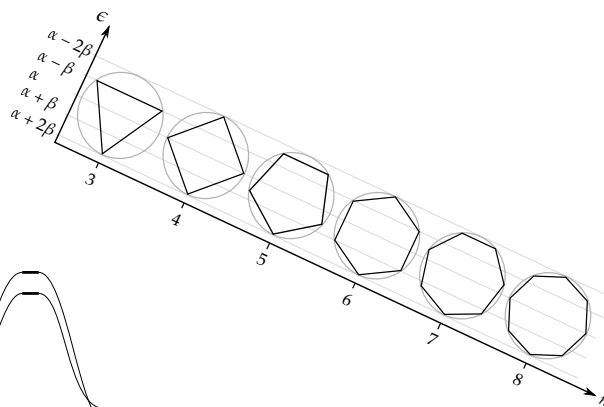
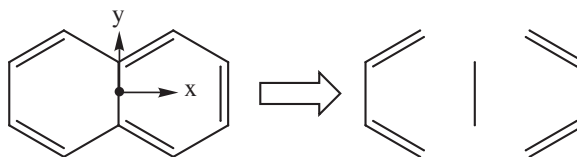
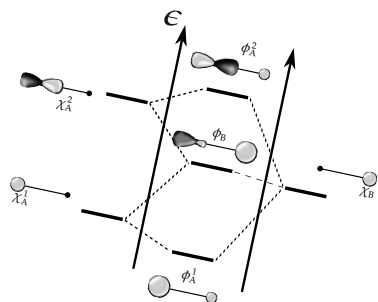
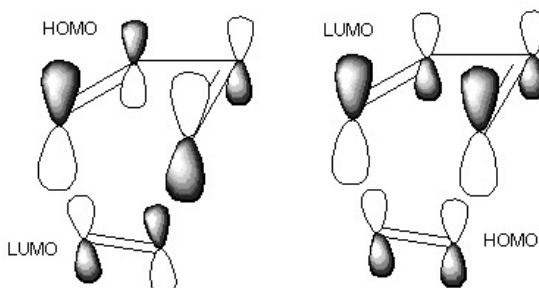
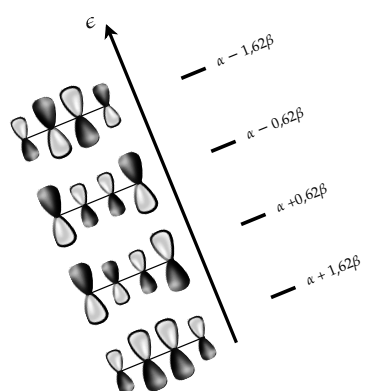
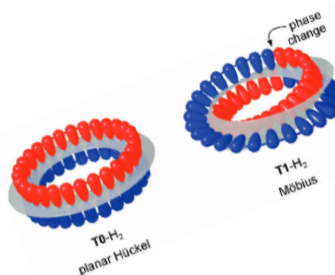
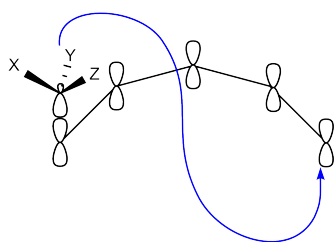


Chimie Orbitale



Antton CURUTCHET

La chimie orbitalaire à l'agrégation

Pour l'écrit : Annales

- 1994C Partie I : Etudes orbitales de Angle de Burgi-Dunitz et du modèle de Felkin-Anh, Hückel
- 1996C I.3 : Cycloadditions sur le cyclopentadiène
- 2000A Partie I-1 : Diagramme de Walsh de l'eau
- 2002C Deuxième problème partie I : Interactions orbitales dans les carbènes
- 2005C Première partie : Hétéro Diels-Alder, Hückel, réactions péricycliques
- 2006A Première partie : Réactions radicalaires
- 2006C Partie A : Interactions orbitales, méthode de Hückel, démonstration des formules de Coulson
- 2009A Partie C-I : Construction de diagrammes d'OM
- 2010A III : Réaction radicalaire, cycloaddition, méthode de Hückel
- 2011C Partie I : Méthode de Hückel, polymérisation radicalaire
- 2012A : Un poil de Hückel au I-3
- 2012C : Partie C-I : Chaîne acétylenique, théorie des groupes et Hückel
- 2014A : Hückel en début de Partie IV
- 2014C : Partie A : Diagramme d'OM de CO, et un peu de Hückel à partir de D-III-2-h
- 2016A : Partie II-A : Réaction carbonyle-Alder-ène
- 2017A : Diels-Alder, étude orbitale (qu.10), énantiosélectivité
- 2017C : Etude orbitale d'une réaction simple ($\text{NH}_3 + \text{CO}_2$)

Pour l'oral : Leçons et montages

Voici une liste leçons et montages directement reliés à la chimie orbitale. Évidemment, les notions abordées dans ce cours sauront servir dans bien d'autres leçons et montages, lorsqu'il s'agira de justifier la réactivité par des considérations orbitales.

- LC 04 : Diagramme d'OM de molécules type AB
- LC 05 : Applications de la méthode de Hückel
- LC 06 : Méthode des fragments appliquée aux complexes octaédriques de métaux de transition
- LC 07 : Interprétation et prévision des résultats expérimentaux à l'aide des orbitales frontalières
- LC 24 : Contrôle thermodynamique / contrôle cinétique
- LC 47 : Régiosélectivité
- LC 48 : Stéréosélectivité
- MC 19 : Contrôle cinétique - contrôle thermodynamique
- MC 37 : Réactions péricycliques

Bibliographie

Livres plutôt orientés chimie théorique

Par niveau de difficulté croissante :

- Lissilour, R. *Chimie théorique : applications à la spectroscopie* (541.2 LISSI) : Peut être un moyen de se remettre sur pattes si vous êtes perdus, mais il est assez lacunaire.
- Chaquin, P. *Manuel de chimie théorique* (541.2 CHAQ) : Aborde beaucoup de sujets en allant à l'essentiel. Très utile concernant les radicaux et les réactions péricycliques.
- Rivail, J.-L. *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes* (541.2 RIVA) : Très complet en chimie théorique, et la construction des fragments AH_n en utilisant la théorie des groupes est bien faite.
- Leforestier, C. *Introduction à la chimie quantique* (531.2 LEFO) : Très mathématique, d'un niveau plus avancé.

Chimie orbitalaire

Attention à ne pas confondre, il y a en tout 3 livres dans votre BU écrits par Nguyễn Trong Anh :

- NTA blanc : Nguyễn, T.A. *Introduction à la chimie moléculaire* (541.2 ANH) : C'est un peu mon coup de coeur, il est très agréable à lire avec des passages très divertissants et anecdotes intéressantes qui passent toujours bien en intro de leçon. Par contre il ne va pas trop dans les détails sur les réactions péricycliques
- Hiberty (jaune) : Hiberty, P.C. ; Nguyễn, T.A. *Introduction à la chimie quantique* (541.2 HIBE) : Si vous devez jeter ce cours et garder un livre, c'est celui là. Livre très complet qui passe en revue quasiment tout le contenu de ce cours. C'est une sorte de reprise du NTA blanc (beaucoup de passages communs), en plus complet. Un incontournable pour tout ce qui concerne les réactions péricycliques niveau L3.
- NTA rose/vert (selon édition) : Nguyễn, T.A. *Orbitales frontières : manuel pratique* (541.2 ANH) Comme son nom l'indique, tout est interprété par la théorie des orbitales frontières. Il est très complet en terme de réactions, mais forcément il ne va pas au delà des OF. Le catalogue des OM (de type Hückel) à la fin peut être intéressant.

Et il y a aussi :

- Jean, Y. et Volatron, F. *structure électroniques des molécules 1 et 2* (541.2 JEAN) : Le tome 1 fait une bonne approche de la chimie orbitalaire pour niveau L2, et surtout détaille très bien les diagrammes d'OM simples (jusqu'à AH_2). Le tome 2 étudie des systèmes plus compliqués en abordant la méthode des fragments et les diagrammes de corrélation, et finit par de la réactivité et la méthode de Hückel
- Chaquin, P. Volatron, F. *Chimie organique : Une approche orbitalaire* (547 CHAQ) : J'en parle ici car il y a le mot orbitalaire dedans, il s'agit d'un livre de chimie organique, qui peut éviter d'avoir recours aux autres livres de la liste pour une leçon de chimie organique "classique".
- Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions* (541.2 FLEM) : Très complet sur la réactivité orbitalaire, en anglais.

Divers

- Atkins, P. *Chimie physique* (541 ATKI) : Est-ce nécessaire de le présenter ? Il sert à tout et possède une petite partie sur la théorie des OM, Hückel et la théorie des groupes.
Spécifiquement pour les radicaux :
- Fossey, J. *Les radicaux libres en chimie organique* (547.139 FOSS) Le livre de référence pour la leçon sur les radicaux
- OCP 91 : Perkins, J. *Radical Chemistry : The Fundamentals* (547.005 DAVI)
Spécifiquement pour les réactions péricycliques :
- OCP 67 : Fleming, I. *Pericyclic Reactions* (547.005 DAVI)
- Actualité chimique Juin 2000 : présente bien les diagrammes de corrélation et règles de Dewar-Zimmermann.

Introduction

Quelle est la différence entre la chimie théorique et la chimie orbitale? Ou se situe la frontière?

La chimie orbitale représente le côté "appliqué" de la chimie théorique, le but de ce cours va être de construire et manipuler "à la main" des orbitales pour expliquer les propriétés macroscopiques.

Il est important d'avoir lu le cours de chimie théorique de base, en particulier les notions de théorie de perturbations, orbitales de symétrie, constructions d'orbitales moléculaires de type A-A, ainsi que le principe de la méthode de Hückel.

La première partie de ce cours (Chapitres 1 et 2) concerne la construction d'orbitales moléculaires, à l'aide de la méthode de Hückel et la méthode des fragments, tandis que la suite sera une vision orbitale de diverses réactions en chimie organique.

Ce cours est inspiré des précédents cours de chimie orbitale de Martin Vérot et Paul Fleurat-Lessard (disponibles sur leurs sites internet respectifs), ainsi que d'ouvrages présentés dans la bibliographie et précisés au fur et à mesure.

Table des matières

1	Les systèmes π-conjugués	1
1.1	Méthode de Hückel	1
1.1.1	Rappel sur les approximations usuelles.	1
1.1.2	Paramétrisation	2
1.1.3	Exploitation.	3
1.1.4	Applications?	4
1.1.5	Un exemple complet : le benzène	5
1.2	Hückel et la symétrie	8
1.2.1	Utilisation de plans de symétrie	8
1.2.2	Utilisation de la théorie des groupes	10
1.3	Formules de Coulson	12
1.3.1	Polyènes cycliques (ou annulènes)	12
1.3.2	Polyènes linéaires	12
1.4	Aromaticité de Hückel, Aromaticité de Möbius (NTA rose)	13
1.5	Pour aller plus loin sur les systèmes π -conjugués	13
1.5.1	Hydrocarbures alternants (Rivail, NTA rose)	13
1.5.2	Utilisation du logiciel HuLiS	14
1.5.3	Méthode de Hückel étendue	14
2	La méthode des fragments	15
2.1	Théorie de perturbation (Hiberty)	15
2.1.1	Guide du parfait fragmenteur	15
2.1.2	Interaction entre 2 orbitales d'énergies différentes	16
2.1.3	Interaction entre 2 orbitales de même énergie	17
2.1.4	Interaction à 3 orbitales (J&V, Hiberty)	17
2.2	Un exemple complet : l'éthane (Rivail, J&V 2)	18
2.2.1	Stratégie de fragmentation	18
2.2.2	Le fragment $\text{CH}_3^\bullet$	18
2.3	Quelques fragments classiques de type AH_n (Rivail)	21
2.3.1	AH_2 linéaire et coudé	21
2.3.2	AH_3 plan et pyramidal	21
2.3.3	AH_4 tétraédrique et plan-carré	22
2.4	Quelques fragments classiques de type Hückel	22
2.4.1	2 carbones : l'éthylène	22
2.4.2	3 carbones : Le propène et le cyclopropène	23
2.4.3	4 carbones : Le butadiène et le cyclobutadiène (Hiberty)	23
2.4.4	6 carbones : Le benzène	23
2.5	Fragments donneurs et fragments accepteurs	24
2.6	Application à l'hyperconjugaison (J&V 2, NTA Blanc)	24
3	Chimie orbitale et réactivité	27
3.1	Généralités	27
3.2	Équation de Klopman-Salem	28
3.3	Le modèle des orbitales frontières (hypothèse de Fukui)	28
3.4	La théorie HSAB	29

3.5	Application à la réactivité des carbonyles	30
3.5.1	Le groupe carbonyle	30
3.5.2	Assistance électrophile	30
3.5.3	Additions 1-2 et 1-4	31
3.5.4	Angle de Bürgi-Dunitz	31
4	Réactions radicalaires (Chaquin, Fossey, Fleming)	33
4.1	OM des radicaux	33
4.1.1	Radicaux électrophiles et radicaux nucléophiles	33
4.1.2	Effet d'un substituant	34
4.2	Étude de quelques réactions radicalaires classiques (Chaquin)	35
4.2.1	Exemple de réactivité relative : Polymérisation radicalaire	35
4.2.2	Exemple de régiosélectivité : Réduction de Birch	36
4.2.3	Pour aller plus loin : représentation restreinte et non restreinte	37
5	Réactions péricycliques (Hiberty, NTA blanc, Chaquin, OCP 67)	39
5.1	Cycloadditions	40
5.1.1	Règles de Woodward-Hoffmann	40
5.1.2	Approche perturbative par les orbitales frontières	40
5.1.3	Approche par les diagrammes de corrélation (Chaquin, Hiberty)	41
5.1.4	Exemples de cycloadditions	45
5.2	Réactions électrocycliques	47
5.2.1	Règles de Woodward-Hoffmann	47
5.2.2	Approche par les orbitales frontières (Chaquin)	47
5.2.3	Approche par les diagrammes de corrélation	48
5.3	Transpositions sigmatropiques (Hiberty)	49
5.3.1	Règles de Woodward-Hoffmann	50
5.3.2	Approche par les orbitales frontières (Hiberty)	50
5.4	Approche par les règles de Dewar Zimmerman (NTA rose, Actualité chimique)	51
A	Quelques mots sur l'hybridation (Hiberty)	53
A.1	Pourquoi on n'a pas le droit d'hybrider dans la théorie des OM	53
A.2	Pourquoi on le fait quand même	53
A.2.1	La théorie valence bond	53
A.2.2	Où est la vérité dans tout ça ?	54
B	Résoudre les déterminants de Hückel à la calculatrice	55

Chapitre 1

Les systèmes π -conjugués

Vous avez vu dans le cours de chimie théorique de base comment déterminer l'ensemble des orbitales moléculaires sur des molécules simples. Pourtant les propriétés physico-chimiques sont généralement régies par les orbitales de valence seulement, et dans les cas des liaisons multiples carbone-carbone, ces orbitales sont de type π (en effet les orbitales p du carbone sont à moitié remplies et les orbitales π avant un recouvrement latéral donc plus faible seront moins éclatées et formeront les OM de valence). Et lorsque l'on forme une chaîne d'interactions π on obtient un système π -conjugué, dont les orbitales de valence seront uniquement constituées d'interactions π . Cela nous permet de restreindre l'étude orbitalaire à l'étude du système π , soit une orbitale par atome, pratique !

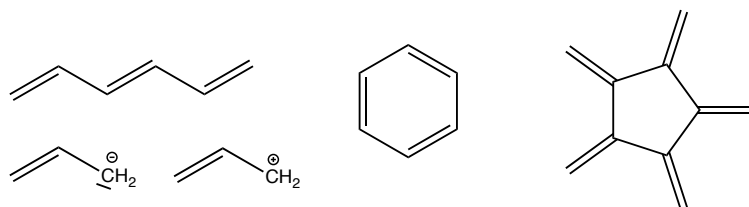


FIGURE 1.1 – Exemples de systèmes π -conjugués.

1.1 Méthode de Hückel

Hückel a proposé dans les années 30 une méthode permettant d'évaluer les propriétés quantiques des systèmes π des molécules. Cette méthode repose sur des hypothèses audacieuses, simplifiant extrêmement les équations de la mécanique quantique. Malgré ces grandes simplifications, Hückel a su garder le minimum d'ingrédients quantiques indispensables à la description de tels systèmes pour faire de sa méthode un outil de prédiction étonnamment très puissant.

1.1.1 Rappel sur les approximations usuelles.

(tiré du cours de chimie théorique de base de Romain Réocreux)

La méthode de Hückel repose sur deux approximations usuelles en chimie quantique :

- L'hypothèse de BORN-OPPENHEIMER : les noyaux sont supposés fixes, leurs coordonnées sont de simples paramètres optimisables,
- L'approximation monoélectronique : on écrit $H = \sum_i h_i$ où h_i est l'hamiltonien monoélectronique. Les répulsions électron/électron sont moyennées via un *champ moyen*.

Comme on ne s'intéresse qu'au système π qui est d'une symétrie différente du système σ , on ne va développer les orbitales moléculaires par la méthode LCAO que sur les orbitales du système π . Ce sont en fait les orbitales perpendiculaires au plan moyen de la molécule. Usuellement, l'axe perpendiculaire au plan de la molécule est désigné par z . Comme on ne va pas s'amuser à faire un développement LCAO sur une infinité d'orbitales, on ne va prendre que les orbitales p^z de valence.

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} p_j^z \quad (1.1)$$

Pour avoir la meilleure approximation dans le cadre de ce développement il faut appliquer la méthode variationnelle aux coefficients c_{ij} . Il faut alors trouver les racines du déterminant séculaire pour obtenir les énergies des OM :

$$\det(\hat{H} - E\hat{S}) = 0 \quad (1.2)$$

Exemple 1. Pour l'éthylène on peut écrire de déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.3)$$

H_{11} , S_{11} , S_{12} , H_{12} et H_{22} sont autant d'intégrales à déterminer et pour les molécules plus compliquées il y en a encore plus à évaluer. Pour simplifier encore le problème, on va paramétriser ces intégrales.

1.1.2 Paramétrisation

On introduit :

- $\alpha = H_{ii}$: l'intégrale coulombienne qui décrit l'énergie d'un électron dans l'orbitale p_i supposée isolée. Cette intégrale ne dépend que de la nature de l'atome dans la molécule étudiée, pas de la position de l'atome dans le système.
- $H_{ij} = \beta$ (pour des atomes i et j adjacents et $i \neq j$) : l'intégrale de résonance qui décrit l'interaction entre deux orbitales adjacentes.
- $H_{ij} = 0$ (sinon) : on se place dans l'approximation où on ne prend en compte que l'interaction avec les premiers voisins.
- $S_{ij} = \delta_{ij}$ (c'est-à-dire 1 si $i = j$ et 0 sinon) : l'intégrale de recouvrement. Si $i = j$ on retrouve $\langle p_i | p_i \rangle = 1$. Sinon on suppose simplement que le recouvrement est négligeable devant l'unité. C'est la plus grosse approximation du modèle puisque si $S = 0$ il n'y a pas d'interaction. Cependant on a pris en compte l'interaction avec l'intégrale de résonance. Ce n'est donc là qu'une hypothèse supplémentaire simplificatrice.

Par défaut, α et β ne concerne que des atomes de carbones. On a donc $\alpha \simeq -10 \text{ eV}$ et $\beta \simeq -1 \text{ eV}$. Pour l'éthylène le déterminant séculaire devient :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.4)$$

On trouve alors les énergies :

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta \quad (1.5)$$

Remarque. Pour la résolution on pose souvent $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$. Pour l'éthylène :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \beta \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^2 - 1 = 0 \Rightarrow x = \pm 1 \quad (1.6)$$

Pour avoir les énergies on remplace E par E_+ dans l'équation de Schrödinger :

$$\begin{pmatrix} \alpha - E_+ & \beta \\ \beta & \alpha - E_+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{cases} c_1 = c_2 \\ c_1 = c_2 \end{cases} \quad (1.7)$$

Les deux équations sont ÉVIDEMMENT équivalentes (on a posé le déterminant égal à 0). La condition de normalisation nous donne finalement :

$$c_1^2 + c_2^2 = 2c_1^2 = 1 \Rightarrow c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1.8)$$

On fait de même avec E_- et on trouve l'expression de l'orbitale π liante et de l'orbitale π^* antiliante :

$$\pi = \frac{p_1 + p_2}{\sqrt{2}} \quad \pi^* = \frac{p_1 - p_2}{\sqrt{2}} \quad (1.9)$$

Exemple 2. Intéressons-nous maintenant à l'éthanal. Dans le cadre de la méthode de Hückel, le déterminant séculaire s'écrit dans la base (p_O, o_C, p_{Me}) :

$$\begin{vmatrix} \alpha_O - E & \beta_{CO} & 0 \\ \beta_{CO} & \alpha - E & \beta_{CMe} \\ 0 & \beta_{CMe} & \alpha_{Me} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.10)$$

Deux remarques importantes :

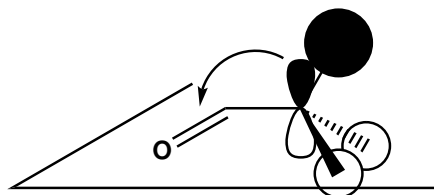


FIGURE 1.2 – Hyperconjugaison sur l'éthanal

- On a spécifié en indice la nature des atomes intervenant dans l'évaluation des intégrales comme évoqué plus haut,
- Le méthyle intervient dans le calcul alors que d'après Lewis il n'intervient pas dans le système π : en fait il intervient un peu dans le système π via l'orbitale de fragment dessiné FIGURE 3.3. On dit que le méthyle est décrit comme un hétéroatome en apportant un doublet au système π

Quelles valeurs prendre ? Streitwieser a proposé dans les années 60 d'exprimer les intégrales des hétéroatomes en fonction de celles de l'atome de carbone. La TABLE 1.1 en donne un aperçu. Il s'agit de prendre pour les atomes électronégatifs des intégrales coulombiennes plus négatives (souvenez-vous α et β sont négatifs). Pour les intégrales de résonance, on choisit des paramètres qui reflètent la force de la liaison. Un oxygène à un électron (type cétone) est engagé dans une liaison plus forte avec le carbone qu'un oxygène à deux électrons (type alcool) : d'où le facteur 0,8.

	α_X	β_{CX}
O à 1 e^-	$\alpha + \beta$	β
O à 2 e^-	$\alpha + 2\beta$	$0,8\beta$
N à 1 e^-	$\alpha + 0,5\beta$	β
N à 2 e^-	$\alpha + 1,5\beta$	$0,8\beta$
Me	$\alpha + 2\beta$	$0,7\beta$

TABLE 1.1 – Paramètres de Streitweiser.

Pour l'éthanal on a donc (dans la base (p_O, p_C, p_{Me})) :

$$\begin{vmatrix} \alpha + \beta - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & 0,7\beta \\ 0 & 0,7\beta & \alpha + 2\beta - E \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{vmatrix} x + 1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 0,7 \\ 0 & 0,7 & x + 2 \end{vmatrix} = 0 \quad (1.11)$$

La résolution (à la main, à la calculatrice, avec HuLiS¹) donne :

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 2,33\beta & \phi_1 &= 0,322p_O + 0,405p_C + 0,856p_{Me} \\ E_2 &= \alpha + 1,47\beta & \phi_2 &= 0,807p_O + 0,356p_C - 0,472p_{Me} \\ E_3 &= \alpha - 0,80\beta & \phi_3 &= 0,495p_O - 0,842p_C + 0,213p_{Me} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Maintenant qu'on a les énergies et la forme des OM, on va pouvoir pousser la méthode pour calculer d'autres grandeurs pertinentes !

