totalement occupées. Ensuite, Les interactions entre orbitales vacantes ne renseignent en rien sur l'énergie totale du système. Il ne reste donc que les interactions entre une orbitale occupée et une vacante à considérer. Ces interactions sont inversement proportionnelles à la différence entre les énergies de ces orbitales. Il est donc possible de négliger les interactions entre orbitales d'énergies trop différentes. C'est pourquoi on ne garde que les interactions entre orbitales occupées et vacantes proches, appelées orbitales frontières. De plus, ces orbitales sont souvent les plus diffuses, et les recouvrements entre les molécules feront surtout intervenir les OF :



<sup>3</sup>Pour une discussion plus approfondie, je vous renvoie au livre *Orbitales Frontières* de Nguyen.



En général, dans le cas d'une réaction entre un nucléophile et un électrophile, le fragment nucléophile a des HO et BV beaucoup plus hautes que celles de l'électrophile. Il n'y a alors qu'une seule interaction à considérer en première approximation, celle entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile.

Enfin, une orbitales mono-occupée sera considérée à la fois comme occupée et vacante.

Dans le cadre des orbitales frontières, l'équation de Klopman-Salem devient :

$$\Delta E = -\frac{Q_{N\phi}Q_{E\phi}}{\epsilon_r R} + \frac{2 \left( \sum_{a,b}^{OA} c_a^{HO} c_b^{BV} \beta_{ab} \right)^2}{E_{HO} - E_{BV}} \quad (2)$$

où  $N\phi$  correspond au nucléophile,  $E\phi$  au électrophile.

L'analyse de cette équation permet tout de suite de répondre à plusieurs des questions posées en début de problèmes :

1. Pour que l'interaction entre deux molécules soit stabilisante, il faut qu'il existe un recouvrement entre leurs OF, ou qu'elles aient des charges partielles opposées sur les atomes réactifs.
2. Supposons que A soit un nucléophile. A réagira préférentiellement avec la molécule dont la BV est la plus semblable à sa HO. La plupart du temps, cela signifie que A réagira avec la molécule dont la BV est la plus basse, mais il faut parfois considérer la taille des coefficients.
3. A réagira sur le site qui a le plus gros coefficient.
4. Le chemin le plus favorable est celui qui va conduire à la meilleure interaction frontalière.

Dans certains cas, plusieurs atomes de A interagissent avec plusieurs atomes de B. On montre dans ce cas là qu'il est plus favorable de faire interagir les gros (resp. petits) coefficients de A avec les gros (resp. petits) coefficients de B plutôt que les gros de A avec les petits de B. Nous verrons que cela permettra de justifier les orientations des réactions de Diels-Alder.

Quelques petits exercices d'application :

1. On considère le propène comme un éthylène perturbé par un méthyle.
  - (a) Comparé à l'éthylène, le propène est-il plus ou moins réactif envers un électrophile ?
  - (b) Quel est l'atome de carbone préférentiellement attaqué par l'électrophile ? (Règle de Markovnikov)
2. On donne le système  $\pi$  de l'énol  $C^1H_2=C^2HO^3H$  :

$$\Psi_1 = 0.16\phi_1 + 0.38\phi_2 + 0.91\phi_3 \quad E_1 = \alpha + 2.33\beta \quad (3)$$

$$\Psi_2 = 0.74\phi_1 + 0.57\phi_2 - 0.37\phi_3 \quad E_2 = \alpha + 0.77\beta \quad (4)$$

$$\Psi_3 = 0.66\phi_1 - 0.73\phi_2 + 0.19\phi_3 \quad E_3 = \alpha - 1.1\beta \quad (5)$$

- (a) Quel est l'atome le plus susceptible d'être attaqué par un électrophile ?
- (b) Comment réaliser une O-substitution ?

## II.2 Acides et bases durs et mous

Il est très difficile de réaliser une échelle des acides et des bases, une des caractérisations a été faite par Pearson : chaque acide/base est caractérisé(e) par sa force et sa dureté. Cette théorie s'appelle HSAB pour Hard and Soft Acide and Base.

Definitions :

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

est peu électropositif, très polarisable et facile à réduire.

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

En d'autres termes :

- acide dur : charge nette positive importante, orbitales petites peu polarisables, BV haute en énergie (donc peu réductible).
- acide mou : charge positive faible, orbitales diffuses, BV basse.
- base dure : charge négative importante, orbitales petites, HO basse (donc peu oxydable).
- base molle : charge négative faible, orbitales diffuses, HO haute. La dureté croît avec le rapport charge/volume.

Un classement pour plusieurs espèces, tiré du Fleming, est donné dans la table 1 :

**Table 3-1** Some hard and soft acids (electrophiles) and bases (nucleophiles)

Bases (Nucleophiles)	Acids (Electrophiles)
<i>Hard</i>	<i>Hard</i>
H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Al <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup>
ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O	Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> Sn <sup>3+</sup>
	Si <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup>
	Ce <sup>3+</sup> , Sn <sup>4+</sup>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn <sup>2+</sup>
	BeMe <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub>
	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub>
	RPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROPO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	RSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>3</sub>
	I <sup>7+</sup> , I <sup>5+</sup> , Cl <sup>7+</sup> , Cr <sup>6+</sup>
	RCO <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> , NC <sup>+</sup>
	HX (hydrogen bonding molecules)
<i>Borderline</i>	<i>Borderline</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , N <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sup>+</sup> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
<i>Soft</i>	<i>Soft</i>
R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup>
I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , Co(CN) <sub>5</sub> <sup>2-</sup>
R <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As, (RO) <sub>3</sub> P	Tl <sup>3+</sup> , Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , BH <sub>3</sub>
CN <sup>-</sup> , RNC, CO	RS <sup>+</sup> , RSe <sup>+</sup> , RTe <sup>+</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	I <sup>+</sup> , Br <sup>+</sup> , HO <sup>+</sup> , RO <sup>+</sup>
H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICN, etc.
	trinitrobenzene, etc.
	chloranil, quinones, etc.
	tetracyanoethylene, etc.
	O, Cl, Br, I, N, RO <sup>·</sup> , RO <sub>2</sub> <sup>·</sup>
	M <sup>0</sup> (metal atoms)
	bulk metals
	CH <sub>2</sub> , carbenes

TAB. 1 – Quelques exemples de bases/acides durs/mous.

Règle empirique de Pearson : Un réactif dur (resp. mou) se combine de préférence avec un réactif dur (resp. mou). (JACS 85, 1963, p3533)

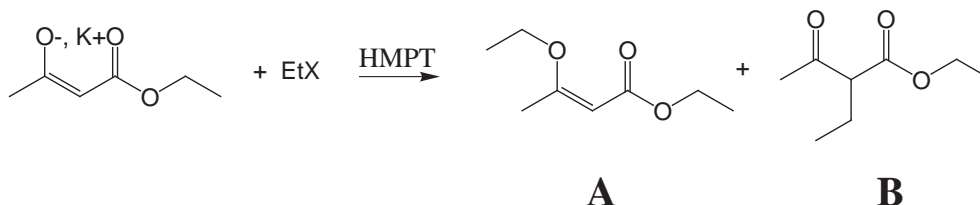
Interprétation physique : - Soient deux réactifs mous. Leurs petites charges nettes impliquent une attraction coulombienne faible. La stabilisation covalente est forte car les orbitales frontières sont proches (base molle : HO haute; acide mou : BV basse) et se recouvrent bien car diffuses. Donc deux réactifs mous interagissent fortement de manière 'covalente'. - Pour deux réactifs durs, les orbitales frontières sont non diffuses et d'énergies assez différentes, donc l'interaction covalente sera faible. En revanche, les fragments sont de charges opposées importantes, d'où une forte interaction coulombienne. Dans ce cas, c'est l'interaction ionique qui domine.

Justification plus rigoureuse : L'énergie d'interaction est la somme de deux termes. D'une part une interaction ionique entre les charges, qui prédomine lors d'un contrôle de charge, et d'autre part une interaction covalente due à la formation de liaisons, qui prédomine lors d'un contrôle orbitalaire. Si on met en présence un réactif mou et un autre dur, les deux termes sont faibles, et donc la réaction est peu favorable.

Règle de symbiose : Si les ligands entourant un atome sont des acides/bases de force voisine, les structures les plus stables sont celles où ils sont tous durs ou tous mous. Par exemple, parmi les dérivés chlorés du méthane, les plus stables sont CH<sub>4</sub> et CCl<sub>4</sub>.

Explication : Soit un atome central pouvant être n-coordonné et admettant n-1 ligands mous. Pour augmenter la stabilité du complexe, on doit hybrider l'atome central de façon à obtenir n-1 orbitales capables de donner les meilleures liaisons covalentes avec les ligands mous présents. La nième et dernière orbitale sera alors aussi une orbitale hybride, directionnelle, et apte à former une liaison covalente. Un dernier ligand mou stabilisera donc davantage le complexe qu'un dur. Au contraire, si n-1 ligands sont durs, les n-1 liaisons seront essentiellement ioniques, et donc l'atome central sera chargé, prêt à interagir de manière ionique avec un dernier ligand. Une liaison avec un dernier ligand dur sera donc plus stabilisante.

Application : C/O alkylation des enolates : (Carrey Sundberg 2, p24)



Expliquer les proportions de produits obtenus :

EtX	A (%)	B (%)
Et-OTs	88 %	11%
Et-Cl	60%	32%
Et-Br	39%	38%
Et-I	13%	71%

### II.3 Un cas particulier : Réactions radicalaires

Pour de plus amples informations sur les radicaux en chimie, je vous renvoie au très bon livre *Les radicaux libres en chimie organique* de J. Fosset, D. Lefort et J. Sorba.<sup>4</sup>

<sup>4</sup>En particulier, les pp 77-80

### II.3.1 OM d'un radical

Une chaîne alkyle radicalaire, comme par exemple  $\text{CH}_3\text{CH}^\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  n'admet qu'une orbitale moléculaire pour son système  $\pi$ , que l'on appelle 'single occupié' (SO), et si l'on néglige le rôle des substituants alkyles, son énergie sera  $E_{SO} = \alpha$ . Un radical interagit préférentiellement par la SO. Ainsi, il peut être soit électrophile, soit nucléophile. Pour savoir si un radical est plutôt nucléophile ou électrophile, il faut considérer deux points :

1. un nucléophile est une espèce ayant sa dernière orbitale occupée haute en énergie, et un électrophile est un espèce ayant sa première orbitale vacante basse en énergie.
2. Les interactions à 1 électron dans 2 orbitales sont toujours stabilisantes. Les interactions à 3 électrons sont stabilisantes si la différence d'énergie  $\Delta\epsilon$  entre les deux orbitales est faible, déstabilisante sinon.

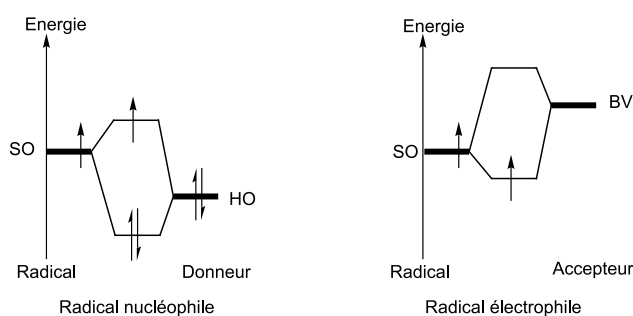
En utilisant ces deux arguments pour la réaction  $\text{R}^\bullet + \text{S}$ , on voit que le caractère nucléophile d'un radical provient de l'interaction à 1 électron  $\text{SO} \leftrightarrow \text{LUMO}$  alors que le caractère électrophile vient de l'interaction à trois électrons  $\text{SO} \leftrightarrow \text{HOMO}$ . Pour un substrat S donné, le caractère nucléophile de  $\text{R}^\bullet$  augmente lorsqu'il possède une SO haute en énergie, et le caractère électrophile augmente lorsque la SO est basse en énergie.

Petit exercice : Vérifier cette définition en considérant les interactions entre OF lors de la réaction d'un radical avec une molécule à couche fermée.

Les radicaux seront donc nucléophiles ou électrophiles selon l'électronégativité des atomes portant l'électron célibataire. Par exemple, les halogènes  $\text{X}^\bullet$  et les dérivés oxygénés  $\text{RO}^\bullet$  sont électrophiles car X et O ont une électronégativité élevée. Inversement, les organométalliques sont plutôt nucléophiles car les métaux sont électropositifs. Les dérivés de l'étain  $\text{R}_3\text{Sn}^\bullet$  constituent un exemple classique.<sup>5</sup>

Un point important à noter : on voit que la frontière entre radical nucléophile et électrophile est assez floue car c'est toujours la SO qui intervient. Ainsi, un grand nombre de radicaux seront ambivalents et leur comportement dépendra de la nature de l'autre réactif (cf. exercice). Par exemple, le radical  $\text{R}_2\text{N}^\bullet$  est un électrophile pour le transfert de  $\text{H}^\bullet$  sur le toluène, mais se comporte comme un nucléophile pour l'addition sur le styrène!

Lorsque le radical est substitué par un donneur, la SO va monter en énergie, et donc le radical devient davantage nucléophile. Lorsqu'il est substitué par un groupement attracteur, l'énergie de la SO va baisser, et donc le radical va se comporter comme un électrophile.



