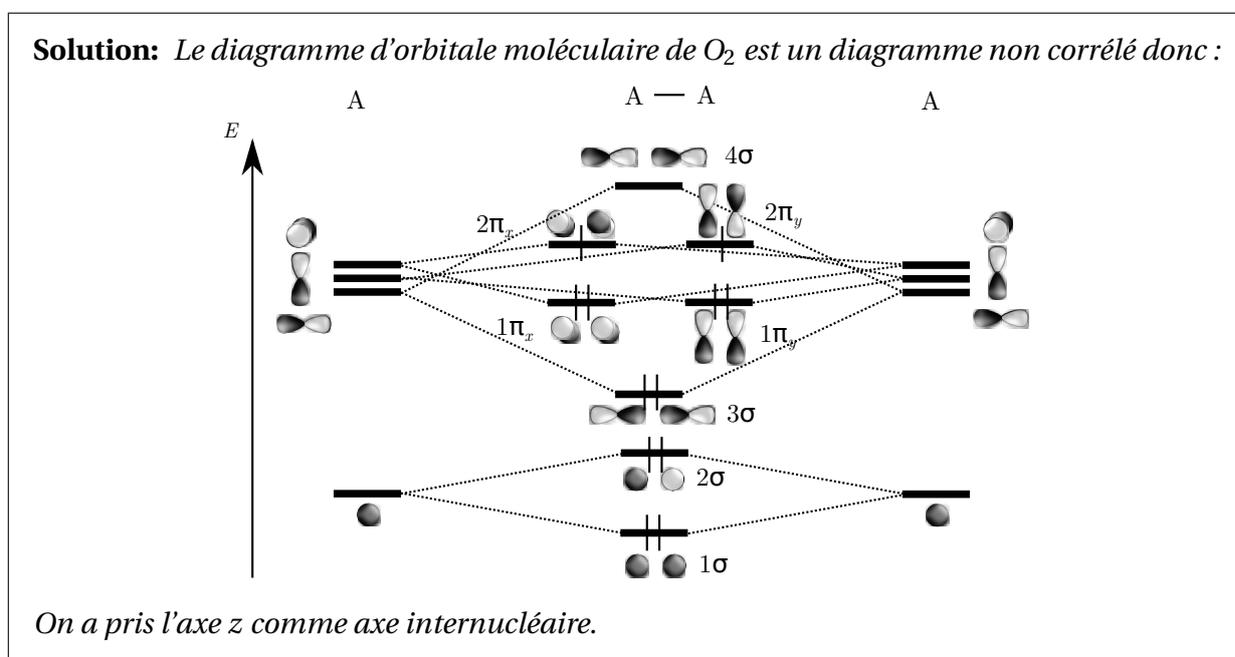


Chimie orbitale - Agrégation de Chimie :

Correction des exercices du cours (partie 3)

Exercice 1 : Diagramme d'orbitales moléculaires de O₂

1. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de O₂.



2. Donner la configuration électronique de O₂ dans son état fondamental. Calculer l'indice de liaison de la molécule. Cet indice est-il en accord avec le schéma de Lewis de la molécule ?

Solution: *La configuration électronique de O₂ est donc (1σ)²(2σ)²(3σ)²(1π_x)²(1π_y)²(2π_x)¹(2π_y)¹. Les orbitales 1σ, 3σ et 1π sont liantes alors que les orbitales 2σ et 2π sont antiliantes. On a donc l'indice de liaison suivant pour la molécule de O₂ :*

$$I = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2$$

On retrouve bien une liaison double comme dans le schéma de Lewis de la molécule.

3. La molécule de O₂ est-elle paramagnétique ou diamagnétique d'après le diagramme d'orbitales moléculaires ? Commenter.

Solution: La molécule est un diradical d'après le diagramme orbitalaire. Il s'agit donc d'une espèce paramagnétique ce que ne prédisait pas le diagramme de Lewis de la molécule.

4. Discuter de la différence entre les énergies de liaison et les longueurs de liaison des espèces suivantes :

Espèce	O ₂ ⁺	O ₂	O ₂ ⁻
Énergie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	625	494	395
Longueur de liaison (Å)	1,116	1,208	1,35

Solution: Lorsque l'on passe de O₂⁺ à O₂ puis O₂⁻, on ajoute un électron dans une orbitale antiliante. On affaiblit donc la liaison et longueur de liaison augmente. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement.

5. On observe expérimentalement une fréquence de vibration de 1580 cm⁻¹ pour O₂ et de 1876 cm⁻¹ pour O₂⁺. Commenter.

Solution: Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La masse réduite étant la même pour les deux molécules, on peut directement raisonner sur la constante de force k . L'indice de liaison de O₂⁺ est de 2,5 et celui de O₂ de 2 d'après le diagramme d'orbitale moléculaire. La liaison O–O est donc plus forte pour le cation que pour la molécule. Ceci est bien en accord avec la plus grande fréquence de vibration observée pour O₂⁺.

Exercice 2 : Diagramme d'orbitales moléculaires de CO)

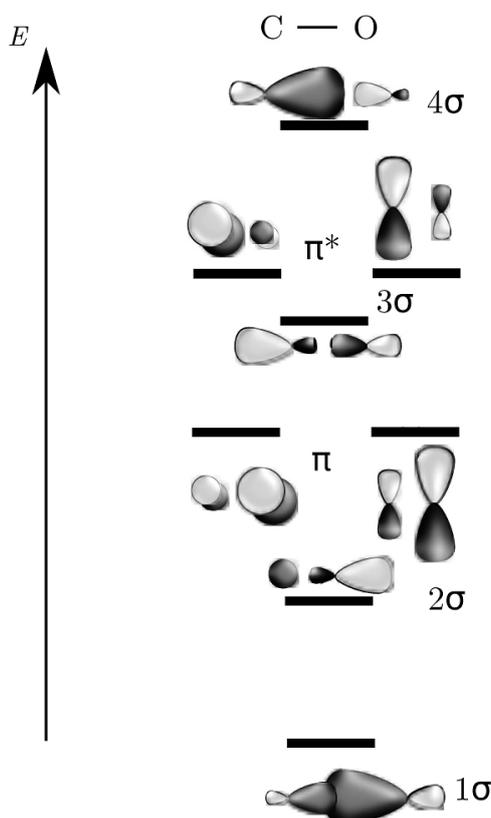
Librement inspiré et adapté de Agrégation Chimie 2014C

1. On donne ci-dessous l'énergie des orbitales 2s et 2p des éléments de la deuxième période. Justifier que les énergies des orbitales 2p et 2s sont plus basses pour l'atome d'oxygène que pour l'atome de carbone. En outre, préciser si le diagramme orbitalaire du monoxyde de carbone sera corrélé ou non.

Élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E(2s) (eV)	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
E(2p) (eV)	-3,5	-5,2	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,6

Solution: L'oxygène est plus électronégatif que le carbone, sa charge effective est donc plus grande. Les OA sont donc de plus faible énergie pour l'oxygène que pour le carbone. Les orbitales de valences 2s et 2p du carbone sont proches en énergie, leur interaction n'est donc pas négligeable. Le diagramme d'OM du monoxyde de carbone est donc corrélé.

2. On donne ci-dessous le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde de carbone, en ayant choisi un repère tel que l'axe z corresponde à l'axe internucléaire. Commenter le tracé effectué, en indiquant notamment quelles orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène se sont combinées pour donner naissance aux différentes orbitales moléculaires. On pourra s'aider pour ce faire de considération de symétrie des orbitales atomiques par rapport aux plans (yOz) et (xOz).



