

LC 5: Application de la méthode de Hückel

Niveau: L2.

- Prérequis:
- * Méthode de Hückel : hypothèses, déterminant séculaire, calcul des OM π de l'éthène et butadiène.
 - * Paramétrisation des hétéroéléments
 - * Contrôle de charge, contrôle orbitalaire
 - * Théorème de Fukui : réactivité des nucléophiles et électrophiles
 - * α -énone : addition 1,4 et 1,2
 - * ~~Diels Alder~~

Intro péda: → Niveau L2 car utile pour comprendre des réactions telles que DA enseignées dès la L2.

→ Avant: cours sur la réactivité + introduction à la méthode de Hückel.

→ calcul de OM π de systèmes simples. Mais dans le cas de systèmes étendus, c'est compliqué. Donc on introduit le logiciel Hulis

→ DA introduite durant la leçon

Objectifs : expliquer des données expérimentales sur les systèmes π conjugués via les calculs de la méthode de Hückel

TD: étude d'autres réactions de Diels - Alder

TP : - numérique: utilisation de Hulis

- expérimentale: réaction de DA.

Intro: → Méthode de Hückel simple ⇒ OM des systèmes π

→ Retour sur le butadiène (Rappel des hypothèses)

slide avec structure et déterminant séculaire.

⇒ information sur les énergies et les coeff. des OM.

→ Intérêt de l'étude de ces systèmes :

- stabilité particulière

- couleur

- réactivité

→ Exemple clef: DA!

Objectifs: * Exposer les résultats de la méthode pour interpréter des résultats expérimentaux

* Etudier la sélectivité de sa réaction de DA.

1 - Propriétés structurales des composés π conjugués.

A) Etude de la stabilité

→ Fait expérimental : énergie d'hydrogénation ^{slide}

⇒ sans conjugaison : enthalpie 2x plus grande mais c'est pas le cas.

"Enthalpie hydrogénation butadiène"
Google image

→ Energie de résonance: $E_R = E(\text{ystème sans conjugaison}) - E(\text{ystème conjugué})$

calcul par le butadiène DESANGES p. 298

⇒ $E_R > 0$ donc stabilisation due à la conjugaison.

→ cas du benzène ^{Google image} ^{slide}

⇒ le benzène est encore plus stable car aromatique

→ Comparaison E_R pour polyène fermé et ouvert

HYBERTY p. 85

⇒ benzène / hexatriène : $\Delta E_R > 0$

cyclobutadiène / butadiène : $\Delta E_R < 0$

slide avec graphe Hyberthy p. 86 ⇒ aromaticité

Tr: les polyènes conjugués admettent des formes méromères.
Peut-on retrouver ce fait par le calcul des orbitales?

B) Notion de charge partielle.

→ $\left\{ \text{CH}_2=\text{CH}^\ominus \leftrightarrow \ominus\text{CH}=\text{CH}_2 \right\} \Rightarrow$ les C1 et C3 semblent porter la même charge partielle.

→ Charge électronique: $q_k = \sum_{i \text{ OM}} n_i c_{ik}^2$ — coeff. de k dans l'OM i
↑ atome k ↑ e⁻ dans l'OM i

calcul avec l'exemple: DESANGES p. 296

→ Slide tableau avec cation et anion

→ cas de l'α-ène: Présentation de Huis

⇒ électrophile donc réaction par la BV

⇒ coeff. se plus gros: C4 } 2 réactivités ≠ suivant
atome de charge positive: C2 } le contrôle
DESANGES p. 454

Tr: On peut anticiper et comprendre sa réactivité de certains composés grâce à sa méthode de Hückel

II - Etude de la réaction de Diels-Alder

A) Retour sur la règle de Alder

→ Introduire la réaction

→ Constante de vitesse ICO Drain p. 240

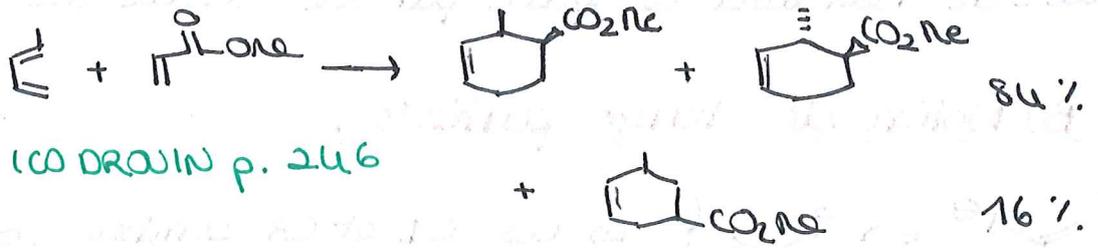
→ Valeurs de E_{H0} / E_{BV} dans chaque cas

⇒ Règle d'Alder FOSSET PC/PC* p. 921

Tr: En changeant le groupement, on peut accélérer la réaction. Mais vous avez également vu que cette réaction est régiosélective.

B) la régiosélectivité

→ Exemple :
slide :



→ calcul des OM sur Hulis ⇒ NE et coeff.

Règle du plus gros coeff.

Tr : slide avec sélectivité

⇒ la réaction semble également stéréospécifique

C) stéréospécificité

→ Approche supra - supra : dans 2 plans parallèles

→ interaction secondaire pour ends par pour exo

⇒ ends favorisée qui mène au produit majoritaire

Conclusion : → Résumé

Ouverture : catalyse

Règle de Woodward Hoff man.

Biblio : - DESANGES PC/PC*

- HYBERTY

- ICO DROUIN

- FOSSET PC/PC*

- VOLATRON, JEAN 2