

Fiche Chimie Orbitale I

Orbitales moléculaire des systèmes complexes

- Méthode de Hückel simple

• Interaction au premier voisins : $\beta_{kj} = 0$ (si j et k non voisins)

• $S_{jj} = 1$; $S_{ij} = 0$

↳ recouvrement pris en compte dans β

→ $\alpha_j = \alpha < 0$ $\beta_{kj} = \beta < 0$

- Résolution sans symétries

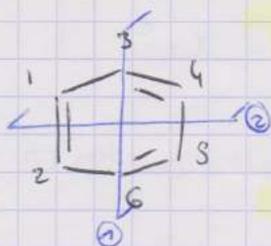
$$\begin{vmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{vmatrix} = 0$$

avec $x = \frac{\alpha - e}{\beta}$

→ $e_i = \alpha - x_i \beta$

→ On reinjecte e_i dans $(\alpha - e)c_1 + e_2 = 0$

- Résolution avec sym



ON Sym-Sym : $c_1 = c_4 = c_2 = c_5$; $c_3 = c_6$

Sym-AS : $c_4 = -c_2 = c_6 = -c_3$; $c_1 = -c_5$

AS-Sym : $c_3 = c_6 = 0$; $c_4 = c_2 = -c_5 = -c_1$

AS-AS : $c_3 = c_6 = 0$; $c_4 = -c_2 = -c_5 = c_1$

⇒ On a 4 déterminants à petit à résoudre

↳ on trouve les énergies et on a la sym des coeff

- Théorie des groupes

↳ On trouve d'abord les ON normalement

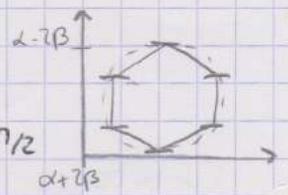
Coeff ser OA. ds ON

$$\text{Lo } H\psi = E\psi \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & & \\ \beta & \alpha & \beta & & & \\ & \beta & \alpha & \beta & & \\ & & \beta & \alpha & \beta & \\ \beta & & & \beta & \alpha & \beta \\ & & & & \beta & \alpha \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta \\ \alpha + 2\beta \end{pmatrix} \Rightarrow e_1 = \alpha + 2\beta$$

- Formules Coulson:

• Cyclique : $e_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2i\pi}{n}\right)$

• Polyène : $e_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i\pi}{n+1}\right)$ $i \in [1, n]$



- Aromaticité

• Hückel: $4n + 2 e^{\ominus} \pi$ délocalisé, cycle plan

• Hückel: $4n e^{\ominus} \pi$, cycle avec demi-liaison

Méthode des fragments

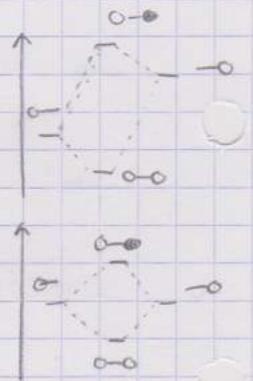
- Théorie des perturbations :

• $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{W}_{12} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1^0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & E_2^0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & P_{12} \\ P_{12} & 0 \end{pmatrix}$

• On pose $\hat{W}_{12} = \lambda \hat{V}$; $\psi_i = \sum_k \lambda^k \psi_i^{(k)}$; $E_i = \sum_k \lambda^k E_i^{(k)}$

$\Rightarrow E_1 = E_1^0 + \frac{P_{12}^2}{E_1^0 - E_2^0}$; $\psi_1 = \chi_1 + \frac{P_{12}}{E_1^0 - E_2^0} \chi_2$

⚠ Si $E_1^0 = E_2^0$: $E_1 = E_1^0 + P_{12}$; $\psi_1 = \chi_1 + \chi_2$
 $E_2 = E_2^0 - P_{12}$; $\psi_2 = \chi_1 - \chi_2$



