

# CHIMIE ORBITALAIRE

Théorie de Hückel, Réactivité, Règles de Woodward-Hoffmann, Transpositions

Martin VÉROT



## Prérequis

- **Théorie des groupes** (groupe irréductible, décomposition etc..)
- Chimie quantique /atomistique (Hamiltonien, orbitales atomiques)
- Théorie de Hückel
- Orbitales classiques (éthylène, CO, allyl, butadiène, cyclopentadiène, benzène)

## Leçons

- LG n° 4 : Méthode Hückel simple (application à la réactivité des molécules organiques exclue).
- LG n° 10 : Diagrammes des orbitales moléculaires de molécules diatomiques : principe de construction et exploitation.
- LO n° 3 : Alcènes.
- LO n° 6 : Réactivité électrophile du groupe carbonyle (acides carboxyliques et dérivés exclus).
- LO n° 9 : Régiosélectivité en chimie organique.
- LO n° 14 : Réactions radicalaires en chimie organique.
- LO n° 25 : Réactions de formation de cycles en chimie organique.
- LO n° 31 : Réactions péricycliques.
- **LO n° 33** : Application de l'approximation des orbitales frontières en chimie organique.

## Montages

- **MO n° 9** : Réactions péricycliques.
- **MO n° 11** : Réactions de transposition en chimie organique.

## Annales

- 2000A Première partie I.
- 2000C Taxol, deuxième partie, question 1-4).
- 2001C Partie A.
- 2002C Premier problème Partie 1. et deuxième problème partie I.
- 2005C Première partie II.
- 2006A Première partie III.
- 2006C Partie A, I et II.
- 2009A Partie C-I.
- 2010A III-2.
- 2011C Partie I-1.

## Prix Nobel

- **1950 Otto Diels, Kurt Alder** Pour avoir découvert et développé la synthèse diénique ;
- **1966 Robert Sanderson Mulliken** Pour son travail fondamental concernant les liaisons chimiques et la structure électronique des molécules par la méthode des orbitales moléculaires ;
- **1979 Herbert C. Brown, Georg Wittig** Pour les progrès apportés, par leurs travaux respectifs, sur les composés du bore et du phosphore, aux méthodes de la synthèse organique ;
- **1981 Ken'ichi Fukui, Roald Hoffmann** Pour leurs théories, développée chacune séparément, sur le cours des réactions chimiques ;

- 1998 **Walter Kohn, John A. Pople** Pour ses développements de la théorie de la fonctionnelle de la densité et pour avoir développé des méthodes de calculs informatiques en chimie quantique ;
- 2005 **Yves Chauvin, Robert Grubbs, Richard R. Schrock** Pour leurs travaux sur le développement de la méthode de la métathèse en synthèse organique

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Résolution de l'équation de Schrödinger pour des molécules organiques</b>	<b>9</b>
1.1 Hypothèses	9
1.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer	10
1.1.2 Approximation monoélectronique/champ moyen	10
1.1.3 Méthode LCAO	11
1.1.4 Déterminant séculaire	12
1.2 Paramétrisation et méthode de Hückel	12
1.2.1 Méthode de Hückel simple	12
1.2.2 Méthode de Hückel étendue	14
1.2.3 Analyse du résultat	14
1.2.4 Méthodologie	15
1.3 Applications	15
1.3.1 Polyènes	15
1.3.2 Hydrocarbures alternants	16
<b>2 Méthode des fragments</b>	<b>17</b>
2.1 Principe	17
2.2 Approche perturbative	17
2.2.1 Calcul général	18
2.2.2 Cas d'orbitales non dégénérées	18
2.2.3 Application à la méthode des fragments	20
2.3 Quelques fragments classique	25
2.3.1 AH <sub>2</sub> linéaire	25
2.3.2 AH <sub>2</sub> coudé	26
2.3.3 AH <sub>3</sub> plan	27
2.3.4 AH <sub>3</sub> pyramidal	28
2.3.5 AH <sub>4</sub> tétraédrique	29
2.3.6 AH <sub>4</sub> plan carré	30
2.3.7 AH <sub>6</sub> octaédrique	30
2.4 Quelques fragments de type Hückel classique	30
2.4.1 L'éthylène	30
2.4.2 Le propène	30
2.4.3 Le butadiène	31
2.4.4 Le cyclopentadiène	31
2.4.5 Le benzène	31