1.1.3 Exploitation.

(inspiré de Romain Réocreux et Nicolas Chéron)

Soit $\phi_i = \sum_j c_{ij} p_j$ une OM développée sur l'orbitales p des atomes j . On définit les grandeurs suivantes :

Énergie totale du système π . On somme sur chaque OM ϕ_i d'énergie E_i et contenant n_i électrons. L'énergie E_π du système π s'écrit :

$$E_\pi = \sum_i n_i E_i \quad (1.13)$$

Énergie de liaison. C'est la la différence entre l'énergie totale π et l'énergie des électrons pris dans les atomes isolés :

$$E_L = E_\pi - \sum_i \alpha_i \quad (1.14)$$

1. Le résultat est légèrement différent sur HuLiS car dans ce cas certains paramètres de Streiweiser sont différents

Énergie de délocalisation (ou de résonance). Cette fois on compare l'énergie du système avec l'énergie du même système où les liaisons sont localisées, i.e. avec plusieurs fragments éthylène ayant une énergie $2(\alpha + \beta)$:

$$E_{res} = n \times (\alpha + \beta) - E_{\pi} \quad (1.15)$$

Population nette (ou charge globale électronique) d'un atome. Cette fois on se place sur un atome j et on somme les contributions de chaque orbitale moléculaire pour savoir le "nombre" absolu d'électrons (appelé population nette) qui seront portés par cet atome. On peut alors calculer la population électronique à partir des carrés des coefficients c_{ij} :

$$Q_j = \sum_i n_i c_{ij}^2 \quad (1.16)$$

Charge nette d'un atome. C'est l'équivalent des δ^+, δ^- (en ne prenant toujours en compte que le système π), on va donc s'affranchir du nombre N_j d'électrons apportés initialement par l'atome j (1 pour un carbone, 2 pour un oxygène à 2 électrons, ...)

$$q_j = N_j - Q_j \quad (1.17)$$

Remarque : Il existe différentes définitions de charges, ici on calcule une charge de Mulliken car on attribue les électrons dans le cadre de la méthode LCAO (on parle d'analyse de population de Mulliken), mais d'autres définitions existent (on peut par exemple tracer la carte de densité électronique totale et faire une attribution géométrique des électrons). La charge n'est pas une observable mais un modèle pour comparer facilement l'environnement électronique des atomes.

Indice de liaison. Ici on va sommer encore une fois sur les OM mais en se plaçant sur 2 atomes j et k . L'indice de liaison est alors :

$$I_{jk} = \sum_i n_i c_{ij} c_{ik} \quad (1.18)$$

1.1.4 Applications ?

1.1.4.1 Liaisons simples ou liaisons doubles ?

Les calculs de Hückel donnent le diagramme orbitalaire suivant pour le butadiène :

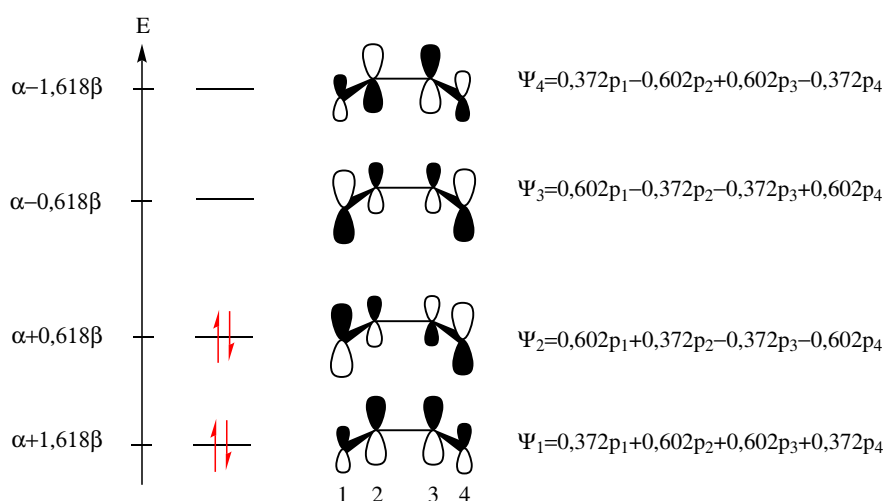


FIGURE 1.3 – Diagramme d'OM du butadiène

On peut calculer les indices de liaison :

$$I_{12} = I_{34} = 0,894 \quad I_{23} = 0,447 \quad (1.19)$$

On voit qu'il y a quasiment une *demi liaison* π entre les atomes 2 et 3. La théorie de Lewis ne le prévoit pas, c'est avec la mésomérie qu'on s'en rend compte. Bref, ici les électrons du système π sont délocalisés sur l'ensemble de la structure. Si les électrons ont plus d'espace, il devrait y avoir un abaissement d'énergie par rapport à la situation où les deux systèmes π sont indépendants et ne se voient pas (deux éthylènes ici). On a :

$$\Delta E = 2(\alpha + 1,62\beta) + 2(\alpha - 0,62\beta) - 4(\alpha + \beta) = 0,47\beta < 0 \quad (1.20)$$

On a bien une stabilisation par délocalisation des électrons. C'est cette délocalisation qui est responsable de la planéité de la molécule, car si les deux doubles liaisons étaient perpendiculaires l'énergie du système π correspondrait à celle de deux éthylènes.

1.1.4.2 Energie de résonance aromatique

Pour le cyclobutadiène et le benzène la méthode de Hückel donne :

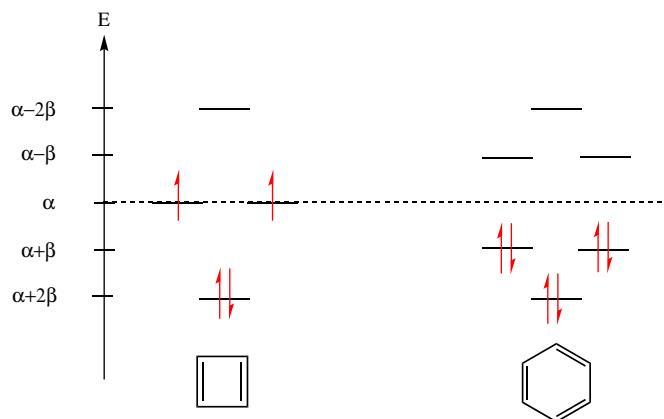


FIGURE 1.4 – Diagrammes d'OM du cyclobutadiène et du benzène.

On peut calculer l'énergie de délocalisation :

$$\Delta E = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha - 4(\alpha + \beta) = 0 \quad (1.21)$$

Ici, malgré l'augmentation de l'espace pour les électrons, l'énergie de délocalisation est nulle. C'est une propriété générale des composés cycliques plans à $4n$ électrons délocalisés appelés composés *antiaromatiques*.

L'énergie de délocalisation du benzène est donnée par :

$$\Delta E = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) - 4(\alpha + \beta) = 2\beta < 0 \quad (1.22)$$

On retrouve une forte stabilité pour les composés cycliques plans à $4n + 2$ électrons π .

1.1.4.3 Effet Jahn-Teller

Les composés possédant des orbitales dégénérées non saturées (c'est-à-dire en cours de remplissage) subissent une déformation pour gagner en stabilité par levée de dégénérescence de ces orbitales.

Entre autres, les composés antiaromatiques subissent l'effet Jahn-Teller. Pour le cyclobutadiène, la levée de dégénérescence donne :

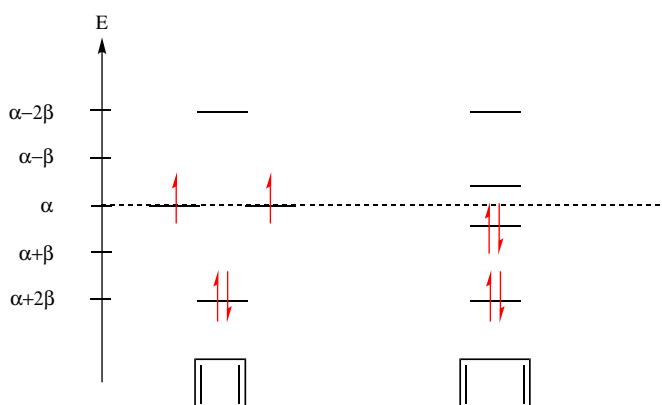
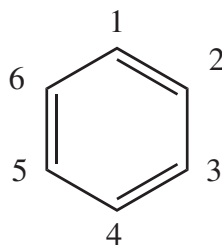


FIGURE 1.5 – Levée de dégénérescence des orbitales du butadiène par effet Jahn-Teller.

1.1.5 Un exemple complet : le benzène

Maintenant que le formalisme est posé, place à la pratique ! On prendra dans la suite un exemple classique : le benzène.



Voici donc la recette :

- On détermine le nombre d'électrons apportés par chaque élément : Ici c'est le cas classique : 1
- On écrit le déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \beta^6 \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \text{ avec } x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

- On le résout, directement à la main (pour les déterminants 2×2), à la calculatrice (cf Annexe B), ou en utilisant les propriétés de symétrie (cf suite) :

$$\begin{cases} x_1 = -2 \\ x_2 = x_3 = -1 \\ x_4 = x_5 = 1 \\ x_6 = 2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} E_1 = \alpha + 2\beta \\ E_2 = E_3 = \alpha + \beta \\ E_4 = E_5 = \alpha - \beta \\ E_6 = \alpha - 2\beta \end{cases}$$

- Pour chaque énergie E_i , on détermine les jeux de coefficients ($c_1, c_2, \dots$) tels que :

$$\begin{pmatrix} x_i & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x_i & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x_i & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x_i & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x_i & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x_i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = 0$$

Seule une partie des équations obtenues sera utile car le système est lié. Dans le cas de valeurs propres non dégénérées, l'espace des solutions sera de dimension 1, et les coefficients sont résolus par la condition de normalisation. Prenons l'exemple de E_6 :

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} 2c_1 + c_2 + c_6 = 0 \\ c_1 + 2c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + 2c_3 + c_4 = 0 \\ c_3 + 2c_4 + c_5 = 0 \\ c_4 + 2c_5 + c_6 = 0 \\ c_1 + c_5 + 2c_6 = 0 \end{cases}$$

Une des 6 équations est redondante avec les autres, et la résolution des 5 autres donne $c_1 = c_3 = c_5 = -c_2 = -c_4 = -c_6 = c$. L'espace des solutions est bien de dimension 1, le paramètre c étant le seul degré de liberté. C'est là que la condition de normalisation intervient : $6 \cdot c^2 = 1$, on en déduit la décomposition de l'OM ϕ_6 :

$$\phi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(p^z_1 - p^z_2 + p^z_3 - p^z_4 + p^z_5 - p^z_6)$$

Dans le cas de valeurs propres dégénérées, l'espace des solutions sera de dimension 2 ou plus, et il faudra déterminer un jeu d'orbitales moléculaires qui forme une base orthonormée de cet espace. Comment fait-on ? Exemple pour E_4 et E_5 :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} c_1 + c_2 + c_6 = 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + c_3 + c_4 = 0 \\ c_3 + c_4 + c_5 = 0 \\ c_4 + c_5 + c_6 = 0 \\ c_1 + c_5 + c_6 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_4 = c_1 \\ c_5 = c_2 \\ c_6 = c_3 \end{cases}$$

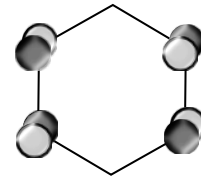
ce qui donne en notant $a = c_1$ et $b = c_2$:

$$\begin{cases} c_3 = -a - b \\ c_4 = a \\ c_5 = b \\ c_6 = -a - b \end{cases}$$

On a bien 2 degrés de liberté, l'espace des solutions est en fait le plan $c_1 + c_2 + c_3 = 0$. Il reste à déterminer 2 vecteurs orthogonaux dans ce plan. On peut choisir le premier "au pif" en imposant une condition sur a et b , tant qu'à faire quelque chose de simple ($a=0$, $a=b$, $a=-b$, ...). Il ne reste plus qu'à normaliser et on a notre OM.

$$a = 0 \Rightarrow \begin{cases} c_1 = c_4 = 0 \\ c_2 = c_5 = b \\ c_3 = c_6 = -b \end{cases}$$

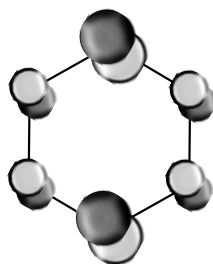
Normalisation : $4b^2 = 1 \Rightarrow \phi_4 = \frac{1}{2}(p^z_2 - p^z_3 + p^z_5 - p^z_6)$



Pour le dernier vecteur, la condition sur les degrés de liberté (appelés a' et b') est imposée par le fait qu'il doit être orthogonal au précédent :

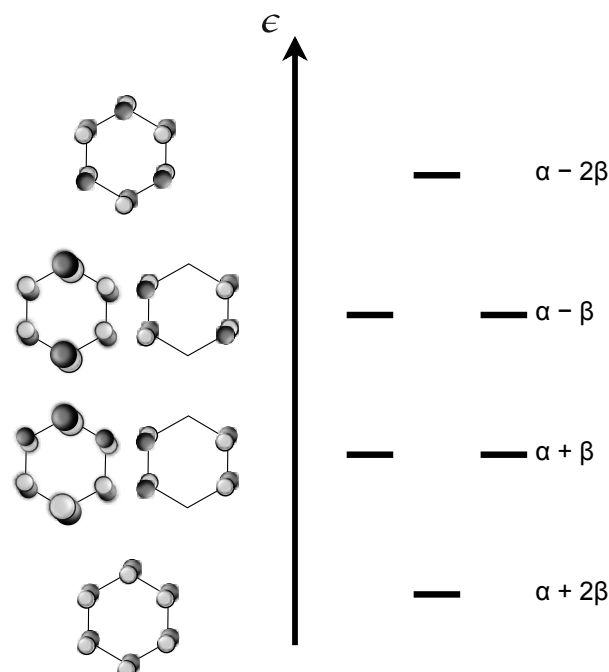
$$\frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ -a' - b' \\ a' \\ b' \\ -a' - b' \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow a' = -2b'$$

$$\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2p^z_1 - p^z_2 - p^z_3 + 2p^z_4 - p^z_5 - p^z_6)$$



S'il y avait eu trois orbitales dégénérées, il aurait fallu fixer arbitrairement un jeu de coefficients respectant les contraintes, puis un second en vérifiant qu'il soit orthogonal au premier (il reste encore 2 degrés de liberté), pour enfin déterminer le dernier qui doit être orthogonal aux deux autres.

Au final, on obtient le diagramme des orbitales π du benzène :

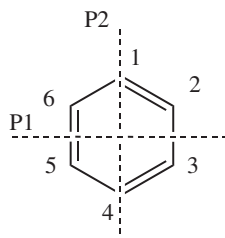


En conclusion, ça marche (à condition de pouvoir résoudre un déterminant $n \times n$ en toutes circonstances...) mais c'est long et bourrin. Dans toutes la suite nous allons détailler différentes astuces (symétrie, formules toutes faites), qui amèneront au même résultat en vous évitant de passer toute l'épreuve écrite sur votre brouillon à diagonaliser des matrices pour répondre à la question 2.a...

1.2 Hückel et la symétrie

1.2.1 Utilisation de plans de symétrie

Cette partie est tirée du Jean et Volatron tome 2. C'est un moyen d'utiliser la symétrie de façon intuitive sans faire appel à la toute puissance de la théorie des groupes. Retournons à notre benzène. Nous utiliserons deux plans de symétrie pertinents P1 et P2 :



Tout repose sur un principe : Lorsque le système possède un élément de symétrie, les propriétés de ce système, la densité électronique par exemple, sont symétriques. Le module au carré d'une orbitale moléculaire sera alors symétrique (ben oui c'est égal à la densité électronique), ce qui implique que les OM π seront soit symétriques (S) soit antisymétriques (A) par rapport à cet élément de symétrie.

Dans notre cas on a deux plans de symétrie, on peut alors diviser les OM en quatre groupes : SS, SA, AS et AA, que l'on traitera indépendamment. On peut déjà voir quelque chose qui va nous faciliter la tâche si on jette un coup d'oeil à la réponse : les OM ϕ_4 et ϕ_5 qui ont été fatiguants à résoudre car dégénérés, ont une symétrie différente ! La séparation par symétrie va nous éviter l'espace des solutions à deux dimensions. C'est parti.

1.2.1.1 OM SS

Cette double symétrie des OM impose :

$$\begin{cases} S/P_1 & : c_4 = c_1, c_3 = c_2, c_6 = c_5 \\ S/P_2 & : c_6 = c_2, c_5 = c_3 \end{cases}$$

On a donc $c_4 = c_1$ et $c_6 = c_2 = c_5 = c_3$. Autrement dit en une ligne on a pu réduire le système

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = 0 \quad (1.23)$$

$$\begin{cases} xc_1 + 2c_2 = 0 \\ c_1 + (x+1)c_2 = 0 \end{cases} \quad \text{à} \quad \text{soit} \quad \begin{pmatrix} x & 2 \\ 1 & x+1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

Et ça on sait résoudre les yeux fermés :

$$\begin{vmatrix} x & 2 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow x^2 + x - 2 = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} x_1 = -2 \\ x_5 = 1 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} E_1 = \alpha + 2\beta \\ E_5 = \alpha - \beta \end{cases}$$

— Pour ϕ_1 :

$$\begin{cases} (-2)c_1 + 2c_2 = 0 \\ c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 + c_6^2 = 1 \end{cases} \Leftrightarrow c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(p^{z_1} + p^{z_2} + p^{z_3} + p^{z_4} + p^{z_5} + p^{z_6})$$

— Pour ϕ_5 , de la même manière on obtient :

$$\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2p^{z_1} - p^{z_2} - p^{z_3} + 2p^{z_4} - p^{z_5} - p^{z_6})$$

1.2.1.2 OM SA

Cette fois la symétrie impose :

$$\begin{cases} S/P_1 : c_4 = c_1, c_3 = c_2, c_6 = c_5 \\ A/P_2 : c_6 = -c_2, c_5 = -c_3, c_1 = c_4 = 0 \end{cases}$$

On a donc $c_4 = c_1 = 0$ et $c_6 = c_5 = -c_3 = -c_2$. C'est encore plus simple, il n'y a qu'une inconnue. L'équation 1.23 s'écrit $(x+1)c_2 = 0$, et donne $x_2 = -1$ soit $E_2 = \alpha + \beta$.

La relation entre coefficients est déjà toute trouvée, et on obtient après normalisation :

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(p^{z_2} + p^{z_3} - p^{z_5} - p^{z_6})$$

1.2.1.3 OM AS

La symétrie impose :

$$\begin{cases} A/P_1 : c_4 = -c_1, c_3 = -c_2, c_6 = -c_5 \\ S/P_2 : c_6 = c_2, c_5 = c_3 \end{cases}$$

On a donc $c_4 = -c_1$ et $c_6 = -c_5 = -c_3 = c_2$. Il y aura deux coefficients (c_1 et c_2) à déterminer, ce qui donnera deux OM de symétrie AS. La suite ressemble furieusement au cas SS. L'équation 1.23 s'écrit :

$$\begin{cases} xc_1 + 2c_2 = 0 \\ c_1 + (x-1)c_2 = 0 \end{cases}$$

On obtient finalement :

$$\begin{cases} E_3 = \alpha + \beta \\ E_6 = \alpha - 2\beta \end{cases}$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}(2p^{z_1} + p^{z_2} - p^{z_3} - 2p^{z_4} - p^{z_5} + p^{z_6})$$

$$\phi_6 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2p^{z_1} + p^{z_2} - p^{z_3} - 2p^{z_4} - p^{z_5} + p^{z_6})$$

1.2.1.4 OM AA

Il ne reste qu'une orbitale :

$$\begin{cases} A/P_1 : c_4 = -c_1, c_3 = -c_2, c_6 = -c_5 \\ A/P_2 : c_6 = -c_2, c_5 = -c_3, c_1 = c_4 = 0 \end{cases}$$

On a donc $c_4 = c_1 = 0$ et $c_6 = -c_5 = c_3 = -c_2$. L'équation 1.23 s'écrit $(x-1)c_2 = 0$, et donne $x_4 = 1$ soit $E_4 = \alpha - \beta$.

D'où

$$\phi_4 = \frac{1}{2}(p^{z_2} - p^{z_3} + p^{z_5} - p^{z_6})$$

1.2.2 Utilisation de la théorie des groupes

Parfois, il est difficile de prévoir quels seront les éléments de symétrie utiles, nous pouvons alors faire appel à un outil infallible pour trouver les orbitales de symétrie : la théorie des groupes. Les concepts ayant déjà été vus dans le cours précédent, appliquons-les à notre cas du benzène. Le but est d'établir des orbitales de symétrie

Le groupe de symétrie du benzène est D_{6h} . Il faut établir une convention d'axe qu'on gardera tout le temps. A l'écrit regardez bien l'énoncé qui peut proposer une convention, suivez la car c'est très désagréable de douter de ses résultats à cause des étiquettes de symétrie qui sont toutes décalées². En général on appelle z l'axe de plus haute symétrie, ici l'axe C_6 , et dans notre cas on prendra l'axe C_1-C_4 comme axe y. La représentation réductible, en prenant comme base les orbitales $2p_z$ de chaque carbone, est :

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_{2p_z}	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

La formule d'orthogonalité donne la réduction suivante $\Gamma_{2p_z} = B_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{2u}$. Remarque : On peut gagner du temps à cette étape en cherchant des astuces. Dans ce cas par exemple le caractère -6 sur σ_h signifie forcément que chaque RI a un caractère négatif pour cette opération, il est donc inutile de chercher la présence des RI symétriques A_{1g} , A_{2g} , E_{2g} , B_{1u} , B_{2u} , et E_{1u} (on sait bien qu'un système ne contenant que des orbitales p_z ne présentera que des OM antisymétriques par rapport au plan π). Attention tout de même à ne pas passer trop de temps à chercher des astuces en vain...

On peut ensuite appliquer la méthode des projecteurs pour déterminer les orbitales de symétrie. Ici encore on peut gagner du temps si on a l'intuition des allures qu'auront les orbitales (là ça devrait aller vu qu'on a déjà résolu ce système 2 fois depuis le début du chapitre...). Notamment, l'utilisation des deux dernières colonnes peut s'avérer très utile. La RI A_{2u} par exemple, est associée à T_z , ce qui signifie que l'orbitale associée aura la même symétrie que le vecteur e_z (ou encore qu'une orbitale p_z) : Il s'agit de l'orbitale π entièrement liante (ϕ_1). De même, les OM de symétrie E_{1g} ont la symétrie d'orbitales xy et yz , on peut donc directement les associer aux OM ϕ_2 et ϕ_3 .

C'est bien, maintenant on a les orbitales de symétrie, qui correspondent aux orbitales moléculaires de notre système, mais il nous manque les énergies associées. Tout ça pour repartir de 0 avec Hückel ? Maintenant qu'on a une maîtrise totale de la symétrie de notre système, on va pouvoir aborder notre déterminant 6×6 de façon un peu plus habile : On va écrire l'Hamiltonien dans la base des orbitales de symétrie. Il va pour cela falloir écrire l'action de l'opérateur hamiltonien sur chaque orbitale de la nouvelle base ($\phi_1, \phi_2, \dots$).