↳ ON ⊕ basse (haute) en énergie est plus basse (haute) que les ON fragments

↳ ON développées sur fragment ⊕ proche en énergie

↳ Wolfsberg-Helmholz : $\Delta E \propto S^2 / \Delta e$

- Méthode pour étude interaction entre fragments

• Représenter face à face diagrammes orb avec étiquettes sym

• Faire interagir les orbitales avec même sym

Fiche Chimie Orbitales II

• Diagramme de corrélations

- ① Faire descente de symétrie (enlever Op plus présentes et chg RI)
- ② Analyser influence de formation
 - ↳ longueur liaisons etc
 - ↳ énergie change avec évolution recouvrement
 - ↳ 2 ON de même sym ne peuvent pas se croiser
⇒ évitement en faisant interagir les ON (hybridation)
- ③ Vérifier que le résultat n'est pas aberrant.

⇒ Règle Walsh: énergie globale évolue comme énergie HO ($\alpha_{HO} = 1$ si fixe)

- Réactivité en chimie Organique:

• Klopman - Salem:

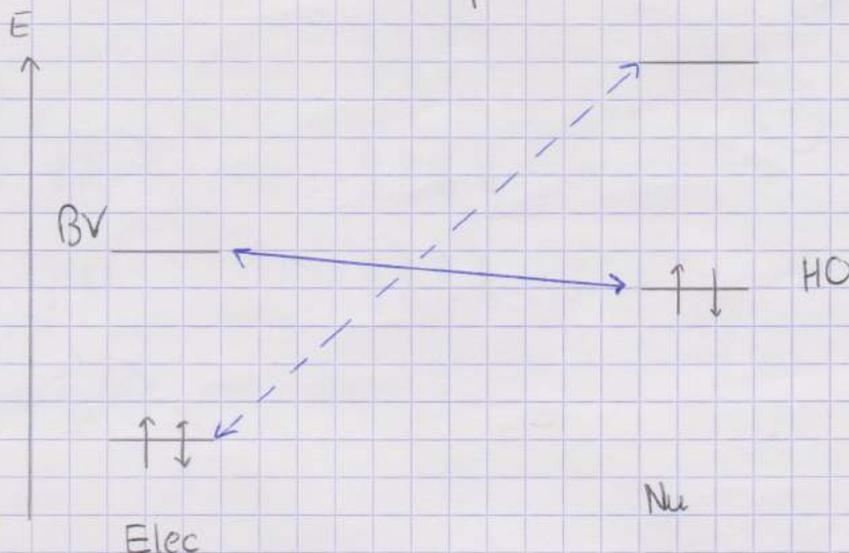
$$\Delta E = E_{sterique} + E_{elec} + E_{orb}$$

↳ Sterique toujours présent et > 0

↳ Elec présent par composés ioniques / polaire ⇒ Contrôle charge

↳ Orbr par composés avec ON proches ⇒ Contrôle orbitaire

⇒ Fukui: OF: } Nucleophile HO haute
 } Electrophile BV basse ⇒ mou



Reaction pericycliques concertées

• Reactions stéréospécifiques

↳ rotation dans même sens : **Conrotatoire**

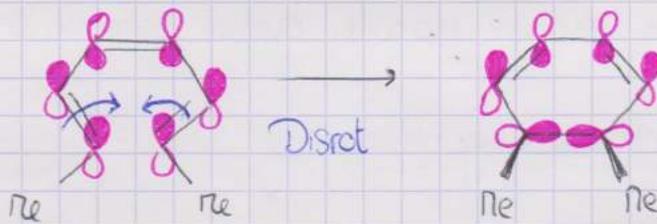
↳ = sens opposés : **Disrotatoire**

→ même stéréochimie par ouverture et fermeture.