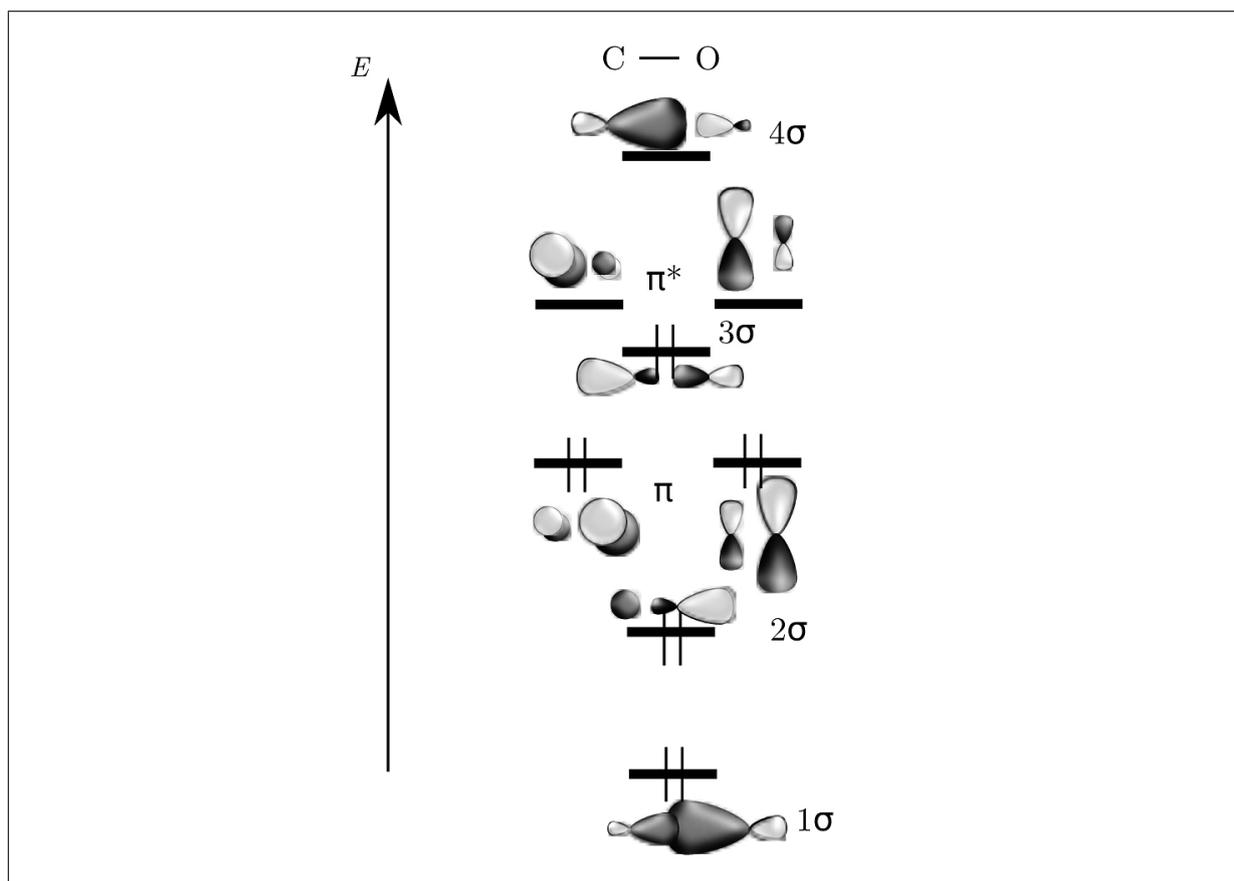
Solution: On peut classer les orbitales entre trois groupes suivant leurs symétries selon les plans (yOz), (xOz). A = antisymétrique et S = symétrique.

	2s	2p _x	2p _y	2p _z
(yOz)	S	A	S	S
(xOz)	S	S	A	S

Les orbitales de valences 2s et 2p sont proches en énergie, leur interaction n'est donc pas négligeable. Le diagramme d'OM du monoxyde de carbone est donc corrélé.

Par symétrie, les orbitales 2s(O), 2s(C), 2p_z(O) et 2p_z(C) vont se combiner entre elles. Cette interaction va donner naissance à quatre OM : 1σ, 2σ, 3σ et 4σ.

Les orbitales 2p_x(O) et 2p_x(C) vont donner naissance à l'orbitale liante π_x et antiliante π_x^{*}. Même chose pour les orbitales 2p_y(O) et 2p_y(C).



3. Calculer le nombre d'électrons de valence dans la molécule CO. En déduire la configuration électronique de la molécule de monoxyde de carbone dans son état fondamental. Compléter le diagramme précédent. La molécule CO est-elle paramagnétique ou diamagnétique ?

Solution: La molécule de monoxyde de carbone a $6+4=10$ électrons de valence. Sa configuration électronique est donc : $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(3\sigma)^2$. La molécule ne possède pas d'électron célibataire, elle est donc diamagnétique.

4. La distance C-O dans l'ion CO^+ vaut 111,5 pm contre 112,8 pm pour la molécule de CO. Que peut-on en conclure concernant la nature de la H.O. de la molécule de monoxyde de carbone?

Solution: En passant de CO à CO^+ , la liaison se raccourcit très faiblement (1,3 pm). En supposant que les orbitales sont identiques pour les deux espèces, passer de CO à CO^+ revient à arracher un électron à la HO. Comme la distance varie peu cela confirme bien la nature non liante de la HO.

5. Comparer brièvement la stabilité et la réactivité de N_2 et de CO. En utilisant les questions précédentes, citer deux grands types généraux de réactivité auxquels on peut s'attendre pour la molécule de monoxyde de carbone. Justifier.

Solution: CO et N_2 sont deux molécules très stables grâce à leurs triples liaisons très forte qu'il est difficile de rompre. Ces deux molécules réagissent par contre par leur doublet non liant qui correspondent aux HO. Contrairement à CO, la molécule de N_2 n'est pas polarisée et donc est moins réactive. La HO étant polarisée sur l'atome de carbone, on

peut s'attendre à des réaction d'addition nucléophile par l'atome de carbone. La molécule de CO peut également se complexer comme ligand sur les métaux de transition.

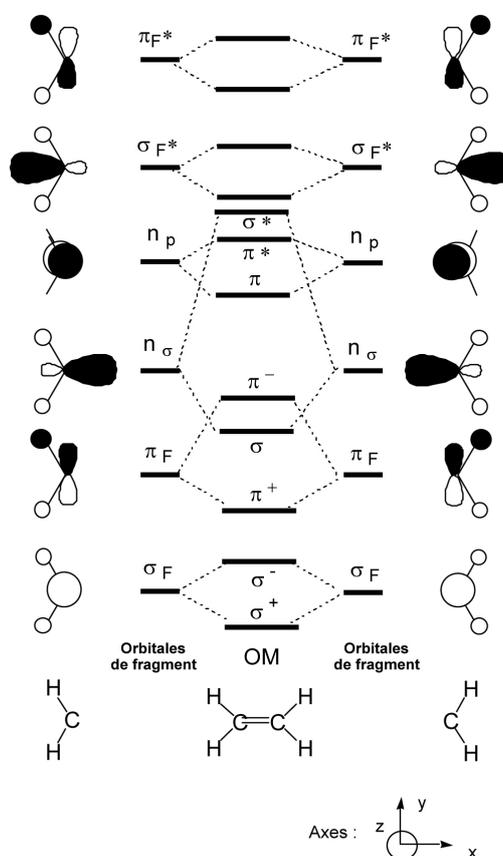
6. Donner la structure de Lewis de la molécule CO respectant la règle de l'octet. Établir l'analogie entre le diagramme et cette structure de Lewis.

Solution: $\ominus \text{C} \equiv \text{O} \oplus$ Les trois liaisons de la structure de Lewis correspondent dans le diagramme d'OM pour la liaison σ à l'orbitale 1σ et pour les liaisons π aux orbitales 1π . Les doublets non liants sont les orbitales 2σ et 3σ .

Exercice 3 : L'éthylène

D'après Agrégation Physique 2008

On considère l'éthylène (C_2H_4), dont on donne les OM : σ^+ , σ^- , π^+ , ... (Figure suivante). Ces dernières sont construites à partir des orbitales de fragments des entités CH_2 : σ_F , π_F , n_σ , ... Ces orbitales appelées orbitales de fragment sont elles-mêmes des combinaisons d'orbitales atomiques : $1s$ pour les atomes d'hydrogène et $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ pour les atomes de carbone. On ne tient compte que des orbitales de valence.



1. Donner le caractère (liant, non liant ou antiliant) de chaque orbitale de fragment par rapport aux liaisons C-H, exceptée n_σ .