Attention à ne pas confondre l'hamiltonien et la matrice de Hückel. L'hamiltonien est, dans la base des orbitales p^z :

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

Détaillons le cas de l'orbitale ϕ_2 .

$$\begin{aligned} H\phi_2 &= H\left(\frac{1}{2}(p^z_2 + p^z_3 - p^z_5 - p^z_6)\right) \\ &= \frac{1}{2}[(\beta p^z_1 + \alpha p^z_2 + \beta p^z_3) + (\beta p^z_2 + \alpha p^z_3 + \beta p^z_4) - (\beta p^z_4 + \alpha p^z_5 + \beta p^z_6) - (\beta p^z_1 + \beta p^z_5 + \alpha p^z_6)] \\ &= \frac{1}{2}[\alpha(p^z_2 + p^z_3 - p^z_5 - p^z_6) + \beta(p^z_2 + p^z_3 - p^z_5 - p^z_6)] \\ &= \frac{1}{2}(\alpha + \beta)\phi_2 \end{aligned}$$

Ce résultat signifie que dans la nouvelle base, la colonne 2 de H sera :

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha + \beta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Si l'on répète la procédure pour les autres OM, on obtient la matrice H dans la base des orbitales de symétrie :

2. Même si le résultat est tout aussi juste quelque soit la convention d'axes.

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha + \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha - \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha - 2\beta \end{pmatrix}$$

Tadam ! On a toutes les énergies qui apparaissent dans notre matrice. En fait on pouvait s'arrêter aux résultats du type $H\phi_2 = \frac{1}{2}(\alpha + \beta)\phi_2$ qui sont des équations aux valeurs propres et donnent directement le résultat.

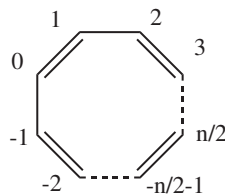
Dans notre cas on est chanceux car chaque niveau a une étiquette de symétrie différente, je vous invite à étudier le cas du naphthalène ou du pentalène (cf TD), car dans le cas général l'hamiltonien dans la base des orbitales de symétrie n'est pas diagonal mais seulement diagonal par bloc. Mais même dans ces cas le changement de base permet de simplifier le problème, en se ramenant à la résolution de déterminants plus petits.

Maintenant, est-ce qu'on pourrait généraliser à tous les polyènes cycliques ? C'est ce qu'a fait Coulson, avec ... les formules de Coulson !

1.3 Formules de Coulson

Il y a deux formules, pour les polyènes linéaires et les polyènes cycliques.

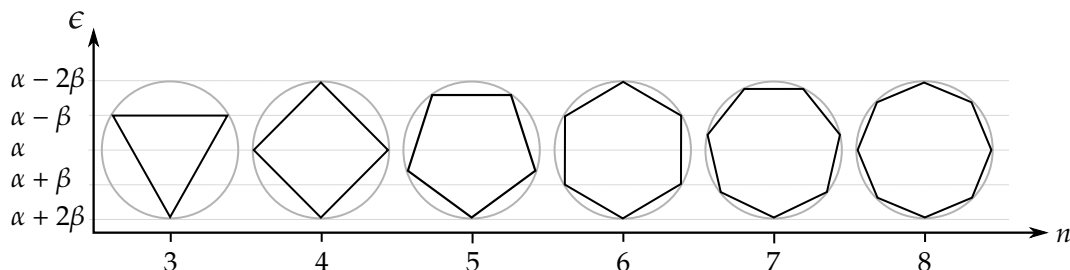
1.3.1 Polyènes cycliques (ou annulènes)



Pour un polyène cyclique de formule C_nH_n , l'énergie de l'OM i s'écrit ³ :

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos \frac{2i\pi}{n} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} -\frac{n-1}{2} \leq i \leq \frac{n-1}{2} & \text{si } n \text{ est impair} \\ -\frac{n}{2} \leq i < \frac{n}{2} & \text{si } n \text{ est pair} \end{cases}$$

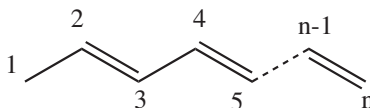
Ces énergies peuvent être représentées de manière graphique à l'aide du cercle de Frost : on place le polygone régulier dans un cercle centré en α et de rayon 2β , une pointe en bas : la projection orthogonale des sommets du polygone sur l'axe des énergies nous donne les valeurs des énergies des orbitales.



Le coefficient c_j^i de l'OA φ_j dans l'OM i s'écrit :

$$c_j^i = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{n}} \sin \frac{2ij\pi}{n} & \text{pour } j > 0 \\ \sqrt{\frac{2}{n}} \cos \frac{2ij\pi}{n} & \text{pour } j \leq 0 \end{cases}$$

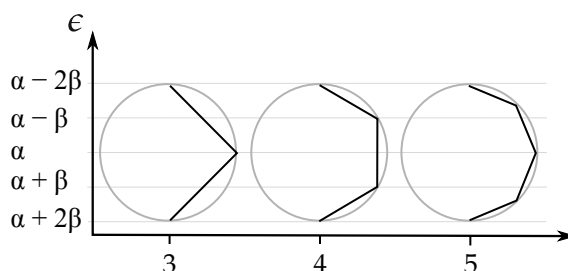
1.3.2 Polyènes linéaires



Pour un polyène linéaire de formule C_nH_{n+2} , l'énergie de l'OM i s'écrit :

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

On peut réutiliser la représentation graphique de Frost pour les polyènes linéaires, cette fois un demi-cercle suffira : On relie le haut et le bas à l'aide d'une ligne brisée régulière longeant le demi-cercle. Les intersections avec le demi-cercle donneront les énergies.



3. On peut numéroté plus simplement i de 1 à n , mais l'ordre des orbitales ne correspondra plus à l'équation suivante avec les coefficients

Une conséquence est que plus une chaîne allylique sera grande, plus ses orbitales seront proches en énergie, la HO et la BV en particulier. C'est pour cette raison que les longs systèmes conjugués sont colorés : ils absorbent dans le visible.

Le coefficient c_j^i de l'OA φ_j dans l'OM i s'écrit :

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

Pour la démonstration des formules de Coulson je vous invite à jeter un oeil à l'annale 2006C (corrigée dans un BUP il me semble). Ces formules restent vraies pour n aussi grand que l'on veut, vous pourrez aussi retrouver ce calcul en chimie du solide pour une chaîne polyène infinie (à ce moment l'approche par les polyènes cycliques et linéaires donnent le même résultat).

Pour ceux qui sont devenus accros à la construction des OM du benzène rassurez-vous, nous verrons une dernière façon de la faire en utilisant la méthode des fragments (Partie 2.4.4)

1.4 Aromaticité de Hückel, Aromaticité de Möbius (NTA rose)

On ne pouvait pas terminer ce chapitre avec autant de benzènes sans parler d'aromaticité! Dans le cas général des annulènes (polyènes monocycliques) :

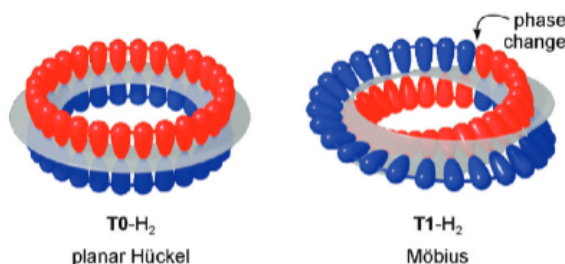
Définition : Un annulène est dit **aromatique**, **non aromatique** ou **antiaromatique** si son système π est respectivement **plus stable**, **aussi stable** ou **moins stable** que celui du polyène correspondant.

Dans le cas des annulènes plans (99,9% des cas), la fameuse règle de Hückel est vérifiée :

Règle de Hückel : Les annulènes (neutres ou ioniques) à $4n+2$ électrons sont aromatiques, ceux à $4n$ électrons sont antiaromatiques. Les annulènes radicalaires sont non aromatiques

Pour démontrer ce résultat, je vous renvoie au TD, ou encore au NTA Rose qui propose une approche plus ou moins claire par les hydrocarbures alternants (vus plus loin).

Et les 1% restants? Il existe des annulènes ayant une topologie dite de Möbius, que l'on peut voir comme un anneau vrillé, obtenu en appliquant une rotation d'un demi-tour avant de refermer l'annulène sur lui même (évidemment sur le benzène ce n'est pas vraiment envisageable) :



On peut montrer (cf TD) que la règle de Hückel est inversée pour les anneaux de type Möbius, et on peut généraliser :

Règle d'aromaticité généralisée : Un annulène à $4n+2$ électrons sera aromatique s'il contient un nombre pair de demi-tours, et antiaromatique s'il contient un nombre impair de demi-tours. Un annulène à $4n$ électrons sera aromatique s'il contient un nombre impair de demi-tours, et antiaromatique s'il contient un nombre pair de demi-tours.

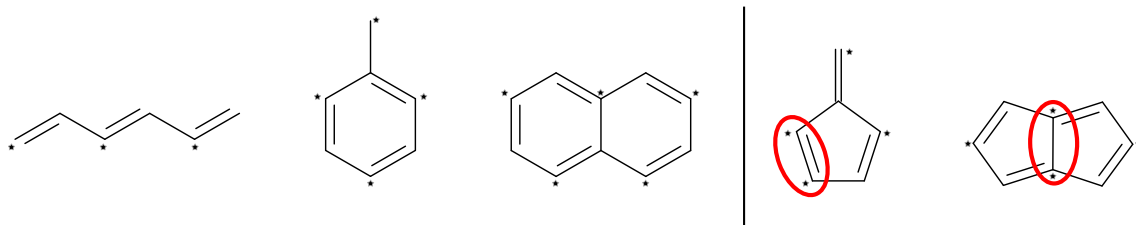
Nous verrons dans la partie 5.4 une application beaucoup plus intéressante des annulènes de Hückel et Möbius, qui nous permettront d'interpréter des états de transition.

1.5 Pour aller plus loin sur les systèmes π -conjugués

1.5.1 Hydrocarbures alternants (Rivail, NTA rose)

Clairement, cette partie ne sert pas à grand chose, mais vous pouvez toujours la lire rapidement si mettre des étoiles sur des carbones vous intéresse.

On appelle alternant un hydrocarbure conjugué dont les cycles éventuels comportent un nombre pair d'atomes de carbone. Autrement dit, si on arrive à marquer d'une étoile un atome de carbone sur deux sans se retrouver avec deux étoiles côte-à-côte, on est en présence d'un hydrocarbure alternant. Voici quelques exemples d'hydrocarbures alternants ou non :



Notre cher benzène est lui aussi alternant. Et alors ?

Théorème de Coulson et Rushbrooke (ou théorème d'appariement) : Dans les hydrocarbures alternants :

- À tout niveau liant d'énergie $\alpha + m\beta$ correspond un niveau antiliant d'énergie $\alpha - m\beta$ (m peut valoir 0)
- Les coefficients des orbitales atomiques de l'orbitale antiliante se déduisent de ceux de l'orbitale liante qui lui est associée en changeant le signe d'un coefficient sur deux dans l'ordre d'enchaînement des atomes (on peut utiliser nos étoiles).
- Si le système a un nombre pair de carbones, la population électronique π de chaque atome de carbone est strictement égale à 1 (la charge nette est strictement égale à 0).

(la démonstration de ce théorème est faite dans le Rivail)

Imaginons qu'on connaisse seulement les orbitales liantes du benzène (ϕ_1, ϕ_2 et ϕ_3). On peut alors retrouver les énergies des trois autres orbitales car elles sont symétriques aux trois premières par rapport à α , et les coefficients s'obtiennent bien en multipliant par (-1) un coefficient sur deux.

En pratique ces propriétés peuvent permettre de vérifier rapidement si un diagramme d'OM est juste, et s'appliquent à une famille plus large que les polyènes linéaires et cycliques.

1.5.2 Utilisation du logiciel HuLiS

Pour l'oral vous avez accès à un logiciel java très pratique : HuLiS. Il est disponible gratuitement sur <http://www.hulis.free.fr>, et marche sur Windows, Mac et Linux. Je vous laisse consulter le manuel sur le site mais il est très simple d'utilisation, en quelques clics vous pouvez déterminer les orbitales, charges partielles, etc. dans le cadre de Hückel simple.

1.5.3 Méthode de Hückel étendue

Premièrement un petit rappel : la méthode de Hückel simple pourrait s'appliquer à d'autres systèmes que les systèmes π conjugués (rien dans la méthode ne mentionne les orbitales p), c'est juste que les résultats sont catastrophiques car la paramétrisation (introduction des constantes α et β) est inadéquate.

La méthode de Hückel étendue, mise au point par Hoffmann en 1963, ne présente pas cette paramétrisation, le reste des approximations (Born Oppenheimer, champ moyen, LCAO) étant conservé. On revient donc aux H_{ii} , H_{ij} et S_{ij} (S_{ii} vaut 1 par définition). On sait calculer les S_{ij} à partir de l'expression des OA, il reste à calculer H_{ii} et H_{ij} . Pour cela on va faire des approximations, un peu moins radicales que dans le cadre Hückel simple :

1. Chaque intégrale H_{ii} est assimilée à la valeur de l'énergie de l'orbitale atomique ϕ_i (soit l'opposé de l'énergie d'ionisation de l'électron de la couche externe)
2. Les intégrales H_{ij} sont calculées à partir de la relation empirique de Wolfsberg-Helmholtz :

$$H_{ij} = K \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} S_{ij}, \text{ avec } K = 1.75 \text{ comme valeur optimale.}$$

On connaît maintenant tous les paramètres à mettre dans le déterminant séculaire, on peut donc le résoudre (plus facile à dire qu'à faire). Pour plus de détails vous pouvez aller voir dans le Rivail. On pourra noter que les orbitales liantes et antiliantes ne sont plus symétriques par rapport à α (du fait des S_{ij} non nuls), et on retrouve dans ce cas que les interactions à 2 orbitales et 4 électrons sont déstabilisantes (ce qui n'est pas le cas dans le cadre Hückel simple).

Ce qu'il faut retenir est que dans la méthode de Hückel étendue les intégrales H_{ii} et H_{ij} sont encore approximées, mais de façon plus raisonnable, ce qui lui donne une plus grande légitimité.

Chapitre 2

La méthode des fragments

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la méthode de Hückel permet de déterminer les OM de "grands" systèmes, en simplifiant le hamiltonien, mais il existe une autre façon de le simplifier, en utilisant la théorie de perturbation que vous avez déjà vue.

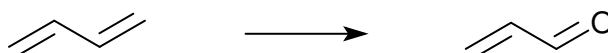
2.1 Théorie de perturbation (Hiberty)

On écrit le hamiltonien sous la forme suivante :

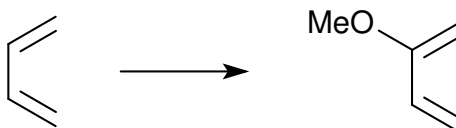
$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}$, avec $\hat{H}^0$ le hamiltonien d'un système similaire et qui est connu, et $\hat{W}$ l'hamiltonien de perturbation.

Quoi prendre comme système connu et comme perturbation ?

- On peut substituer un atome par un autre (cf TD) :



- On peut songer à séparer le système en deux fragments, $\hat{H}^0$ sera alors la somme des hamiltoniens des deux fragments séparés, et $\hat{W}$ correspondra à l'interaction entre les deux fragments : c'est la méthode des fragments, que l'on utilisera dans tout le reste du chapitre.



Voyons comment on peut retrouver des diagrammes d'OM rapidement avec cette technique !

2.1.1 Guide du parfait fragmenteur

Avant de se lancer dans les cas concrets, quelques remarques concernant cette méthode :

- On maximise la symétrie pour gagner du temps.
- On ne cherchera jamais à faire interagir plus de deux fragments en même temps. Si l'envie nous prend de fragmenter le système en 3, il faudra appliquer la méthode sur les deux premiers fragments et combiner le résultat avec le dernier fragment.
- Par contre, un fragment n'est pas forcément connexe ! Pour la molécule d'eau par exemple, on peut traiter d'une part l'atome d'oxygène et d'autre part les deux hydrogènes, cette fragmentation ayant l'avantage de conserver la symétrie C_{2v} de la molécule. Dans ce cas on fera interagir les orbitales atomiques de O avec les orbitales de symétrie du fragment H...H dans le groupe C_{2v} . Une remarque sur les orbitales de symétrie dans un fragment disjoint : On sait les tracer, mais comment les placer sur un diagramme d'énergie ? L'interaction entre les différentes parties du fragments (interaction H-H dans notre cas) va pouvoir être négligée, donc l'énergie du fragment multiple sera celle de ses constituants. Une autre façon de voir les choses dans notre exemple est une perturbation latérale de la molécule H_2 par l'atome d'oxygène. Les orbitales moléculaires de H_2 ont la même allure que les orbitales de symétrie de H...H, et vont se rapprocher en énergie lors de l'allongement de la liaison H-H pour obtenir l'eau, ce qui revient bien au même.
- La méthode des fragments n'est pas incompatible avec la méthode de Hückel. On peut faire interagir des systèmes π de fragments obtenus par la méthode de Hückel pour en obtenir d'autres (voir section 2.4). En plus comme on ne considère que les orbitales π , on peut faire des trucs géniaux comme du butadiène à partir de deux fragments éthylène sans s'embêter à compter les hydrogènes.

- Le remplissage électronique ne nous intéresse pas pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires (conséquence de l'approximation monoélectronique, en passant), du coup il n'y a pas besoin de se poser de question de si le fragment est neutre, ionique ou radicalaire, il faut juste prendre des fragments qui respectent la symétrie de la molécule finale.

Maintenant qu'on dispose de tous les outils, on va pouvoir faire interagir les orbitales des deux fragments. Ça fait beaucoup de possibilités, mais on verra par la suite que beaucoup d'orbitales n'interagiront pas (ou de façon négligeable). On envisagera 3 cas :

- Cas où on fait interagir une orbitale de chaque fragment, d'énergies différentes. C'est le cas le plus classique.
- Cas où on fait interagir une orbitale de chaque fragment, de même énergie
- Cas d'une interaction à 3 orbitales

2.1.2 Interaction entre 2 orbitales d'énergies différentes

On va faire interagir 2 orbitales qui proviennent des deux fragments, que l'on appellera ϕ_A et ϕ_B , d'énergies E_A^0 et E_B^0 (avec $E_A^0 < E_B^0$ par convention). Ces orbitales peuvent être des orbitales atomiques, mais aussi moléculaires ou encore des orbitales de symétrie. Ce qui compte ici est qu'on en prend une par fragment. Après perturbation, nous obtiendrons deux OM Ψ_1 et Ψ_2 d'énergie E_1 et E_2 .

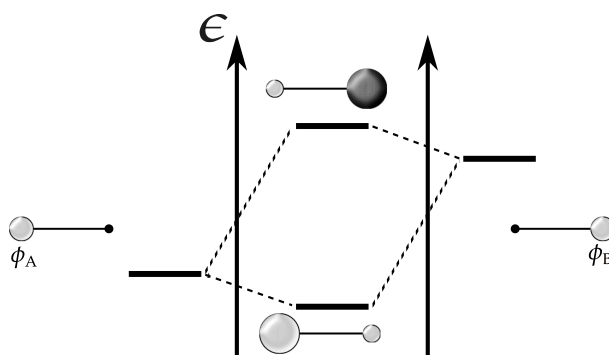
On a $\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}$, $\hat{H}^0 = \begin{pmatrix} H_{11} & 0 \\ 0 & H_{22} \end{pmatrix}$ et $\hat{W} = \begin{pmatrix} 0 & H_{12} \\ H_{21} & 0 \end{pmatrix}$, avec $H_{11} = E_A^0$, $H_{22} = E_B^0$ et $H_{12} = H_{21}$ que l'on notera P_{AB} .

A l'ordre 1, la théorie des perturbations nous dit que :

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \phi_A + \frac{P_{AB}}{E_A^0 - E_B^0} \phi_B & E_1 &= E_A^0 + W_{11} = E_A^0 \\ \Psi_2 &= \phi_B + \frac{P_{AB}}{E_B^0 - E_A^0} \phi_A & E_2 &= E_B^0 + W_{22} = E_B^0 \end{aligned}$$

On voit qu'on est obligés d'aller à l'ordre 2 pour les énergies :

$$\begin{aligned} E_1 &= E_A^0 + \frac{P_{AB}^2}{E_A^0 - E_B^0} \\ E_2 &= E_B^0 - \frac{P_{AB}^2}{E_A^0 - E_B^0} \end{aligned}$$



Quelques remarques :

- P_{AB} étant petit, l'OM Ψ_1 est développée majoritairement sur ϕ_A et Ψ_2 sur ϕ_B
- On retrouve le résultat classique $\Delta E \propto \frac{S^2}{\Delta E^0}$ en utilisant la relation de Wolfsberg/Helmholtz qui relie H_{ij} à S_{ij} (voir p.14). Conséquence importante : Si les orbitales de chaque fragment sont trop éloignées en énergie ou ont un recouvrement nul, on négligera la perturbation. Cela restreindra grandement le nombre d'interactions à considérer!
- Ça ne marche pas pour $E_A^0 = E_B^0$! (d'où le paragraphe suivant)

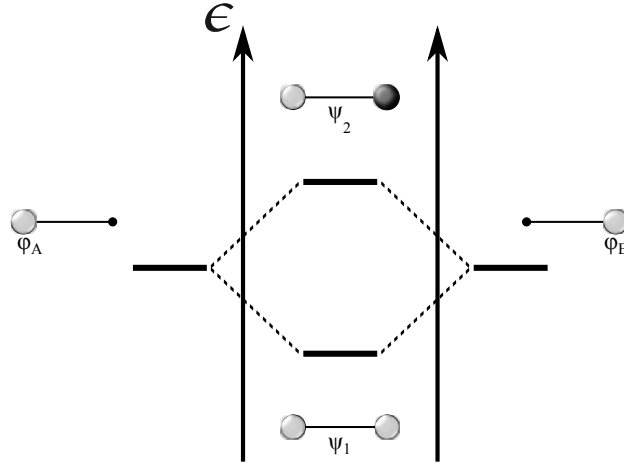
On pourra alors construire des orbitales perturbées graphiquement, en abaissant/augmentant les énergies selon le cas, et en mettant un gros coefficient sur l'orbitale perturbée et un petit coefficient sur l'orbitale perturbante.

2.1.3 Interaction entre 2 orbitales de même énergie

Lorsque les orbitales ϕ_A et ϕ_B ont une même énergie E^0 , on ne peut pas utiliser la méthode précédente, mais l'hamiltonien s'écrit : $\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \hat{H} = \begin{pmatrix} E^0 & P_{AB} \\ P_{AB} & E^0 \end{pmatrix}$.

C'est l'équivalent du problème diatomique homonucléaire avec $S = 0$, la diagonalisation donne :

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A + \phi_B) & E_1 &= E_A^0 + P_{AB} \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A - \phi_B) & E_2 &= E_B^0 - P_{AB}\end{aligned}$$



2.1.4 Interaction à 3 orbitales (J&V, Hiberty)

Prenons le cas d'interaction entre deux orbitales ϕ_{A_1} et ϕ_{A_2} du fragment A et une orbite ϕ_B du fragment B, avec $E_{A_1} < E_B < E_{A_2}$ (pour tous les autres cas, on pourra approximer la perturbation par une interaction à deux orbitales en négligeant l'orbitale du fragment A la plus éloignée de ϕ_B). Chacune des trois sera perturbée par les deux autres, et on s'arrêtera comme précédemment à l'ordre 1 pour les fonctions d'onde et à l'ordre 2 pour les énergies. Commençons par ϕ_B : la perturbation par ϕ_{A_1} et ϕ_{A_2} sera cumulative et on écrira :

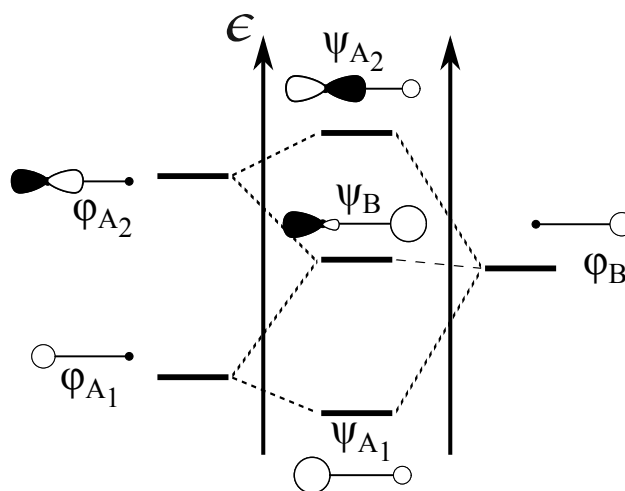
$$\Psi_B = \phi_B + \frac{P_{A_1B}}{E_B^0 - E_{A_1}^0} \phi_{A_1} + \frac{P_{A_2B}}{E_B^0 - E_{A_2}^0} \phi_{A_2} \quad E_B = E_B^0 + \frac{P_{A_1B}^2}{E_B^0 - E_{A_1}^0} + \frac{P_{A_2B}^2}{E_B^0 - E_{A_2}^0}$$

Le problème se réduit donc à deux fois une interaction à deux orbitales, ce qui a été vu précédemment. Graphiquement, il suffira d'opérer en deux étapes, sachant que quel que soit l'ordre des perturbations le résultats sera le même.