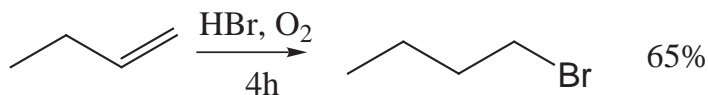
Finalement, lorsque l'on considère des espèces substituées, le caractère nucléophile du radical est favorisé si  $\text{R}^\bullet$  porte des donneurs et/ou S porte des accepteurs. À l'inverse le caractère électrophile est favorisé si  $\text{R}^\bullet$  porte des accepteurs et/ou S porte des donneurs.

<sup>5</sup>C'est la fameuse réaction de Barton.

## II.3.2 Régiosélectivité de l'addition radicalaire d'halogénure d'alkyle sur les alcènes

### 1. Réaction anti-Markovnikov de HBr sur les alcènes

Le radical  $\text{Br}^\bullet$  est un radical électrophile car d'électronégativité élevée. Un alcène substitué par un groupe donneur, comme par exemple un groupe alkyle, devient nucléophile, avec sa HO développée sur le C en  $\beta$  du substituant.<sup>6</sup> L'addition de  $\text{Br}^\bullet$  va donc se faire préférentiellement sur le C en  $\beta$ . Exemple (Vollhard p440) :



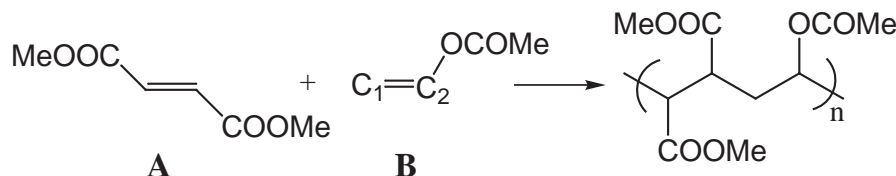
### 2. Radical nucléophile

Si un radical est nucléophile, il va avoir une SO haute, et donc va réagir avec la BV d'un alcène électrophile. Expliquer (Carey-Sundberg II, p 548) :



### 3. Polymérisation alternée

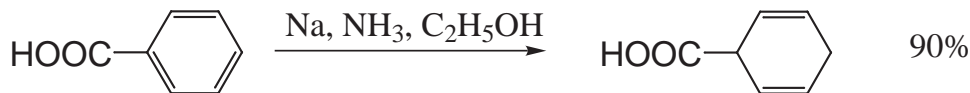
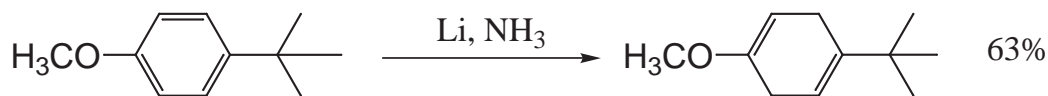
Dans des conditions radicalaires, on a la réaction :



Pourquoi obtient-on une alternance des deux fragments, et d'où vient la régiosélectivité ?

## II.3.3 Réduction de Birch

On a les réaction suivantes, dites réactions de Birch (CS 2 p 257) :



Quel est le mécanisme de cette réduction ? Pourquoi n'obtient-on pas le cyclohexa-1,3-diène plus stable ? Comment expliquer la régiosélectivité ?

<sup>6</sup>Cf. cours sur les fragments

# Une application importante : Cycloadditions

## III Définitions, exemples, stéréochimie

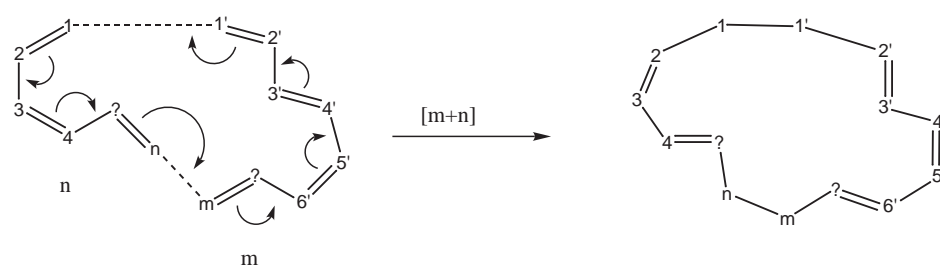
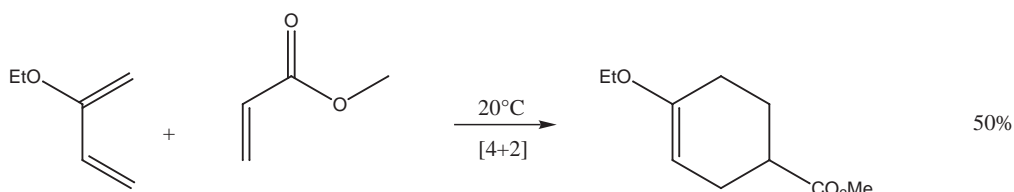
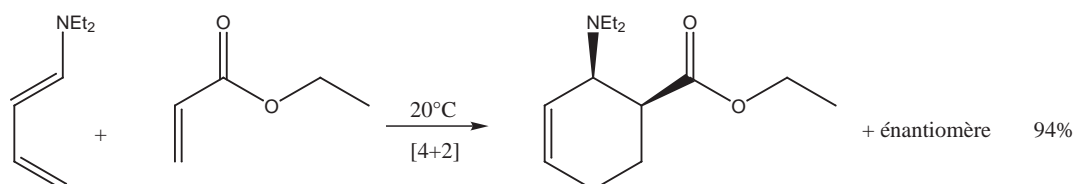
### III.1 Définitions

Soient deux polyènes conjugués à  $n$  et  $m$  atomes de carbones. Une cycloaddition  $[n+m]$  est la réaction de cyclisation résultant de la formation de deux liaisons  $\sigma$  entre les carbones  $C_1$  et  $C'_1$  d'une part, et  $C_n$  et  $C'_m$  d'autre part, accompagnée de la disparition formelle de deux liaisons  $\pi$ . Les liaisons  $\pi$  étant généralement moins fortes que les liaisons  $\sigma$ , ces réactions sont exothermiques.

On appelle réaction de Diels et Alder les cycloaddition  $[4+2]$ .

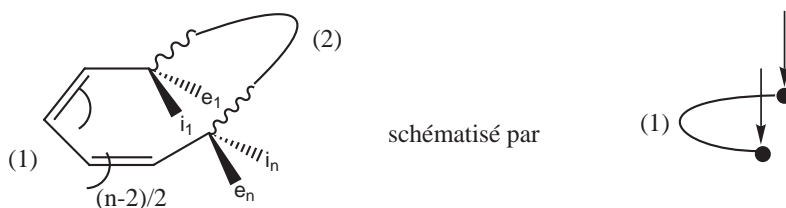
Pour finir, mentionons que les cycloadditions font partie des réactions péricycliques. Nous aborderons les autres classes dans le dernier cours.

### III.2 Exemples

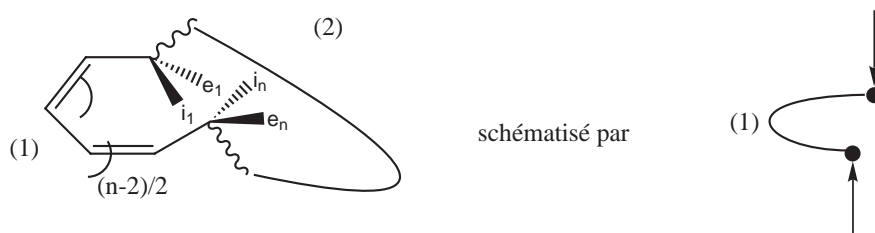


### III.3 Orientation de la réaction

Pour l'un des fragments : si les deux liaisons  $\sigma$  formées par les carbones d'extrémité sont du même côté du système  $\pi$ , la réaction est dite suprafaciale :



Si les liaisons sont formées de côtés opposés, la réaction est dite antarafaciale :



Pour l'ensemble des deux fragments, trois approches sont possibles (à compléter vous même avant le cours) :

– supra-supra :

– supra-antara :

– antara-antara :

En général, cette dernière configuration antara-antara est défavorisée du point de vue stérique : cette approche demande une trop forte torsion des fragments, surtout pour les petits fragments.

### III.4 Règles de sélection : Woodward-Hoffman

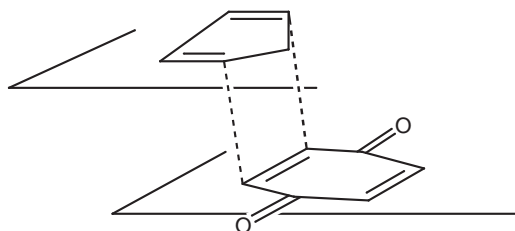
	4q électrons $\pi$ délocalisés	4q+2 électrons $\pi$ délocalisés
Processus thermique	Supra-antara	Supra-supra <sup>(*)</sup>
Processus photochimique	Supra-supra <sup>(*)</sup>	Supra-antara

<sup>(\*)</sup> ou antara-antara quand c'est possible.

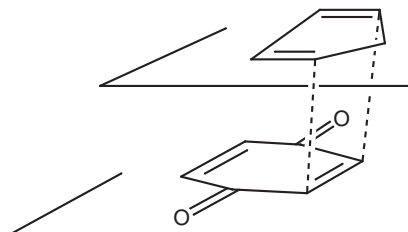
### III.5 Orientation ENDO/EXO

Deux approches sont possibles pour les deux fragments plans (en particulier pour les réaction [4+2] :

– Les deux systèmes  $\pi$  ne se superposent pas : EXO



– Les deux systèmes  $\pi$  se superposent : ENDO



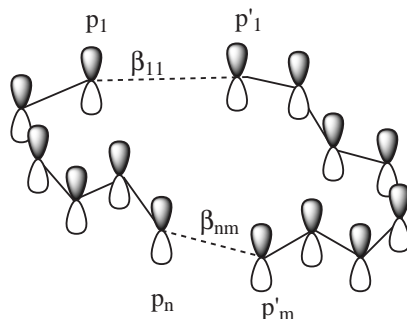
Les deux produits sont diastéréoisomères. En général, en cycloaddition [4+2] de Diels-Alder, le produit ENDO est favorisé.

Petit exercice : On considère l'addition du butadiène sur  $\text{O}=\text{CHCH}_2=\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$ . Dessiner les OF de ces deux systèmes. Montrer que l'approche endo est favorisée par l'existence d'interactions, dite secondaires, entre les orbitales  $\pi_{\text{CO}}$  et le BV du butadiène.

## IV Stéréosélectivité et régiosélectivité à partir des OM

### IV.1 Approche perturbative

On considère, en théorie de Hückel simple, les OA de symétrie  $\pi$ , notées  $p_i$  des carbones constituant les systèmes  $\pi$  toutes orientées de la même manière :



On note  $\beta_{11}$  l'interaction entre  $p_1$  et  $p'_1$  et  $\beta_{nm}$  celle entre  $p_n$  et  $p'_m$ .  $\beta_{11}$  et  $\beta_{nm}$  sont de signe opposé au recouvrement des OA. Ainsi, en approche supra-supra ou antara-antara,  $\beta_{11}$  et  $\beta_{nm}$  sont de même signe, alors qu'en approche supra-antara, ils sont de signes opposés.

On considère l'interaction entre les orbitales frontières, dans un processus thermique entre des fragments neutres. Lors de l'approche des deux fragments, par la théorie des perturbations :

$$\Delta E = 2 \left( \frac{V_{HO_1BV_2}^2}{E_{HO_1} - E_{BV_2}} + \frac{V_{HO_2BV_1}^2}{E_{HO_2} - E_{BV_1}} \right) \quad (6)$$

$$\text{avec } V_{HO_1BV_2} = \sum_{a \in 1}^{OA} \sum_{b \in 2}^{OA} c_a^{HO_1} c_b^{BV_2} \beta_{ab} \approx c_1^{HO_1} c_1^{BV_2} \beta_{11} + c_n^{HO_1} c_m^{BV_2} \beta_{nm} \quad (7)$$

$$V_{HO_2BV_1} \approx c_1^{HO_2} c_1^{BV_1} \beta_{11} + c_n^{HO_2} c_m^{BV_1} \beta_{nm} \quad (8)$$



Seuls les signes des coefficients nous intéressent ici. D'après les formules de Coulson, ces signes dépendent du nombre de carbones impliqués (et du nombre d'électrons  $\pi$ , qui ici est égal au nombre de carbones puisque les molécules sont neutres).

## IV.2 Stéréosélectivité en processus thermique

On suppose que les molécules sont neutres, et qu'on a un bel enchaînement de liaisons doubles, en d'autres termes à la fois  $n$  et  $m$  sont pairs. On définit  $n = 2n'$  et  $m = 2m'$ . On peut donc se lancer dans la grande aventure de l'estimation de  $V_{HO_1BV_2}$  et  $V_{HO_2BV_1}$ .

On adopte la convention<sup>7</sup> :  $c_1 > 0$  et  $c'_1 > 0$  quelque soit le polyène et l'OM considérés. Reste à trouver le signe de  $c_n$  et  $c'_m$  pour les OF des fragments.

On distingue deux cas, suivant que  $n'$  est pair ou non.

– Si  $n'$  est pair, l'analyse des formules de Coulson montre que l'on a :  $c_n^{HO} < 0$  et  $c_n^{BV} > 0$ .

– Réciproquement, pour  $n' = 2n'' + 1$  impair, on a :  $c_n^{HO} > 0$  et  $c_n^{BV} < 0$ .

On voit donc qu'il faut distinguer les cas où  $n$  est un multiple de 4 ( $n = 4n''$ ) de ceux où  $n = 4n'' + 2$ .

