

LC5 - Application de la méthode de Hückel

Niveau: L2

Prerequis:

- * Méthode de Hückel
- * Aromaticité
- * Système π
- * Orbitales
- * Notion de contrôle orbitalaire / de charge
- * Régiosélectivité / Stéréosélectivité
- * Lien HO/BV et nucléophile / Électrophile
- * Théorème Fuku
- * Endciles
- * Réaction Diels-Alder

Bibliographie

- * Cours chacun
- * Trang-Anh
- * Drouin
- * Chacun

Introduction Pédagogique

- * Cours au niveau L2 car nécessite un bon bagage en chimie théorique et organique
- * Ce cours vient après une séquence où a introduit la réactivité et vu la méthode de Hückel
- * Elèves familiarisés avec la notion de système π , d'orbitales, de diagrammes orbitaux, ainsi que le lien avec la réactivité (Nu HO, elec Br / Futur)
- * Ils savent obtenir une représentation des CO avec leur coefficients grâce à la méthode de Hückel, on a déjà fait en TD butadiène et ozone
- * Le but va être de repartir des derniers résultats et d'en déduire des informations sur la molécule
- * On se servira ensuite des orbitales moléculaires pour rationaliser certaines observations expérimentales
- * Les élèves connaissent les endates, la réaction de Diels-Alder ainsi que la notion de contrôle orbitalaire ou de charge
- * Choix de prendre butadiène car se sont des exemples simples qui permettent de bien illustrer les propriétés que l'on souhaite trouver
- * On fait le choix d'utiliser la méthode simple d'Hückel et on s'appuie sur des systèmes π , on pourra en TD regarder des calculs avec un recouvrement non nul
- * Difficulté : bien comprendre le lien entre les orbitales et la réactivité ainsi que la différence entre la charge nette et le coefficient d'une orbitale
- * Par ailleurs on utilisera un logiciel permettant de trouver les orbitales de molécules conjuguées
- * On essaiera de faire le lien entre les propriétés qu'on trouve qui peuvent paraître abstraites et le modèle de Lewis bon et intuitif par les élèves
- * TD : retrouver les orbitales du benzène (utilisation de symétries) et rationalisation de réactivité
- * TP : utilisation Huls, mise en avant de ses limites, comparaison avec orbital / Avogadro (limite : catalyse Acide Lewis)

Introduction

- * Dans le dernier cours on a vu comment utiliser la méthode de Hückel pour trouver les orbitales moléculaires des polyènes conjugués et des molécules diatomiques
- * Dans le TD on avait trouvé celle pour l'ozone et le butadiène
↳ projo
- * Aujourd'hui on va voir ce que l'on peut obtenir comme information à partir de la méthode de Hückel
- * Et s'en servir pour rationaliser la réactivité

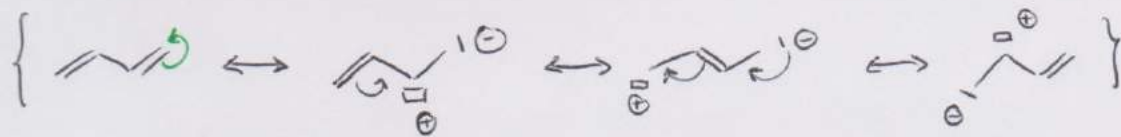
Objectif : ~~travaux~~ Exploiter les résultats de la méthode pour rationaliser et prédire la réactivité

Transition : Revenons en à la molécule } et de butadiène
d'ozone et essayons d'aller
plus loin

I - Etude des propriétés par la méthode de Hückel

A - Indice de liaison π

* Si on prend le butadiène on peut écrire des formes mésomères



* Elles ne sont pas toutes équivalentes, mais la troisième montre que la liaison du milieu a un caractère de liaison double

* On aimerait pouvoir la rationaliser.

* On se souvient des résultats obtenus avec la méthode de Hückel.