Pour ϕ_{A_1} et ϕ_{A_2} , c'est encore plus simple, car $P_{A_1A_2} = 0$, ϕ_{A_1} et ϕ_{A_2} étant initialement orthogonaux. Il s'agit donc d'interactions à deux orbitales :

$$\begin{aligned}\Psi_{A_1} &= \phi_{A_1} + \frac{P_{A_1B}}{E_{A_1}^0 - E_B^0} \phi_B & E_{A_1} &= E_{A_1}^0 + \frac{P_{A_1B}^2}{E_{A_1}^0 - E_B^0} \\ \Psi_{A_2} &= \phi_{A_2} + \frac{P_{A_2B}}{E_{A_2}^0 - E_B^0} \phi_B & E_{A_2} &= E_{A_2}^0 + \frac{P_{A_2B}^2}{E_{A_2}^0 - E_B^0}\end{aligned}$$

Quand on fait ça graphiquement, on peut croire, pour ϕ_{A_1} par exemple, que l'ordre de perturbation ϕ_B puis ϕ_{A_2} donnerait un résultat différent, car ϕ_{A_2} et Ψ_{A_1} ne semblent pas orthogonaux. En fait le terme non orthogonal est le petit lobe centré en ϕ_B , qui est proportionnel à P_{A_1B} , donc très petit. L'interaction entre ϕ_{A_2} et Ψ_{A_1} est alors une perturbation d'ordre 2, que nous ne considérons pas.

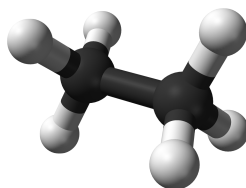


Remarque : On pourrait croire voir une orbitale hybride sur Ψ_B (je vous invite à jeter un coup d'oeil sur l'annexe A sur l'hybridation), mais ici le "mélange" entre ϕ_{A1} et ϕ_{A2} a lieu dans l'orbitale moléculaire et non au stade d'orbitales atomiques.

Pour l'agrégation vous serez rarement amenés à ces considérations de hamiltoniens, mais il faut savoir que la méthode des fragments repose sur cette théorie rigoureuse. Par la suite nous construirons à la main les diagrammes en se basant sur ces règles de perturbations.

2.2 Un exemple complet : l'éthane (Rivail, J&V 2)

2.2.1 Stratégie de fragmentation



L'éthane comporte huit atomes, c'est déjà beaucoup ! Si on cherche à utiliser la symétrie pour fragmenter, on voit que le plan de symétrie coupant la liaison C-C est très intéressant on aurait deux fragments identiques de type $\text{CH}_3^\bullet$. Et comment connaître les orbitales du fragment $\text{CH}_3^\bullet$? On peut envisager deux façons :

- En fragmentant encore : On peut construire le diagramme d'OM du radical $\text{CH}_3^\bullet$ de la même manière que la molécule NH_3 , en considérant l'interaction de l'atome lourd (C, N, ...) avec les orbitales de symétrie du fragment H_3 (dans le groupe C_{3v}).
- En partant d'une molécule fictive CH_3 plane et en opérant une déformation géométrique qui se traduira par une descente en symétrie, du groupe D_{3h} vers C_{3v} .

2.2.2 Le fragment $\text{CH}_3^\bullet$

La deuxième façon sera présentée dans ce cours, en commençant par l'obtention de CH_3 plan.

2.2.2.1 Fragment CH_3 plan

Le fragment CH_3 plan s'obtient en combinant les OA de C et les orbitales de symétrie du fragment H_3 (seule fragmentation qui respecte la symétrie D_{3h}). Chaque fragment a une orbitale de symétrie a_1' , deux orbitales de symétrie e' , et seul le fragment C a une orbitale de symétrie a_1'' . Les orbitales associées à deux représentations irréductibles différentes n'interagiront pas car celles ci sont toutes orthogonales entre elles. De plus l'élément de symétrie σ_v par rapport au plan de la feuille (voir figure 2.1) permet de différencier deux couples d'orbitales E' . Au final nous aurons trois couples d'orbitales à faire interagir, et l'orbitale p_z de C sera antiliante.

2.2.2.2 Fragment CH_3 coudé : Diagramme de corrélation

Nous allons partir du diagramme précédent et faire évoluer les OM suivant une distorsion progressive vers une géométrie pyramidale, la longueur de liaison C-H étant fixée (on ne "tire" pas le carbone avec H_3 fixé). Le

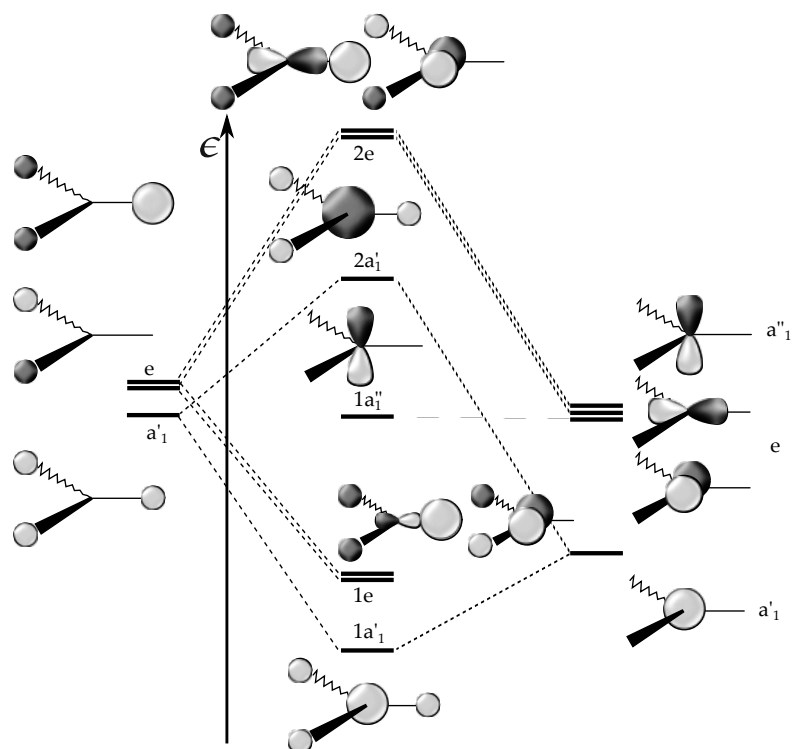


FIGURE 2.1 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_3 plan.

diagramme obtenu (figure 2.2) est appelé diagramme de corrélation (ou encore diagramme de Walsh dans ce cas précis de distorsion géométrique).

L'évolution des orbitales $1e$ et $2e$ se comprennent facilement, car le recouvrement (respectivement positif et négatif) diminue lors de la distorsion.

Pour comprendre l'évolution de l'allure de $1a'_1$, $2a'_1$ et $1a''_1$, il faut garder en tête le diagramme précédent : On avait dit que l'orbitale p_z , de symétrie a_1'' dans D_{3h} , n'interagissait pas, mais ce n'est plus vrai dans la géométrie pyramidale : Dans le nouveau groupe C_{3v} , cette orbitale a une symétrie a_1 , et interagira avec l'orbitale de symétrie liante de H_3 , donnant lieu à une interaction à trois orbitales, d'où l'allure des lobes (ici à l'ordre 2). Les variations d'énergie s'expliquent ensuite par des considérations de recouvrement.

2.2.2.3 Interaction entre deux fragments $\text{CH}_3^\bullet$

Il ne reste maintenant plus qu'à rassembler deux fragments $\text{CH}_3^\bullet$, de la même façon que l'on tracerait le diagramme d'OM d'une molécule diatomique homonucléaire :

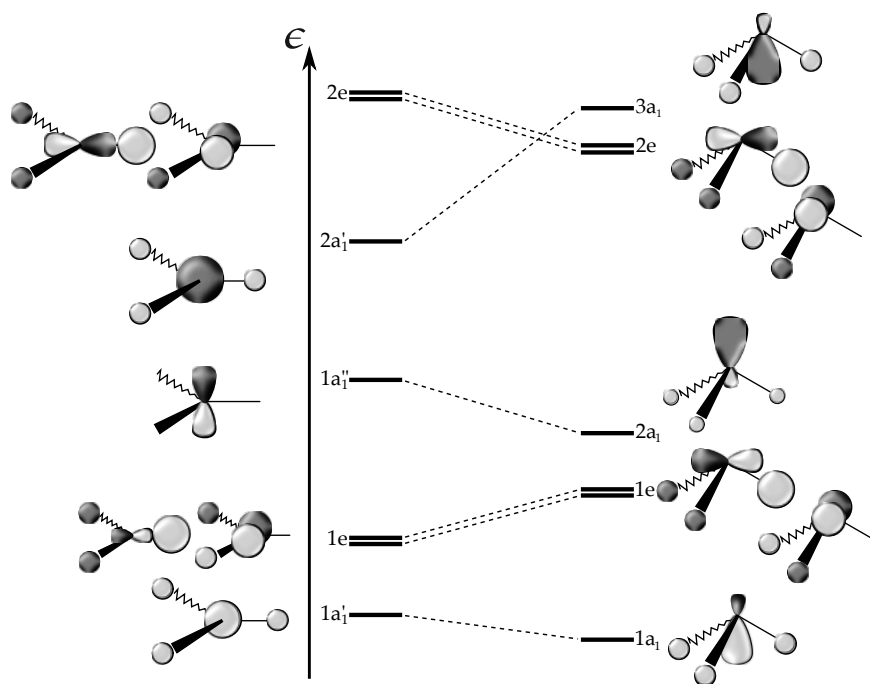


FIGURE 2.2 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_3 coudé.

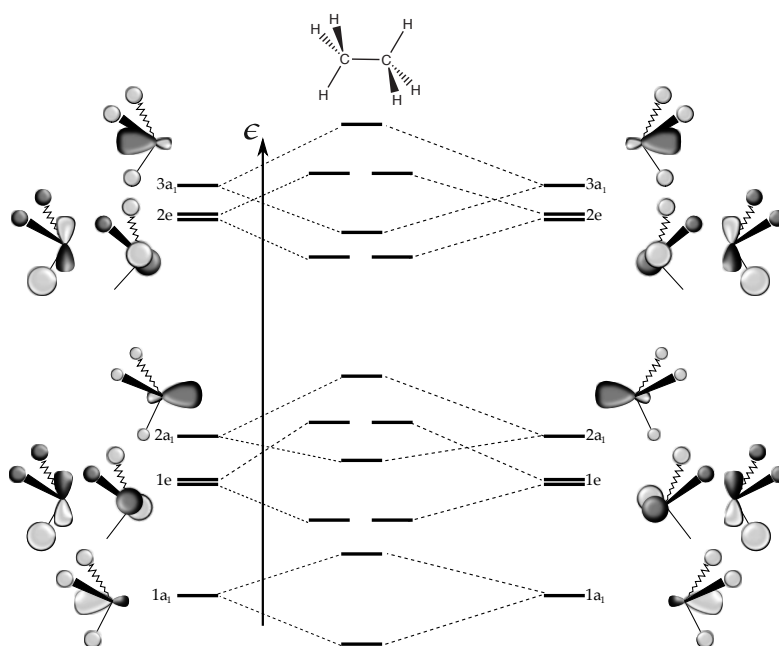


FIGURE 2.3 – Diagramme d'OM de l'éthane à partir des orbitales des fragments.

2.3 Quelques fragments classiques de type AH_n (Rivail)

2.3.1 AH_2 linéaire et coudé

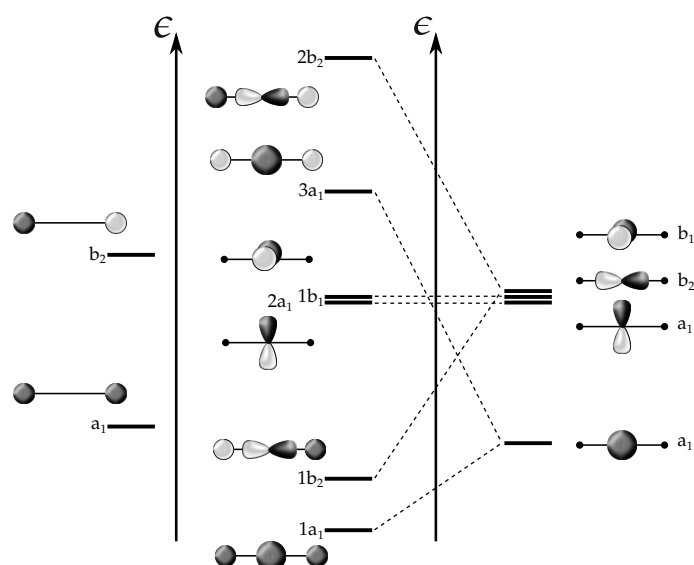


FIGURE 2.4 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_2 linéaire.

On obtient ensuite le fragment AH_2 coudé par distorsion du fragment AH_2 linéaire.

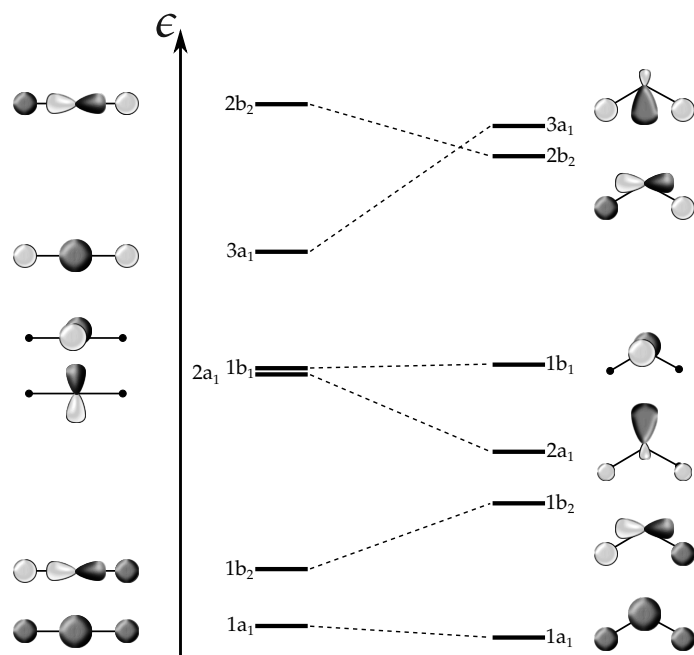


FIGURE 2.5 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_2 coudé.

Ce fragment peut être utilisé pour tracer le diagramme d'OM complet de l'éthylène, on verrait alors que le système π est indépendant.

2.3.2 AH_3 plan et pyramidal

Cf. section 2.2.2.

2.3.3 AH_4 tétraédrique et plan-carré

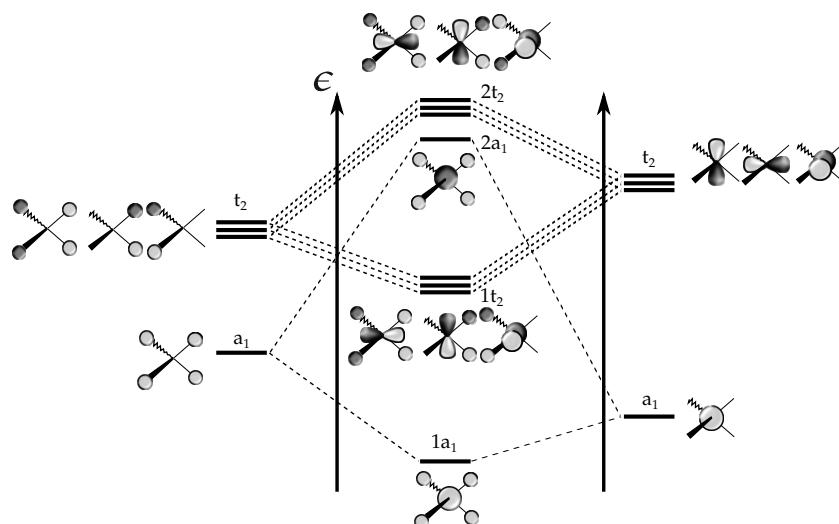


FIGURE 2.6 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_4 tétraédrique.

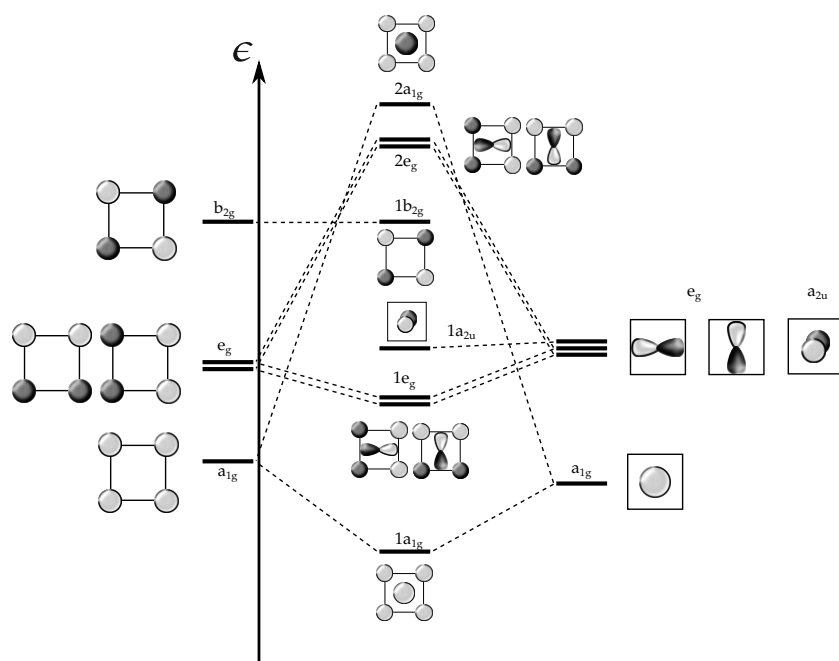


FIGURE 2.7 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_4 plan-carré.

2.4 Quelques fragments classiques de type Hückel

2.4.1 2 carbones : l'éthylène

Est-ce nécessaire de le tracer ?

2.4.2 3 carbones : Le propène et le cyclopropène

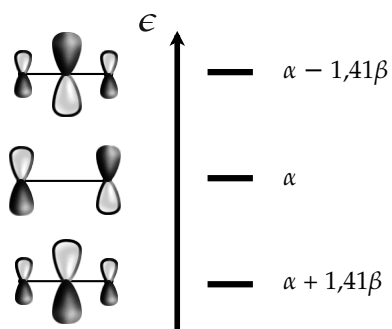


FIGURE 2.8 – Orbitales du propène en théorie de Hückel simple.

2.4.3 4 carbones : Le butadiène et le cyclobutadiène (Hiberty)

On peut construire le diagramme du butadiène en faisant interagir deux fragments de type éthylène, mais attention à respecter la symétrie (C_{2v} ici) : Le premier fragment éthylène étant placé au centre, on le fait interagir avec un fragment éthylène "étiré".

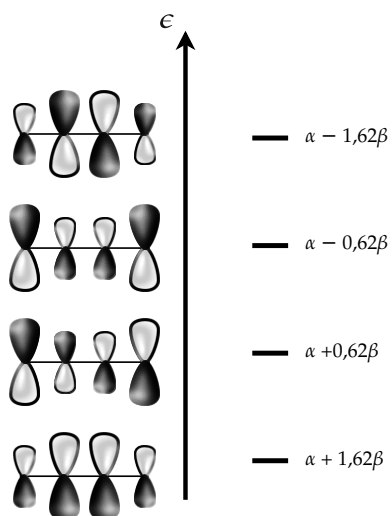


FIGURE 2.9 – Orbitales du butadiène en théorie de Hückel simple.

2.4.4 6 carbones : Le benzène

On pourrait le construire en faisant interagir deux fragments propyl, ou encore en alternant deux fragments cyclopropène.

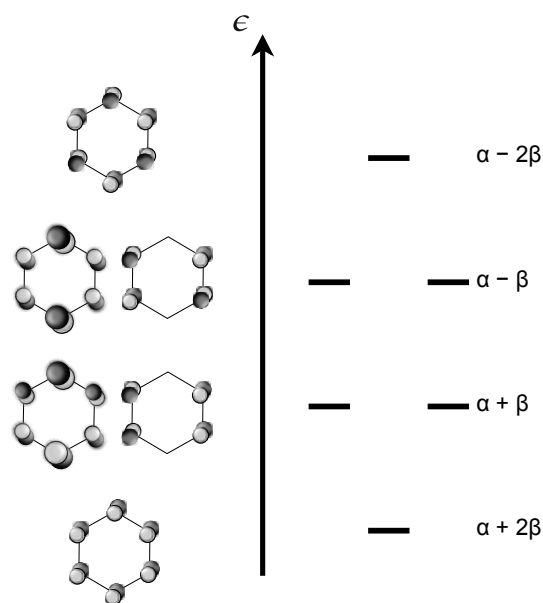


FIGURE 2.10 – Orbitales du benzène en théorie de Hückel simple.

Si vous voulez encore des orbitales π , le NTA rose présente une trentaine de pages de tableaux d'énergies et coefficients d'orbitales, pour la plupart déterminées à l'aide de la méthode de Hückel (ou bien utilisez logiciel HuLiS, beaucoup plus visuel).

2.5 Fragments donneurs et fragments accepteurs

Sans construire des diagrammes d'OM complets, la méthode des fragments peut être utilisée en chimie organique pour déterminer l'influence d'un groupe particulier de la molécule, sur ce qui nous intéresse le plus dans ce domaine et sera détaillé plus tard : les orbitales frontières. On distingue alors deux familles :

- Fragments donneurs : 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 $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{SH}$, Cl , ...
- Fragments accepteurs : On dira d'un fragment qu'il est 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 de $-\text{BR}_2$, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, ...

2.6 Application à l'hyperconjugaison (J&V 2, NTA Blanc)

Le phénomène d'hyperconjugaison est un exemple typique de phénomène qu'il n'est pas possible d'expliquer sans considérations orbitales : bien que le carbone soit plus électrophile que l'hydrogène, le groupe $-\text{CH}_3$ semblera plus donneur d'électrons que le groupe $-\text{H}$. Attention, j'ai bien précisé *semblera*, car il y a un piège : Les calculs de charge sur les OM montrent que le groupe méthyle sera à l'inverse légèrement attracteur comparé au groupe $-\text{H}$. L'effet d'hyperconjugaison s'explique par la distorsion de la fonction d'onde : la densité électronique sur le reste de la molécule correspondant aux électrons π sera augmentée par la présence du groupe méthyle, tandis que celle correspondant aux électrons σ sera diminuée. On dira que le groupe méthyle est σ -attracteur et π -donneur. C'est l'effet π -donneur (souvent minoritaire) du méthyle qui sera responsable de l'effet d'hyperconjugaison, pour des raisons **orbitales** et non électrostatiques. Je vous conseille la lecture du NTA blanc page 244 qui est très détaillé à ce sujet.