<b>3</b>	<b>Prévision de la réactivité</b>	<b>33</b>
3.1	Prévision de réactivité et lien avec les profils d'énergie potentielle . . . . .	33
3.2	Équation de Klopman-Salem . . . . .	34
3.3	Hypothèse de Fukui . . . . .	35
3.4	Exception notable : prédiction de la réactivité relative des dérivés carbonyles	37
<b>4</b>	<b>Approche orbitale des réactions ioniques</b>	<b>39</b>
4.1	Orbitales du groupe carbonyle . . . . .	39
4.2	Assistance électrophile . . . . .	40
4.3	Addition 1,2/1,4 . . . . .	40
4.4	Attaque non-perpendiculaire de Bürgi-Dunitz . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Réactions péricycliques</b>	<b>43</b>
5.1	Réactions de cycloaddition . . . . .	44
5.1.1	Règles de Woodward-Hoffmann . . . . .	44
5.1.2	Réaction de Diels-Alder . . . . .	49
5.1.3	Cas des réactions de Wittig . . . . .	50
5.1.4	Réactions chélotropiques . . . . .	51
5.1.5	Additions 1,3 dipolaires . . . . .	51
5.2	Réactions électrocycliques . . . . .	52
5.2.1	Règles de Woodward-Hoffmann . . . . .	52
5.2.2	Torquosélectivité . . . . .	56
5.3	Réactions de transposition sigmatropique . . . . .	56
5.3.1	Règles de Woodward-Hoffmann . . . . .	57
5.3.2	Séréosélectivité . . . . .	58
5.4	Conclusion : les règles de Dewar-Zimmerman . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Réactions radicalaires</b>	<b>61</b>
6.1	Abstraction/addition d'hydrogène ou d'halogène . . . . .	61
6.2	Addition sur une double liaison . . . . .	62
6.2.1	Polymérisation alternée . . . . .	62
6.2.2	Régio/stéréosélectivité . . . . .	62
<b>7</b>	<b>Le fourre-tout orbitalaire</b>	<b>65</b>
7.1	Théorie HSAB, les fondements . . . . .	65
7.2	Les orbitales hybrides, théorie <i>Valence Bond</i> et formes mésomères . . . . .	66
7.3	Descente en symétrie . . . . .	67
7.4	Limites de la théorie des orbitales frontières . . . . .	67
	<b>Conclusion</b>	<b>69</b>

# Introduction

LA THÉORIE des orbitales frontières a réussi à s'imposer (surtout auprès des chimistes organiciens) car elle permet de rationaliser les propriétés spectroscopiques et de réactivité à l'aide d'une vision statique et simplifiée des choses. Son utilisation est encore courante malgré l'évolution des calculs. En effet, la théorie de Hückel étendue est maintenant le domaine des physiciens du solide (approche *tight-binding*) alors que les chimistes utilisent plutôt la DFT et peuvent prendre en compte des effets de solvant (soit en faisant de la réactivité avec des champs de force réactifs ou via des approches statiques de type COSMO). Cependant, les résultats qualitatifs sont encore souvent présentés à l'aide de schémas orbitales qui suffisent la majeure partie du temps à reproduire des calculs poussés.

Le cours va ici se concentrer sur une approche purement orbitale de la réactivité en chimie organique. Le but est de fournir des éléments simples de compréhension d'ouvrages plus poussés comme l'excellent *Introduction à la chimie quantique* de Philippe Hiberty et Nguyễn Trong Anh [1] ou *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions* de Ian Fleming. [2]



# Chapitre 1

## Résolution de l'équation de Schrödinger pour des molécules organiques

Normalement, toutes les bases ont été vues lors du cours de *Chimie théorique de base*. Seules quelques étapes et rappels sont donc présentés ici.

Comme souvent en chimie théorique, le problème se résume à résoudre l'équation de Schrödinger. Cette fois, la résolution devrait prendre en compte l'évolution de la *dynamique* des noyaux pour prendre en compte la réactivité. Nous verrons que la résolution de l'équation de Schrödinger *statique* pour les réactifs et/ou les produits suffit le plus souvent pour comprendre la réactivité.

### 1.1 Hypothèses

Comme d'habitude, la première étape est d'écrire l'équation de Schrödinger avant de faire des hypothèses pour en simplifier la résolution.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

avec :

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n 1_{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{Ne}} \quad (1.2)$$

où :

- $\hat{T}_N$  est l'énergie cinétique des noyaux ;
- $\hat{V}_{NN}$  est la répulsion noyau-noyau ;
- $\hat{T}_e$  est l'énergie cinétique des électrons ;
- $\hat{V}_{ee}$  est la répulsion électron-électron ;
- $\hat{V}_{Ne}$  est l'attraction électron-noyau.