Solution: Les orbitales de fragment σ_F et π_F sont liantes, l'orbitale de fragment n_p est non liante et les orbitales de fragment σ_F^* et π_F^* sont antiliantes.

2. A quelle orbitale atomique correspond l'orbitale de fragment appelée n_p ?

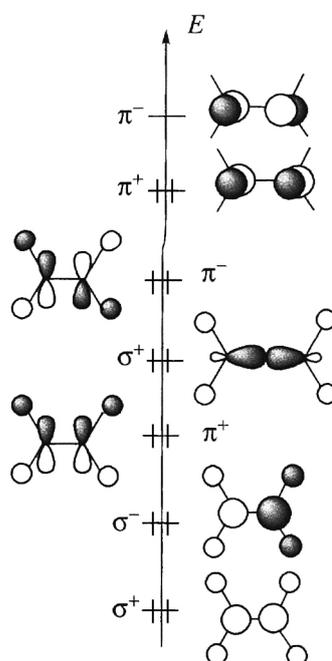
Solution: Le fragment n_p correspond à l'orbitale atomique $2p_z$ centrée sur l'atome de carbone.

3. Quelles orbitales atomiques doit-on combiner pour obtenir le fragment n_σ ? Pourquoi considère-t-on que n_σ est une orbitale non liante ?

Solution: Le fragment n_σ est une combinaison de l'orbitale moléculaire liante de H-H (deux orbitales atomiques 1s centrées sur les atomes d'hydrogène), de l'orbitale atomique $2p_x$ centrée sur l'atome de carbone et de l'orbitale atomique 2s centrée sur l'atome de carbone. Cette orbitale est presque non liante car elle est essentiellement développée sur l'atome de carbone central (faible recouvrement avec les orbitales 1s des atomes d'hydrogène).

4. Dessiner l'allure des 7 orbitales moléculaires de C_2H_4 les plus basses en énergie, en y plaçant les électrons de manière adéquate pour l'état fondamental. On adoptera par exemple le même type de représentation que pour les orbitales de fragment.

Solution: Les orbitales (combinaisons liantes et anti liantes des fragments) sont représentées.



5. Expliquer les différences de dénomination des orbitales moléculaires :

5.a. σ ou π

Solution: Une orbitale moléculaire σ met en jeu un recouvrement axial des orbitales tandis qu'une orbitale moléculaire π met en jeu un recouvrement latéral.

5.b. la présence ou l'absence de *.

Solution: L'absence/présence de * désigne le caractère liant/antiliant de l'orbitale moléculaire (par rapport à la liaison C-H). Le caractère liant/antiliant de l'orbitale moléculaire par rapport à la liaison C-C est indiqué par (-) ou (+) dans le nom de l'orbitale moléculaire.

6. D'après ce qui précède, déduire l'indice de liaison entre les deux atomes de carbone de l'éthylène.

Solution: Nous recensons 12 électrons à répartir dans le diagramme. L'orbitale HO est l'orbitale π^+ , l'orbitale BV est l'orbitale π^- . L'indice de liaison est calculé par : $b = \frac{1}{2}(8-4) = 2$, ce qui est conforme à la représentation de LEWIS de la molécule d'éthylène.

Pour information : Reconstruction mathématique du fragment H_3 triangulaire

On considère la molécule de H_3 triangulaire et on notera 1, 2 et 3 les atomes d'hydrogène.

1. Rappeler l'expression de l'équation séculaire et l'exprimer sous forme matricielle dans la base des orbitales atomiques 1s des hydrogènes χ_1, χ_2 et χ_3 en fonction de α, β et S . On considèrera que le vecteur $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ est solution évidente de l'équation séculaire et on donnera l'expression et l'énergie associée de la fonction d'onde correspondante.

Solution:

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \beta - ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Si $c_1 = c_2 = c_3 = 1$, on a trois équations équivalentes donnant $E = \frac{\alpha + 2\beta}{1 + 2S}$. La fonction d'onde recherchée est alors $\chi_1 + \chi_2 + \chi_3$ avec comme valeur propre $E = \frac{\alpha + 2\beta}{1 + 2S}$

2. Donner l'équation séculaire sous forme matricielle dans la base $\{\chi_1 + \chi_2, \chi_3, \chi_1 - \chi_2\}$.

Solution: Le changement de base se fait en prenant pour matrice de passage P, de déterminant $\det P = 2$:

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Son inverse est

$$P^{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{pmatrix}$$

En faisant le produit matriciel $A' = P^{-1}AP$ (avec A : équation séculaire exprimée sous forme matricielle dans la base (χ_1, χ_2, χ_3) , A' : équation séculaire exprimée sous forme matricielle dans la base $(\chi_1 + \chi_2, \chi_3, \chi_1 - \chi_2)$) et en changeant donc de base, on obtient :

$$\begin{pmatrix} (\alpha + \beta) - E(1 + S) & \beta - ES & 0 \\ 2\beta - 2ES & \alpha - E & 0 \\ 0 & 0 & (\alpha - \beta) - E(1 - S) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

3. Montrer alors qu'il existe une solution évidente à cette équation, dont on donnera l'énergie et l'expression de la fonction d'onde.

Solution: On a alors $[(\alpha - \beta) - E(1 - S)]c_3 = 0$ et on pourra donc prendre $c_1 = c_2 = 0$ et $c_3 = 1$: $\chi_1 - \chi_2$ est une solution évidente pour la valeur propre $E = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$.

4. Montrer que l'on peut se ramener à un problème de dimension 2 et donner la matrice séculaire associée.

Solution: La matrice étant diagonale bloc, on peut se ramener à un problème de dimension 2 et résoudre :

$$\begin{pmatrix} (\alpha + \beta) - E(1 + S) & \beta - ES \\ 2\beta - 2ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

5. Montrer que le vecteur $\begin{pmatrix} 1 \\ -2 \end{pmatrix}$ est solution de l'équation séculaire. Donner l'énergie associée et l'expression de la fonction d'onde.

Solution:

$$\begin{pmatrix} (\alpha + \beta) - E(1 + S) & \beta - ES \\ 2\beta - 2ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

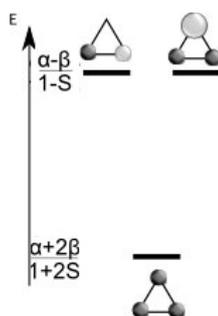
$$\Leftrightarrow \begin{cases} (\alpha + \beta) - E(1 + S) - (2\beta - 2ES) = 0 \\ 2\beta - 2ES - 2(\alpha - E) = 0 \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

La fonction d'onde est alors $\chi_1 + \chi_2 - 2\chi_3$, d'énergie associée $E = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$.

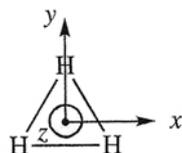
6. Donner alors le diagramme d'orbitales moléculaires de H_3 .

Solution:



Exercice 4 : Du fragment H_3 à PH_3

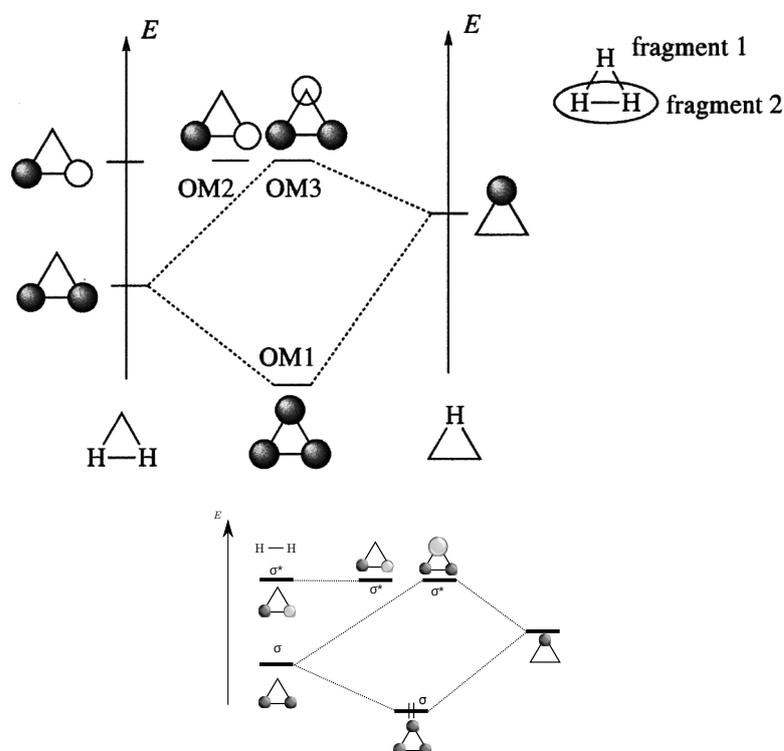
On s'intéresse au diagramme d'orbitales moléculaires de molécules du type AH_3 , dont la géométrie varie de plane à pyramidale. On considère dans un premier temps les trois atomes d'hydrogène, placés aux sommets d'un triangle équilatéral, au centre duquel est placé le repère (O, x, y, z) .