En combinant les différents cas, on trouve le signe des produits de coefficients :

	$m = 4m''$		$m = 4m'' + 2$	
	$c_n^{HO_1} c_m^{BV_2}$	$c_n^{HO_2} c_m^{BV_1}$	$c_n^{HO_1} c_m^{BV_2}$	$c_n^{HO_2} c_m^{BV_1}$
$n = 4n''$	-	-	+	+
$n = 4n'' + 2$	+	+	-	-

On retrouve tout de suite que seul le nombre d'électrons total compte : pour  $n + m = 4q$ , le produit des coefficients terminaux est négatif, alors qu'il est positif pour  $n + m = 4q + 2$ .

Il nous reste maintenant à considérer les cas supra-supra (qui est équivalent au mode antara-antara) et supra-antara.

– Mode supra-supra

Dans ce mode, on a  $\beta_{11} > 0$  et  $\beta_{nm} > 0$ .

–  $n+m=4q$

On a  $c_1^{HO_1} c_1^{BV_2} \beta_{11} > 0$  mais  $c_n^{HO_1} c_m^{BV_2} \beta_{nm} < 0$ , ce qui conduit à  $V_{HO_1BV_2} \approx 0$ . On trouve de même  $V_{HO_2BV_1} \approx 0$  :  $\Delta E$  est donc lui aussi faible.

–  $n+m=4q+2$

On a  $c_1^{HO_1} c_1^{BV_2} \beta_{11} > 0$  et  $c_n^{HO_1} c_m^{BV_2} \beta_{nm} > 0$ , ce qui conduit à  $V_{HO_1BV_2} > 0$ . On trouve de même  $V_{HO_2BV_1} > 0$ .  $\Delta E$  est donc fortement négatif, ce qui signifie que ce chemin est favorisé.

En fait, comme on a toujours répulsion des nuages électroniques (terme A de l'équation de Klopman-Salem), on a toujours une barrière. Ainsi, il est impératif d'avoir  $\Delta E < 0$  pour que la réaction se fasse.

– Mode supra-antara

Dans ce mode, on a  $\beta_{11} > 0$  mais  $\beta_{nm} < 0$ . On trouve donc les résultats opposés à ceux de l'approche supra-supra.

On retrouve donc finalement les règles de Woodward et Hoffman.

Petit exercice : Aurait-on pu utiliser des diagrammes de corrélation ?

## IV.3 Régiosélectivité en processus thermique

La régiosélectivité est dictée par W. On veut un abaissement maximal de l'énergie. Ceci est réalisé pour une interaction entre les carbones ayant les plus gros coefficients dans les OF. Ceci est

<sup>7</sup>Classique au demeurant.

illustré dans les exercices.

#### IV.4 ENDO/EXO : rôle des interactions secondaires

Cf. exercice.

### V Applications particulières

#### V.1 Rôle des substituants : règle d'Alder

Les coefficients et les énergies des OM dépendent des substituants. Il est donc possible de classer ces derniers suivant leurs effets.

##### V.1.1 Régiosélectivité

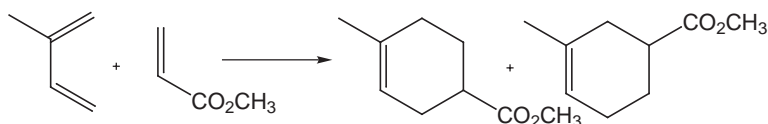
Je vous renvoie au tableau du cours précédent sur l'effet des substituants pour les HO et BV de diènes et diénophiles. Vous pourrez aussi regarder le CAREY-SUNDBERG, tome 1 p 632 et 634.

##### V.1.2 Cinétique

La vitesse est d'autant plus élevée que la barrière est abaissée.

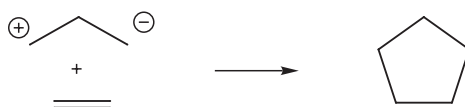
**Règle d'Alder** : la réactivité de la cycloaddition [4+2] croît quand le diène est enrichi en électrons et le diénophile appauvri, ou réciproquement. Ceci s'explique car dans le cas décrit, le diène devient nucléophile avec sa HO haute et le diénophile électrophile avec une BV basse. L'interaction entre OF sera donc favorisée. Il y aura une plus grande réactivité et une plus grande régiosélectivité.

Exemple : catalyse par les acides de Lewis (CS2 p289) :

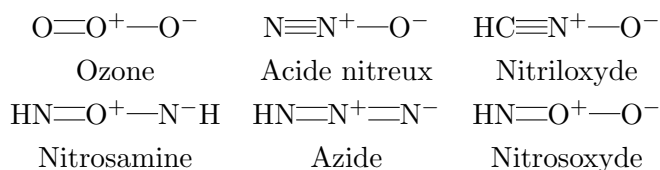


sans catalyseur, 120°C, 6h	70%	30%
avec AlCl <sub>3</sub> , 20°C, 3h	95%	5%

#### V.2 Cycloaddition dipolaire 1-3

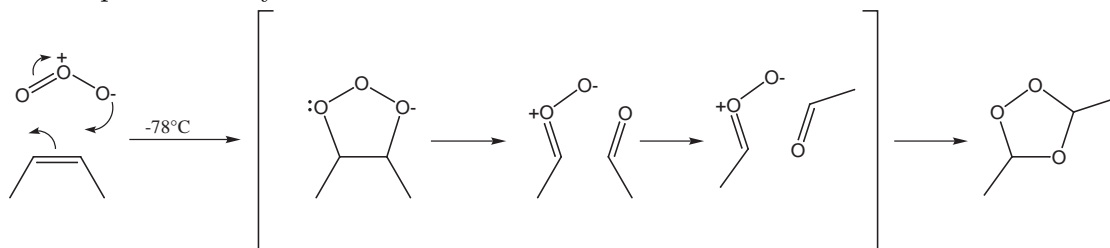


En général : 4+2 électrons à stéréochimie SS en processus thermique. Voici quelques exemples de réactifs dipolaires :



Exemples de réactions :

- Addition de diazométhane sur un alcène
- Agreg C 2000 p8 1-4 et p10 2-4.
- Un classique : l'ozonolyse

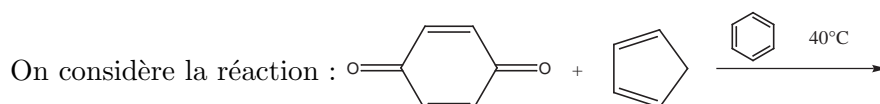


### V.3 Cycloaddition avec un composé ionique

Exemple issu de l'épreuve C 1996 p7 3-2. Voir exo 6.

## VI TD : Cycloadditions ; réaction de Diels-Alder

### Exercice 1



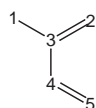
Donner les deux produits issus d'une attaque endo et exo. Expérimentalement, on obtient le produit "endo" avec un rendement de 97%. Expliquer cela en assimilant le diénophile à un hexatriène. On donne le développement des HO et BV de l'hexatriène obtenu par la théorie de Hückel :

$$\text{HO} : E = \alpha + 0.445\beta \quad \Psi_{HO} = 0.52\phi_1 + 0.23\phi_2 - 0.42\phi_3 - 0.42\phi_4 + 0.23\phi_5 + 0.52\phi_6 \quad (9)$$

$$\text{BV} : E = \alpha - 0.445\beta \quad \Psi_{BV} = 0.52\phi_1 - 0.23\phi_2 - 0.42\phi_3 + 0.42\phi_4 + 0.23\phi_5 - 0.52\phi_6 \quad (10)$$

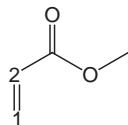
### Exercice 2

On donne les OM BV et HO des molécules suivantes obtenues par un calcul Hückel :



$$\text{BV} : E = \alpha - 0.64\beta \quad \Psi = 0.10\phi_1 + 0.56\phi_2 - 0.36\phi_3 - 0.4\phi_4 + 0.62\phi_5$$

$$\text{HO} : E = \alpha + 0.59\beta, \quad \Psi = -0.18\phi_1 + 0.65\phi_2 + 0.37\phi_3 - 0.31\phi_4 - 0.55\phi_5$$



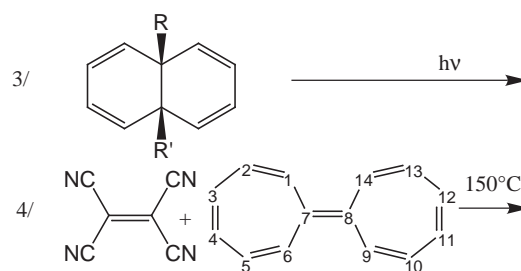
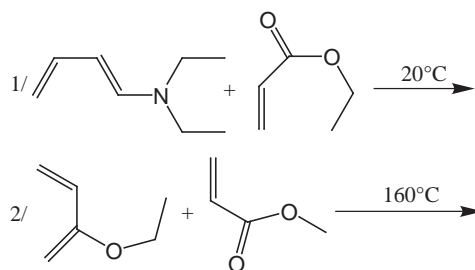
$$\text{BV} : E = \alpha - 0.436\beta \quad \Psi = 0.67\phi_1 - 0.29\phi_2$$

$$\text{HO} : E = \alpha + \beta \quad \Psi = -0.58\phi_1 - 0.58\phi_2$$

Prévoir la régiosélectivité de la réaction de l'un avec l'autre (condition : 120°C, 6 heures)

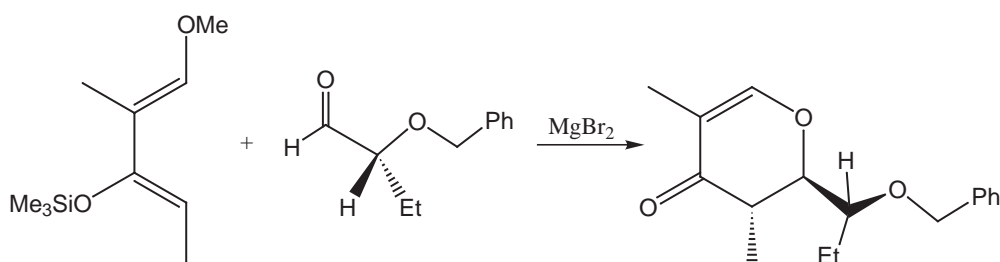
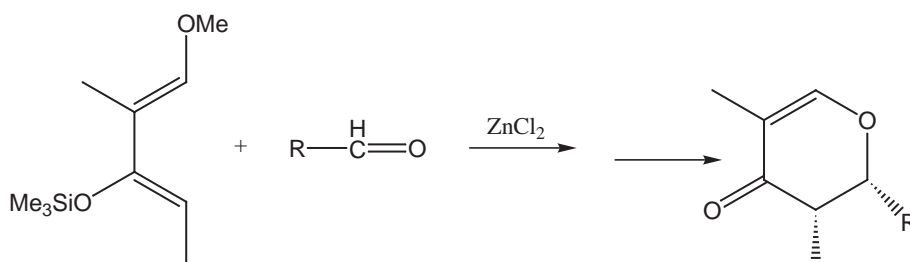
### Exercice 3

Donner les produits des réactions 1 à 4 ci-dessous.



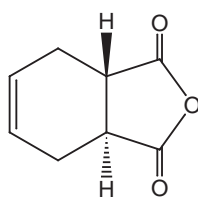
### Exercice 4

Interpréter les résultats suivants :



### Exercice 5

Peut-on envisager une préparation directe du composé suivant par une réaction de Diels-Alder ? Expliquer. Proposer une synthèse partant de l'acide fumarique (diacide E-butènedioïque).

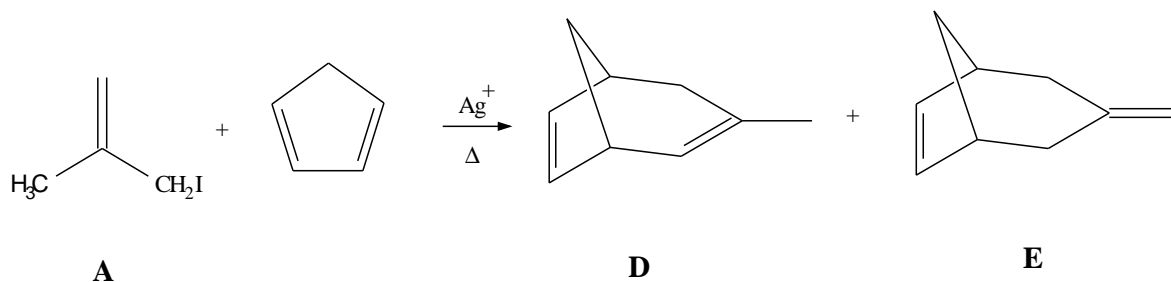


### Exercice 6 (inspiré de 1996C, I.3, p7)

1. On étudie la dimérisation du cyclopentadiène.
  - (a) Envisager toutes les dimérisations possibles.
  - (b) Justifier qu'une approche supra-antara est impossible.
  - (c) Entre les approches endo et exo, laquelle est favorisée stériquement et cinétiquement ? On pourra assimiler les OM du cyclopentadiène à celles du buta-1,3-diène.

(d) On irradie le seul produit obtenu. On obtient un dérivé du cubane. Quelle est sa structure ?

2. On observe la réaction thermique suivante en présence d'un sel d'argent :



On peut présumer qu'une ionisation de **A**, conduisant à un carbocation **B** est un stade préliminaire de la réaction. Justifier le rôle des ions argent. Préciser la structure de **B** et représenter qualitativement ses orbitales  $\pi$  en les classant par ordre d'énergie croissante.