Étudions le cas du cation éthyle CH_3CH_2^+ : c'est le cas le plus simple de cation stabilisé par hyperconjugaison, et on sait le construire facilement à partir d'un fragment $-\text{CH}_2$ et un fragment $-\text{CH}_3$:

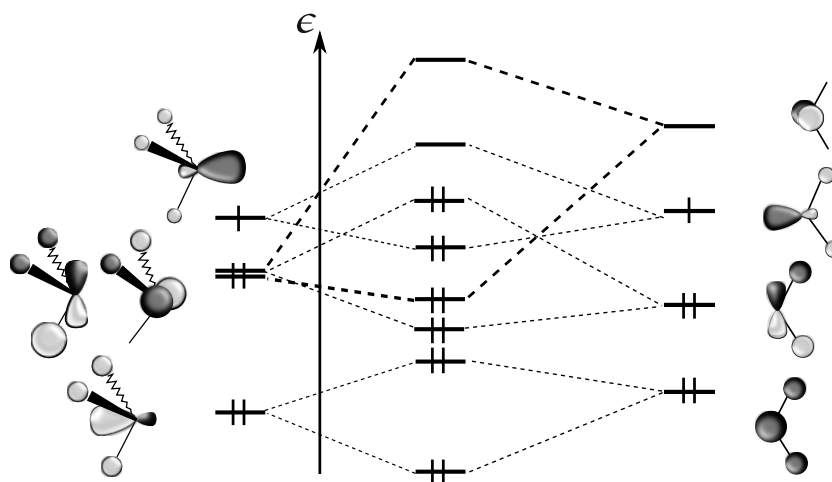


FIGURE 2.11 – Construction des OM du cation éthyle, avec indication du remplissage électronique.
En gras l'interaction stabilisante responsable du phénomène d'hyperconjugaison

On constate la levée de dégénérescence des deux orbitales $1e_1$: L'une crée une interaction à 4 électrons, avec l'orbitale $1b_2$, et l'autre crée une interaction à 2 électrons avec l'orbitale $1b_1$. Cette dernière est responsable de l'effet d'hyperconjugaison : le cation méthyle met en jeu deux électrons dans ce qui pourrait correspondre à une "liaison π ". Bien sûr on ne pourrait pas la représenter en Lewis car les électrons en question sont aussi dans une liaison σ au sein du groupe méthyle.

Dernière remarque : les orbitales $1e_1$ étant dégénérées, l'interaction d'hyperconjugaison est invariante par rotation du méthyle autour de l'axe C-C : Quelque soit l'orientation relative du groupe méthyl et éthyl, on pourra toujours construire par combinaisons linéaires pertinentes un jeu d'orbitales $1e_1$ qui donnera exactement le même diagramme.

Chapitre 3

Chimie orbitalaire et réactivité

Maintenant qu'on a étudié en détail différentes molécules en construisant leur diagramme d'OM, on va pouvoir les sortir au grand jour et attaquer l'étape suivante : la réaction chimique. Plusieurs questions se posent lorsqu'on étudie une réaction chimique sur une molécule A :

1. Une molécule B réagira-t-elle avec la molécule A ? (réactivité absolue)
2. Si deux réactifs B_1 et B_2 sont susceptibles de réagir avec A, lequel donnera le produit majoritaire ? (réactivité relative)
3. Si A présente plusieurs sites réactifs, lequel sera attaqué préférentiellement par A ? (régiosélectivité)
4. Si pour un site d'attaque donné, plusieurs chemins peuvent être envisagés, lequel sera le plus favorable ? (stéréosélectivité)

Nous mettrons la question de la réactivité absolue de côté et supposerons que la réaction a lieu. Qu'en est-il de la réaction inverse ? Nous allons soit la négliger (contrôle cinétique), soit considérer la réaction et son inverse dans un équilibre stationnaire (contrôle thermodynamique).

3.1 Généralités

En contrôle thermodynamique, le produit majoritaire sera le plus stable. Pour répondre aux questions précédentes, il suffira alors de déterminer les énergies relatives des différents produits possibles : il n'y a même pas besoin d'étudier la réaction en elle-même, c'est presque décevant...

En contrôle cinétique par contre, le produit majoritaire sera le plus rapidement formé, et la cinétique nous dit qu'il faudra comparer les énergies des états de transition de l'étape cinétiquement déterminante. C'est beaucoup plus compliqué, car on ne connaît pas sa structure a priori. Pour cela on peut utiliser deux méthodes :

1. On peut supposer que l'état de transition sera semblable au(x) réactif(s) (état de transition précoce) ou aux produits (état de transition tardif) : c'est le postulat de Hammond. Dans le cas d'un état de transition tardif, il suffira alors de comparer les énergies des différents produits ou intermédiaires réactionnels (c'est ce qu'on fait avec les intermédiaires de Wheland pour les S_EAr). Dans le cas d'un état de transition précoce, on ne peut pas faire de même, on utilisera alors la théorie des perturbations pour prédire le début des différents mécanisme, et on extrapolera le résultat pour déterminer l'état de transition le plus stable. Pour la plupart des états de transition (même tardifs), cette méthode s'avère convenable car il n'y a pas de croisement dans le profil énergétique. Dans ce cas il faut bien préciser que l'on fait l'**hypothèse de non croisement**.

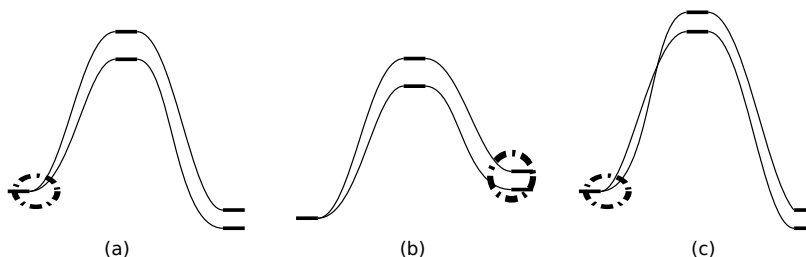


FIGURE 3.1 – Profils énergétiques à état de transition précoce (a) et tardif (b). (c) : Cas où l'hypothèse de non croisement n'est pas vérifiée, c'est le cas par exemple de l'attaque d'un nucléophile sur différents dérivés carbonylés

2. Une autre méthode peut être de simuler l'évolution en énergie des OM du système lors de la réaction. Si on connaît les OM des réactifs et des produits, c'est quelque chose qu'on sait déjà faire, en traçant un diagramme de corrélation.

Dans la suite de ce chapitre nous détaillerons l'approche perturbative (première méthode). Les diagrammes de corrélations appliqués à la réactivité seront vus dans le chapitre sur les réactions péricycliques.

3.2 Équation de Klopman-Salem

Klopman et Salem¹ ont calculé l'évolution énergétique lors de l'approche de deux molécules en interaction, en utilisant une approche perturbative à l'ordre 2. La variation d'énergie s'écrit, lorsque le recouvrement est faible :

$$\Delta E = \underbrace{-\sum_{a,b} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{\text{terme de répulsion "stérique"}} + \underbrace{\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{\text{terme électrostatique}} + \underbrace{\sum_r \frac{\text{OM occupées}}{\epsilon_r} \sum_s \frac{\text{OM vacantes}}{\epsilon_s} - \sum_s \frac{\text{OM occ.}}{\epsilon_s} \sum_r \frac{\text{OM vac.}}{\epsilon_r} \frac{2(\sum_{a,b} c_{r,a} c_{s,b} \beta_{a,b})^2}{\epsilon_r - \epsilon_s}}_{\text{terme orbitalaire}} \quad (3.1)$$

Dans cette équation q_a et q_b sont les populations électroniques des OA φ_a et φ_b (notées a et b dans l'équation précédente), R_{kl} est la distance entre les deux OA, β est l'intégrale de résonance et S_{ab} le recouvrement entre ces OA, Q_k et Q_l sont les charges des atomes k et l , ϵ est la constante diélectrique du milieu, $c_{r,a}$ est le coefficient de l'OA φ_a dans l'OM ϕ_r .

Le premier terme correspond à la répulsion entre les nuages électroniques lorsque deux molécules s'approchent l'une de l'autre (interactions à 4 électrons entre toutes les orbitales occupées) : c'est ce que l'on appelle la répulsion stérique en chimie organique. Sa valeur est importante (et justifie la forte élévation d'énergie en début de réaction dans le profil énergétique), mais il varie très peu en fonction du site d'attaque : on le laisse généralement de côté.

Le second terme est purement électrostatique, on le considérera seulement pour des composés ioniques ou polaires.

Le troisième terme est purement orbitalaire, on d'ailleurs reconnaît la forme de type $\frac{P^2}{\Delta E}$ qui vient de la perturbation à l'ordre 2, et qui explique l'approximation des orbitales frontières que nous verrons dans la suite.

Il faut savoir que certains facteurs expérimentaux, comme les effets entropiques et les effets de solvant, qui ne sont pas pris en compte dans l'équation de Klopman Salem, peuvent jouer un rôle non négligeable lors de l'approche des réactifs.

3.3 Le modèle des orbitales frontières (hypothèse de Fukui)

La quadruple somme du terme orbitalaire de l'équation précédente peut faire peur, mais le terme en $\frac{1}{\epsilon_r - \epsilon_s}$ montre que l'interaction entre deux orbitales sera d'autant plus faible que leurs énergies sont éloignées. Ainsi Fukui a proposé en 1952 (16 ans avant la parution de l'équation de Klopman-Salem), de limiter l'étude de la réactivité aux deux interactions HO-BV des réactifs (figure 3.2). Ces quatre orbitales sont appelées orbitales frontières.

Parmi les deux interactions HO/BV considérées, une est généralement plus forte, et correspond à l'écart HO-BV le plus faible. On définira alors deux classes de molécules :

- Les nucléophiles, qui sont des molécules ayant une HO haute en énergie. Ils sont riches en électrons, portent généralement des groupes donneurs, et agissent comme bases de Lewis.
- Les électrophiles ont une BV basse en énergie. Ils sont pauvres en électrons, portent des groupes attracteurs, et sont des acides de Lewis.

Attention, les notions de nucléophile et d'électrophile (tout comme les notions de réactif, donneur, attracteur, ...) est **relative** ! La notion d'OM "haute" ou "basse" en énergie est un abus de langage, il faudrait toujours dire "haute devant" ou "basse devant".

La plupart des réactions mettent en jeu un électrophile et un nucléophile, dans ce cas on ne considérera plus qu'une interaction HO-BV et l'équation de Klopman-Salem s'écrit :

$$\Delta E = -\frac{Q_{Nu} Q_{El}}{\epsilon R} + \frac{2(\sum_{a,b} c_{Nu,a}^{HO} c_{El,b}^{BV} \beta_{ab})^2}{\epsilon_{Nu}^{HO} - \epsilon_{El}^{BV}} \quad (3.2)$$

avec $c_{Nu,a}^{HO}$ les coefficients de la HO du nucléophile (Nu) et $c_{El,b}^{BV}$ les coefficients de la BV de l'électrophile (El).

1. Pour la petite histoire leurs travaux étaient indépendants et ont été publiés dans le même numéro du JACS !

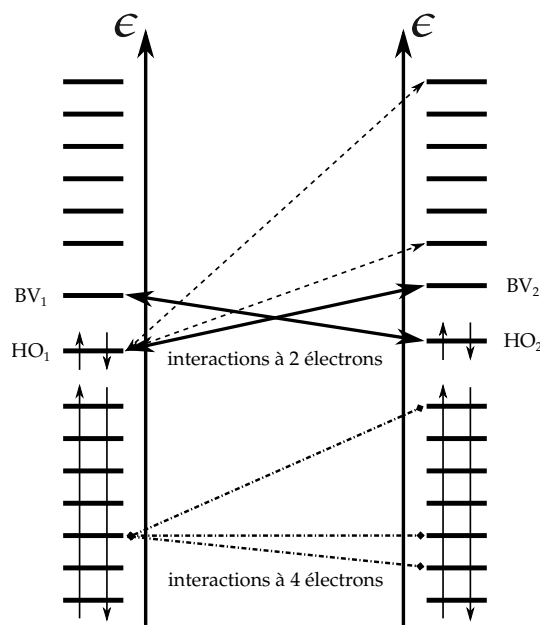


FIGURE 3.2 – Interactions orbitales entre deux réactifs en approche. Les interactions entre couches pleines correspondent au premier terme de l'équation de Klopman-Salem. Parmi les interactions à 2 électrons correspondant au terme orbitalaire, seules les interactions HO/BV seront considérées.

À partir de cette équation nous pouvons répondre aux questions abordées en début de chapitre, en contrôle cinétique :

1. *Réactivité relative* : Nu réagira préférentiellement avec la molécule dont la BV est la plus semblable à sa HO, en terme d'énergie mais aussi de coefficients.
2. *Régiosélectivité* : Le site d'attaque préférentiel sur Nu correspond au plus gros coefficient sur sa HO.
3. *Stéréosélectivité* : Le chemin le plus favorable est celui qui va conduire à la meilleure interaction frontale.

Une petite précision sur l'approximation des orbitales frontières : si elle a su faire ses preuves expérimentalement, elle n'est pas *a priori* mathématiquement correcte, en effet on ne peut pas négliger une somme d'interactions devant les interactions entre OF, car mêmes si les interactions entre OF sont plus fortes, l'ordre de grandeur reste le même. La validité de cette approximation est due à un phénomène supplémentaire : Lors de l'approche entre les réactifs, la structure des réactifs sera perturbée, ce qui entraînera un déplacement de leurs orbitales frontières, qui se retrouveront de plus en plus proches (alors que les autres orbitales varient peu). Voir le NTA blanc p.143 pour plus de précisions.

3.4 La théorie HSAB

L'équation de Klopman-Salem permet de justifier la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) de Pearson, basée sur des observations expérimentales. Dans cette théorie on distingue les réactifs "mous" des réactifs "durs" :

- Un acide est dit dur s'il est fortement électropositif, peu polarisable et possède une BV haute en énergie (exemples² : H^+ , Li^+ , Al^{3+} , Mg^{2+}), et mou dans le cas inverse (exemples d'acides mous : Cu^+ , I_2 , Ag^+).
- Une base est dite dure si elle est fortement électronégative, peu polarisable et possède une HO basse en énergie (exemples : F^- , HO^- , Cl^-), et molle dans le cas inverse (exemples de bases molles : RS^- , I^- , R_3P).

En résumé la dureté croît avec le rapport charge/volume.

Cette classification permet d'énoncer la règle empirique de Pearson :

Un acide et une base de même type réagissent préférentiellement entre eux.

Cette règle peut s'expliquer à l'aide des considérations précédentes, en distinguant les trois cas :

- Les deux réactifs sont durs : L'écart HO-BV sera grand mais le terme électrostatique va être fortement stabilisant ce qui favorise la réaction. On parlera alors de contrôle de charge.

2. Vous pouvez trouver un tableau plus complet d'acides et de bases classés par dureté dans le Hiberty p. 170

- Les deux réactifs sont mous : l'écart HO-BV sera faible et le terme orbitalaire va stabiliser l'approche. On parlera de contrôle orbitalaire.
- Un réactif est dur et l'autre mou : Les deux termes seront faibles et la réaction défavorisée.

3.5 Application à la réactivité des carbonyles

3.5.1 Le groupe carbonyle

Pour modéliser les orbitales frontières des composés carbonylés, construisons le diagramme d'OM de l'éthanal :

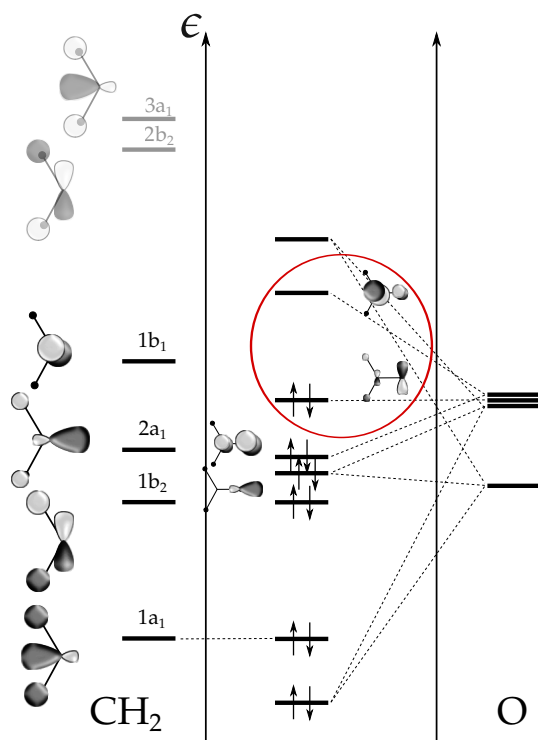


FIGURE 3.3 – Orbitales de l'éthanal. La HO est centrée sur l'oxygène et la BV est l'orbitale $\pi^*(CO)$

3.5.2 Assistance électrophile

La réactivité du groupe carbonyle peut être modifiée par l'action d'un composé électrophile (ion H^+ , ions métalliques comme Li^+). L'électrophile aura tendance à se coordonner sur l'oxygène et la perturbation associée sera telle que représentée figure 3.4.

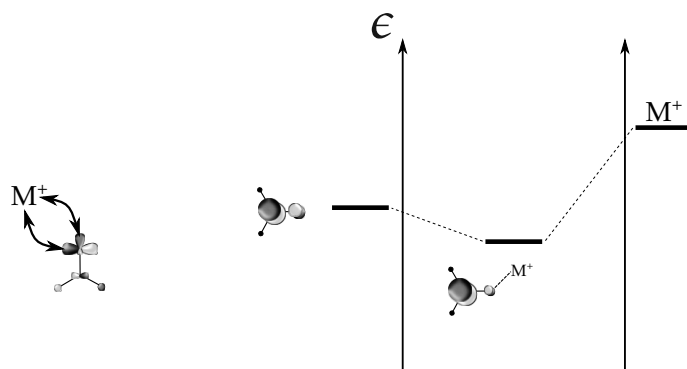


FIGURE 3.4 – Influence d'un électrophile sur l'énergie de la BV

On constate deux effets :

- L'énergie de la BV est abaissée, ce qui signifie que la réactivité électrophile sera exaltée.
- La BV se centre plus sur le carbone, l'attaque majoritaire se fera donc sur le carbone.

3.5.3 Additions 1-2 et 1-4

L'étude de l'orbitale BV d'une α -énone par la méthode de Hückel donne le résultat suivant :

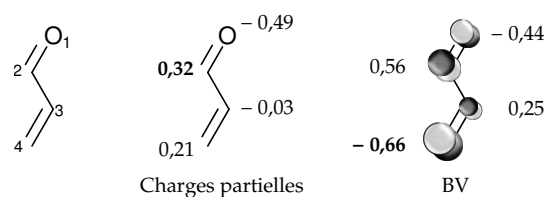


FIGURE 3.5 – Charges partielles et BV calculées par la méthode de Hückel simple.

On constate que le site ayant la plus forte charge partielle est différent du site correspondant au plus gros coefficient sur la BV. L'équation de Klopman-Salem montre que l'attaque d'un nucléophile sur le carbone 2 est favorisée par le terme électrostatique, tandis que l'attaque sur le carbone 4 est favorisée par le terme orbitalaire. On en déduit, dans le cadre de la théorie HSAB, que les nucléophiles mous attaqueront préférentiellement la position 1,4 tandis que les nucléophiles durs réagiront en 1,2.

3.5.4 Angle de Bürgi-Dunitz

Voir TD (Annale 1994C).

Chapitre 4

Réactions radicalaires (Chaquin, Fossey, Fleming)

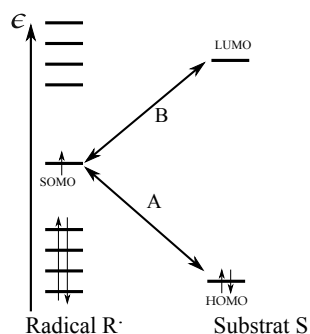
Il y aurait beaucoup à dire sur la chimie radicalaire (elle représente une des trois grandes familles de réactivité avec les réactivités ioniques et concertées), ce chapitre se focalisera sur la vision orbitale des radicaux (le cours ne s'appelle par "Chimie Orbitale" pour rien). Pour plus d'informations sur les radicaux je vous conseille d'aller voir le Fossey

4.1 OM des radicaux

Tous les raisonnements d'orbitales frontières vus précédemment sous-entendent que les molécules étudiées sont à couches fermées (*i.e.* contiennent un nombre pair d'électrons, tous appariés). Dans le cas de radicaux (molécules à couches ouvertes), une orbitale à moitié peuplée marquera la frontière entre les orbitales peuplées et les orbitales vacantes : les termes d'orbitales HO et BV sont alors désuètes et on parlera d'orbitale Semi Occupée, notée SO (ou SOMO pour *Semi-Occupied Molecular Orbital*).

4.1.1 Radicaux électrophiles et radicaux nucléophiles

L'approximation des orbitales frontières pourra être étendue au cas des radicaux : considérons l'approche entre un radical $R^\cdot$ et une molécule à couche fermée S :



Les interactions principales à considérer sont celles entre les orbitales de plus proche énergie, à savoir l'interaction SOMO-HO et la SOMO-BV. La réactivité d'un radical peut donc être décrite en première approximation par la position de son orbitale SOMO.

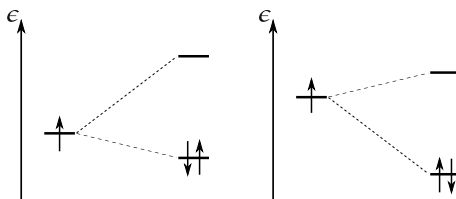


FIGURE 4.1 – Radical électrophile (à gauche) et radical nucléophile (à droite).

Un radical dont la SOMO est basse en énergie sera donc électrophile, tandis qu'un radical dont la SOMO est haute en énergie sera nucléophile. Un point intéressant est que l'on peut prévoir la nucléophilie par l'élec-

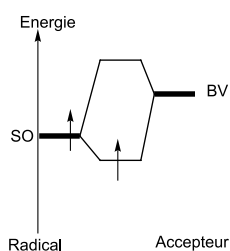
tronégativité des atomes portant l'électron célibataire. Par exemple les halogènes ou les dérivés oxygénés sont nucléophiles, tandis que les organometalliques comme $R_3Sn\cdot$ sont plutôt électrophiles.

Cependant la frontière entre nucléophilie et l'électrophilie est assez floue et de nombreux radicaux seront ambidents (ni nucléophiles ni électrophiles), dans ce cas là il faudra regarder la nature de l'autre réactif.

4.1.2 Effet d'un substituant

4.1.2.1 Substituant accepteur

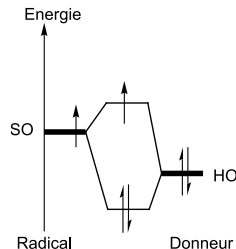
Si on perturbe le radical par un accepteur, on fait apparaître une interaction à 1 électron toujours stabilisante :



Le radical sera donc stabilisé par un substituant accepteur, et sa SOMO diminuant en énergie, son électrophilie sera exaltée et sa nucléophilie affaiblie.

4.1.2.2 Substituant donneur

La perturbation par un substituant donneur met en jeu une interaction à 3 électrons :



Cette interaction n'est pas forcément stabilisante, elle le sera si les deux orbitales représentées sont suffisamment proches en énergie. Par contre un substituant donneur exalte la nucléophilie et affaiblit l'électrophilie d'un radical.