Par la suite, on considérera les éléments de symétrie suivants : le plan (O, x, y) noté σ_h , l'axe ternaire (O, z) (c'est-à-dire une rotation d'angle $2\pi/3$ autour de l'axe), ainsi qu'un plan (O, y, z) noté σ_v . On appellera orbitale non symétrique (NS) une orbitale atomique ou moléculaire qui ne se transforme ni en elle-même ni en son opposée par une opération de symétrie donnée.

1. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du fragment H_3 triangle équilatéral par combinaison linéaire des orbitales atomiques $1s$ des atomes d'hydrogène. Vous procéderez par la méthode des fragments (fragment H-H et fragment H). Vous admettrez que les deux orbitales les moins stables sont rencontrées à la même énergie (niveau dégénéré).

Solution: La fragmentation est proposée à la figure suivante. Le diagramme d'interaction est proposé, il se limite à une interaction à deux orbitales car l'orbitale σ^* du fragment H-H ne possède pas de recouvrement non nul avec l'orbitale $1s$ du fragment H.



On retrouve bien que l'orbitale ayant le plus gros poids est celle ayant l'énergie la plus proche.

2. Analyser les propriétés de symétrie de chacune de ces orbitales moléculaires par rapport aux trois éléments de symétrie retenus : orbitale symétrique (S), antisymétrique (AS) ou non symétrique (NS).

Solution: Les propriétés de symétrie sont résumées dans le tableau suivant :

OM	OM1	OM2	OM3
Plan σ_h	S	S	S
Axe ternaire	S	NS	NS
Plan σ_v	S	A	S

3. L'atome de phosphore est maintenant placé au centre du repère d'espace. Il interagit avec les orbitales du fragment H_3 (méthode des fragments). Quelles orbitales doit-on considérer pour l'atome de phosphore ?

Solution: Par application de la règle de Klechkowski, la configuration de l'atome de phosphore s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Nous ne considérerons que les orbitales atomiques 3s et 3p.

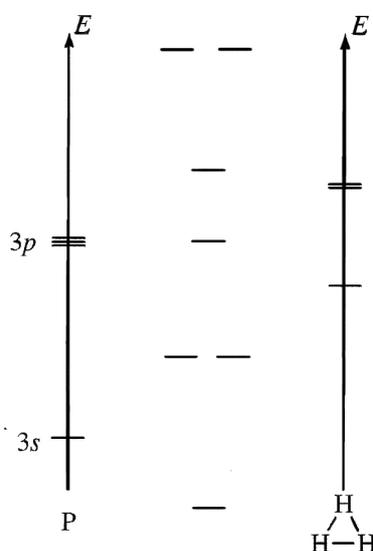
4. Analyser les propriétés de symétrie de chacune des orbitales retenues pour le phosphore par rapport aux trois éléments de symétrie retenus : orbitale symétrique (S), antisymétrique (AS) ou non symétrique (NS). En déduire qu'une orbitale du phosphore se trouve isolée.

Solution: Les propriétés de symétrie sont résumées dans le tableau suivant :

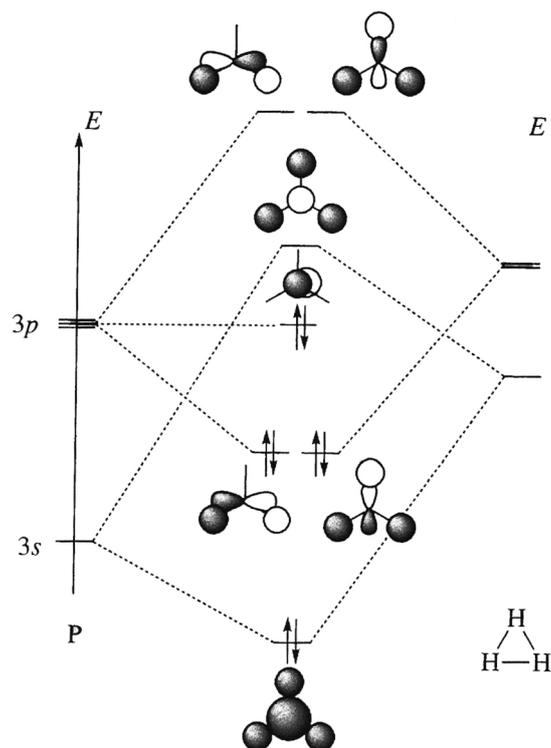
OA	3s	3p _x	3p _y	3p _z
Plan σ_h	S	S	S	A
Axe ternaire	S	NS	NS	S
Plan σ_v	S	A	S	S

L'orbitale atomique 3p_z possède des propriétés de symétrie qui ne sont pas rencontrées dans le fragment H_3 . Elle demeurera orbitale non liante dans l'édifice PH_3 .

5. Combiner les orbitales du fragment P et du fragment H_3 . On admettra que les orbitales moléculaires de PH_3 plan issues des orbitales moléculaires énergétiquement dégénérées de H_3 restent dégénérées et on complètera le diagramme suivant. Procéder au remplissage du diagramme. Quelle orbitale constitue le doublet libre de PH_3 ?

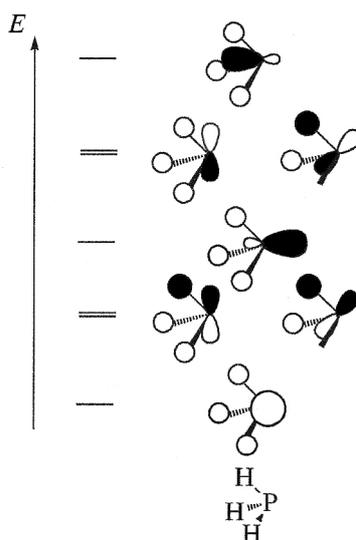


Solution: Nous identifions trois interactions à deux orbitales. Le diagramme est complété par $3 + 5 = 8$ électrons de valence.



Le doublet non liant porté par l'atome de phosphore correspond au doublet d'électrons dans l'orbitale non liante (orbitale la plus haute occupée).

On étire progressivement la molécule en faisant bouger l'atome de phosphore le long de l'axe z . Le nouveau diagramme d'orbitales moléculaires est proposé dans la figure suivante.

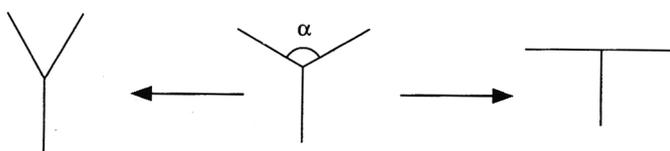


6. Procéder au remplissage électronique du diagramme et déterminer les orbitales frontalières de PH_3 distordu. Quelle orbitale vous semble le mieux correspondre au doublet porté par l'atome de phosphore dans la représentation de LEWIS ? Cette orbitale est-elle seulement localisée sur l'atome de phosphore ?