En assimilant la réactivité du cyclopentadiène à celle du butadiène, montrer pourquoi une réaction est possible entre le carbocation **B** et le cyclopentadiène. Quel est le produit **C** obtenu ?

En déduire le mode de formation de **D** et **E**.

## Exercice 7 : 1994C Partie 1

L'épreuve comporte trois parties indépendantes qui étudient les propriétés du groupe carbonyle du point de vue de la structure et de la réactivité, de la stéréochimie des réactions d'addition et de la synthèse de cétones macrocycliques. A l'intérieur de chaque partie, de nombreuses questions peuvent être traitées de façon indépendante.

*Les schémas demandés seront faits en utilisant le quadrillage de la copie.*

### PARTIE 1

#### ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE ET DE LA REACTIVITE DES COMPOSES CARBONYLES

La méthode de Hückel est un outil de choix pour appréhender un certain nombre de caractéristiques des molécules organiques conjuguées. Nous allons l'utiliser pour étudier la réactivité du groupe carbonyle dans quelques molécules organiques simples.

Elle repose sur des approximations que nous préciserons tout d'abord.

- On se limite à la description des électrons  $\pi$ .
- Chaque électron est caractérisé par un opérateur monoélectronique effectif  $h$ , non explicite.
- Les orbitales moléculaires  $\Psi$  décrivant ces électrons sont développées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques  $2p$  notées  $\chi_p$ , supposées réelles et centrées sur les  $n$  différents atomes  $p$  participant au système conjugué.

$$\Psi = \sum_{p=1}^n c_p \chi_p$$

Les meilleures orbitales moléculaires de cette forme sont obtenues par la méthode des variations en écrivant que l'énergie  $E$  de l'électron :

$$E = \frac{\sum_p \sum_q c_p c_q H_{pq}}{\sum_p \sum_q c_p c_q S_{pq}}$$

doit être minimale.

Les éléments  $H_{pp}$ ,  $H_{pq}$ ,  $S_{pp}$  et  $S_{pq}$  ont la signification précisée ci-dessous :

$$H_{pp} = \int \chi_p h \chi_p dv \quad \text{Intégrale coulombienne}$$

$$H_{pq} = \int \chi_p h \chi_q dv \quad \text{Intégrale de résonance}$$

$$S_{pp} = \int \chi_p \chi_p dv \quad \text{Normalisation de } \chi_p$$

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q dv \quad \text{Intégrale de recouvrement}$$

$dv$  est l'élément de volume de l'intégration. Les intégrales  $H_{pq}$  ( $p \neq q$ ) sont différentes de 0 pour  $p$  et  $q$  correspondant à des atomes liés et égales à 0 dans les autres cas.

De plus, on pose  $S_{pq} = \delta_{pq}$  avec  $\delta_{pq} = 1$  si  $p = q$  et  $\delta_{pq} = 0$  si  $p \neq q$ .

Les coefficients  $c_p$  doivent alors satisfaire à un système de  $n$  équations linéaires et homogènes du type :

$$\sum_p c_p (H_{pq} - ES_{pq}) = 0 \quad \text{pour chaque } q$$

dont les solutions non triviales ( $c_p$  non tous nuls) sont obtenues en posant le déterminant séculaire :

$$|H_{pq} - ES_{pq}| = 0$$

Connaissant les énergies  $E_i$  associées à chaque orbitale moléculaire  $\Psi_i$  on peut, en les reportant dans les équations précédentes, et en utilisant en outre la condition de normalisation de l'orbitale moléculaire, déterminer les coefficients  $c_p$ .

On pose habituellement :

pour un atome de carbone :	$H_{pp} = \alpha$
pour une liaison C-C :	$H_{pq} = \beta$ avec $\beta < 0$
pour un hétéroatome X :	$H_{pp} = \alpha_X = \alpha + h_X \beta$
pour une liaison C-X :	$H_{pq} = \beta_{CX} = k_{CX} \beta$

## I. Réactivité du formaldéhyde.

I.1.a. Montrer par la méthode de Hückel, que les deux orbitales moléculaires  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  de symétrie  $\pi$  du formaldéhyde ont pour énergies respectivement :

$$E_1 = \alpha + 1,62 \beta \quad \text{et} \quad E_2 = \alpha - 0,62 \beta$$

On donne les paramètres suivants pour l'atome d'oxygène :

$$\alpha_O = \alpha + \beta ; \beta_{CO} = \beta \quad \text{avec } \beta < 0.$$

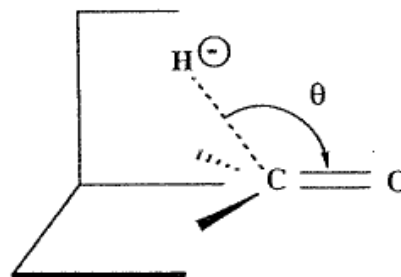
I.1.b. En déduire leurs expressions sur la base des orbitales atomiques  $\chi_p$ .

I.1.c. Préciser quelle est l'orbitale liante (respectivement antiliante).

I.2. Dans l'approximation des orbitales frontières, quelle est l'interaction orbitalaire prédominante à prendre en compte lors de l'addition sur le formaldéhyde d'un nucléophile caractérisé par sa plus haute orbitale occupée d'énergie  $\alpha$  ?

I.3. Justifier, en utilisant les résultats des calculs précédents, que le carbone du carbonyle soit le site d'attaque du nucléophile.

I.4. On s'intéresse maintenant à la directionnalité, c'est-à-dire à la direction préférentielle d'approche du réactif. Soit  $\theta$  l'angle d'attaque d'un réactif nucléophile, représenté par un ion hydrure, sur le site électrophile du groupe carbonyle.



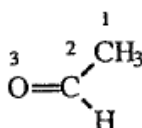
En analysant la nature des interactions entre les orbitales  $\pi$  du groupe carbonyle et l'orbitale  $1s$  de l'hydrure, justifier qualitativement le fait que l'approche de l'ion hydrure ne se fasse pas perpendiculairement au plan du groupe carbonyle ( $\theta = 90^\circ$ ) mais pour un angle  $\theta$  voisin de  $103^\circ$ .

## II. Réactivité et conformation de l'acétaldéhyde.

Les orbitales moléculaires  $\Psi_i$  de l'acétaldéhyde, d'énergie  $E_i$ , obtenues par la méthode de Hückel en choisissant un modèle hétéroatomique pour le substituant méthyle, sont données ci-dessous :

$$\begin{array}{ll} E_3 = \alpha - 0,75 \beta & \Psi_3 = 0,216 \chi_1 - 0,848 \chi_2 + 0,485 \chi_3 \\ E_2 = \alpha + 1,44 \beta & \Psi_2 = 0,442 \chi_1 - 0,357 \chi_2 - 0,822 \chi_3 \\ E_1 = \alpha + 2,32 \beta & \Psi_1 = 0,870 \chi_1 + 0,392 \chi_2 + 0,300 \chi_3 \end{array}$$

La notation  $\chi_j$  désigne une orbitale atomique  $2p$  centrée sur l'atome  $j$ . La numérotation des atomes est précisée ci-dessous.



*Remarque* : le modèle hétéroatomique pour le substituant méthyle consiste à considérer le groupe méthyle dans son ensemble comme un hétéroatome défini par les paramètres :

$$\alpha_{\text{Me}} = \alpha + 2,0 \beta, \quad \beta_{\text{C-Me}} = 0,7 \beta.$$

II.1. En déduire, dans l'approximation des orbitales frontières, lequel des deux aldéhydes (formaldéhyde ou acétaldéhyde) est le plus réactif vis à vis d'un réactif nucléophile d'énergie  $\alpha$ .

II.2. Justifier quantitativement, en utilisant la formule de perturbation ci-dessous :

$$E_i' = E_i + \frac{(c_{ir}c_{js}\beta_{rs})^2}{E_i - E_j}$$

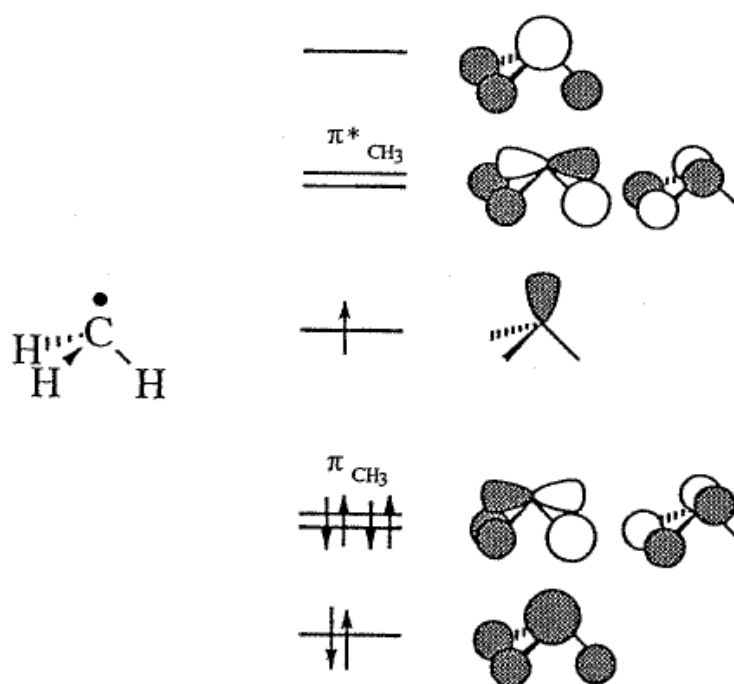


la position relative des plus basses orbitales vacantes (BV) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. On décomposera arbitrairement l'acétaldéhyde en deux fragments  $\text{CH}_3$  et  $\text{HCO}$ , et on considérera que les OM de l'acétaldéhyde résultent de l'interaction entre les orbitales de ces deux fragments.

On appellera  $\Psi'_i$  une OM d'énergie  $E'_i$ , décrivant le système après perturbation (réunion des deux fragments);  $\Phi_i$  l'OM du fragment non perturbé (ici le formaldéhyde) d'énergie  $E_i$ ;  $\Phi_j$  l'OM de l'autre fragment, d'énergie  $E_j$ . La liaison  $r_s$  est la liaison impliquée dans la fragmentation.  $c_{ir}$  est le coefficient de l'orbitale atomique  $\chi_r$  dans l'orbitale moléculaire  $\Phi_i$  du premier fragment,  $c_{js}$  le coefficient de l'orbitale atomique  $\chi_s$  dans l'orbitale moléculaire  $\Phi_j$  du deuxième fragment.

II.3. En fait le modèle hétéroatomique du méthyle est un modèle simplifié pour représenter l'une des orbitales occupées du fragment  $\text{CH}_3$  appelée  $\pi_{\text{CH}_3}$  ayant la bonne symétrie pour interagir avec le système  $\pi$  du groupe carbonyle.

On donne le diagramme des orbitales moléculaires du fragment  $\text{CH}_3$ .



II.3.a. Montrer que l'interaction du fragment méthyle avec le système du groupe carbonyle se traduit par un transfert de charge du méthyle vers le groupe carbonyle (hyperconjugaison).

On décomposera l'acétaldéhyde en deux fragments  $\text{CH}_3$  et  $\text{HCO}$  comme dans la question précédente et on ne considèrera dans l'analyse que les interactions entre les orbitales portées par le groupe carbonyle et les orbitales de symétrie convenable du fragment méthyle.

Les énergies des orbitales de fragment  $\pi_{\text{CH}_3}$  et  $\pi_{\text{CH}_3}^*$  seront prises égales respectivement à  $\alpha + 2\beta$  et  $\alpha - 2\beta$ .

II.3.b. Dans l'acétaldéhyde, la conformation (a) dans laquelle une liaison C-H du groupe méthyle éclipse la double liaison C=O est plus stable que la conformation (b) dans laquelle les liaisons C-H et C=O sont décalées.



(a)

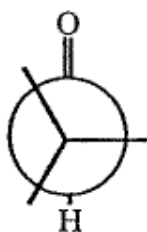


(b)

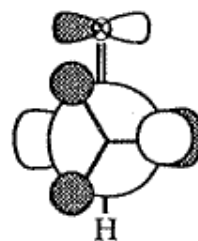
En adoptant une démarche semblable à celle de la question précédente, faire le bilan des interactions orbitales qui peuvent se développer dans chaque conformation en précisant leur caractère stabilisant ou déstabilisant.

Comparer l'interaction stabilisante prédominante dans les conformations (a) et (b). En déduire que la conformation éclipée (a) est favorisée.

II.3.c. En fait, la conformation la plus réactive vis-à-vis d'un réactif nucléophile, modélisé ici par un ion hydrure  $\text{H}^-$ , est la conformation perpendiculaire (c) dans laquelle une des liaisons C-H du groupe méthyle est "perpendiculaire" au plan du groupe carbonyle. En analysant la structure de la BV de cette conformation (figure de droite ci-dessous), justifier le fait que l'ion hydrure attaque de façon antipériplanaire à cette liaison C-H.