En pratique, la chimie organique se concentre sur des atomes de faible numéro atomique. On peut donc légitimement négliger tout couplage spin-orbite qui est d'autant plus important que le numéro atomique est élevé. Les phénomènes de phosphorescence et de croisements inter-systèmes ne seront donc pas étudiés ici.

### 1.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer<sup>a</sup> permet de simplifier l'expression de la fonction d'onde en découplant la partie électronique et nucléaire :

$$\Psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = \Psi_e(r_1, \dots, r_n; R_1, \dots, R_N) \times \Psi_N(R_1, \dots, R_N) \quad (1.4)$$

La position des différents noyaux est alors uniquement considérée comme un ensemble de paramètres.

Au lieu de résoudre l'hamiltonien complet, on peut alors se concentrer sur la résolution de l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (1.5)$$

Le terme de répulsion électronique  $\hat{V}_{ee}$  empêche la résolution analytique au delà de quelques électrons. Il faut alors faire des approximations supplémentaires pour tenter de résoudre l'équation de Schrödinger « électronique ».

### 1.1.2 Approximation monoélectronique/champ moyen

Pour cela, on utilise l'approximation monoélectronique conjuguée à une approche de champ moyen. Au lieu d'avoir une unique équation qui couple simultanément les  $n$  électrons, on résout  $n$  équations en estimant que chaque électron se comporte comme un électron naviguant dans un champ moyen généré par les noyaux ainsi que les autres électrons.

$$\hat{H}'_e = \hat{T}_e + \sum_{i=1}^n V_i^{\text{eff}}(r_i) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i(r_i) \quad (1.6)$$

On peut alors ré-écrire l'hamiltonien en séparant chacun des électrons. C'est ce que l'on appelle l'approximation monoélectronique. En faisant cet enchaînement, on néglige ce que l'on appelle la corrélation électronique qui fait qu'à tout moment, les électrons vont se repousser localement. Dans la plupart des cas, pour des molécules proches de leur état d'équilibre, cette approche permet tout de même de reproduire 95% ou plus de la fonction d'onde électronique totale.<sup>b</sup>

Après avoir effectué ces approximations, il est alors possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien monoélectronique :

$$\hat{h}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (1.7)$$

a.

#### Born–Oppenheimer (BO) approximation

Representation of the complete wavefunction as a product of an electronic and a nuclear part

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r; R) \times \Psi_N(R) \quad (1.3)$$

where the two wave-functions may be determined separately by solving two different Schrödinger equations. The validity of the Born–Oppenheimer approximation is founded on the fact that the ratio of electronic to nuclear mass  $\left(\frac{m_e}{M_A} \approx 5 \times 10^{-4}\right)$  is sufficiently small and the nuclei, as compared to the rapidly moving electrons, appear to be fixed. The approximation breaks down near a point where two electronic states acquire the same energy (see Jahn–Teller effect). [...]

b. Cependant, il faut être conscient que pour un exemple aussi simple que la dissociation de  $H_2$  on effectue une grosse approximation lorsqu'on regarde la situation à longue distance (une erreur de l'ordre de 50%). Ce genre de « problèmes » se retrouve dans le cas des éléments de transition pour lesquelles les électrons sont dans des orbitales fortement localisées sur un centre métallique.

où  $\phi_i$  est une *orbitale moléculaire*. Objet tridimensionnel que l'on peut représenter et dont le carré donne la probabilité de présence de l'électron. On représente en général des surfaces d'iso-densité en colorant différemment les régions de l'espace ayant des signes opposés.

La fonction d'onde électronique finale s'exprime alors de manière « très simple » à partir de l'expression des différentes orbitales moléculaires. Si le choix le plus naturel est de prendre un produit de Hartree :

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \phi_j(r_i) \quad (1.8)$$

Il faut tout de même respecter le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde par échange de deux électrons, il faut donc en fait utiliser un déterminant de Slater :<sup>c</sup>

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_1(r_1) \dots \phi_n(r_n)| \quad (1.9)$$

L'énergie totale associée à la fonction d'onde est alors la somme des différentes énergies orbitales :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (1.10)$$

### 1.1.3 Méthode LCAO

Pour l'expression des orbitales moléculaires, on pourrait à priori utiliser n'importe quelle base complète de fonctions. En pratique, on utilise les orbitales atomiques  $\chi_j$  qui présentent l'avantage de permettre d'avoir une lecture « chimique » de la fonction d'onde.<sup>d</sup> En effet, on peut alors lire directement la contribution d'un atome particulier à l'orbitale moléculaire et donc à la fonction d'onde électronique totale.