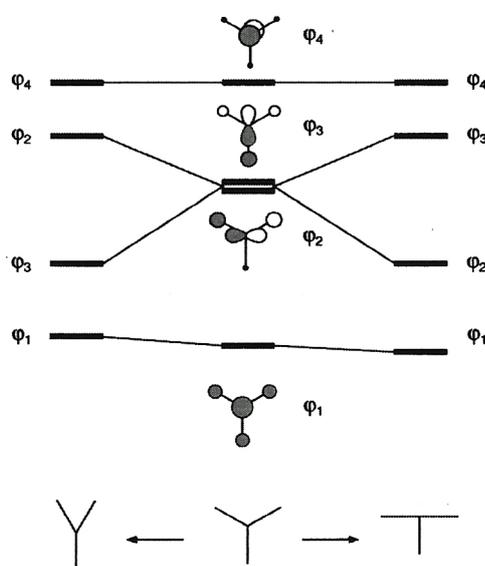
Solution: Le diagramme est complété par huit électrons de valence. Le doublet libre de l'atome de phosphore correspond toujours à l'orbitale la plus haute occupée, qui est désormais une combinaison d'orbitales du phosphore et des orbitales 1s des atomes d'hydrogène.

Exercice 5 : Géométries en T ou en Y pour les molécules AH_3

1. Donner l'évolution énergétique des quatre orbitales moléculaires les plus basses d'une molécule AH_3 trigonale lorsqu'un des angles (α) s'ouvre (géométrie en T) ou se referme (géométrie en Y). On pourra repartir pour cela du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de PH_3 trigonale plane établi à l'exercice 4 du TD2. On analysera alors l'évolution des recouvrements à l'intérieur de chaque orbitale moléculaire.



Solution:



2. Quelle conclusion peut-on tirer pour les espèces AH_3 ayant trois ou quatre électrons de valence ? (dans ce dernier cas, on supposera tous les électrons appariés)

Solution: Ces espèces sont instables dans la géométrie trigonale plane (règle de la HO). Les géométries en T ou en Y sont plus favorables (effet Jahn-Teller).

3. Prévoir la géométrie du dication NH_3^{2+} . Justifier la géométrie observée pour le trication SiH_3^{3+} ($\alpha=160^\circ$).

Solution: NH_3^{2+} (6 électrons de valence) : géométrie trigonale plane, plus favorable que les géométries T et Y (ou pyramidale, voir Jean et Volatron tome 2 partie cours). SiH_3^{3+} (4 électrons de valence) : géométrie en T ou en Y plus favorable que la géométrie trigonale plane (Jean et Volatron tome 2 partie cours).

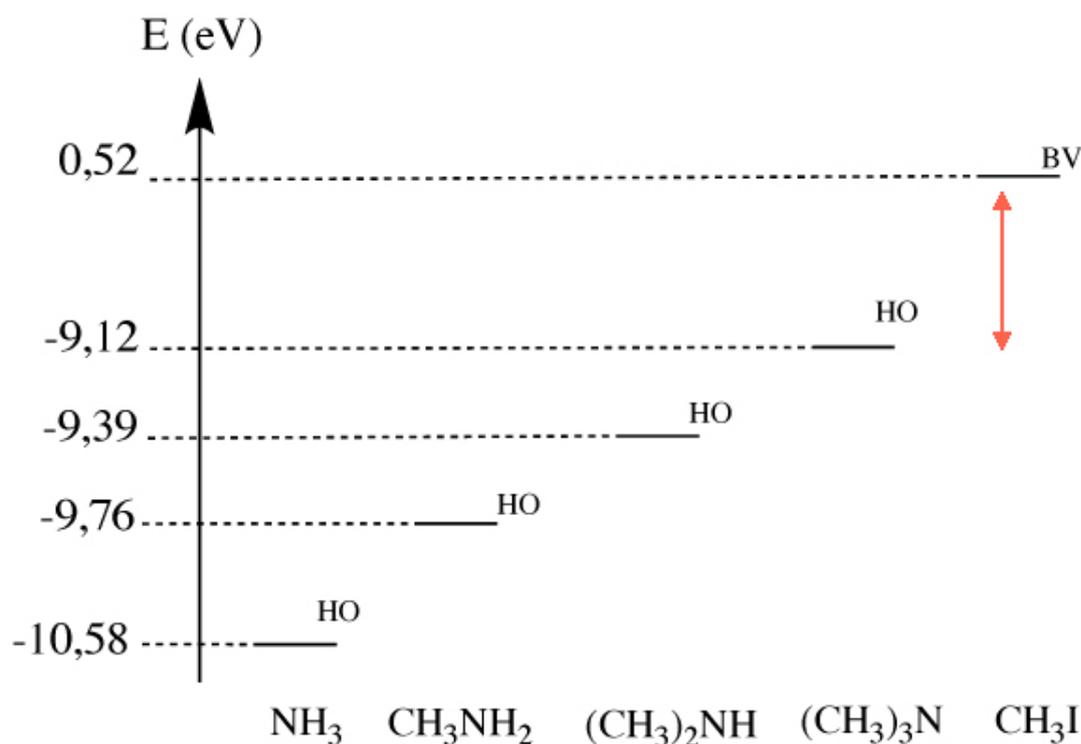
Exercice 6 : Prédiction de la réactivité

Agrégation Physique 2018

44. À l'aide des données regroupées dans le tableau 3, prévoir s'il sera aisé de préparer un sel d'ammonium quaternaire selon une réaction d'alkylation. La HO est l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie de l'espèce considérée, et la BV l'orbitale vacante la plus basse en énergie.

Espèces considérées	CH_3I	NH_3	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
Énergie de la HO / eV	-10,51	-10,58	-9,76	-9,39	-9,12
Énergie de la BV / eV	0,52	4,19	3,81	3,48	3,19

Tableau 3 : Orbitales frontalières de l'iodométhane et de différentes espèces azotées



On applique l'hypothèse de Fukui : la réaction qui se fera préférentiellement sera celle pour laquelle l'écart énergétique entre HO et BV des espèces sera le plus faible. En effet, le recouvrement entre orbitales sera en ce cas le meilleur possible. Les amines étant nucléophiles, il suffit de comparer les niveaux énergétiques des différentes amines considérées et de prendre celle pour laquelle la HO est la plus proche en énergie de la BV de l'électrophile (l'halogénure). On voit ainsi qu'il est plus aisé de préparer un sel d'ammonium quaternaire qu'un sel d'ammonium primaire.

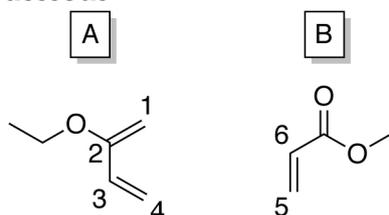
On pourrait nuancer ces propos en tenant compte de l'encombrement stérique important concernant les amines tertiaires, qui pourrait être au contraire un frein possible à la réaction d'alkylation.

On rappellera ici que :

- un **électrophile** est une espèce chimique dont la réactivité est déterminée par son orbitale la plus basse vacante BV ;
- un **nucléophile** par son orbitale la plus haute occupée HO.
- Un substituant donneur remonte beaucoup la HO, un peu la BV.
- Un substituant accepteur abaisse beaucoup la BV, un peu la HO.

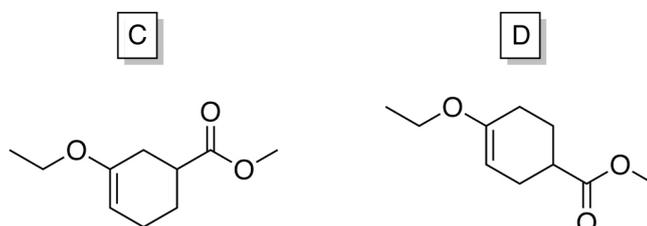
Exercice 7 : Comparaison de réactivité entre deux entités - Réaction de Diels-Alder

1. On considère la réaction de Diels-Alder entre le diène A et le diénophile B représentés ci-dessous



Montrer que l'on peut observer deux produits de réaction, isomères de constitution.

Solution: On peut obtenir deux produits isomères de constitution, notés C et D :



2. On donne, pour A et B les niveaux d'énergie des OM HO et BV de chaque molécule :

OM	Molécule A	Molécule B
BV	$\alpha - 0,64\beta$	$\alpha - 0,28\beta$
HO	$\alpha + 0,59\beta$	$\alpha + 1,15\beta$

Quelle est l'interaction entre orbitales frontières apportant la plus grande stabilisation de l'état de transition ? Ce résultat pouvait-il être qualitativement prédit ?