(c)



BV

II.4. On peut effectuer par mécanique moléculaire l'étude conformationnelle de l'acétaldéhyde. On utilise pour cela une expression analytique de l'énergie (énergie stérique) qui comprend au minimum cinq termes :

$$E = \sum_i \frac{1}{2} k_l (l - l_0)^2 + \sum_\theta \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{n=1}^3 \frac{V_n}{2} (1 - (-1)^n \cos n \phi) + \sum_r \epsilon_r \left( \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right) + \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{D r_{ij}}$$

Le premier terme correspond aux allongements des distances  $l$  entre atomes liés par rapport aux distances de référence  $l_0$ . Le deuxième terme évalue l'écart dû aux angles de valence par rapport aux angles de référence  $\theta_0$ . Le troisième terme est le terme de torsion qui dépend des angles dièdres. Le quatrième terme décrit les interactions de Van der Waals entre atomes non liés distants de  $r$ . Enfin le dernier terme reflète l'interaction électrostatique entre les charges  $q_i$  et  $q_j$  localisées sur les atomes  $i$  et  $j$  distants de  $r_{ij}$  dans un milieu de constante diélectrique  $D$ . Les grandeurs  $k_l$ ,  $k_\theta$  et  $V_n$  sont des constantes qui dépendent du type d'atomes impliqués dans les liaisons. Les grandeurs  $\epsilon_r$  et  $r_0$  dépendent de chaque couple d'atomes non liés.

II.4.a. Quelle interprétation peut-on donner des grandeurs  $\epsilon_r$  et  $r_0$  ?

II.4.b. Les énergies stériques (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de quelques conformations de l'acétaldéhyde ainsi que leurs composantes sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Angle dièdre	$0^\circ$	$15^\circ$	$30^\circ$	$45^\circ$	$60^\circ$
Energie stérique	-15,932	-16,179	-16,060	-15,306	-15,158
Allongement	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
Angle de Valence	0,261	0,261	0,261	0,261	0,261
Torsion	1,142	0,798	0,868	1,691	1,868
Van der Waals	-0,269	-0,202	-0,199	-0,320	-0,551
Electrostatique	-17,073	-17,043	-16,997	-16,944	-16,942

L'angle dièdre  $\phi$  est défini par la figure ci-contre :

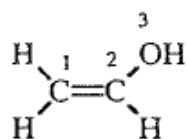


Calculer la barrière de rotation autour de la liaison C-C. S'agit-il d'une barrière de rotation rigide ? On entend par rotation rigide une rotation autour de la liaison simple C-C en maintenant les distances interatomiques et les angles de valence fixes.

II.4.c. Ces résultats sont-ils conformes à l'analyse effectuée à partir des orbitales de fragments au paragraphe II.3.b. ?

### III. Réactivité de l'alcool vinylique, énol de l'acétaldéhyde

On considère l'alcool vinylique :



III.1. Ecrire le déterminant séculaire permettant de déterminer l'énergie des orbitales moléculaires  $\pi$ . On prendra pour l'atome d'oxygène les paramètres suivants :

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha + 2,0 \beta \quad \text{et} \quad \beta_{\text{CO}} = 0,8 \beta$$

La résolution de ce déterminant conduit aux résultats suivants :

$$\begin{array}{ll}
 E_3 = \alpha - 1,11 \beta & \Psi_3 = 0,658 \chi_1 - 0,729 \chi_2 + 0,188 \chi_3 \\
 E_2 = \alpha + 0,77 \beta & \Psi_2 = 0,735 \chi_1 + 0,568 \chi_2 - 0,370 \chi_3 \\
 E_1 = \alpha + 2,34 \beta & \Psi_1 = 0,163 \chi_1 + 0,382 \chi_2 + 0,910 \chi_3
 \end{array}$$

La notation  $\chi_j$  désigne une orbitale atomique 2p centrée sur l'atome j. La numérotation des atomes est précisée sur la formule ci-dessus.

III.2. Quel est le site privilégié d'une addition électrophile sur l'énol ? Justifiez votre réponse à l'aide des données du paragraphe précédent.

III.3. L'alcool vinylique est une molécule que l'on a pu identifier dans l'espace interstellaire bien qu'il soit thermodynamiquement moins stable que l'acétaldéhyde. Pour interpréter ce résultat, on admettra que l'énol isolé peut se réarranger en acétaldéhyde par une réaction sigmatropique dont on précisera la stéréochimie. Justifier le fait que l'énergie d'activation de la réaction soit très élevée (environ  $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

III.4. Pour modéliser un énolate, en théorie de Hückel, comment doit-on modifier les paramètres de l'oxygène de l'énol ?

III.5. Peut-on utiliser directement en mécanique moléculaire les énergies stériques en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  de l'acétaldéhyde et de l'alcool vinylique pour estimer l'enthalpie de l'équilibre de tautomérie ? Justifier votre réponse.

	Acétaldéhyde	Alcool vinylique
Energie stérique	-16,179	-15,949
Allongement	0,006	0,017
Angle de Valence	0,261	0,151
Torsion	0,798	0,000
Van der Waals	-0,202	1,760
Electrostatique	-17,043	-17,877

④ Réactivité Unimoléculaire

## Introduction

Après avoir vu comment construire les OM d'une molécule, après avoir vu comment utiliser ces OM pour prédire les réactions entre deux molécules, nous allons maintenant voir comment utiliser ces OM pour prédire les réarrangements que peut subir une molécule.

Un point important ici : nous ne traitons que les cas où l'on arrive à une seule molécule. Autrement dit, nous ne considérons pas la dissociation d'une molécule, qui peut être vue comme la réaction inverse d'une réaction bimoléculaire pour laquelle vous avez déjà tous les outils en main.

Cette dernière partie complète l'étude des réactions péricycliques.

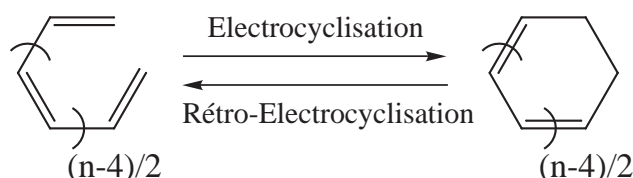
### Première partie

## Réactions électrocycliques

### I Définitions, exemples

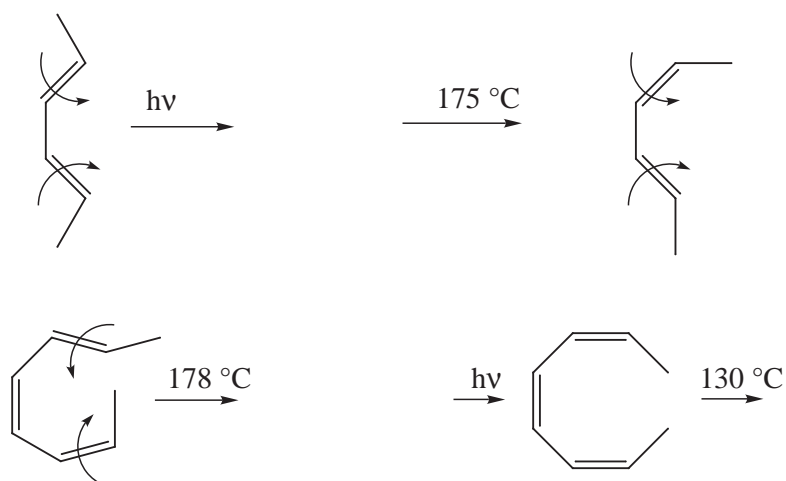
#### I.1 Définitions

Soient un polyène conjugué linéaire de  $n$  atomes, et son isomère cyclique résultant de la formation d'une simple liaison entre les extrémités de la chaîne conjuguée. Cet isomère est un cycle à  $n$  atomes dont  $n-2$  sont en conjugaison. On appelle réaction électrocyclique, ou électrocyclisation la réaction d'interconversion de ces deux isomères :



#### I.2 Exemples

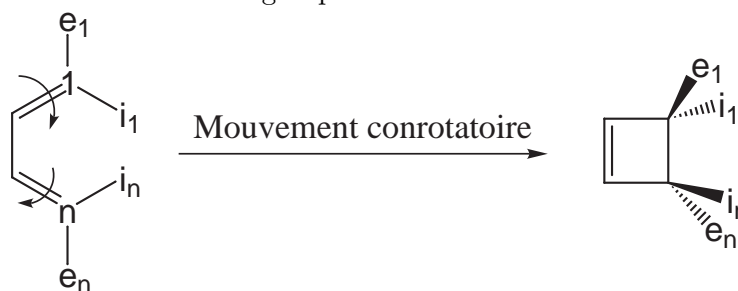
La réaction peut se faire soit en chauffant, soit sous irradiation lumineuse, symbolisée par  $h\nu$ . L'orientation de la réaction dépend des conditions expérimentales, et du nombre de carbone en conjugaison.



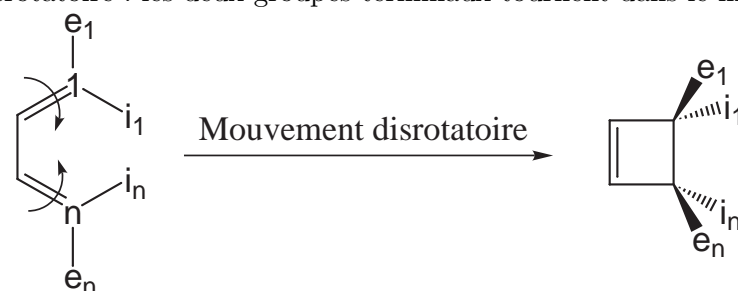
### I.3 Stéréochimie

La formation de la liaison  $\sigma$  entre les deux groupes terminaux nécessite une rotation de ces groupes. Cette rotation couplée peut se faire de deux façons :

- Mouvement conrotatoire : les deux groupes terminaux tournent dans le même sens.



- Mouvement disrotatoire : les deux groupes terminaux tournent dans des sens opposés.



En général, les réactions sont stéréosélectives à 100%. Comprenez par là que le mécanisme impose le mouvement (conrotatoire ou disrotatoire) ce qui entraîne une contribution "stéréospécifique". Mais la rotation peut se faire dans deux sens, conduisant parfois à des isomères. C'est cette partie là qui rend la réaction stéréosélective.

### I.4 Règles générales

	4q électrons $\pi$ délocalisés	4q+2 électrons $\pi$ délocalisés
Processus thermique	Conrotatoire	Disrotatoire
Processus photochimique	Disrotatoire	Conrotatoire

On remarque qu'encre une fois, on distingue les systèmes comportant 4q et 4q+2 électrons.

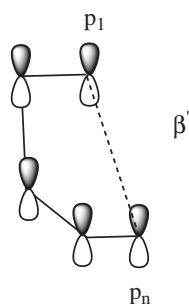
## II Étude du chemin réactionnel

On va utiliser nos connaissances en chimie orbitale pour justifier les règles précédentes. Nous supposons tout d'abord que l'énergie du système  $\sigma$  est la même pour toutes les orientations de réaction envisageables.

On étudie l'évolution du système  $\pi$  de la molécule au cours d'une réaction conrotatoire ou disrotatoire, afin de déterminer laquelle est la plus favorisée. On se place bien sûr en contrôle orbitalaire, c'est-à-dire ici cinétique.

On considère un réactif non ionique à  $n$  électrons dans des conditions thermiques, ie sans considérer d'états excités du système. On note que  $n$  est pair, comme lors des cycloadditions. On note  $n' = n/2$ .

On considère les OA de symétrie  $\pi$ , notées  $p_i$ , de chaque atome de carbone, toutes orientées de la même manière :



On note  $\beta'$  l'interaction entre les deux groupes terminaux. Cette interaction est nulle au départ, puis croît lors de la création de la liaison  $\sigma$ .

Nous pouvons donc écrire l'Hamiltonien du système dans l'approximation de Hückel :

– Avant la réaction :

$$H^0 = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & \dots & 0 \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

– Au début de la réaction :

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 & \beta' \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & \dots & 0 \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \beta & \alpha & \beta \\ \beta' & 0 & \dots & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Nous avons déjà dit et vu que  $\beta'$  est du signe opposé au recouvrement. Je vous laisse vérifier en dessinant proprement les OM au cours de la réaction que l'on a :

- $\beta' > 0$  si la réaction est conrotatoire.
- $\beta' < 0$  si la réaction est disrotatoire.

Calculons maintenant l'évolution de l'énergie à l'aide de la théorie des perturbations. Comme le terme  $H_{1n} = \beta'$  est non nul, le premier ordre suffit :

$$E_i^{(1)} = 2c_1^i c_n^i \beta'$$

Petits exercices :

- Retrouver cette formule à l'aide de la forme des fonctions d'ondes et du cours sur la méthode des perturbations.

En 2e lecture Pourquoi est-ce que le premier ordre suffit alors qu'on utilisait le second ordre pour les cycloadditions ?