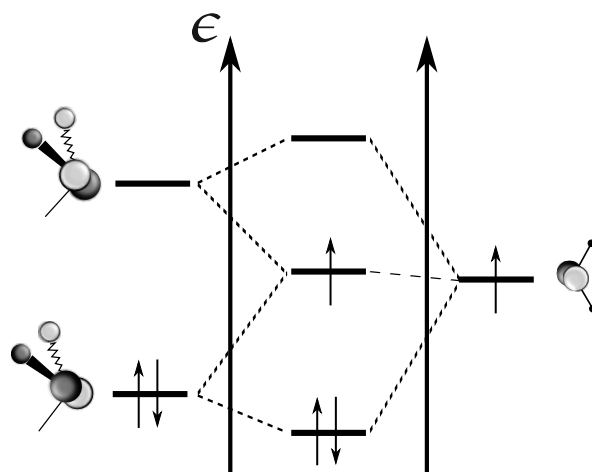
4.1.2.3 Effet capto-datif

Lorsque l'on considère la présence de plusieurs substituants, la stabilisation apportée n'est pas additive. Si les deux substituants sont de même nature (donneurs ou accepteurs), l'énergie de stabilisation est plus faible que la somme des deux effets pris séparément (effet antagoniste). Par contre si les substituants sont de nature différente la stabilisation est plus forte : c'est l'effet capto-datif (effet de synergie), souvent observé chez les radicaux les plus stables.

Pour comprendre ce effet, il suffit de combiner les deux diagrammes précédents : L'interaction à trois électrons stabilise la HO du donneur et déstabilise la SO : celle-ci se trouve plus proche de la BV du groupe accepteur, et la stabilisation qui en découle sera plus grande.

L'effet capto-datif peut être aussi observé au sein d'un seul substituant, car vis-à-vis d'un radical un substituant peut être donneur par sa HO et accepteur par sa BV. Étudions deux cas particuliers :

— **Hyperconjugaison** : Considérons la construction du système π du radical $CH_3CH_2\cdot$:



L'effet capto-datif se résume à l'interaction à 3 orbitales et à 3 électrons. Dans le cas de carboradicaux, le groupe méthyle peut être vu comme π -donneur et π -accepteur, l'effet d'hyperconjugaison est alors très stabilisant, ce qui conduit la règle suivante : Les radicaux les plus substitués sont les plus stables.

- **Radical allylique stabilisé par mésomérie** : On peut apporter une explication quantique à la stabilisation des radicaux par mésomérie, par le même raisonnement que pour l'hyperconjugaison, en considérant l'interaction entre un carboradical et une chaîne allylique. On obtiendrait un diagramme d'interaction similaire au précédent. De plus les formules de Coulson nous indiquent que plus la chaîne allylique est longue, plus l'écart HO/BV sera faible, par conséquent l'écart à la SOMO sera plus faible et la stabilisation plus grande : on retrouve les mêmes conclusions que par des considérations de mésomérie.

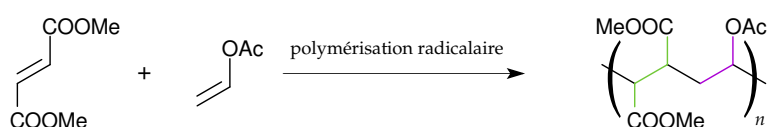
4.2 Étude de quelques réactions radicalaires classiques (Chaquin)

Le but n'étant pas de remplacer un cours de mécanistique, on mentionnera seulement les réactions radicalaires les plus courantes. On peut distinguer trois familles : les réactions monomoléculaires, les réactions entre un radical et une molécule à couche fermée, et le couplage entre deux radicaux.

4.2.1 Exemple de réactivité relative : Polymérisation radicalaire

Nous aborderons seulement¹ un aspect particulièrement intéressant : La copolymérisation alternée.

Expérimentalement la copolymérisation entre le fumarate et l'acétate de vinyle donne lieu à un polymère alterné :



Cette observation s'explique par l'étude de la réactivité du radical en bout de chaîne lors de l'étape de propagation :

1. Le Fontanille (Fontanille M. et Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*) consacre un chapitre (p239) à la polymérisation radicalaire

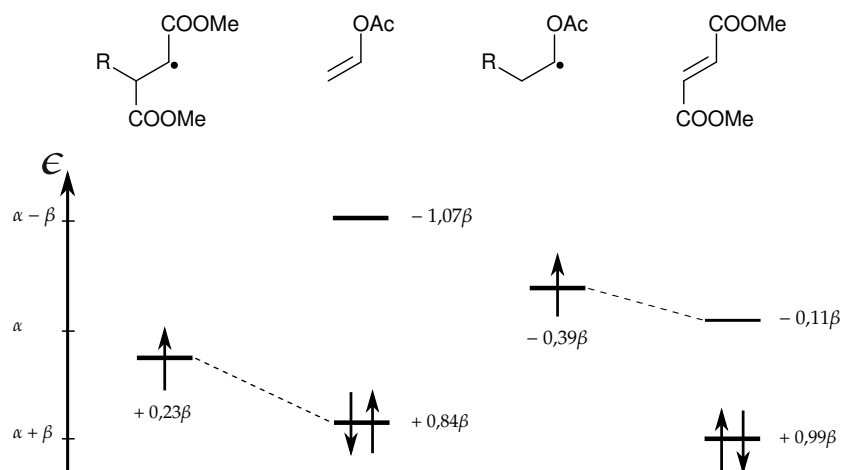
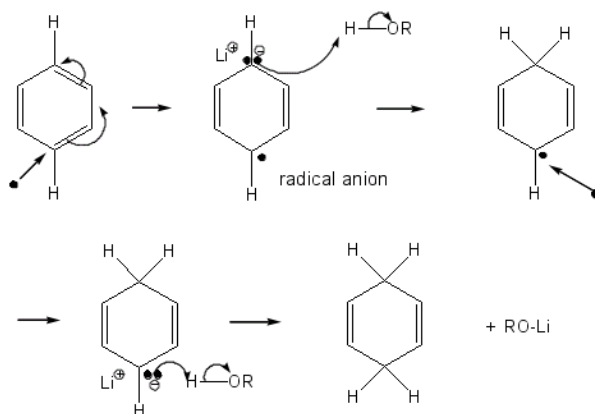


FIGURE 4.2 – Énergies des différents réactifs et intermédiaires calculés par la méthode de Hückel. Les énergies relatives peuvent s'expliquer par les substituants OAc (donneur) et COOMe (attracteur)

On a donc ici un bel exemple de la dualité des radicaux entre nucléophile et électrophile.

4.2.2 Exemple de régiosélectivité : Réduction de Birch

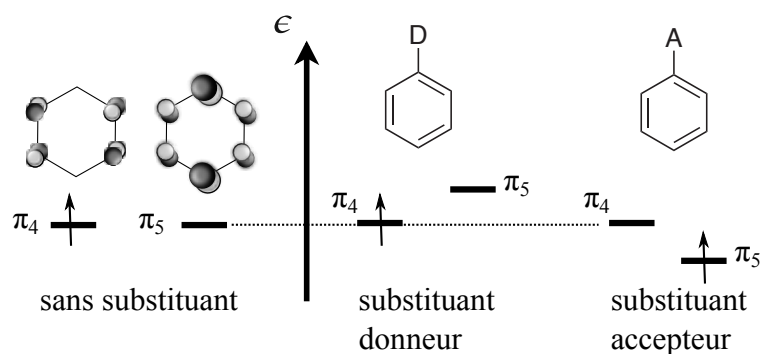
La réaction de dérivés aromatiques avec le sodium métallique en présence de donneurs de protons, appelée réaction de Birch, se fait selon le mécanisme suivant :



Nous nous intéresserons à la régiosélectivité de la réaction lorsque le benzène est substitué (la régiosélectivité "relative" imposant les deux H en para ne nous intéresse pas ici). L'expérience montre que lorsque le benzène est monosubstitué par un groupe donneur, la réaction est orientée en *ortho* et en *méta*, tandis que lorsque le groupe est accepteur, elle est orientée en *para*.

Nous sommes sous contrôle cinétique (sinon le diène obtenu à la fin serait conjugué car plus stable), et l'étape-clé permettant de justifier la régiosélectivité est l'étape de premier transfert de proton (étape 2 $\rightarrow$ 3). Il faut donc étudier la réactivité du radical anion formé à l'étape 1.

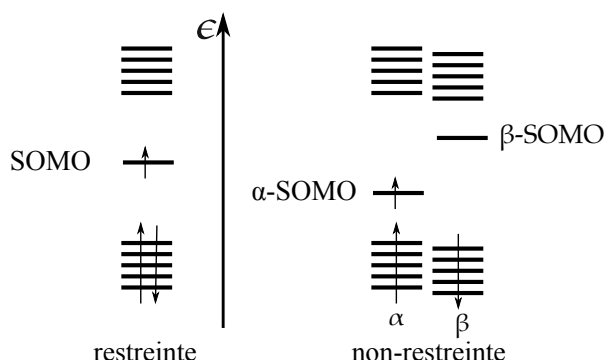
L'orbitale SOMO de ce radical est de type π^* (cf OM du benzène au chapitre 2). Dans le cas du benzène non substitué, la SOMO est dégénérée. La présence de substituant va perturber cette dégénérescence. Une orbitale, appelée π_4 , n'interagira pas avec le substituant (recouvrement nul) donc son énergie ne variera pas. L'orbitale π_5 , elle, interagira avec le substituant : Un diagramme d'interaction simple avec la HO du donneur et la BV de l'accepteur montrerait que π_5 monte en énergie en présence d'un donneur et diminue en énergie en présence d'un accepteur :



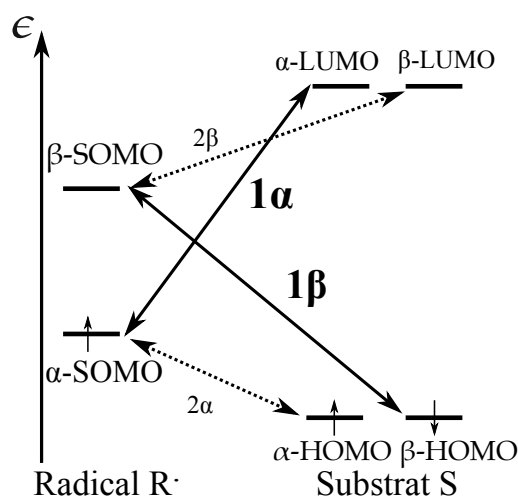
Le point intéressant ici est que pour étudier la réactivité de la SOMO, ce n'est pas son énergie mais sa forme qui sera importante. Lors de l'approche du proton sur la SOMO, le chemin réactionnel le plus favorable sera celui qui maximise le recouvrement (on compare deux $\frac{S^2}{\Delta E}$, sachant que le ΔE est le même quelle que soit l'approche). La SOMO étant respectivement la π_4 et la π_5 dans le cas donneur et accepteur, on en déduit alors la régiosélectivité.

4.2.3 Pour aller plus loin : représentation restreinte et non restreinte

Pour caractériser entièrement un électron dans un atome ou une molécule, la connaissance de l'orbitale qu'il occupe ne suffit pas : il faut préciser son spin. On peut ainsi en mécanique quantique introduire la notion de *spin-orbitale*, produit d'une fonction spatiale et d'une fonction de spin. Chaque orbitale se décompose alors en deux spin-orbitales α et β . Dans une molécule à couches fermées ces deux spin-orbitales ont la même énergie (d'où le fait qu'on n'en parle jamais), mais ce n'est plus le cas dans une molécule à couche ouverte ! En effet la spin-orbitale α -SOMO étant peuplée (par convention) et la β -SOMO non peuplée, les électrons α auront une énergie différente des électrons β (attention on sort ici du cadre de l'approximation monoélectronique, en supposant que l'énergie des spin-orbitales dépend du remplissage électronique). Cette différence est faible, sauf pour les orbitales α -SOMO et β -SOMO.



L'approximation des orbitales frontières donnera alors le schéma suivant :



Ce schéma présente une analogie avec le cas à couche fermée. La β -SOMO sera responsable du caractère électrophile du radical et la α -SOMO du caractère nucléophile. Par ailleurs si on compare ce diagramme au cas

restreint, on voit que l'interaction SOMO-HOMO dans ce dernier correspond à $1\beta + 2\alpha$ sur la figure, et que l'interaction SOMO-LUMO correspond à $1\alpha + 2\beta$.

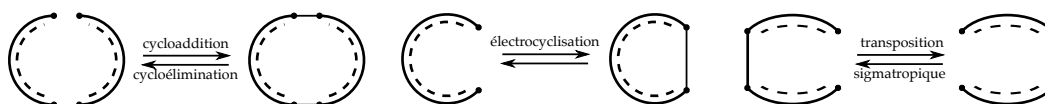
Dans le cadre de l'agrégation, la représentation restreinte convient tout à fait pour justifier toutes les considérations de réactivité radicalaires.

Chapitre 5

Réactions péricycliques (Hiberty, NTA blanc, Chaquin, OCP 67)

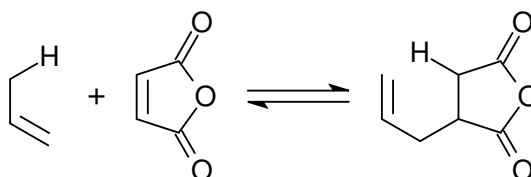
Les réactions péricycliques font partie d'une troisième famille de réactions dont nous n'avons pas encore parlé : les réactions concertées. Ces réactions ont beaucoup intrigué avant l'introduction des concepts orbitaux¹, ce qui leur valait l'appellation de "réaction sans mécanismes". La réaction consiste en une seule étape élémentaire, l'état de transition étant cyclique (d'où le nom "péricyclique").

Dans ce chapitre nous détaillerons les trois familles de réactions péricycliques les plus grandes :



1. **Les cycloadditions** : La réaction est bimoléculaire et il y a globalement rupture de deux liaisons π et création de deux liaisons σ . L'exemple le plus commun est la réaction de Diels-Alder. La réaction inverse, appelée cycloélimination, est très rarement observée.
2. **Les réactions électrocycliques** : La réaction est unimoléculaire et il y a un échange entre une liaison π et une liaison σ . La majorité de ces réactions sont des électrocyclisations (création de cycle), même si les réactions d'ouverture de cycle peuvent être observées chez les cycles ayant une contrainte stérique forte.
3. **Les transpositions sigmatropiques** : La réaction est aussi unimoléculaire avec rupture et création de liaison σ , et réarrangement du système π .

Une dernière famille dont on ne parlera pas est la famille des réactions de transfert de groupe, comme la *ene-reaction* qui peut être vue comme un "mélange" de transposition sigmatropique et de cycloaddition (pour plus d'informations allez voir l'OCP 67 qui y consacre un chapitre).



1. Jusqu'en 1965, les organiciens justifiaient la réactivité à l'aide de facteurs électrostatiques et stériques seulement, en faisant appel à quelques concepts quantiques : covalence, résonance, aromaticité.

5.1 Cycloadditions

Les cycloadditions sont caractérisés par la notation $[n+m]$ avec n et m le nombre d'électrons impliqués dans la réaction. De plus l'approche d'un réactif peut se faire de deux façons : *suprafaciale* (notée s), ou *antarafaciale* (notée a).

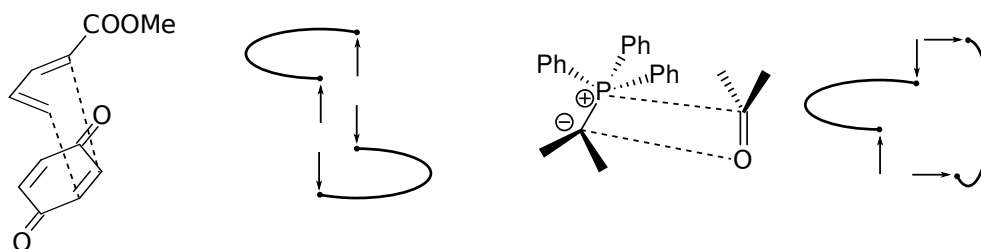


FIGURE 5.1 – Exemples de cycloadditions. À gauche, cycloaddition $[4+2]$ par une approche *supra-supra* (réaction de Diels-Alder). À droite, cycloaddition $[2+2]$ par une approche *supra-antara* (réaction de Wittig). Les approches *antara-antara* sont trop encombrées et n'ont jamais été mises en évidence

5.1.1 Règles de Woodward-Hoffmann

En 1965, Woodward et Hoffmann ont publié dans une série d'article une théorie levant le voile entre la mécanique quantique et la chimie expérimentale, en justifiant par des règles simples les stéréosélectivités des réactions péricycliques². Dans le cas des cycloadditions, ces règles relient la quantité $n + m$ aux approches *supra* et *antara* :

	Processus thermique	Processus photochimique
$n + m = 4p + 2$	s-s, (a-a)	s-a, a-s
$n + m = 4p$	s-a, a-s	s-s, (a-a)

Pour retenir le tableau il suffit de se souvenir que les réactions de Diels-Alder, qui sont $[4+2]$, sont *supra-supra* (voir section 5.1.4.1). Pour démontrer ces règles (ou du moins une partie), on peut procéder de trois manières différentes :

1. En étudiant l'approche des réactifs par la méthode des orbitales frontières (section 5.1.2). On retrouvera les résultats dans le cas thermique seulement.
2. En modélisant la réaction à l'aide d'un diagramme de corrélation entre réactifs et produit (section 5.1.3). C'est la justification classique qui permet de retrouver toutes les règles.
3. En assimilant l'état des transition à un annulène et en discutant de son aromaticité (section 5.4), on retrouvera la partie thermique des règles de Woodward-Hoffmann pour toutes les réactions péricycliques.

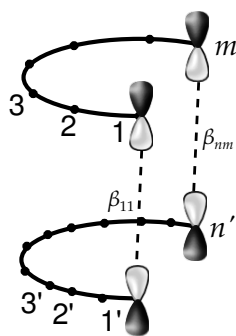
Ces règles sont valables pour des systèmes π symétriques, sachant qu'en présence de substituants dissymétrisants elles restent généralement respectées³. Nous supposons dans la suite que les réactifs sont des molécules π -conjuguées symétriques.

5.1.2 Approche perturbative par les orbitales frontières

C'est la méthode d'étude de réactivité que l'on utilise depuis le début de ce cours : On va étudier l'approche des deux réactifs à l'aide de l'équation de Klopman-Salem. La perturbation se fera au niveau des atomes 1 et 1', ainsi que n' et m des réactifs :

2. Vous trouverez quelques pages intéressantes sur les vies de R.B Woodward et R. Hoffmann dans le NTA blanc p.92

3. Il existe des cas, comme la réaction de Wittig, où la dissymétrie est très forte (liaison P=O par exemple) et les règles de Woodward-Hoffmann ne sont pas toujours vérifiées



Dans l'approximation des orbitales frontières, le terme orbitalaire de l'équation de Klopman-Salem sera alors proportionnel au carré de la somme des recouvrements entre les lobes terminaux des OF. Si on modélise les deux réactifs par des polyènes linéaires, les formules de Coulson (section 1.3) donnent la symétrie de ces OF selon la nature de n' et m :

	$m \text{ (ou } n') = 4p$	$m \text{ (ou } n') = 4p + 2$
BV		
HO		

Dans l'approche *supra-supra*, on distingue alors deux cas :

- Soit m et n' sont de même nature ($4p$ ou $4p + 2$), dans ce cas les recouvrements $S_{1-1'}$ et $S_{m-n'}$ seront opposés : le terme orbitalaire de l'équation de Klopman-Salem sera nul et la réaction thermiquement interdite.
- Soit m et n' sont de nature différente, dans ce cas les recouvrements $S_{1-1'}$ et $S_{m-n'}$ seront tous les deux positifs : le terme orbitalaire de l'équation de Klopman-Salem sera stabilisant et la réaction thermiquement permise.

Dans l'approche *supra-antara*, un raisonnement équivalent conduit à la conclusion inverse. On en déduit bien les règles de Woodward-Hoffmann dans le cas d'une réaction thermique. Pour le cas photochimique, les considérations d'OM ne conviennent pas car il faudra considérer les états excités. Dans la partie suivante nous serons en mesure de tracer des diagrammes d'états et donc de parler de photochimie.

5.1.3 Approche par les diagrammes de corrélation (Chauvin, Hibierty)

Dans la section 3.1 nous avons vu qu'une autre approche pour étudier l'état de transition était de modéliser un profil énergétique complet de la réaction. Comme l'énergie (électronique) du système s'obtient en sommant l'énergie de tous les électrons dans les orbitales qu'ils occupent, on cherchera à modéliser le diagramme d'OM du système à tout moment de la réaction, à partir de la connaissance des OM des réactifs et des produits. Pour cela, nous considérerons le chemin réactionnel qui conserve l'élément de symétrie du système initial et final, par exemple dans le cas de la cycloaddition *supra-supra* entre la butadiène et l'éthylène, il s'agit du plan de symétrie représenté Figure 5.2.

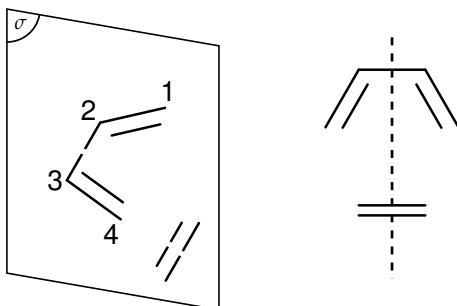


FIGURE 5.2 – Élément de symétrie conservé

Les étapes pour obtenir le profil énergétique sont alors :

1. Déterminer les OM des réactifs et les OM des produits (dans le cas de plusieurs réactifs ou produits, il suffira de fusionner plusieurs diagrammes d'OM). On pourra se contenter des OM correspondant aux liaisons σ et π créées / détruites.
2. Déterminer les OM symétriques (notées **S**) et antisymétriques (notées **A**) par rapport aux éléments de symétrie considérés.
3. Corréler linéairement les OM deux à deux **en respectant la symétrie du système** : on ne corrélera que des orbitales de même symétrie. De plus on applique la règle de non-croisement : deux OM de même symétrie ne peuvent pas se croiser pendant la réaction. On obtient alors un diagramme de corrélation orbitaire.

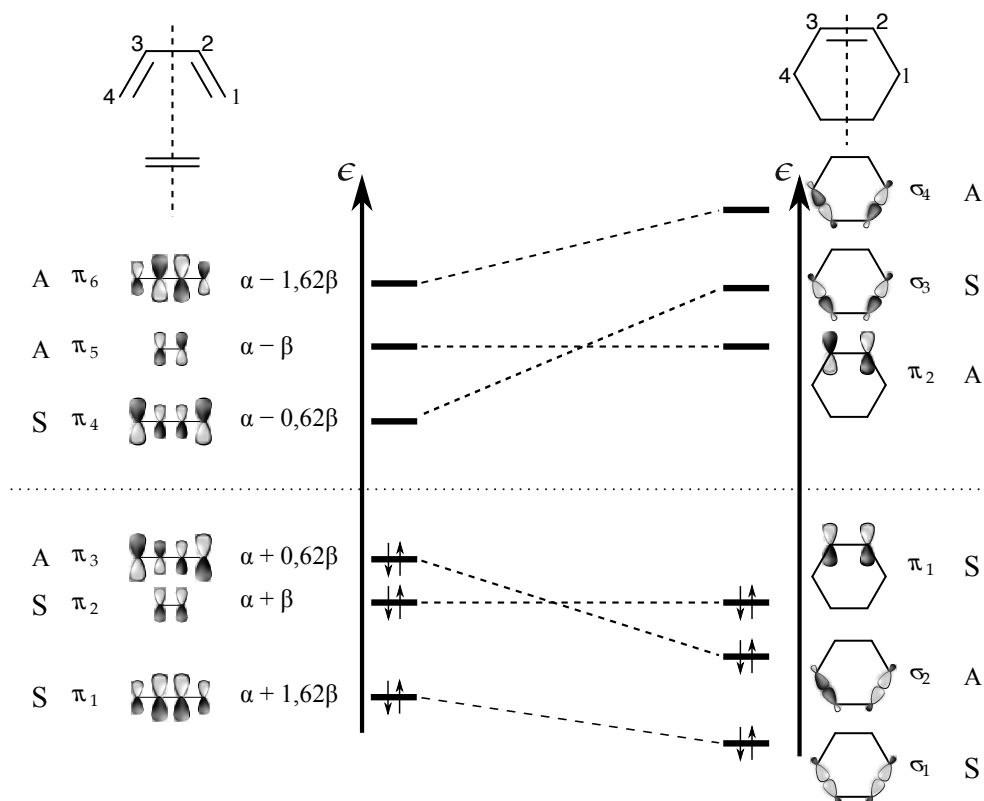


FIGURE 5.3 – Diagramme de corrélation orbitaire de la réaction entre le butadiène et l'éthylène

4. Tracer un diagramme de corrélation **entre états électroniques**⁴. Pour une réaction thermique, on peut se contenter du/des états correspondant aux états fondamentaux des réactifs et des produits, pour une réaction photochimique, il faudra également considérer le premier état excité. Il faudra de plus veiller à respecter la règle de non-croisements entre états de même symétrie. C'est ce diagramme qui va correspondre au profil énergétique de la réaction.