Solution: Il suffit de calculer les écarts énergétiques entre HO et BV respectives et de considérer celui qui est le plus petit (et qui de ce fait mène au meilleur recouvrement orbitalaire).

$$\Delta E(BV(B)-HO(A)) = -0,87\beta$$

$$\Delta E(BV(A)-HO(B)) = -1,79\beta$$

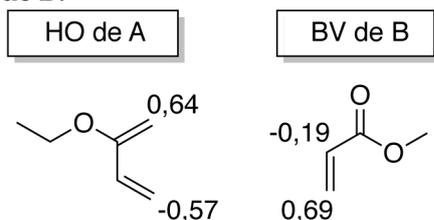
La réaction à considérer est donc celle qui mettra en jeu la HO du diène A avec la BV du diénophile B ($\Delta E(BV(B)-HO(A)) < \Delta E(BV(A)-HO(B))$) (on rappelle que $\beta < 0$).

Cela pouvait qualitativement être prédit, en considérant qu'un diène est plus riche en électrons qu'un diénophile (comme son nom pourrait le laisser deviner) et que c'est le diène

qui fournit les électrons à la réaction, c'est-à-dire qu'il interagirait avec sa HO. En outre, cela est à combiner avec la règle de Alder, qui stipule qu'un diène est d'autant plus réactif lors d'une cycloaddition qu'il possède des groupements électrodonneurs, un diénophile est d'autant plus réactif qu'il possède des groupements électroattracteurs.

On en profite pour rappeler qu'une **cycloaddition** (telle que la réaction de Diels-Alder) est une réaction inter- ou intra- moléculaire de formation de cycle dans laquelle les électrons des liaisons σ qui se forment proviennent d'électrons π ou n des réactifs.

3. On donne les coefficients relatifs aux OA centrées sur C1, C4, C5 et C6 dans la HO de A et la BV de B:



Sachant que le produit majoritairement formé est obtenu en créant une liaison C-C entre les deux atomes présentant les coefficients les plus forts (en valeurs absolue), donner l'isomère de constitution obtenu de façon prépondérante

Solution: Pour maximiser le recouvrement, les carbones portant les plus gros coefficients réagiront ensemble. La régiosélectivité de la réaction est ainsi expliquée, en faveur du produit D.

Exercice 8 : Réactivité d'un énol (version augmentée de l'exercice)

1. Rappeler les approximations réalisées dans le cadre de la méthode de Hückel simple. On précisera notamment la définition et la signification des paramètres α et β .

Solution: On part de l'équation de **Schrödinger** ($H = T_n + V_{nn} + T_e + V_{ee} + V_{ne}$), à laquelle on applique l'**approximation de Born-Oppenheimer** ($H = H_n + H_e$. On considère $H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne}$) puis l'**approximation de l'hamiltonien monoélectronique et champ moyen** (On prend V_{ee} comme une répulsion moyenne ressentie par un électron baignant dans le champ des autres : $H_e = T_e + \sum V_{eff} = \sum h_i$ avec h_i : hamiltonien monoélectronique. On écrit la fonction d'onde du système sous forme de déterminant de Slater (et non un produit de Hartree) $\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot |\phi_1(r_1) \dots \phi_n(r_1)|$. On pourra s'intéresser aux orbitales moléculaires ϕ en résolvant $h_i \cdot \phi_i = \varepsilon_i \cdot \phi_i$ \triangleq Orbitale moléculaire = fonction d'onde monoélectronique approchée.

Enfin, on applique la **Troncature de la méthode LCAO** ($\phi_i = \sum c_{ij} \cdot \chi_j$).

On arrive alors à établir le **déterminant séculaire** du système. $\sum c_{ij} \cdot \langle \chi_k | h_{ij} | \chi_j \rangle = \sum c_{ij} \cdot \varepsilon_i \cdot \langle \chi_k | \chi_j \rangle$ avec l'intégrale de recouvrement $S_{ij} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle$

En dérivant l'énergie par rapport à chacun des coefficients et en égalant à 0 (pour avoir un minimum d'énergie), on obtient le déterminant séculaire : $|h_{ij} - \varepsilon_i \cdot S_{ij}| = 0$ avec l'égalité à 0 pour éviter d'avoir des solutions triviales (pas d'isomorphisme).

APPROXIMATIONS DE HÜCKEL SIMPLE :

- Intégrale coulombienne $\alpha = h_{ii}$: énergie d'un électron occupant l'orbitale considérée de l'atome isolé.
- Intégrale de résonance $\beta = h_{ij}$ lorsque i et j sont adjacents : mesure de la force de la liaison entre deux atomes, reliée au recouvrement par l'approximation de Mulliken $\beta \sim k.S_{ij}$.
- Intégrale de recouvrement $S_{ij} = \delta_{ij}$

2. On donne le système π de l'énol $C^1H_2=C^2HO^3H$:

$$\psi_1 = 0,16\phi_1 + 0,38\phi_2 + 0,91\phi_3 ; E_1 = \alpha + 2,33 \beta$$

$$\psi_2 = 0,74\phi_1 + 0,57\phi_2 - 0,37\phi_3 ; E_2 = \alpha + 0,77 \beta$$

$$\psi_3 = 0,66\phi_1 - 0,73\phi_2 + 0,19\phi_3 ; E_3 = \alpha - 1,1 \beta$$

2.a. Donner le déterminant séculaire de l'éthèn-1-ol dans le formalisme de Hückel.

Solution: On a $|H-E.Id| = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta_O \\ 0 & \beta_O & \alpha_O - E \end{vmatrix}$ On prendra :

C	$\alpha_C = \alpha$	$\beta_C = \beta$
O (2 électrons)	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_O = 0,8.\beta$
O (1 électron)	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_O = 0,8.\beta$
N (2 électrons)	$\alpha_N = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_N = 0,8.\beta$

D'où :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & 0,8.\beta \\ 0 & 0,8.\beta & \alpha + 2.\beta - E \end{vmatrix} = \beta^3 \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & X & 0,8 \\ 0 & 0,8 & x + 2 \end{vmatrix} \text{ en posant } x = \frac{\alpha - E}{\beta}.$$

2.b. Quel est l'atome le plus susceptible d'être attaqué par un électrophile ?

Solution: L'énol réagira par sa HO et sera donc le nucléophile. On a 4 électrons dans le système π , on regarde donc qui porte le plus gros coefficient dans ψ_2 : ce sera donc l'atome de carbone n°1 qui sera le plus susceptible d'être attaqué par un électrophile.

Exercice 9 : Réactivité du formaldéhyde

D'après Agrégation Chimie 1994C

1. 1.a. Montrer par la méthode de Hückel que les deux orbitales moléculaires ψ_1 et ψ_2 de symétrie π du formaldéhyde ont pour énergies respectives :

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

On donne les paramètres suivants pour l'atome d'oxygène : $\alpha_O = \alpha + \beta$ et $\beta_{CO} = \beta$ avec $\beta < 0$.

Solution: Le déterminant séculaire sera, en posant $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{CO} \\ \beta_{CO} & \alpha_O - E \end{vmatrix} = \beta^2 \cdot \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{vmatrix} = x^2 + x - 1 = 0 \text{ D'où :}$$

$$\begin{cases} x_1 = -\frac{1+\sqrt{5}}{2} = -1,62 \\ x_2 = \frac{-1+\sqrt{5}}{2} = 0,62 \end{cases}$$

Soit :

$$\begin{cases} E_1 = \alpha + 1,62\beta \\ E_2 = \alpha - 0,62\beta \end{cases}$$

1.b. En déduire leurs expressions sur la base des orbitales atomiques χ_p .

Solution: Il faut résoudre pour obtenir ψ_1 d'énergie $E_1 = \alpha + 1,62\beta$:

$$\begin{pmatrix} x_1 & 1 \\ 1 & x_1 + 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Soit :

$$\begin{cases} -1,62.c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - 0,62.c_2 = 0 \end{cases}$$

Or on a aussi la condition de normalisation $c_1^2 + c_2^2 = 1$ impliquant ainsi que $c_2 = 0,84$ et $c_1 = 0,54$. D'où $\psi_1 = 0,54 \chi_C + 0,84 \chi_O$.