Puisqu'il y a deux électrons dans chaque orbitale, la variation totale d'énergie s'écrit :

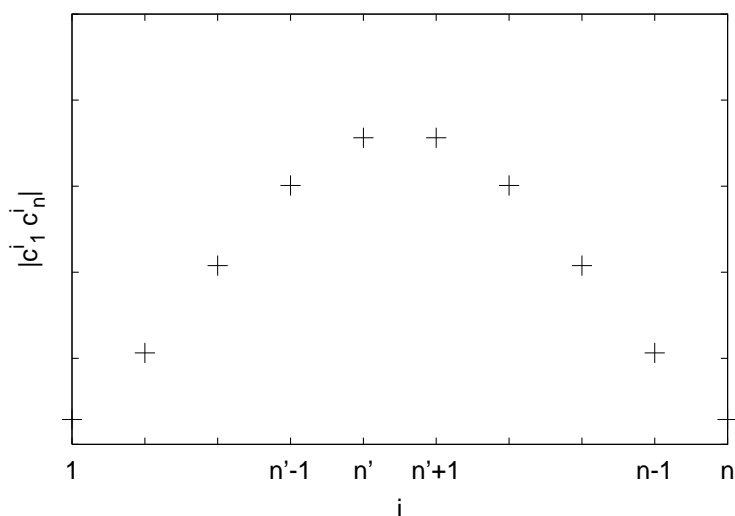
$$\Delta E = \sum_i^{\text{OM occ}} 2E_i^{(1)} = 4 \sum_i^{\text{OM occ}} c_1^i c_n^i \beta' \quad (1)$$

Encore une fois, nous devons calculer cette variation d'énergie. Comme lors de l'étude des cycloadditions, nous pouvons nous contenter de connaître les signes relatifs des coefficients. Mais, pour varier un peu les plaisirs, nous allons traiter explicitement le cas d'un polyène linéaire *non substitué*. Dans ce cas là, les formules de Coulson fournissent :

$$c_1^i = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{i\pi}{n+1}\right) \quad (2)$$

$$c_n^i = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{ni\pi}{n+1}\right) = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(i\pi - \frac{i\pi}{n+1}\right) \quad (3)$$

Ainsi, pour  $i$  pair, les coefficients  $c_1^i$  et  $c_n^i$  sont de signe opposé, alors qu'ils sont de même signe pour  $i$  impair. Ainsi, nous devrions sommer des contributions de signes opposées pour trouver le signe de  $\Delta E$ . Cependant, parmi toutes les contributions, celle provenant des OF est la plus importante. Profitons de cette étude pour le vérifier quantitativement. Nous pouvons étudier les variations de la fonction  $|c_1^i c_n^i|$  en fonction de  $i$  :





On voit que ce produit est maximal pour  $i = n/2 = n'$ , c'est-à-dire pour la HO!<sup>1</sup> En se contentant de cette contribution, l'équation (1) devient :

$$\Delta E = 4c_1^{n'} c_n^{n'} \beta'$$

La réaction la plus facile sera donc celle correspondant à une stabilisation maximale de l'état de transition, et donc celle correspondant à une évolution  $\Delta E$  le plus négatif possible.

- $n = 4q$  :  $n' = n/2$  est pair, donc  $c_1^{n'} c_n^{n'} < 0$  : il faut  $\beta' > 0$  pour avoir  $\Delta E < 0$ . Cela correspond à une réaction conrotatoire.
- $n = 4q + 2$  :  $n' = n/2$  est impair, donc  $c_1^{n'} c_n^{n'} > 0$  : il faut  $\beta' < 0$  pour avoir  $\Delta E < 0$ . Cela correspond à une réaction disrotatoire.

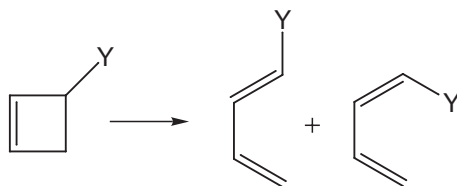
### III Diagramme de corrélation

Cf. exercice 3.

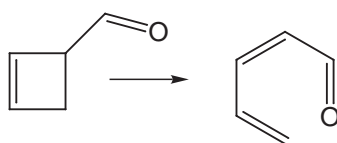
### IV Rétroélectrocyclisation

Pour trouver le mécanisme d'une rétro-électrocyclisation, on compte le nombre d'électrons  $\pi$  du système ouvert. On applique ensuite les règles précédentes pour savoir si l'ouverture sera conrotatoire ou disrotatoire.

Lors d'une rétroélectrocyclisation, deux stéréochimies d'ouverture sont possibles suivant que la rotation des substituants se fait vers l'intérieur ou vers l'extérieur :



En général, si le substituant Y est donneur d'électrons, alors l'ouverture se fait vers l'extérieur, et s'il est accepteur, elle se fait vers l'intérieur. Par exemple :

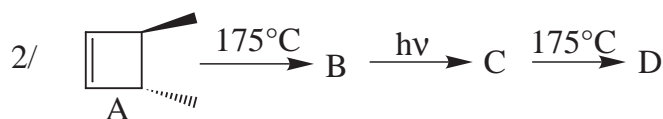
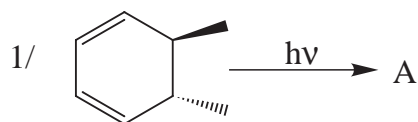


### V TD

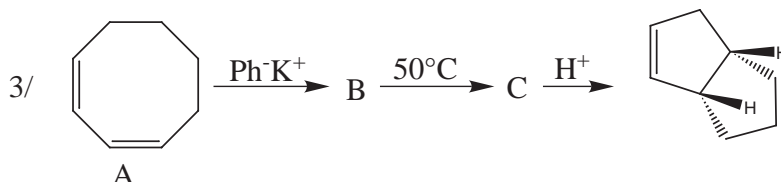
#### Exercice 1

Compléter les réactions suivantes :

<sup>1</sup>Pour les plus rigoureux d'entre vous, on peut bien sûr prouver ce résultat mathématiquement.

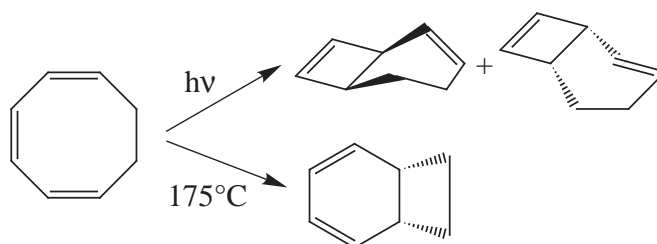


Comment passer de A à D directement ? Pourquoi vaut-il mieux faire les trois étapes ci-dessus ?



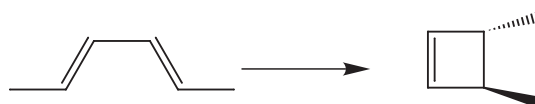
## Exercice 2

Justifier :



## Exercice 3

On veut tracer le diagramme de corrélation orbitale lors de la réaction électrocyclique en stéréochimie conrotatoire :



1. Décrire les OM  $\Psi_i^0$  de l'hexa-2,4-diène et leurs énergies en théorie de Hückel.
2. Avec les formules de perturbation, donner les orbitales perturbées  $\Psi_i$  en fonction des  $\Psi_i^0$ , et leurs énergies  $E_i$ .
3. Donner les 4 OM  $\Phi_i$  du 3,4-diméthylcyclobutène correspondant aux orbitales  $\Psi_i$ .
4. Déterminer l'élément de symétrie qui est conservé lors de la réaction, et la symétrie de chaque orbitale par cet élément.
5. Tracer le diagramme de corrélation entre les orbitales  $\Psi_i$  et  $\Phi_i$ .
6. A partir de ce diagramme, tracer le diagramme de corrélation entre états électroniques (fondamental, 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> excités) lors de la réaction conrotatoire.  
Conclure sur la possibilité d'effectuer la réaction conrotatoire en condition photochimique et thermique.
7. Refaire la même étude pour la réaction disrotatoire.

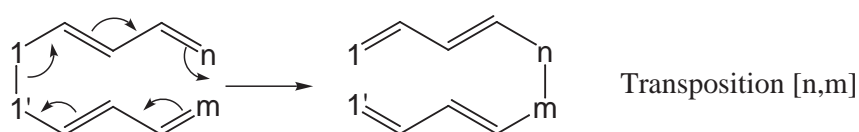
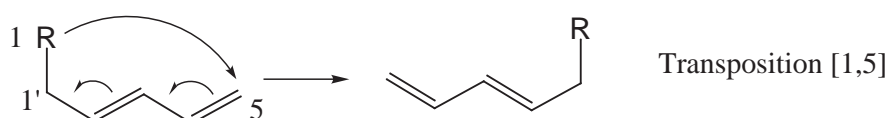
## Deuxième partie

# Réactions de transposition sigmatropiques

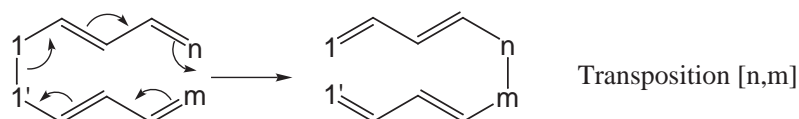
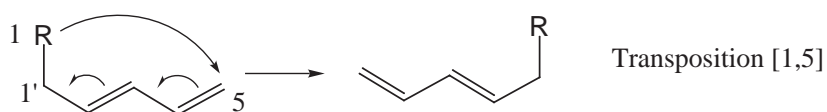
## VI Définitions, exemples

### VI.1 Définitions

Différentes liaisons :

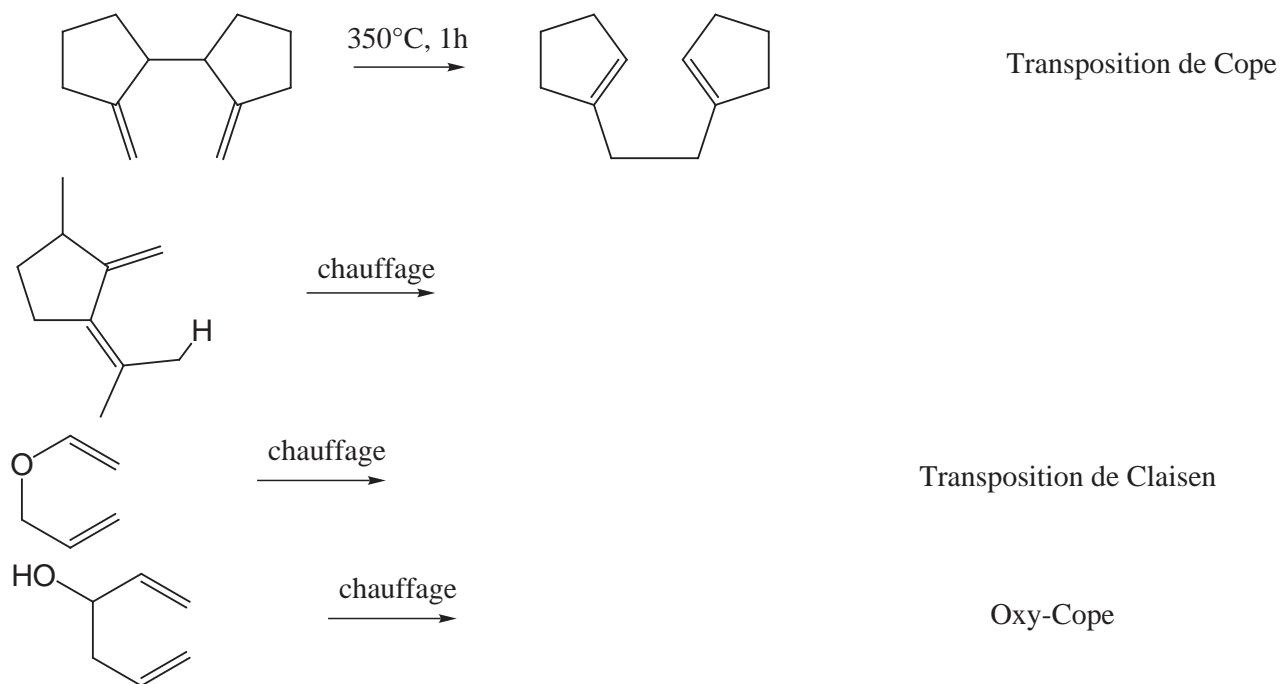


Considérons une liaison simple dont l'une ou l'autre des deux extrémités sont des atomes allyliques. On appelle transposition sigmatropique la migration intramoléculaire de cette liaison  $\sigma$  à travers le(les) système(s)  $\pi$  conjugué(s) :



Notons tout de suite que nous avons ici seulement un déplacement de liaisons : ainsi, le nombre de liaisons  $\pi$  et  $\sigma$  *ne change pas* au cours de la réaction. Autres points importants : ce sont des réactions réversibles, et *seules* les liaisons constituées de deux atomes allyliques peuvent migrer.

## VI.2 Exemples



## VII Orientation de la réaction

### VII.1 Définitions

Pour chaque système  $\pi$ , il y a deux orientations possibles pour la réaction : supra ou antara, d'où trois orientations possibles pour l'ensemble des deux systèmes  $\pi$  :

SUPRA-SUPRA :                      SUPRA-ANTARA                      ANTARA-ANTARA

### VII.2 Règles de sélection

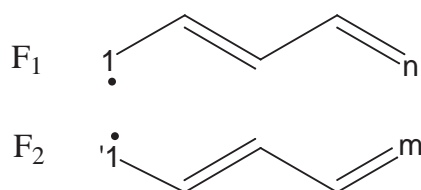
Il y a migration de la liaison allylique qui est perpendiculaire au(x) plan(s) du(des) système(s)  $\pi$ .

	4q électrons $\pi$ délocalisés	4q+2 électrons $\pi$ délocalisés
Processus thermique	Supra-antara	Supra-supra <sup>(*)</sup>
Processus photochimique	Supra-supra <sup>(*)</sup>	Supra-antara

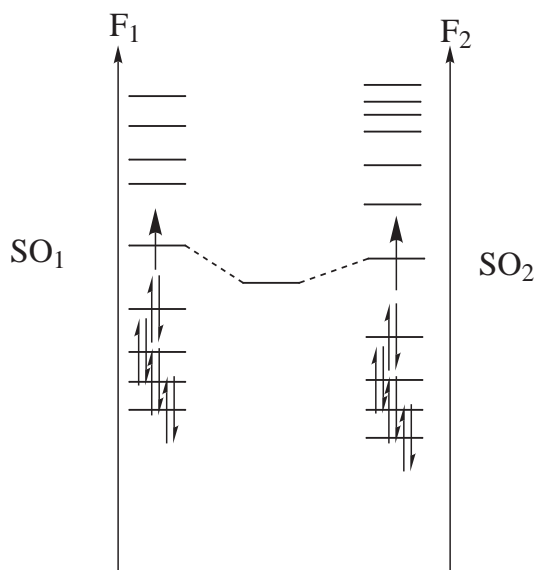
<sup>(\*)</sup> ou antara-antara quand c'est possible.