Dans ces conditions, l'orbitale moléculaire est une combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA en français ou *Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO en anglais) :

$$\phi_i = \sum_j c_{i,j} \chi_j \quad (1.11)$$

L'équation (1.7) projetée sur une orbitale atomique  $\chi_k$  donne :

$$\left\langle \chi_k \left| \hat{h} \right| \sum_j c_{i,j} \chi_j \right\rangle = \epsilon_i \left\langle \chi_k \left| \sum_j c_{i,j} \chi_j \right\rangle \right. \quad (1.12)$$

qui se ré-écrit :

$$\sum_j c_{i,j} \underbrace{\left\langle \chi_k \left| \hat{h} \right| \chi_j \right\rangle}_{h_{k,j}} = \sum_j c_{i,j} \epsilon_i \underbrace{\left\langle \chi_k \left| \chi_j \right\rangle}_{s_{k,j}} \quad (1.13)$$

Cette méthode est rigoureuse si la base qu'on utilise est complète, ce qui est rarement le cas : on prend en général un sous-ensemble d'orbitales (ou d'ondes planes) que l'on espère suffisant pour reproduire les propriétés du système. C'est cette troncature qui transforme la méthode (exacte) en approximation (approchée).

c. Pour aller au-delà de l'approximation monoélectronique, il faudrait rajouter d'autres déterminants de Slater et minimiser l'énergie totale en fonction du développement de la fonction d'onde sur ces différents déterminants. Mais on sort alors *largement* du cadre de l'agrégation de chimie.

d. Il est également possible d'utiliser des ondes planes, ce qui est souvent fait en chimie du solide, mais vous le verrez dans un autre cours.

### 1.1.4 Déterminant séculaire

Comme on cherche des solutions autres que la solution nulle pour laquelle  $\epsilon_i = 0$ , on peut reformuler ce problème sous la forme d'un déterminant, appelé déterminant séculaire :<sup>e</sup>

$$|h_{k,j} - \epsilon_i S_{k,j}| = 0 \quad (1.14)$$

dont la résolution donne les énergies  $\epsilon_i$  pour toutes les orbitales moléculaires du système.

Une fois les énergies trouvées, les différents coefficients sont connus en résolvant l'équation (1.13) dans laquelle l'énergie est maintenant numériquement connue. En pratique, les orbitales doivent également être normées ce qui mène à la relation :

$$\sum_j \sum_k c_{i,j} c_{i,k} S_{j,k} = 1 \quad (1.15)$$

Toutes ces étapes correspondent à la résolution du système linéaire :

$$HC = SCE \quad (1.16)$$

où  $H$  est la matrice du hamiltonien définie par  $H_{j,k} = h_{j,k}$ ,  $S$  est la matrice de recouvrement  $S_{j,k} = S_{j,k}$  et  $E_{j,k} = \epsilon_j \delta_{j,k}$ .

## 1.2 Paramétrisation et méthode de Hückel

La difficulté pour la résolution des équations présentées précédemment passe alors par la paramétrisation des intégrales  $h_{j,k}$  et  $S_{j,k}$ . Bien que cette problématique soit un pan entier de la chimie computationnelle actuelle, les méthodes de Hückel ont encore une utilité qualitative pour comprendre certaines réactions et quantitatives dans le cas de sa version « étendue » en physique.

### 1.2.1 Méthode de Hückel simple

La méthode de Hückel simple s'applique généralement à la compréhension du système  $\pi$  de molécules conjuguées. Elle est encore couramment enseignée car elle a l'avantage d'utiliser très peu de paramètres tout en reproduisant qualitativement de nombreuses constatations expérimentales.

Nous avons vu au paragraphe précédent que les différents paramètres étaient les termes  $h_{j,k}$  ainsi que les  $S_{j,k}$ . Dans le cas le plus général, la résolution ne peut être que numérique. L'intérêt de la méthode de Hückel est de ne garder que quelques valeurs non nulles pour ces différents coefficients.