Par un raisonnement analogue à partir de $x-2$, on déduit l'expression de ψ_2 d'énergie $E_2 = \alpha - 0,62\beta$: $\psi_2 = -0,84 \chi_C + 0,54 \chi_O$.

1.c. Préciser quelle est l'orbitale liante et l'orbitale antiliante.

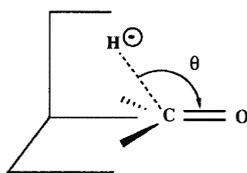
Solution: Conformément aux valeurs des coefficients c_1 et c_2 des fonctions d'onde, ψ_2 est l'orbitale antiliante tandis que ψ_1 est l'orbitale liante.

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

Solution: Le formaldéhyde réagira avec un nucléophile par l'orbitale la plus basse vacante, représenté par la fonction d'onde ψ_2 donc d'énergie $E_2 = \alpha - 0,62\beta$.

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

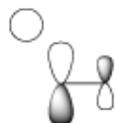
Solution: Le recouvrement orbitale le plus grand se fera entre le nucléophile et l'atome de carbone du formaldéhyde sur lequel le coefficient orbitale de la fonction d'onde de l'orbitale la plus basse vacante du formaldéhyde est le plus grand.



4. On s'intéresse maintenant à la directionnalité, c'est-à-dire à la direction préférentielle d'approche du réactif. Soit θ 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 π du groupe carbonyle et l'orbitale $1s$ de l'hydrure, justifier qualitativement le fait que

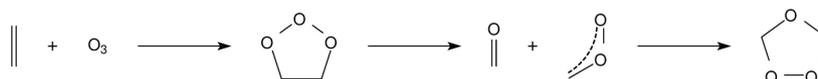
l'approche de l'ion hydruure ne se fasse pas perpendiculairement au plan du groupe carbonyle ($\theta=90^\circ$) mais pour un angle θ voisin de 103° .

Solution: L'approche à 107° est la plus favorable en terme de recouvrement orbitalaire entre une orbitale $1s$ d'un hydruure par exemple et la BV du formaldéhyde : c'est là où l'interaction et donc la stabilisation orbitalaire dans l'édifice résultant sera la plus grande.



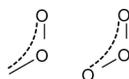
Exercice 10 : Ozonolyse

Le mécanisme d'ozonolyse d'un alcène, reporté ci-dessous, est une suite de cycloadditions et cycloréversions. Au cours de cet exercice, nous nous intéresserons qu'essentiellement à la première étape de cette réaction, celle qui conduit à la formation d'un molozonide, une espèce très instable...



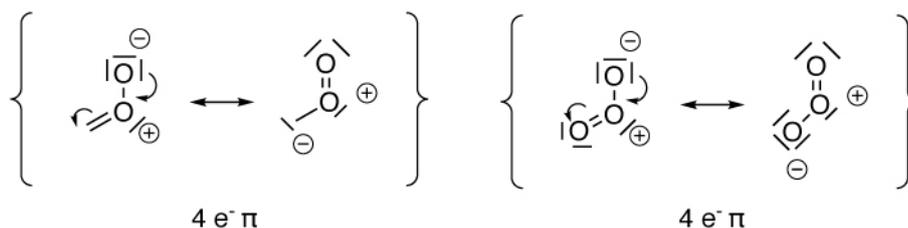
Règle de sélection

Le mécanisme précédent met en jeu deux molécules faisant partie de la famille des dipôles 1,3.



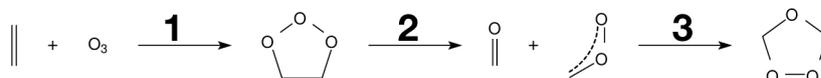
- Écrire une structure zwitterionique de Lewis de chacune de ces molécules et donner leur nombre d'électrons π .

Solution:



- En admettant que les 3 étapes du mécanisme soient des réactions concertées, vérifier à l'aide des règles de sélection qu'elles sont permises par voie thermique. Préciser la stéréochimie.

Solution:



Les étapes 1 et 3 sont des cycloadditions $[4+2]$ et sont donc permises thermiquement selon les règles de Woodward-Hoffman, en supra-supra.

Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires pour la première étape

Les orbitales π de l'ozone peuvent se déduire facilement à partir de celles du système allylique en prenant comme paramètres de Hückel :

$$\alpha_O = \alpha + 2\beta \quad \beta_{CO} = \beta_{OO} = \beta$$

3. Reporter sur un diagramme énergétique les niveaux d'énergie, leurs valeurs et positionnements relatifs avec les schémas des orbitales moléculaires π de l'ozone ainsi que les orbitales π de l'éthylène.
4. Choisir l'élément de symétrie convenable pour tracer le diagramme de corrélation de la première étape et noter sur le diagramme la symétrie des orbitales moléculaires par S (pour symétrique) ou A (pour antisymétrique).

Solution:

3- On ne s'intéresse qu'à l'étape ① et on assimile l'ozone à son équivalent de polyène linéaire: $O_2 \equiv O_3$ Ozonolyse

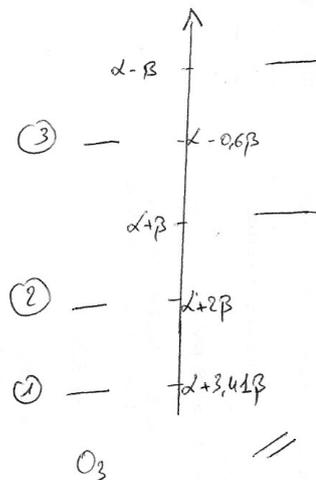
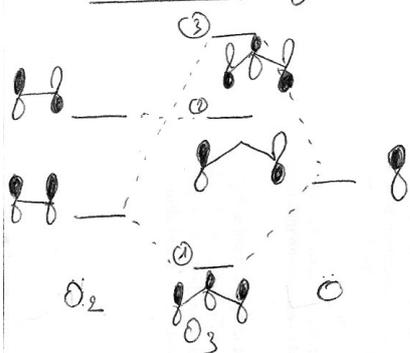
On peut alors estimer l'énergie de ses différentes orbitales par la formule de Coulson: $E_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i}{m+1}\pi\right)$, $i \in [1, m]$,

valable pour un polyène linéaire $C_n H_{n+2}$ (avec ici $n = 3$)

$$\text{D'où } \begin{cases} E_1 = \alpha_0 + 2\beta_{00} \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) = \alpha + 3,41\beta \\ E_2 = \alpha_0 + 2\beta_{00} \cos\left(\frac{2\pi}{4}\right) = \alpha + 2\beta \\ E_3 = \alpha_0 + 2\beta_{00} \cos\left(\frac{3\pi}{4}\right) = \alpha - 0,6\beta \end{cases}$$

avec $\alpha_0 = \alpha + 2\beta$ et $\beta_{00} = \beta_{CO} = \beta$

Orbitales de l'ozone:



5. Soient σ_i et σ_i^* les combinaisons d'orbitales atomiques associées à chacune des liaisons formées lors de la cycloaddition ($i = 1, 2$). Les représenter schématiquement. En considération toujours ces orbitales moléculaires σ et σ^* formées, préciser si elles sont symétriques ou antisymétriques par rapport à l'élément de symétrie choisi.

6. Placer le diagramme énergétique du molozonide à droite du diagramme des réactifs. Les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires des liaisons formées seront tracés qualitativement en raisonnant sur la position énergétique relative d'orbitales de type σ ou σ^* par rapport à des orbitales π ou π^* .

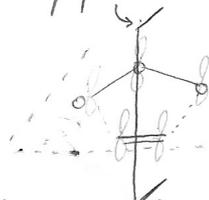
Relier les niveaux corrélés en supposant une variation linéaire de l'énergie entre les deux situations extrêmes. Discuter de la possibilité de la voie thermique ou photochimique de la cycloaddition à partir de ce diagramme.