### VII.3 Justification des règles

On se limite au cas d'une réaction non ionique ( $n$  et  $m$  impairs), et on considère une approche supra-supra en condition de processus thermique. L'état de transition est :



On va comparer la stabilité du système  $\pi$  de l'état de transition, à celle des systèmes  $\pi$  des molécules séparées :



Avant de traiter l'interaction entre les deux fragments, essayons d'en savoir un peu plus sur les SO. Nous savons<sup>2</sup> que  $n$  est impair :  $n = 2n' - 1$ . La SO correspond donc à l'OM  $n'$ , qui a pour énergie :  $E = \alpha + 2\beta \cos \frac{n'\pi}{n+1} = \alpha$ . Autrement dit, les SO sont non liantes. Regardons maintenant les coefficients :  $c_j^{n'} = \sqrt{1/n'} \sin \frac{j\pi}{2}$ . Pour  $j$  pair, les coefficients sont nuls, les SO ressemblent donc à : . Rappelons que, par convention,  $c_1^{SO_1} > 0$  et  $c_1^{SO_2} > 0$ . Le signe du dernier coefficient est donc positif si  $n = 4q + 1$  c'est à dire  $n'$  impair, et négatif sinon.

On traite l'interaction entre les deux fragments comme une perturbation. On ne considère que les OF, ie ici  $SO_1$  et  $SO_2$ . De façon à ne pas se prendre la tête avec l'ordre énergétique de  $SO_1$  et  $SO_2$ , on considère la valeur absolue de la différence d'énergie :

$$\Delta E = -2 \left| \frac{V_{12}^2}{E_{SO_1} - E_{SO_2}} \right|$$

avec  $V_{12} = \left\langle \sum_i^{F_1} c_i^{SO_1} p_i \mid V \mid \sum_j^{F_2} c_j^{SO_2} p_j \right\rangle$ .

Il faut donc  $V_{12}$  grand et une faible différence entre les énergies.

Comme on considère ici l'interaction entre les deux SO, le raisonnement sera très similaire à celui déjà fait pour l'étude des cycloadditions. En particulier, on note  $\beta_{11}$  l'interaction entre

<sup>2</sup>de Marseille, mais c'est une redite par rapport au poly de Chimie du solide.

les atomes de carbone  $C_1$  et  $C_{1'}$ , et  $\beta_{nm}$  l'interaction entre les carbones terminaux. On a donc  $V_{12} = c_1^{SO_1} c_1^{SO_2} \beta_{11} + c_n^{SO_1} c_m^{SO_2} \beta_{nm}$ .

Comme vous commencez à être habitués à ce genre de raisonnements,<sup>3</sup> nous nous contentons ici du cas supra-supra. Comme pour les cycloadditions, en approche supra-supra,  $\beta_{11}$  et  $\beta_{nm}$  sont positifs car les recouvrements entre les orbitales  $p_i$  sont négatifs.

- $(n+1)/2 = n'$  et  $(m+1)/2$  sont pairs : à la fois  $c_1^{SO_1}$  et  $c_n^{SO_1}$ , et  $c_1^{SO_2}$  et  $c_m^{SO_2}$  sont de signes différents. Donc les produits  $c_1^{SO_1} c_1^{SO_2}$  et  $c_n^{SO_1} c_m^{SO_2}$  sont de même signe. Comme  $\beta_{11}$  et  $\beta_{nm}$  sont aussi de même signe,  $V_{12}$  est grand et donc  $\Delta E$  est grand, et donc la réaction est favorisée. Donc pour  $n+m = 4q+2$ , la réaction supra-supra est favorisée.
- Une étude similaire pour les autres cas de figure conduirait aux différentes règles.

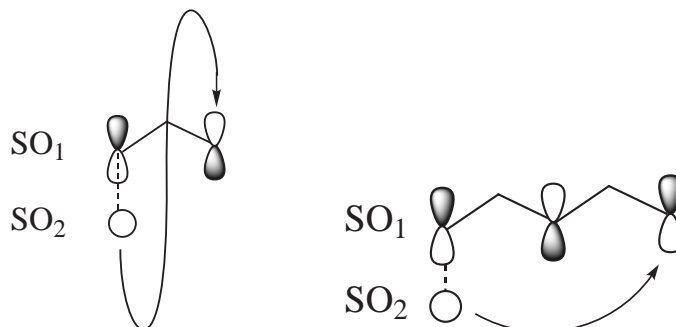
## VIII Particularités

### VIII.1 Cas où l'un des fragments est -H

Un hydrogène peut être considéré comme un fragment à part entière, constitué d'une orbitale 1s. Or, cette orbitale n'est pas une orbitale de symétrie  $\pi$  mais une orbitale sphérique<sup>4</sup> : le processus pour ce fragment est forcément supra.

Si on attend une réaction [3+1] : Au total, il y a 4 électrons, donc la réaction doit être supra-antara en processus thermique. Mais le fragment  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^\bullet$  est trop petit pour supporter une approche antara (torsion de cycle trop importante) Donc la réaction est impossible.

En revanche, si l'on considère une réaction [5+1] en thermique, le processus supra-supra thermique est tout à fait envisageable :



### VIII.2 Cas où l'un des fragments est -R non conjugué

Puisque R est un groupe non conjugué, on le considère comme un fragment à une orbitale 2p.

Pour une réaction [3+1] thermique, la stéréochimie doit être supra-antara. Comme le fragment  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^\bullet$  est trop petit pour supporter une stéréochimie antara, c'est le fragment -R qui va la supporter. Ceci implique une inversion de configuration relative au sein de ce fragment.

Exemple : cf. exercice 1-1

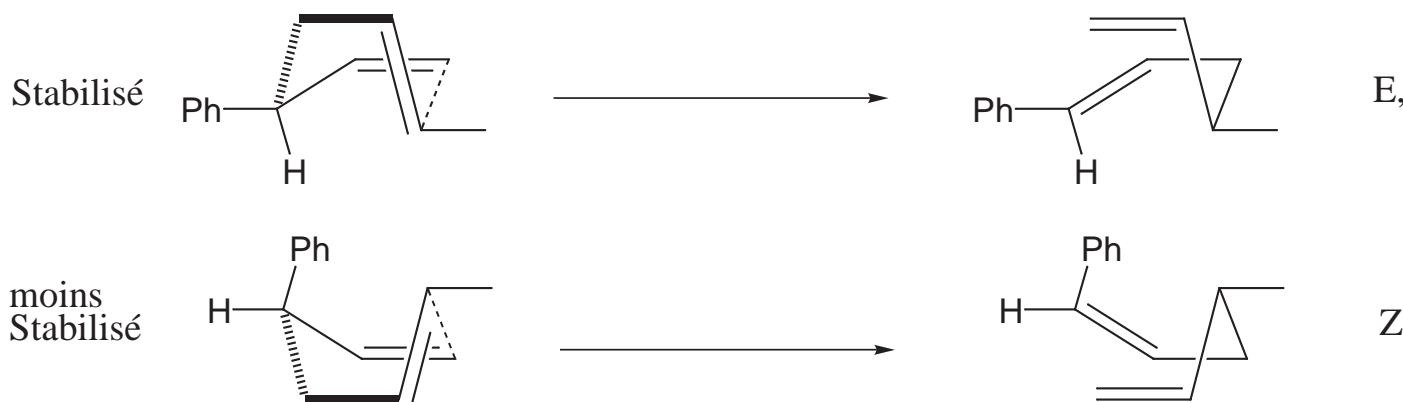
Pour un processus [5+1] thermique, il n'y aura pas d'inversion de configuration au sein de -R.

<sup>3</sup>Ben oui, on approche de la fin du cours là!

<sup>4</sup>Encore une grande découverte de la chimie orbitale! :-)

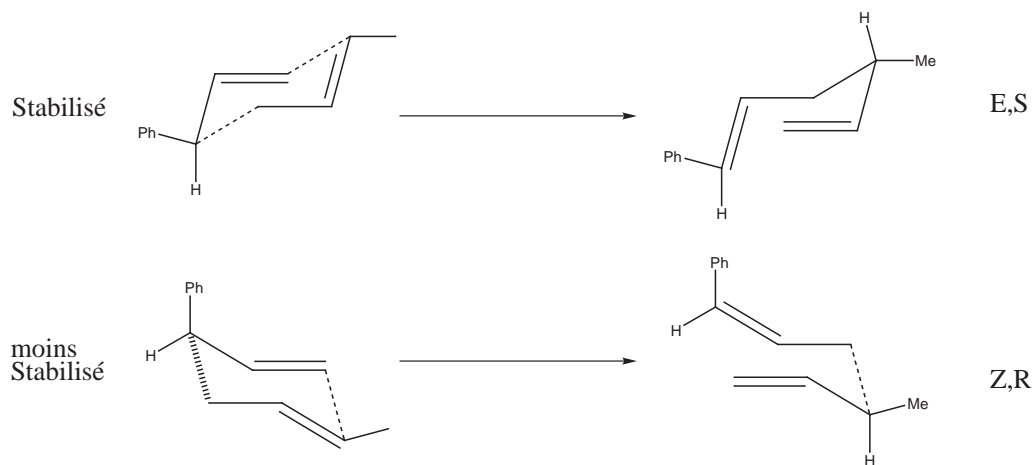
### VIII.3 Réarrangement de Cope : rôle de l'état de transition à 6 centres

Il s'agit de la transposition [3+3] de l'hexa-1,5-diène, déjà vue dans les exemples. Voici un second exemple :

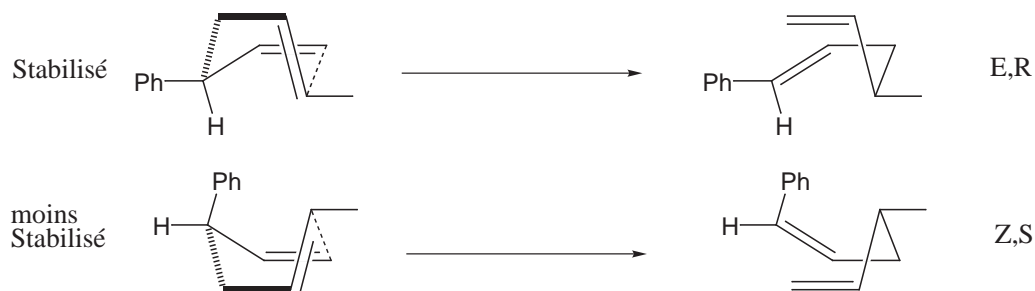


Pour justifier la proportion des différents produits, on regarde la stabilité des états de transitions qui y conduisent. Ces derniers sont des cycles à 6 chaînons qui admettent des stabilités différentes suivant l'emplacement des substituants et surtout la conformation adoptée : chaise ou bateau. On peut montrer que la conformation chaise est plus stable que la conformation bateau.<sup>5</sup> Ainsi, les produits issus d'un TS bateau seront généralement minoritaires.

On considère tout d'abord un état de transition de type chaise. On peut placer le phényle soit en position équatoriale soit en position axiale :



Si l'état de transition adopte une conformation bateau :



<sup>5</sup>Les plus curieux pourront consulter le Fleming p 108 (et 102) et le Nguyen *Orbitales Frontières* p 116.

La forme bateau étant moins stable, ces deux produits sont en fait très minoritaires. Vous pourrez vous faire la main sur l'exercice 2-3.

## VIII.4 Transpositions particulières

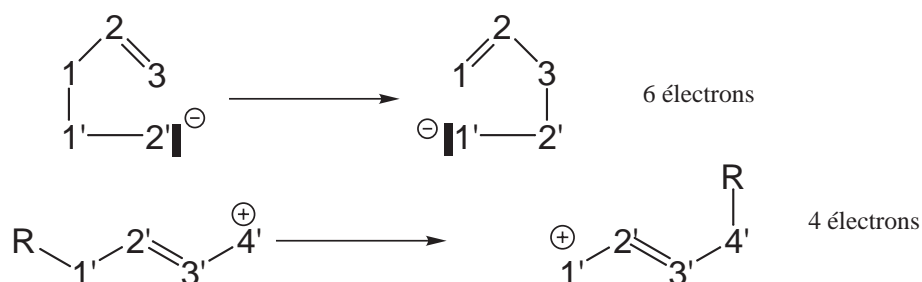
On arrive à la fin du cours, et nous ne pouvons pas passer sous silence les grandes transpositions classiques.

### VIII.4.1 Claisen

Voir exercice 2-4.