↳ projo

* Pour trouver l'indice de liaison π , qui caractérise le caractère double

d'une liaison, si $p_{ij} = 1$: liaison double

$p_{ij} = 0$: liaison simple

* Le produit $n_k \cdot c_{ik} \cdot c_{jk}$ traduit la contribution de l'orbitale k à la liaison entre les atomes i et j (avec n le nombre d' e^- dans l'ON
c le coefficient de l'ON)

* Si le produit est positif, les deux lobes sont en phase $\Rightarrow$ ont
} négatif } opposé phase $\Rightarrow$ antilient

$$* \boxed{p_{ij} = \sum_k n_k c_{ik} c_{jk}}$$

$$* \text{ pour le butadiène: } p_{12} = 2 \times 0,37 \times 0,60 + 2 \times 0,60 \times 0,37 = 0,89 = p_{34}$$
$$p_{23} = 2 \times 0,60 \times 0,60 + 2 \times 0,37 \times (-0,37) = 0,48$$

$\Rightarrow$ On voit que les liaisons aux extrémités ont un caractère double important et celle du milieu peu $\ominus$

Transition : Grâce à la méthode de Hückel on peut chiffrer le caractère double d'une liaison (impossible avec Lewis). Mais on peut aussi apparaître des charges, est-ce qu'on peut aussi chiffrer ça ?

B. Détermination de la charge π nette

* D'une façon générale, la charge d'un électron dans une OM vaut

$$q_i = e_i^2 + \sum_{j \neq i} c_{ij} \cdot S_{ij}$$

* Dans le modèle de Hückel $S_{ij} = 0$

* On a donc sur un atome, la charge est la somme de la charge apportée par chaque $e^\ominus$ dans toutes les OM

$$\Rightarrow q_i = \sum_k n_k \cdot c_{ik}^2$$

* Mais ce qui est plus intéressant c'est la charge π nette: Q_i : ce qu'a gagné ou perdu l'atome par rapport à son état neutre

$$\Rightarrow Q_i = n_{\pi i} - q_i \quad \text{avec } n_{\pi i}, \text{ le nbre d'} e^\ominus \text{ engagé dans le syst } \pi$$

* Regardons par le butadiène

$$q_1 = 2 \times 0,37^2 + 2 \times 0,60^2 = 1$$

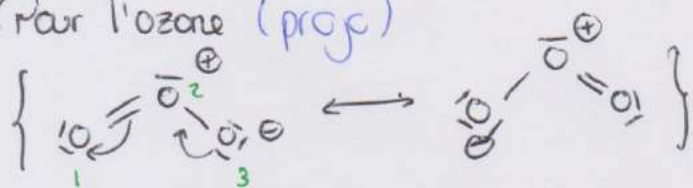
$$q_2 = 2 \times 0,60^2 + 2 \times 0,37^2 = 1$$

* Chaque atome engage un électron dans le système π

$$Q_1 = Q_2 = 0 : \text{Les carbones ne sont pas chargés}$$

↳ on a bien sym parfaite dans répartition des charges

* Pour l'ozone (prop)



$$q_1 = 2 \times 0,5^2 + 2 \left(\sqrt{\frac{2}{2}} \right)^2 = 1,5$$

$$q_2 = 2 \times 0,71^2 = 1$$

* L'oxygène 1 fournit $1 e^\ominus$ le 2 en fournit 2

$$\Rightarrow Q_1 = -0,5 = O_3 \quad \left. \begin{array}{l} \text{charge totale nulle, avec une charge } \oplus \text{ sur} \\ \text{l'atome 2 et 1 charge } \ominus \text{ répartie sur 1 et 3} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{paraît cohérent au w de la sym}$$

$$Q_2 = +1$$

Transition : Grâce à la méthode de Hückel on a pu déterminer les charges ~~partielles~~ sur chaque atome nettes

* Est ce qu'on pourrait se servir de ces résultats pour prédire ou rationaliser une réactivité ?

* Par la suite on ne va pas refaire les calculs, mais on va se servir d'un logiciel qui les fait pour nous avec la méthode de Hückel

$$p_i = \sum_j H_{ij} C_j$$

$$p_i = H_{ii} C_i$$



II - Contrôle de charge et orbitalaire

- * Dans cette partie on va étudier une α -énone
- * En chimie organique on a vu qu'on pouvait avoir des réactions sous contrôle de charge et orbitalaire avec la théorie HSAB
- * On avait fait ça avec les mains, maintenant on va essayer de justifier tout ça avec la méthode de Hückel
- * Si on regarde sur Hückel, comme l'énone est électrophile, on regarde sa BV
- * Sous contrôle de charge on devrait avoir réaction sur le carbone 2
- * Sous contrôle orbitalaire on devrait - " 4

⇒ On retrouve les résultats de la théorie HSAB

- * Avec un nucléophile petit et chargé comme un organomagnésien

↳ projo

- * Si on regarde un énolate sous Hückel, la HO est majoritairement développée sur le carbone

↳ on devrait avoir addition en 1,4 de l'énolate. (projo) (Desorgan plus?)