* Méthodes pour déterminer mode rotation

① Sym HO:

• In carbones \Rightarrow HO est la n-ième avec n-1 plan nodaux

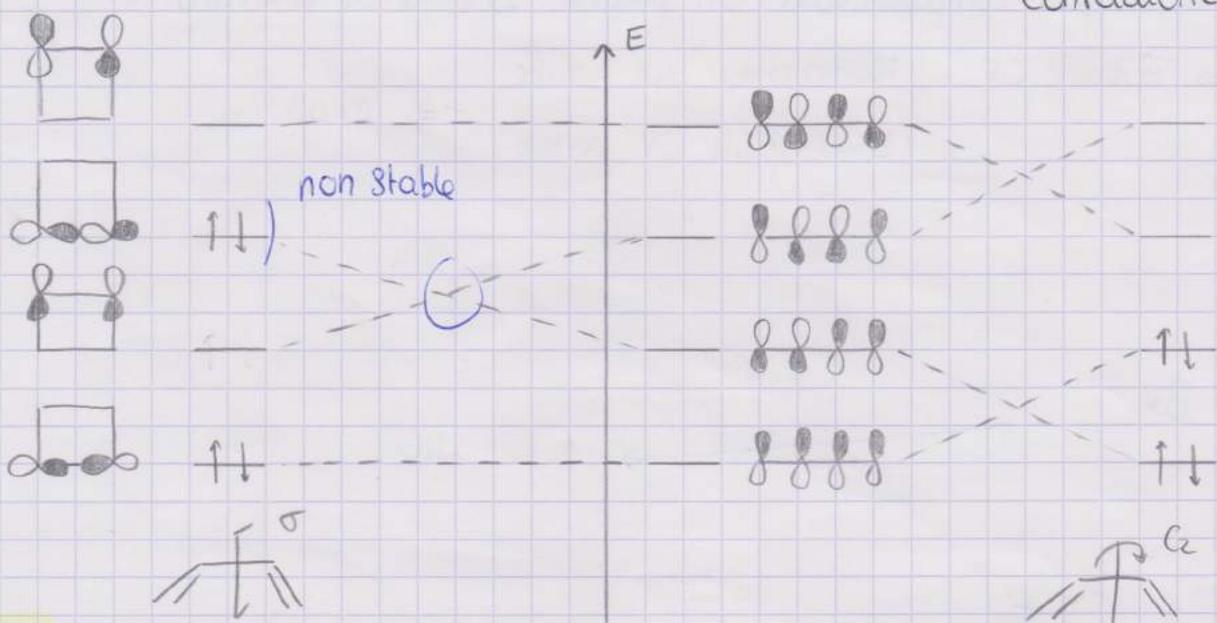


↳ On regarde la HO à cause règle de Walsh.

② Diagramme Corrélation

• **Mode conrotatoire** : Axe Sym C_2 conservé

• = **disrotatoire** : Plan Sym σ



Disrotatoire

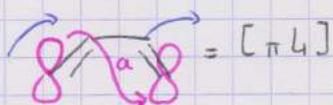
Fiche révision Chimie Orbitales III

③ Règle généralisée de Woodward-Hoffman.

- **Suprafacial** : liaisons formées / cassées sur même face
- **Antarafaciale** : " " " face opposées

⇒ il faut $(4n+2)s + (4n)a = 2p+1$ (nb comp avec $4n+2 e^{\pm i\pi}$)

↳ on accorde un max de s

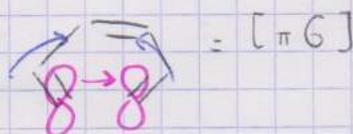


1 composant $4n$

↳ $(4n+2) = 0$

↳ $(4n) = 1 \Rightarrow (4n)a$

⇒ antarafaciale: Conrotatoire



1 composant $(4n+2)$

↳ $(4n) = 0$

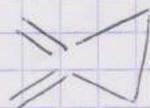
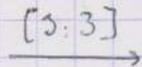
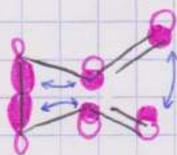
↳ $(4n+2) = 1 \Rightarrow (4n+2)s$

⇒ Supra: disrotatoire

⚠ Par une activation photochimique c'est l'inverse.