4. Pour rappel un état électronique correspond à la fonction d'onde électronique totale, qui est le produit de toutes les OM occupées (en comptant bien sur 2 fois les orbitales doublement occupées). La symétrie d'un état sera donc le produit de la symétrie des électrons des OM. L'énergie de cet état, somme des énergies de chaque électron dans la configuration électronique considérée, correspond à l'énergie du système dans cette configuration. Attention, placer des électrons dans un diagramme d'états est une horreur sans nom qui montre que vous n'avez pas compris de quoi vous parlez!

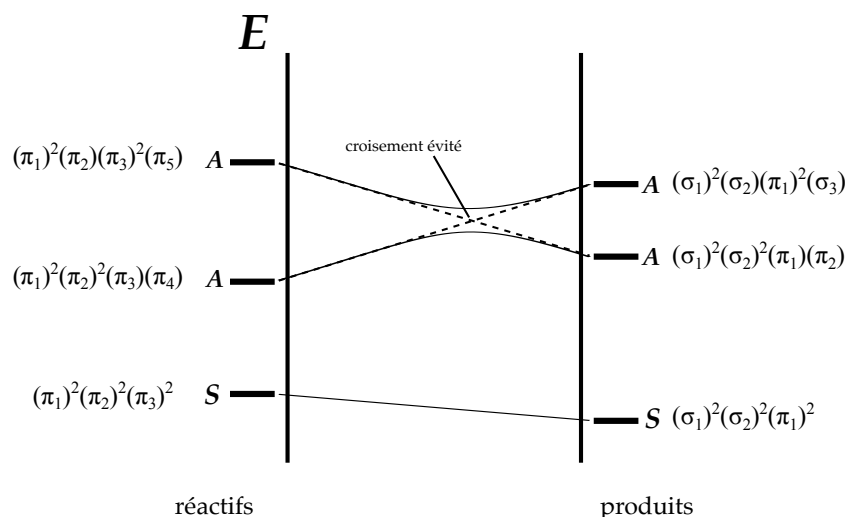


FIGURE 5.4 – Diagramme de corrélation d'états pour une cycloaddition $[4 + 2]$.

Ce diagramme montre l'absence de barrière d'activation pour une réaction thermique (étude de l'état fondamental) : on retrouve le fait que la réaction sera thermiquement permise. Par contre, le premier état excité présente une barrière énergétique au cours de la réaction : elle sera photochimiquement interdite. Ces résultats s'observent pour toutes les cycloadditions à $4n+2$ électrons (le diagramme de corrélation aura la même allure).

Le même raisonnement sur les cycloadditions *supra-supra* $[2+2]$ (et à $4n$ électrons en général), donnera les diagrammes suivants :

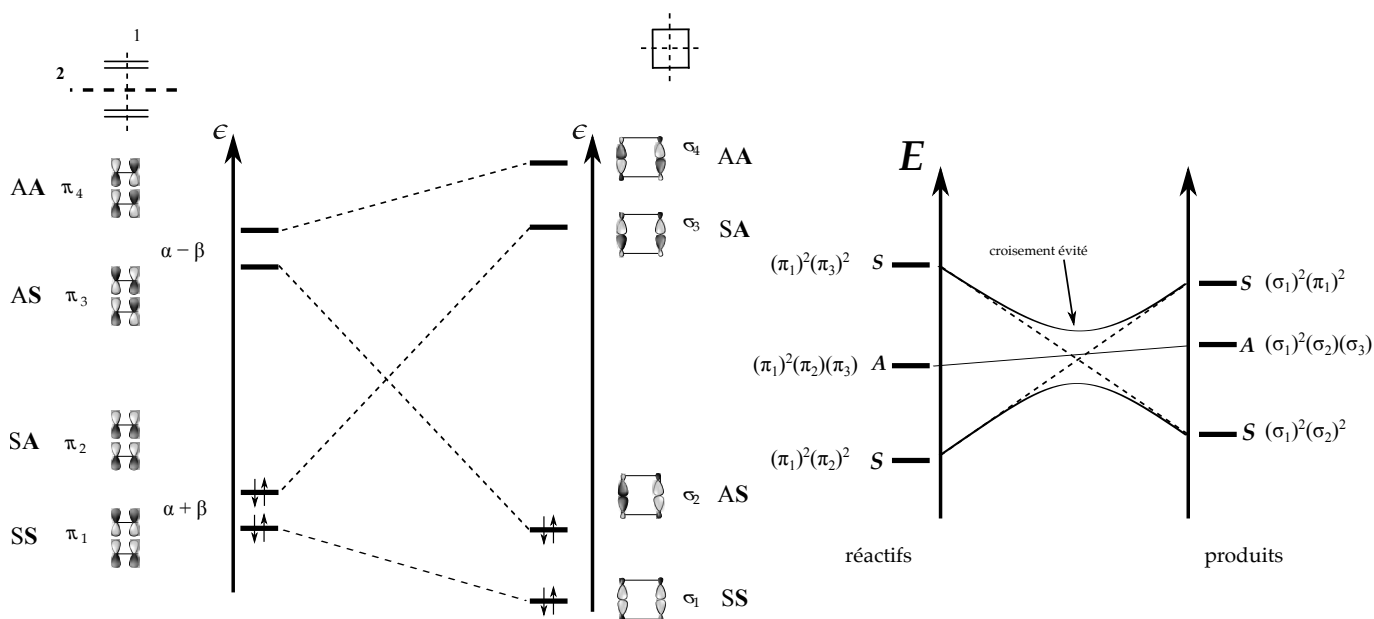


FIGURE 5.5 – Diagramme de corrélation d'orbitales et d'états pour une cycloaddition $[2 + 2]$. Ici deux plan de symétrie sont conservés pendant la réaction.

Cette fois, on voit une barrière d'activation à l'état fondamental : la réaction sera thermiquement interdite. Le premier état excité, par contre, ne présente pas de barrière, la réaction sera photochimiquement permise.

Considérons maintenant l'approche *supra-antara*. Le plan σ de la figure 5.2 n'est plus un plan de symétrie, le nouvel élément de symétrie sera un axe C_2 :

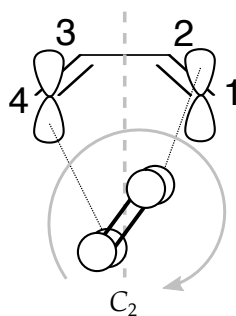


FIGURE 5.6 – Élément de symétrie conservé

En adaptant le raisonnement précédent avec les nouvelles symétries, on obtient dans le cas [2+2] :

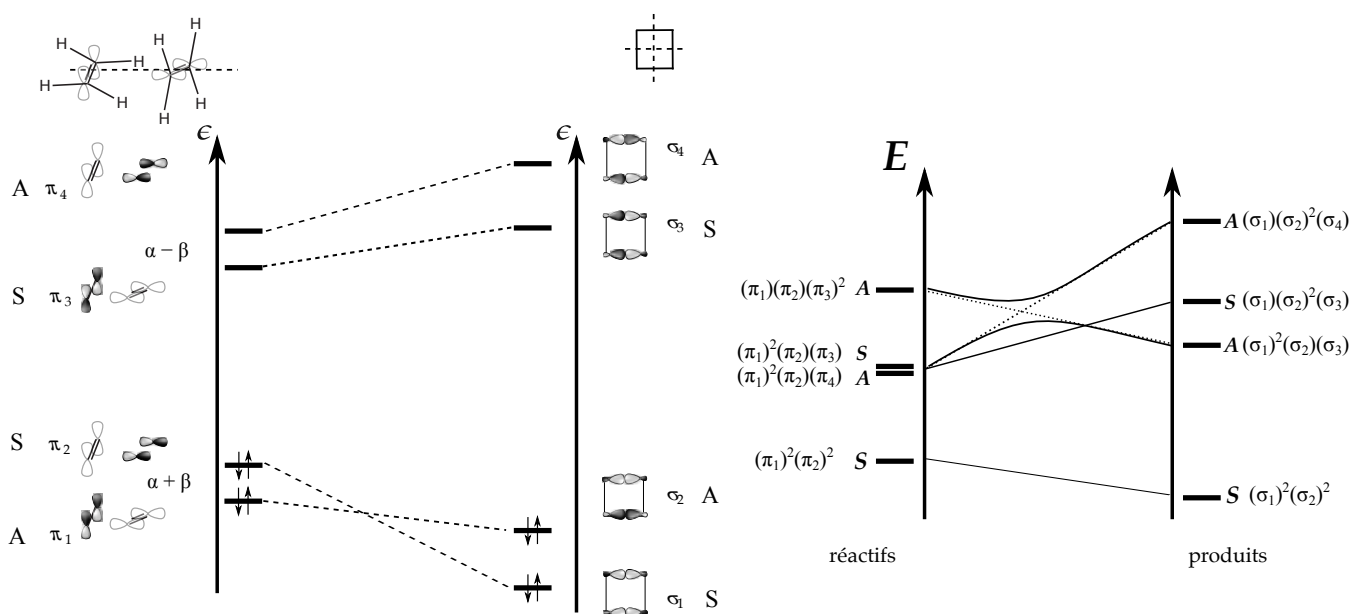


FIGURE 5.7 – Diagramme de corrélation d'orbitales et d'états pour une cycloaddition [2 + 2]
supra-antara

Les cycloadditions [2+2] *supra-antara* sont donc bien permises thermiquement et interdites photochimiquement. Toujours par le même raisonnement on trouve les règles de Woodward-Hoffmann pour le cas [4+2] *supra-antara*.

En pratique, on pourra se contenter de l'étude des diagrammes de corrélation d'orbitales, en disant qu'un croisement entre orbitales occupées et vacantes conduira à une réaction interdite thermiquement, et permise thermiquement dans le cas inverse.

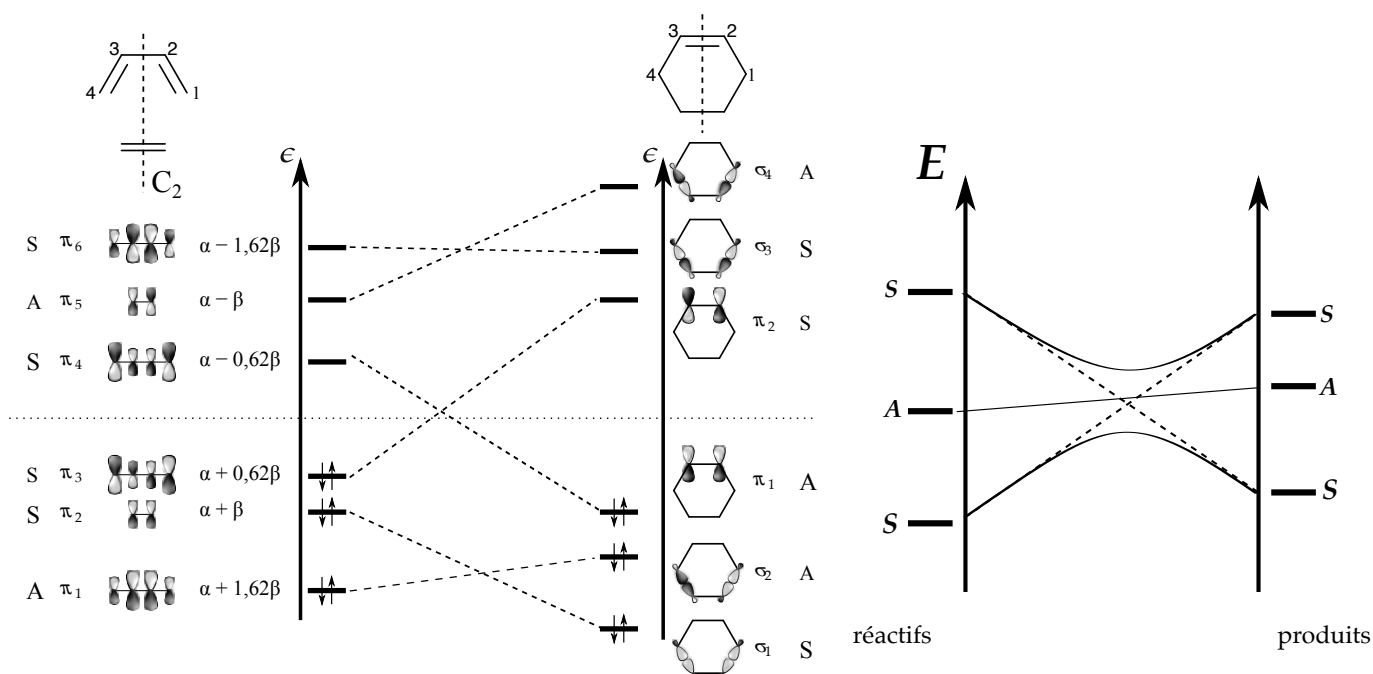


FIGURE 5.8 – Diagramme de corrélation d'orbitales et d'états pour une cycloaddition $[4 + 2]$ *supra-antara*

Cette approche par les diagrammes de corrélation est assez fastidieuse, il est déconseillé d'en parler en leçon, mais il faut avoir compris le principe de construction pour l'écrit et les questions à l'oral. Une approche beaucoup plus rapide pour justifier les règles de Woodward-Hoffmann est l'utilisation des règles de Dewar-Zimmermann, qui seront vues dans la partie 5.4.

5.1.4 Exemples de cycloadditions

Cette partie ne remplace pas un cours de chimie organique, mais nous passerons en revue quelques cycloadditions classiques.

5.1.4.1 Réaction de Diels-Alder

Les réactions de Diels-Alder⁵ sont des cycloadditions de type $[4+2]$, mettant en jeu un diène (4 électrons π mis en jeu), et un diénophile (2 électrons π mis en jeu). La réactivité est gouvernée par la règle d'Alder, conséquence directe de l'approximation des orbitales frontières :

Règle d'Alder Il est plus favorable sur le plan cinétique d'avoir une HO haute en énergie sur le diène et une BV basse sur le diénophile.

Dans certains cas particuliers cette règle n'est pas respectée, on parle alors de réaction de Diels-Alder à demande inverse.

Par ailleurs les réactions de Diels-Alder sont très intéressantes du point de vue de la régiosélectivité et stéréosélectivité :

Régiosélectivité Si les deux créations de liaisons σ ont lieu au cours du même acte élémentaire (réaction concertée), les termes d'interaction qui mènent à leur création peuvent être différents (réaction asynchrone, qui se traduit par des longueurs de liaisons en création différentes dans l'état de transition). Parmi les deux approches *supra-supra* possibles, (figure 5.9), la plus favorable sera celle qui maximise le recouvrement orbitalaire, en faisant interagir le plus gros coefficient de la HO du diène avec le plus gros coefficient de la BV du diénophile. La régiosélectivité peut donc être contrôlée en agissant sur l'allure des orbitales frontières qui vont interagir.

5. Qui leur ont valu le prix Nobel en 1950

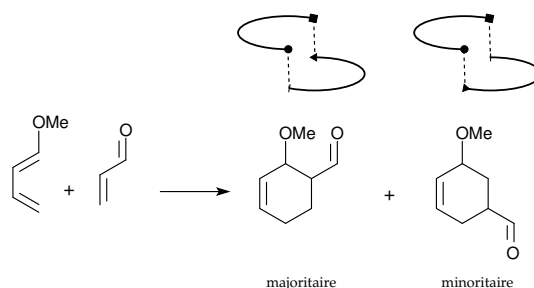


FIGURE 5.9 – Exemple de réaction de Diels-Alder régiosélective

Séréosélectivité Lorsque le diénophile n'est pas symétrique, deux approches sont possibles : l'approche *endo* et l'approche *exo*.

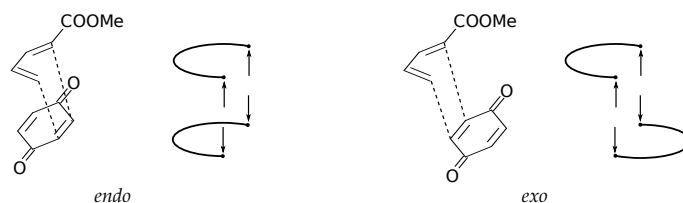


FIGURE 5.10 – Orientations *endo* et *exo*.

Malgré une gêne stérique plus importante, c'est souvent le produit de l'approche *endo* qui est majoritaire (règle de l'*endo*). Ce phénomène est généralement⁶ justifié en considérant les interactions orbitales secondaires entre les lobes intérieurs du diène et le diénophile.

Vous pouvez aussi rencontrer la notion de *périsélectivité* : elle concerne l'attribution des rôles du diène et du diénophile aux différents candidats. Par exemple, la réaction entre le butadiène et l'éthylène est purement fictive, car en réalité le diénophile le plus réactif sera le butadiène. On obtient expérimentalement un mélange entre le produit attendu et le produit de dimérisation du butadiène : la réaction n'est pas *périsélective* (pour éviter cela des substituants sont ajoutés pour enrichir le diénophile en électrons, et appauvrir le diène).

5.1.4.2 Réaction de Wittig

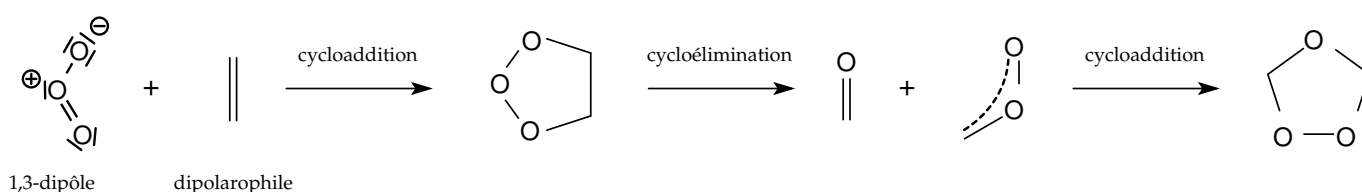
Bien qu'il s'agisse d'une cycloaddition, l'absence de symétrie fait que les règles de Woodward-Hoffmann ne sont pas respectées (contrairement à ce qui a été longtemps pensé et encore plus longtemps enseigné, l'addition semble être *supra-supra*). De plus, la nature *supra-supra* ou *supra-antara* n'a aucune influence sur la stéréochimie du produit, donc il faudra accorder plus d'importance à la suite du mécanisme (cf. vos cours de chimie organique) qu'à cette étape de cycloaddition.

5.1.4.3 Réactions chélotropiques

Ce sont des cycloadditions où un des deux réactifs n'intervient que par un seul atome. Les règles de Woodward-Hoffmann (qui concernent un nombre de carbone pair pour chaque réactif) ne peuvent alors plus s'appliquer. Le cas le plus classique, que vous pouvez rencontrer à l'agrégation, est celui de l'addition des carbènes, même si la réactivité étant assez unique ça n'apporte pas grand chose de les considérer comme des cycloadditions. Pour plus d'informations jetez un oeil à l'OCP 67 p.28.

5.1.4.4 Additions 1,3-dipolaires

Dans le cas un dipôle 1,3 (ylure ayant un système π délocalisé sur 3 atomes) réagira de façon nucléophile sur un alcène ou un alcyne. Le cas le plus connu est l'ozonolyse (cf exercices).



6. Cette justification est remise en question car dans l'état de transition les interactions secondaires semblent être de trop longue portée pour être déterminantes

Si vous avez pris la peine d'aller chercher l'OCP 67, autant aller page 10 lire la partie sur les cycloadditions dipolaires.

5.2 Réactions électrocycliques

Les réactions électrocycliques sont des réactions d'ouverture ou de fermeture de cycles, consistant en une transformation d'une liaison σ en liaison π ou inversement. L'ouverture ou la fermeture du cycle peut se faire selon deux modes : conrotatoire (rotations des liaisons dans le même sens) ou disrotatoire (rotations des liaisons dans des sens opposés).

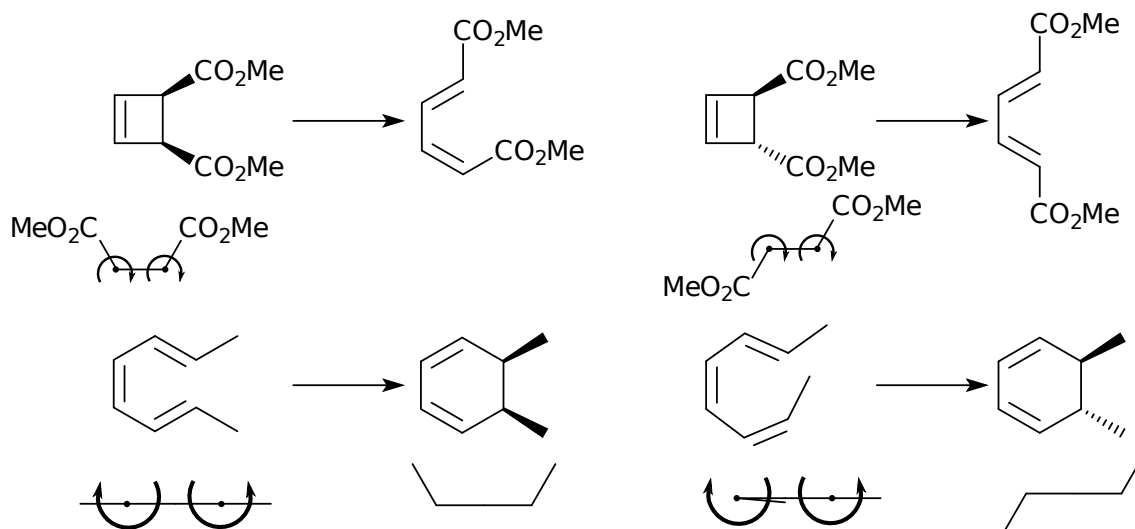


FIGURE 5.11 – Exemples de réactions électrocycliques thermiques.

5.2.1 Règles de Woodward-Hoffmann

Les règles de Woodward-Hoffmann concernant les réactions électrocycliques ont été les premières à paraître. Elles distinguent les réactifs selon le nombre n d'électrons impliqués dans la réaction.

	Processus thermique	Processus photochimique
$n = 4p$	conrotatoire	disrotatoire
$n = 4p + 2$	disrotatoire	conrotatoire

Pour retrouver ces règles, nous pouvons adapter les trois approches présentées pour les cycloadditions

5.2.2 Approche par les orbitales frontières (Chauvin)

Dans le cas d'une réaction monomoléculaire comme c'est le cas ici, on ne peut plus utiliser le principe de Fukui car il n'y a pas d'interaction intermoléculaire. Nous utiliserons une autre règle, la règle de Walsh.

Règle de Walsh Lorsqu'une molécule est susceptible de se déformer (variations angulaires, conformations), la variation de son énergie totale est généralement régie par celle de la HO.