- * Catalyse (cf Dravin p 245, gout HO)

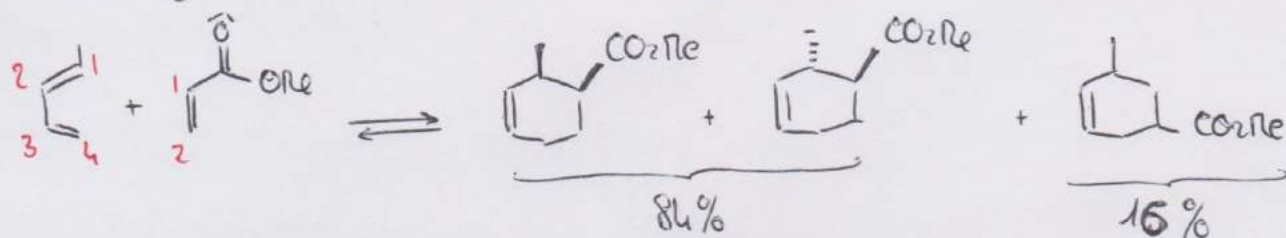
Transition : La méthode de Hückel nous permet de prédire quel ~~pe~~ site va être attaqué en fonction du contrôle

Mais dans le cas où on est sous contrôle orbitalaire, est-ce que la méthode de Hückel nous permet d'aller plus loin ?

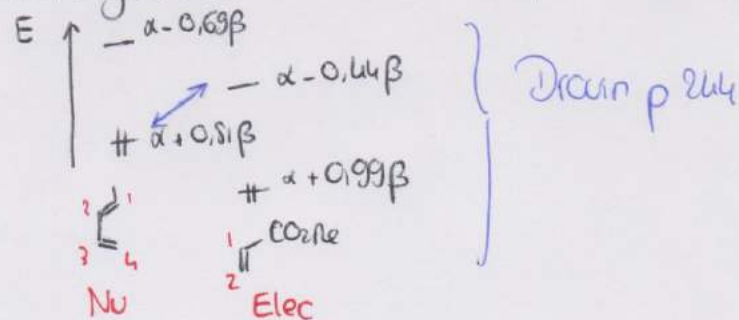
III - Etude de la réaction de Diels-Alder

A. Regiosélectivité

- * C'est une réaction qui se passe sans contrôle orbitalaire
- * On regarde donc les atomes ayant les $\oplus$ gros coeff
- * Il faut déjà déterminer qui est le nucléophile et qui est l'électrophile
 - ↳ Théorème Fukui : on fait réagir HO nu avec B⁺ élect
 - ↳ plus les énergies sont proches $\oplus$ réaction est simple (chaquin p 133)
- * On va regarder la réaction (Draun p 246)



- * On peut regarder sur Huis les énergies des orbitales de chaque molécule
 - ↳ Nucléophile est diène
 - ↳ Électrophile est diénophile



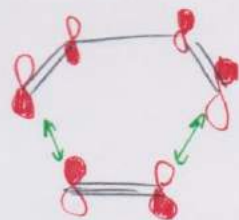
- * On regarde ensuite les coeff de chaque OR
 - ↳ Nucléophile : mayo sur C₄
 - ↳ Électrophile : mayo sur C₂
- ⇒ On obtient bien les bons produits majoritaires

Transition : Si on regarde cette réaction, on peut voir qu'on obtient majoritairement les produits où le pont et le groupement ne sont pas du même côté (Draun p 248)

Est-ce qu'on peut rationaliser ça ?

B. Stereoselectivité

- * Maintenant on sait donc "quel sens" les réactifs vont venir réagir.
- * Si on regarde les orbitales et leur signe:



} Approche supra-supra

- * Si on regarde la modélisation d'approche on a bien une approche supra-supra (chaque p. 131)
- * Maintenant pour mieux comprendre pourquoi on obtient ce produit majoritaire on peut regarder les autres orbitales

↳ Drouin p. 247

- * On a des interactions secondaires qui favorisent cette approche

↳ on obtient le produit qu'on appelle endo

- * On peut encore améliorer la sélectivité avec des catalyseurs chiraux, mais on sort de la méthode de Hückel

Conclusion: Grâce à la méthode de Hückel, on a réussi à donner des informations sur la molécule (indicateurs, charge nette), on pourra même aller jusqu'à trouver des informations sur la réactivité

- * Plus attention cette méthode ne fonctionne que pour des systèmes π entièrement conjugués (avec quelques substituants)

- * On verra dans les prochains cours qu'on se sert des orbitales pour regarder des réactions péricycliques.