• Transpositions sigmatropiques

- Méthode Woodward avec $\pi 2$ et $\sigma 2$: il faut un nombre impair s



$[\pi 2s + \sigma 2s + \pi 2s]$

⇒ même nombre de π et σ formées / rompues

↳ Déplacement eq par relâchement tension cycle

mesomérie produit

diff bilan liaison (C=C = 600 kJ/mol
C=O = 800 kJ/mol)

• Reaction cycloaddition

- $(4n+2)s + (4n)a = 2p+1$ avec les 2 composants

- Couple HO-BV \oplus produit en énergie réagit

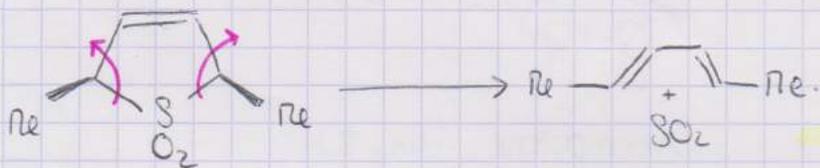
- coeff \oplus gros sur HO et BV réagissent ensemble.

- Contrôle regioselectivité

- Grp électroattracteur abaisse HO et BV (dénophile)
- Grp donneur augmente HO et BV (diène)

• Reactions Chélotropiques

- Extrusion ou insertion d'un seul atome dans un système
- ↳ atome seul est un $\omega 2s$ (HO)
- ↳ $\omega 0a$ (BV).

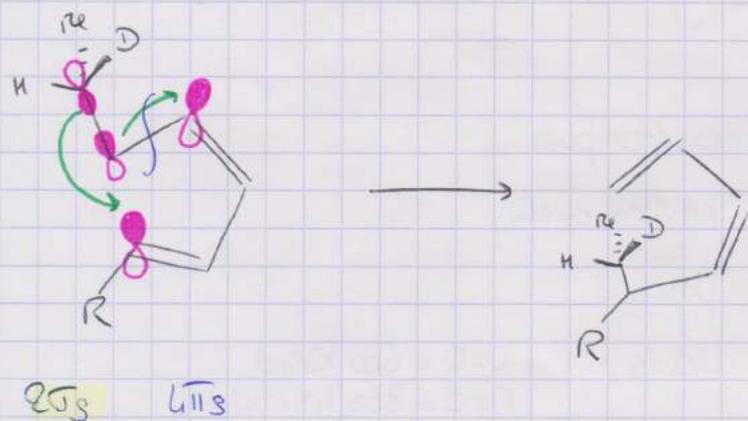
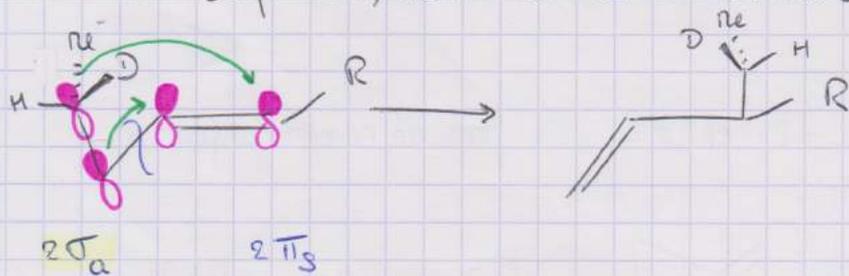


$[\pi 4s + \omega 2s]$

⇒ *Supra*: même face

• Transposition sigmatropique

- On coupe le système en 2 au niveau de la liaison σ



⇒ *Antihara*: on a l'intérieur et l'extérieur de la liaison σ qui interagissent

⇒ *Supra*: on a les 2 intérieurs de la σ qui interagissent