On cherche l'état de transition le plus bas en énergie, donc celui ayant l'orbitale HO la plus stable. Effectuons l'hypothèse de non-croisement et étudions la HO du réactif dans le cas d'une électrocyclisation, à partir des formules de Coulson :

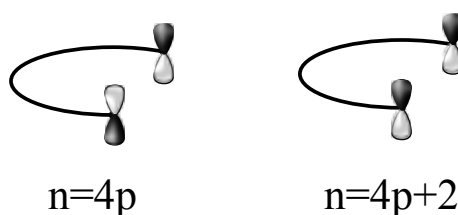


FIGURE 5.12 – Lobes terminaux de l'orbitale HO en fonction du nombre d'électrons du polyène.

À partir de cette figure, nous pouvons appliquer une perturbation conrotatoire ou disrotatoire et suivre l'évolution du recouvrement. Les règles de Woodward-Hoffmann s'obtiennent immédiatement : Dans le cas $n=4p$ conrotatoire par exemple, le recouvrement au départ très faiblement négatif, augmente lors de la rotation des bouts de chaîne permettant la cyclisation. Le terme orbitalaire de l'équation de Klopman-Salem sera alors stabilisant, et la réaction permise.

Cette démonstration peut servir d'aide mémoire si vous êtes incapables comme moi de retenir des tableaux à deux entrées.

5.2.3 Approche par les diagrammes de corrélation

La méthode présentée dans le cas des cycloadditions s'adapte très facilement. L'élément de symétrie conservé se trouve en traçant les flèches de rotation comme dans la figure 5.11 : il s'agit d'un plan σ dans le cas conrotatoire et d'un axe C_2 dans le cas conrotatoire. Voici les diagrammes obtenus sur l'exemple de l'électrocyclisation du butadiène :

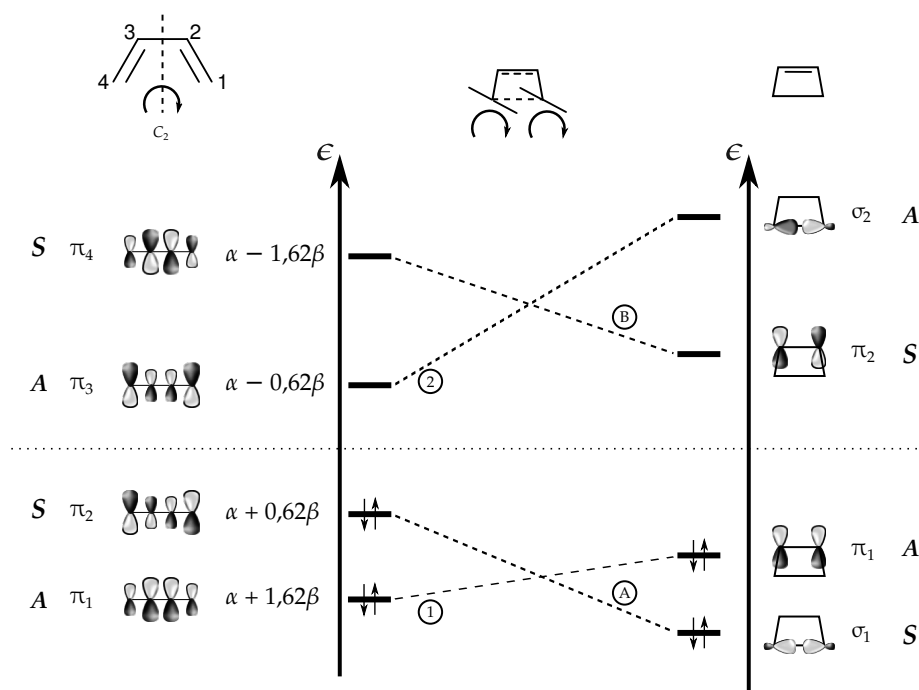


FIGURE 5.13 – Diagramme de corrélation orbitalaire de l'électrocyclisation conrotatoire du butadiène

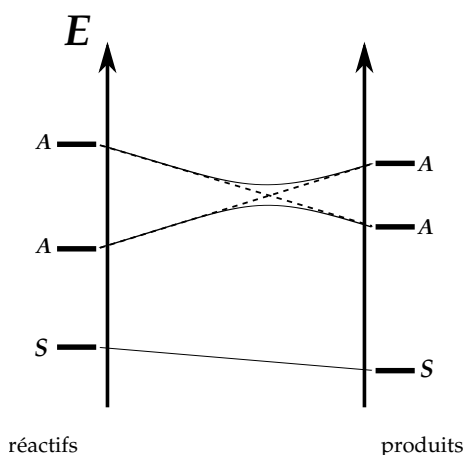


FIGURE 5.14 – Diagramme de corrélation d'états de l'électrocyclisation conrotatoire du butadiène

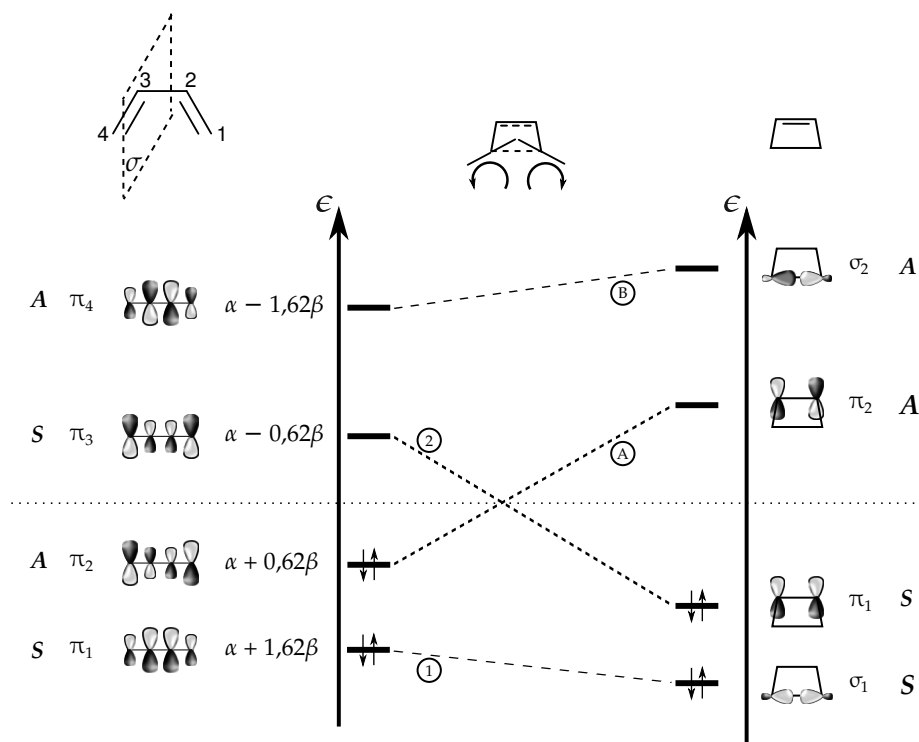


FIGURE 5.15 – Diagramme de corrélation orbitale de l'électrocyclisation disrotatoire du butadiène

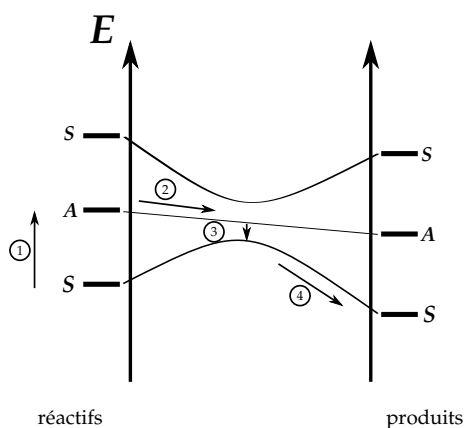


FIGURE 5.16 – Diagramme de corrélation d'états de l'électrocyclisation disrotatoire du butadiène

5.3 Transpositions sigmatropiques (Hiberty)

Les transpositions⁷ sigmatropiques sont des réactions monomoléculaires consistant à rompre et créer une liaison sigma en déplaçant le système π . Si on numérote les atomes de part et d'autre de la liaison rompue (1,...,n) et (1',..., m), la transposition est notée [n,m].

7. le terme "réarrangement" est un anglicisme, et le jury d'agreg n'aime pas les anglicismes...

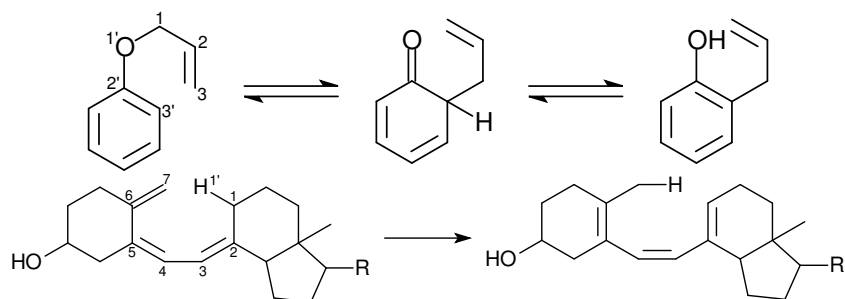
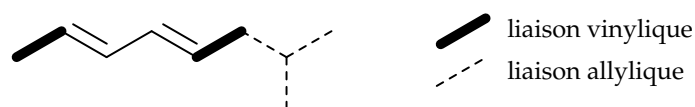
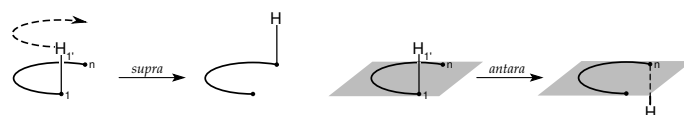


FIGURE 5.17 – Exemple de transposition [3,3] (en haut, première étape de la transposition de Claisen), et exemple de transposition [1,7] (en bas, dernière étape de la biosynthèse de la vitamine D, Clayden p.956)

Les transpositions ne peuvent avoir lieu que pour des liaisons vinyliques : ce sont les liaisons σ au contact du système π :



La rupture de la liaison allylique est accompagnée par sa "migration", et la formation d'une nouvelle liaison. Prenons l'exemple d'une migration [1,m], la liaison peut se reformer de deux différentes manières :



On utilisera le terme *suprafacial* si la liaison rompue et formée sont du même côté du fragment considéré, et *antarafacial* dans le cas inverse. Dans les cas où $n, m > 1$, on parlera de transpositions *supra-supra*, *supra-antarafacial*, etc.

5.3.1 Règles de Woodward-Hoffmann

Les transpositions sont classées selon le nombre d'électrons mis en jeu, à savoir la totalité des électrons du système π (penser à compter des éventuels doublets non liants) et les deux électrons impliqués dans la formation de la liaison σ .

Les règles de Woodward-Hoffmann s'écrivent :

	Processus thermique	Processus photochimique
$n = 4p$	s-a	s-s
$n = 4p + 2$	s-s	s-a

Pour changer, nous allons démontrer ces règles. Cette fois ci il n'y a plus d'élément de symétrie conservé, donc nous ne pourrions pas utiliser les diagrammes de corrélation.

5.3.2 Approche par les orbitales frontières (Hiberty)

Cette fois on ne va pas raisonner sur l'évolution du réactif mais directement sur l'état de transition. Comme la réaction est monomoléculaire on pourra utiliser la règle de Walsh et s'intéresser à l'orbitale HO. Dans cet état de transition, la liaison $\sigma_{1-1'}$ est en train de se rompre et la liaison σ_{n-m} n'est pas encore créée. On peut donc modéliser cet état à l'aide de la méthode des fragments, la fragmentation se faisant au niveau des liaisons σ mentionnées. Chaque fragment sera alors un radical, et la HO finale sera issue de l'interaction entre les deux SOMO de ces radicaux. Cherchons donc les interactions SOMO-SOMO stabilisantes entre deux fragments de longueur i et j , dans le cas *supra-supra* :

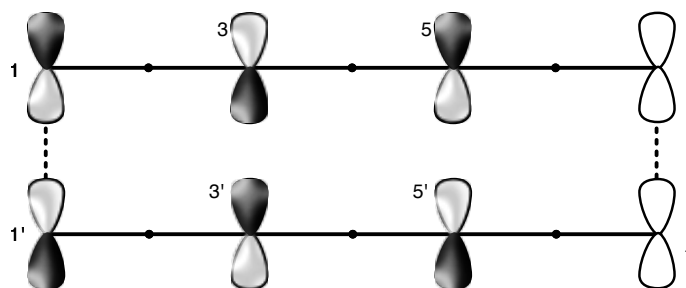


FIGURE 5.18 – Interaction *supra-supra* entre deux orbitales SOMO

Pour avoir une interaction stabilisante, il faut simultanément un recouvrement en phase entre les lobes 1 et 1' d'une part, et i et j d'autre part. On distingue deux cas :

1. $C_1 = C_{1'} = C_i = C_j$ (autrement dit chaque fragment est symétrique), ce qui implique⁸ que $i = 4p + 1$ et $j = 4q + 1$
2. $C_1 = C_{1'} = -C_i = -C_j$ (autrement dit chaque fragment est antisymétrique), ce qui implique que $i = 4p - 1$ et $j = 4q - 1$

Dans tous les cas, on a bien $i + j = 4n + 2$ pour que la réaction *supra-supra* soit thermiquement favorisée. Le raisonnement inverse doit être mené pour l'approche *supra-antara*, car il faut inverser le signe du lobe terminal d'un des fragments par rapport au raisonnement précédent. Malheureusement, on ne pourra pas justifier les règles photochimiques cette fois-ci...

5.4 Approche par les règles de Dewar Zimmerman (NTA rose, Actualité chimique)

Dewar et Zimmermann ont proposé dans les années 70 un modèle assez élégant d'interprétation des règles de Woodward-Hoffmann. Le point commun entre toutes les réactions péricycliques étant qu'elles présentent un état de transition cyclique conjugué (chaque atome met en jeu une seule OA au cours de la réaction), ils ont eu l'idée d'appliquer les règles d'aromaticité à cet état de transition. On pourra alors associer à chaque état de transition un annulène⁹ équivalent, c'est à dire ayant le même déterminant séculaire aux valeurs de β près. Pour discuter de l'énergie de l'état de transition, il suffira alors d'étudier l'aromaticité de l'annulène !

Règle de Dewar-Zimmermann : Les réactions péricycliques thermiques sont permises quand leurs états de transition sont aromatiques, et interdites quand elles sont antiaromatiques.

Il suffit alors de rappeler le résultat du chapitre 1.4 :

Règle d'aromaticité généralisée : Un annulène à $4n+2$ électrons sera aromatique s'il contient un nombre pair de demi-tours, et antiaromatique s'il contient un nombre impair de demi-tours. Un annulène à $4n$ électrons sera aromatique s'il contient un nombre impair de demi-tours, et antiaromatique s'il contient un nombre pair de demi-tours.

En pratique on comptera les demi-tours au niveau des formations/ruptures de liaisons de l'état de transition, comme dans les exemples ci-dessous :

8. D'après les formules de Coulson, les coefficients des orbitales SOMO considérées sont de même signe 4 à 4, autrement dit on peut assimiler l'OA $4p+1$ à l'orbitale 5 et l'OA $4p-1$ à l'orbitale 3

9. Si ce mot ne vous évoque que de vagues souvenirs, retournez à la case 1.4 !

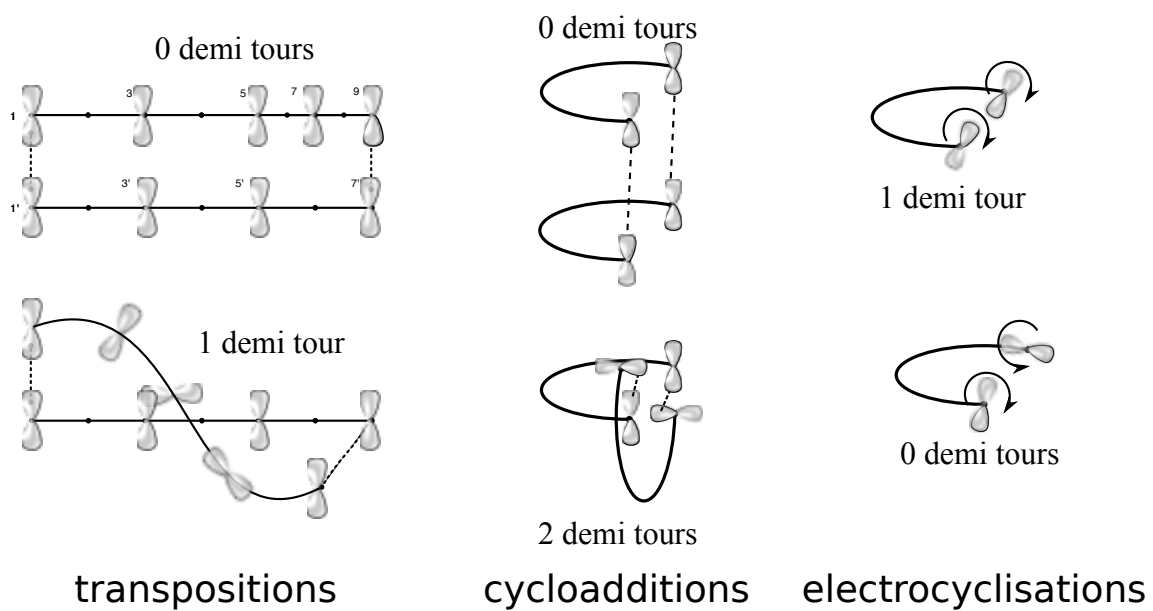


FIGURE 5.19 – Exemples de détermination d'annulènes

Annexe A

Quelques mots sur l'hybridation (Hiberty)

Une orbitale atomique hybride est une combinaison d'orbitales atomiques de natures différentes, par exemples 2s et 2p dans le cas du carbone. On l'utilise très souvent en chimie organique pour expliquer des différences de réactivité (alcène/alcyne, effet anomère, ...). Je vous conseille de faire attention quand vous abordez le concept d'hybridation, pour une raison simple : il est utilisé dans un cadre qui n'est pas la théorie des OM (autrement dit 99% de la chimie orbitalaire...). Ça peut donner au jury l'occasion de vous faire douter de tout si vous vous sentez fragiles dans ce domaine. Selon votre motivation, vous pouvez vous arrêter là et éviter au maximum leur utilisation, lire les prochaines lignes pour avoir quelque chose à dire si on vous embête dessus, ou consulter les dernières pages du Hiberty qui portent sur ce sujet.

A.1 Pourquoi on n'a pas le droit d'hybrider dans la théorie des OM

Ce qu'on fait dans tout ce cours, c'est combiner des orbitales en respectant la symétrie pour obtenir un jeu d'orbitales qui sont pour la plupart orthogonales entre elles

Si on peut appliquer un changement de base à un jeu d'orbitales dégénérées, on ne combine jamais deux orbitales atomiques d'énergies différentes qui sont orthogonales entre elles (cas des OA 2p et 2s). Les orbitales hybrides que l'on obtiendrait ne seraient pas orthogonales, leur énergie pas définie, donc on ne pourrait pas les utiliser pour construire des OM.

A.2 Pourquoi on le fait quand même

Le principe des orbitales hybrides est d'apporter une vision orbitalaire qui s'approche du concept des liaisons covalentes, qui n'existe pas dans la théorie des OM. Cependant, en parallèle une autre théorie, la théorie Valence Bond, a été développée dans ce but.

A.2.1 La théorie valence bond

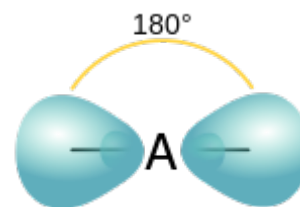
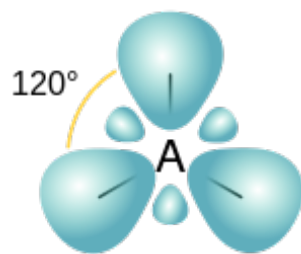
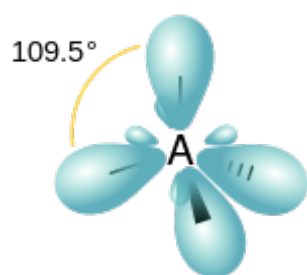
Je ne vais pas m'attarder dessus car ce n'est pas du tout au programme de l'agrégation et en toute honnêteté je n'y connais pas grand chose...

Dans cette théorie, les atomes gardent leur identité au sein de molécules, et les électrons occupent des orbitales atomiques. Comment les liaisons peuvent être modélisées alors ? Les électrons sont localisés sur chaque OA, ce qui ne les empêche pas de pouvoir échanger leur spin : On parlera alors de liaisons covalentes, qui sont localisées. Cette théorie constitue ainsi une formulation quantique du concept classique de liaison chimique que vous connaissez (Lewis, VSEPR).

C'est dans ce contexte qu'on utilise des orbitales hybrides : Par exemple dans CH_4 , pour modéliser quatre liaisons équivalentes, il faut que le carbone dispose de quatre OA équivalentes, que l'on obtient par le changement de base suivant :

$$\begin{aligned}\tau_1 &= \frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) \\ \tau_2 &= \frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y + 2p_z) \\ \tau_3 &= \frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y + 2p_z) \\ \tau_4 &= \frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y - 2p_z)\end{aligned}$$

On parle d'hybridation " sp^3 " car chaque orbitale hybride est constituée d'une orbitale s et de trois orbitales p. On peut construire de la même manière des orbitales sp^2 dans le cas AH_3 et des orbitales sp dans le cas AH_2 .



Orbitales hybrides sp^3 , sp^2 et sp

A.2.2 Où est la vérité dans tout ça ?

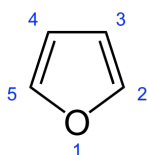
La théorie valence bond, ainsi que la théorie des orbitales moléculaires, permettent d'obtenir des fonctions d'ondes approchées qui semblent très différentes, et il n'y en a pas une plus "juste" que l'autre. De plus, on peut montrer qu'en élevant le degré de sophistication de ces modèles (prise en compte des configurations excitées pour la théorie des OM, ajout d'un terme ionique pour la théorie VB), ces fonctions d'onde convergent vers la même fonction d'onde exacte.

En conclusion, les orbitales hybrides peuvent être utilisées, en chimie organique par exemple, mais il faut avoir conscience qu'on se place dans un cadre différent de la chimie orbitale habituelle. Cependant, il ne faut surtout pas les utiliser dans des raisonnements d'OM comme les calculs de Hückel, interactions entre orbitales frontières, etc.

Annexe B

Résoudre les déterminants de Hückel à la calculatrice

Cette partie concerne ceux qui ont une calculatrice assez sophistiquée, qui sait diagonaliser une matrice. Je vous partage une astuce que j'avais trouvée quand j'é préparais l'agrégation pour vérifier facilement le résultat d'une résolution de déterminant de Hückel. Prenons l'exemple du furane, les équations à résoudre sont :



$$|S(x)| = \begin{vmatrix} x+2 & 0.8 & 0 & 0 & 0.8 \\ 0.8 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0.8 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} x+2 & 0.8 & 0 & 0 & 0.8 \\ 0.8 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0.8 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{B.1})$$

On pourrait utiliser le solveur de la calculatrice, mais ça serait très long et compliqué à mettre en oeuvre, et ne marcherait pas pour les systèmes dégénérés. On va plutôt utiliser le formidable outil de diagonalisation, beaucoup plus performant dans notre cas. L'astuce consiste à ramener l'équation à une équation aux valeurs propres. On peut écrire :

$$\begin{pmatrix} 2 & 0.8 & 0 & 0 & 0.8 \\ 0.8 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0.8 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix} = -x \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

En pratique, il suffit alors d'entrer la matrice $S(0)$ dans sa calculatrice, déterminer ses valeurs propres et vecteurs propres. Attention les valeurs propres données par la calculatrices correspondent à $-x$!

Voici quelques screenshots de la manip à faire sur TI-89, dans le cas du butadiène :