### VIII.4.2 Wagner-Meerwein

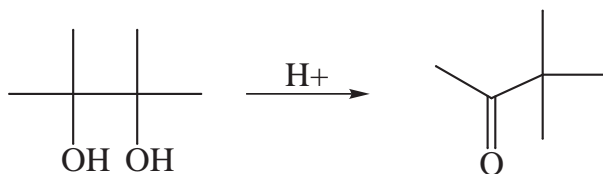
Bien que nous ayons considéré implicitement le cas de molécules neutres, les transpositions sigmatropiques sont aussi possibles lorsque R est un ion. Nous ne le montrerons pas, mais vous pourrez vérifier en exercice que les règles de sélection précédentes sont aussi valables pour les ions. La difficulté principale dans le cas de molécules chargées est le décompte d'électrons. La façon la plus sûre me semble être la suivante<sup>6</sup> : on fait la somme des électrons des systèmes  $\pi$  auxquels on ajoute les électrons dus à la charge et 2 pour la liaison  $\sigma$  qui migre. Voici deux petits exemples pour vous entraîner :



Parmi les transpositions sigmatropiques concernant les ions, il existe un grand classique : le réarrangement de Wagner-Meerwein qui est une transposition [1,2] (à 2 électrons donc) permettant le réarrangement d'un carbocation en un carbocation plus stable. Le schéma général comporte trois étapes :

1. Génération du carbocation soit par rupture hétérolytique d'une liaison C-X, soit par protonation d'une double liaison.
2. Transposition sigmatropique [1,2]. Puisque c'est un processus à 2 électrons, il se produit de façon supra-supra. Si plusieurs liaisons peuvent migrer, ce sera la plus fragile qui le fera. Le plus souvent c'est la liaison antiparallèle à la liaison CX rompue (ou à la liaison CH formée) qui migre.
3. Destruction du carbocation soit par addition de  $Nu^-$ , soit par élimination de  $H^+$  pour former une double liaison.

Un exemple *très* classique : la transposition pinacolique.



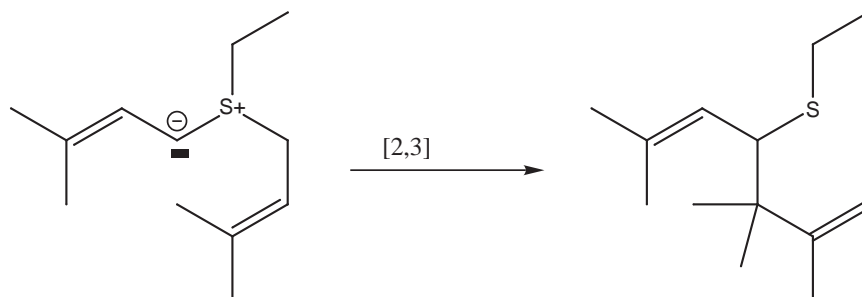
<sup>6</sup>qui provient du livre *Introduction à la chimie moléculaire* de Nguyen.



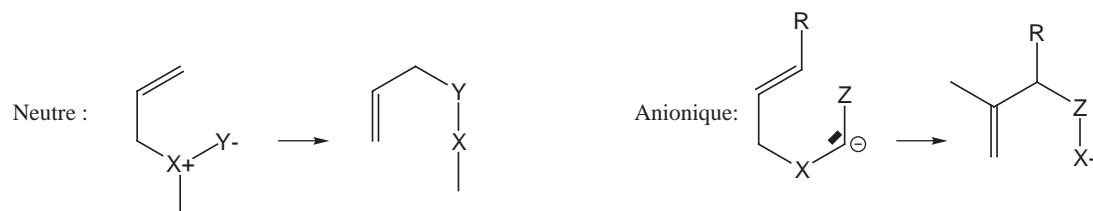
Voir aussi l'exercice 2-4.

### VIII.4.3 Réarrangement sigmatropique [2,3] d'ylures de soufre et d'azote

Voici quelques exemples :



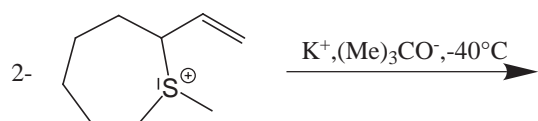
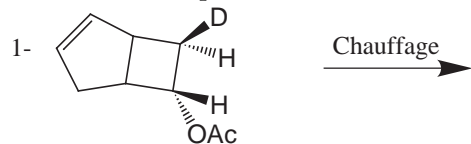
Voir aussi l'exercice 1-2, et le CS II p 328. De façon générale, on aura :



## IX TD (bis)

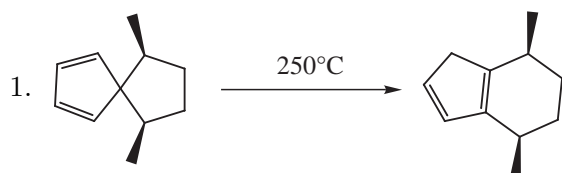
### Exercice 4

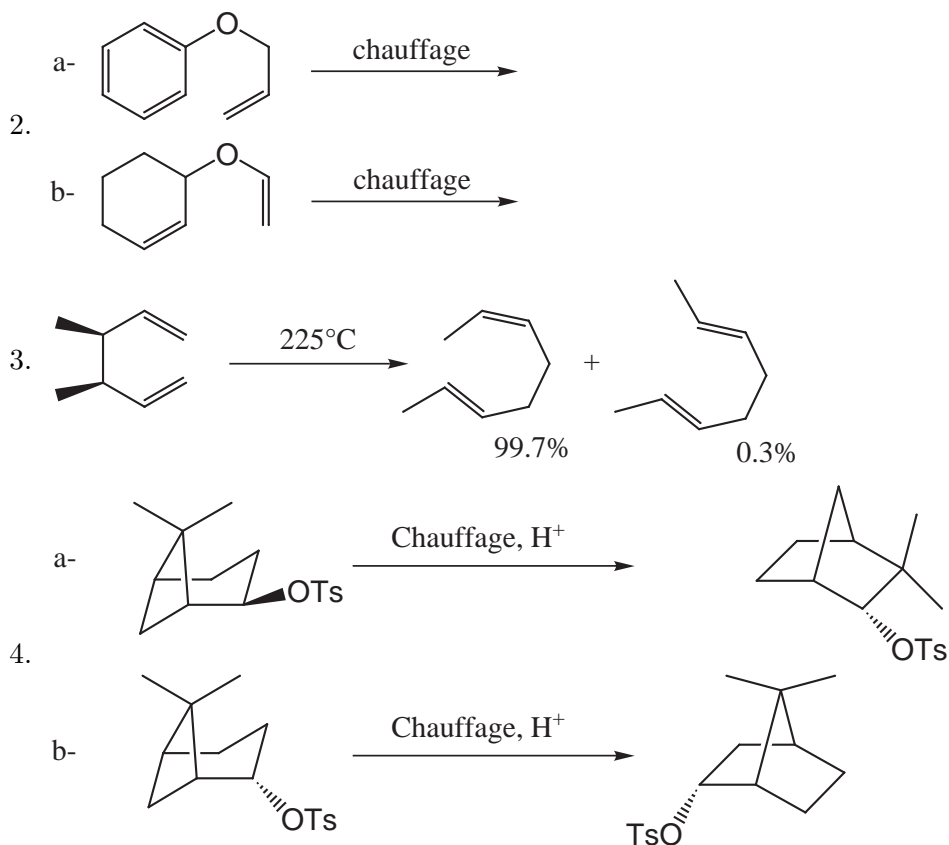
Donner les produits des réactions suivantes :



### Exercice 5

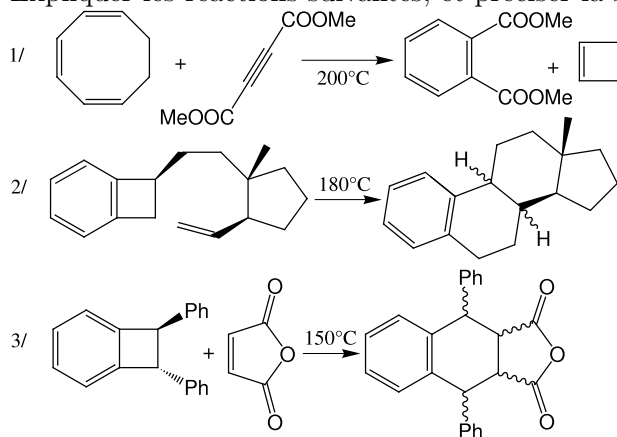
Expliquer et/ou compléter les réactions suivantes :





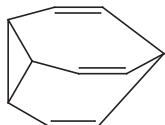
### Exercice 6 : Un peu de tout !

Expliquer les réactions suivantes, et préciser la stéréochimie des liaisons ondulées :



### Exercice 7

Expliquer pourquoi le composé suivant (bullvalène) ne donne qu'un seul signal R.M.N :



# Conclusion : les règles de Dewar-Zimmerman

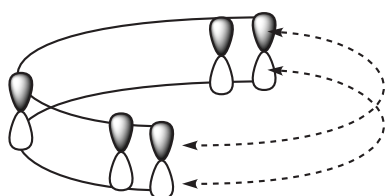
Nous arrivons à la fin de ce cours. Vous aurez sans doute remarquer les similarités entre toutes les réactions de ces dernières parties. Nous allons terminer en montrant que cette similarité vient du fait que l'on peut tout expliquer à l'aide de règles simples et générales !

## X Aromaticité

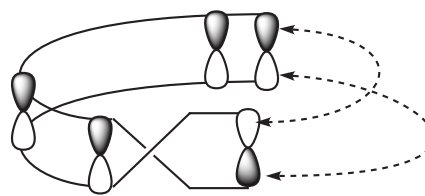
Avant d'établir les règles générales, nous devons nous arrêter un instant sur la notion d'aromaticité.

Définition : un polyène cyclique, aussi appelé annulène, est dit *aromatique*, *non aromatique* ou *anti-aromatique* si son système  $\pi$  est plus stable, aussi stable ou moins stable que celui du polyène linéaire correspondant.

Il y a *deux* façon d'enrouler un polyène sur lui-même pour en faire un annulène : soit on attache les deux carbones terminaux ensemble « dans le même sens » et on obtient un anneau de Hückel, soit on retourne un des groupes avant de les accrocher et on obtient un anneau de Möbius.



Cyclisation Hückel



Cyclisation Möbius

Les formules de Coulson restent valables pour un anneau de Möbius, en remplaçant  $\beta$  par  $\beta' = \beta \cos \frac{\pi}{n}$ . En comparant les énergies pour ces annulènes et pour les polyènes linéaires associés, on trouve les règles suivantes : les annulènes de Hückel sont aromatiques pour  $4n + 2$  électrons et antiaromatiques pour  $4n$ . C'est l'inverse pour les annulènes de Möbius.

## XI Réactions péricycliques : règles de Dewar-Zimmerman

Si on récapitule toutes les règles que nous avons vues dans un tableau, on obtient :

Réactions	Nb. électrons	Thermique	Photochimique
Cycloadditions	$4q$	SA,AS	SS, AA
	$4q + 2$	SS, AA	SA,AS
Électrocycliques	$4q$	Conrotatoire	Disrotatoire
	$4q + 2$	Disrotatoire	Conrotatoire
Sigmatropiques	$4q$	SA,AS	SS, AA
	$4q + 2$	SS, AA	SA,AS

Ces trois classes de réactions sont des cas particuliers des *réactions péricycliques*, qui sont caractérisées par les trois propriétés suivantes :

1. La réaction est concertée : toutes les ruptures et formations de liaisons se font simultanément, mais pas nécessairement avec la même vitesse.
2. Tous les atomes intervenant dans la réaction forment un cycle dans l'état de transition. Les atomes non concernés ne font pas partie de ce cycle.
3. Chacun de ces atomes fait intervenir une seule orbitale atomique au cours de la réaction.

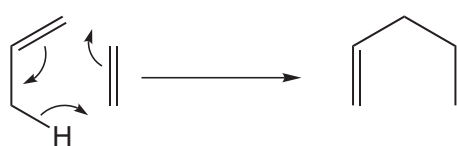
On fait de plus l'hypothèse suivante : toutes les OA impliquées sont assimilées à des orbitales  $2p$  et toutes les distances sont égales. Ceci revient à assimiler l'état de transition à un annulène en théorie de Hückel. On arrive donc enfin à la règle de Dewar-Zimmerman :

Une réaction péricyclique thermique sera permise si son état de transition est aromatique, interdite si son état de transition est antiaromatique.

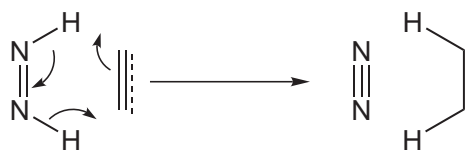
Petite précision : Il y a toujours une barrière pour ces réactions, principalement due au terme A de l'équation de Klopman-Salem. Dans cette optique, une réaction permise signifie que les interactions entre les molécules abaissent cette barrière. Réciproquement, dans une réaction interdite, les effets orbitaux augmentent la barrière.

Formulée ainsi, il est clair que cette règle s'applique aussi bien aux ions qu'aux molécules neutres.

Cette règle est plus générale que les précédentes, et peut s'appliquer à d'autres réactions. En particulier, elles permettent d'étudier les réactions de transfert de groupes qui constituent la quatrième et dernière classe des réactions péricycliques. On limite souvent cette classe à deux réactions : la réaction ène et le double transfert d'hydrogène dans la réduction par le diimide.



**ène-réaction**



**Réduction par le diimide**

Les doubles transferts de deux hydrogènes à partir d'autres molécules sont très peu fréquents ... et rarement péricycliques !

Pour terminer, voici une petite recette pour appliquer cette règle au mieux :

1. Chercher les atomes qui interviennent dans la réaction.
2. Compter le nombre d'électrons impliqués.
3. Déterminer la topologie (Hückel ou Möbius) de l'état de transition. Le plus simple est de hachurer les lobes d'une OA (au hasard) puis de hachurer les orbitales voisines par continuité.
4. Appliquer les règles d'aromaticité.<sup>7</sup>

Petite application : vérifier que l'état de transition chaise est plus stable que la conformation bateau pour la réaction de Cope.

**That's all folks !**

<sup>7</sup>Saler, poivrer, servir.