Solution:

4-15.16-

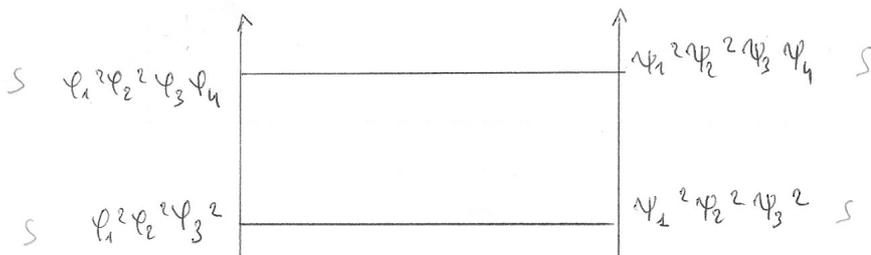
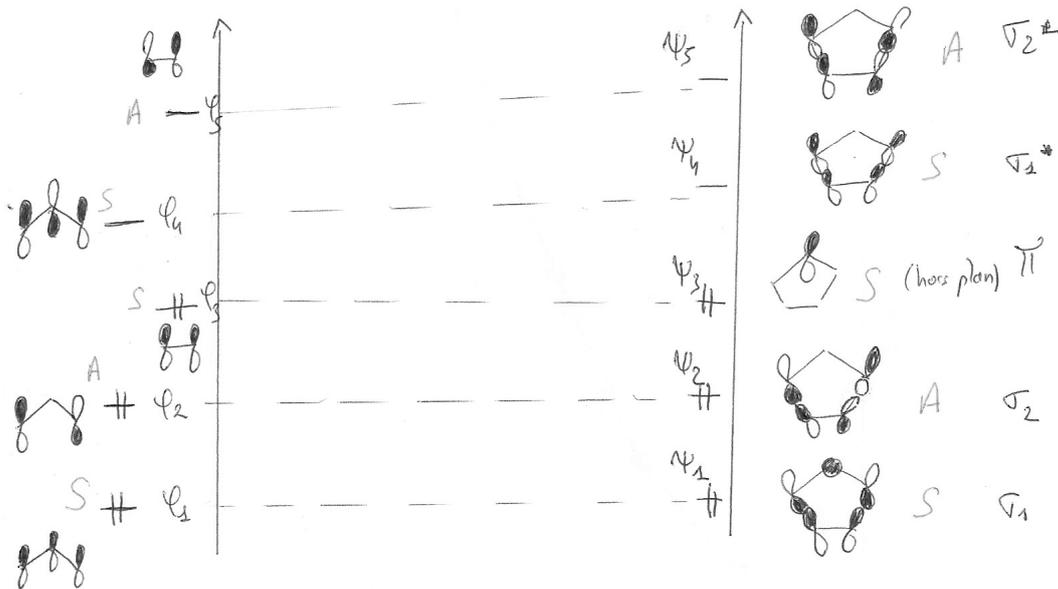
σ_h analyse

Pour tracer le diagramme de corrélation, on choisit comme élément de symétrie le plan de symétrie perpendiculaire au plan des molécules :



plan non pertinent, toutes les orbitales étant antisymétriques par rapport à ce plan.

Ce plan est en effet conservé lors de la cycloaddition



La cycloaddition est permise par voie thermique et par voie photochimique, aucune barrière énergétique entre états électroniques n'étant à relever.

Exercice 11 : Cyclisation de l'hexatriène

On considère la réaction d'électrocyclisation de l'hexatriène en cyclohexadiène.



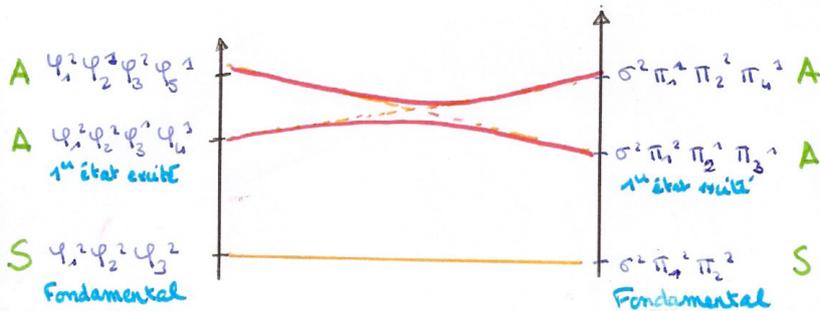
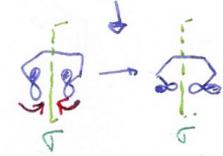
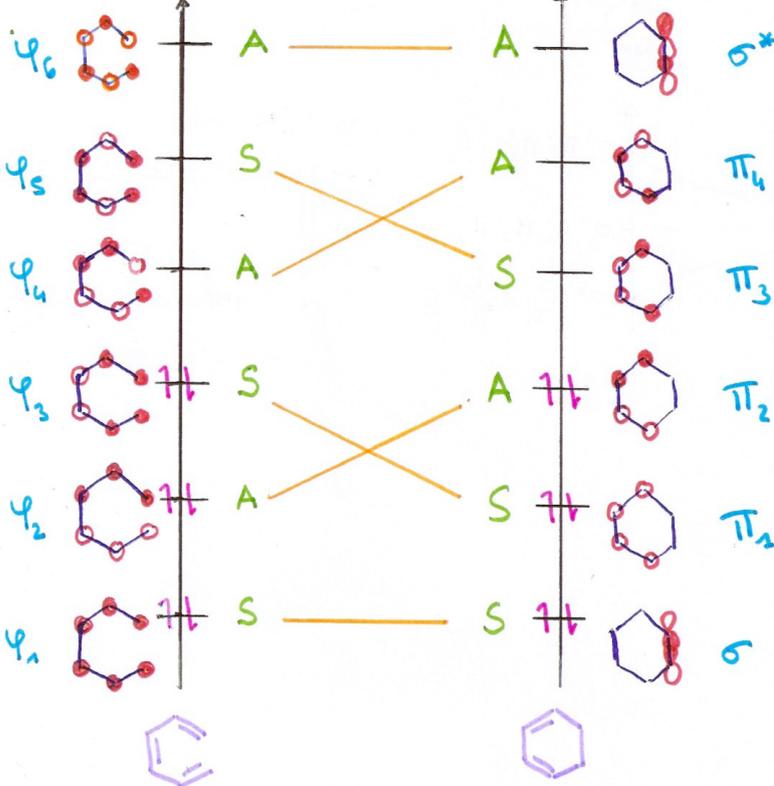
Pouvez-vous justifier les conditions expérimentales à adopter pour contrôler le caractère conrotatoire ou disrotatoire de cette électrocyclisation ? (Une démonstration à l'aide d'orbitales moléculaires est attendue.)

TD 7 : Règles de Woodward - Hoffmann
 - Théorie des perturbations
 - Cyclisation de l'hexatriène

Réaction:



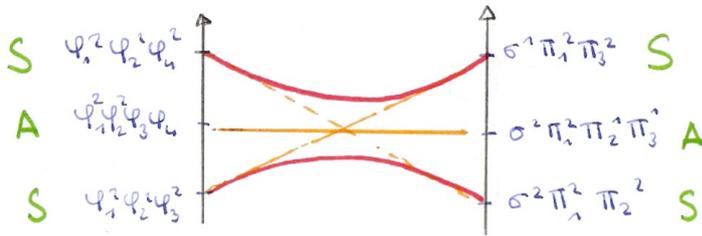
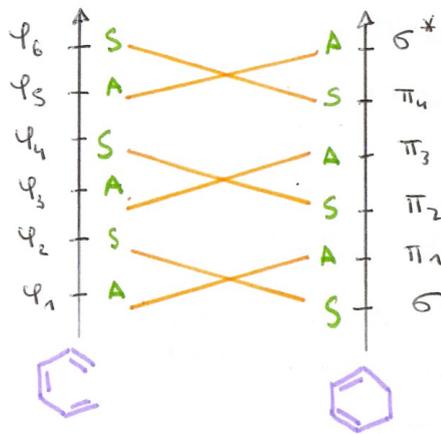
→ élément de symétrie conservé:  EN DISROTATOIRE



→ Permis
Thermodynamiquement
 mais pas
 Photochimiquement
 dans le cas
DISROTATOIRE

→ EN CONROTATOIRE

élément de symétrie conservé :  C_2 180°



→ Permis
Photochimiquement
 Mais pas
 Thermodynamiquement
 ou **CONROTATOIRE**