Pour les coefficients  $h_{j,k}$ , on choisit la convention suivante :

$$\begin{cases} h_{i,i} = \alpha_i \\ h_{j,i} = \beta_i \\ h_{i,j} = 0 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Si } i \text{ et } j \text{ sont adjacents.} \\ \text{Sinon.} \end{array} \quad (1.17)$$

Pour les coefficients  $S_{j,k}$ , on choisit la convention suivante :

$$\begin{cases} S_{i,i} = 1 \\ S_{j,i} = 0 \end{cases} \quad \text{Si } i \neq j \quad (1.18)$$

e. En référence aux équations séculaires qui cherchaient à reproduire une perturbation du mouvement des planètes. (Lagrange et Laplace, 1774)

En pratique, pour les valeurs de  $\alpha_i$  et  $\beta_i$ , on prend comme référence les valeurs pour le carbone :

$$\alpha_C = \langle p_z \mid \hat{h} \mid p_z \rangle \quad \text{Intégrale coulombienne} \quad (1.19)$$

L'intégrale coulombienne est en première approximation égale à l'énergie qu'a un électron dans une orbitale p du carbone. De même, on introduit l'intégrale de résonance.

$$\beta_{C-C} = \langle p_{z,1} \mid \hat{h} \mid p_{z,2} \rangle \quad \text{Intégrale de résonance} \quad (1.20)$$

La valeur de  $\beta$  est pour sa part plus controversée, en fonction des propriétés observées, on peut être amené à changer sa valeur pour coller le mieux possible à l'expérience.

## $\beta$ est négatif, $\beta < 0$

Dans l'approximation de Mulliken, la valeur de  $\beta$  est proportionnelle au recouvrement :

$$\beta = kS \quad (1.21)$$

Ce choix d'hypothèses et de paramétrisation doit vous amener à de nombreuses questions :

- Pourquoi choisir le même  $\beta$  pour une chaîne de carbone alors qu'il y a alternance des liaisons ?
- Pourquoi la valeur de  $\alpha$  est la même quel que soit l'environnement électronique du carbone ?
- Pourquoi le recouvrement est-il négligé alors qu'en pratique il vaut environ 0,2 pour un recouvrement  $\pi$  et 0,6 pour un recouvrement  $\sigma$  ?
- Pourquoi n'utilise-t-on pas la méthode Hückel simple sur le système  $\sigma$  ?
- Comment peut-on décrire un polyène en négligeant le recouvrement entre atomes adjacents alors que c'est ce qui engendre la liaison ?

Pour les hétéro-éléments  $X = (O, S, N, F, CH_3)$ , on exprime  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  en fonction de  $\alpha_C$  et  $\beta_{C-C}$  :

$$\alpha_X = \alpha_C + k\beta_{C-C} \quad (1.22)$$

$$\beta_{C-X} = p\beta_{C-C} \quad (1.23)$$

$$(1.24)$$

Quelques valeurs sont données dans le tableau 1.1. Comme on s'intéresse le plus souvent à des systèmes carbonés, la valeur de  $\beta_i$  caractérise une liaison C-X.

Atome	Nombre d'électrons	Exemple	$\alpha_i$	$\beta_i$
N	1	pyridine	$\alpha + 0,5\beta$	$\beta$
	2	pyrole	$\alpha + 1,5\beta$	$0,8\beta$
O	1	acroléine	$\alpha + \beta$	$\beta$
	2	énolate	$\alpha + 2\beta$	$0,8\beta$
F	2		$\alpha + 3\beta$	$0,7\beta$
CH <sub>3</sub>	2	éthanal	$\alpha + 2\beta$	$0,7\beta$

**Tableau 1.1** – Valeurs des coefficients  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  pour quelques hétéroatomes.

Comme toute méthode paramétrée, le choix des paramètres est (très) discutable. Cependant, il permet tout de même de reproduire correctement certaines tendances générales.

## 1.2.2 Méthode de Hückel étendue

Dans l'approche Hückel étendue, les systèmes  $\sigma$  peuvent également être traités et les termes de recouvrements  $S_{j,k}$  ne sont plus nuls. Si l'aspect calculatoire est renforcé, en pratique, lorsque l'on utilise la méthode des fragments, on fait « avec les mains » ce que fait la méthode de Hückel de manière « rigoureuse ».

Une des approximations généralement utilisée est celle de Wolfsberg-Helmholz qui lie les termes  $h_{j,k}$  au recouvrement et aux termes diagonaux  $h_{j,j}$  :

$$h_{i,j} = \frac{K}{2} S_{i,j} (h_{i,i} + h_{j,j}) \quad (1.25)$$

où  $K$  est un paramètre souvent pris égal à 2.

## 1.2.3 Analyse du résultat

Au-delà de la vision des orbitales et de la lecture des coefficients, il est possible de calculer différentes grandeurs qui caractérisent certaines propriétés de la molécule.

### Indice de liaison

$$D_{i,j} = \sum_p n_p c_{p,i} c_{p,j} \quad (1.26)$$

La sommation est faite sur l'ensemble des orbitales occupées.  $n_p$  est le nombre d'occupation de l'orbitale moléculaire  $\phi_p$  (égal à 2 si on a une molécule à couche fermée).

Cela permet de voir qualitativement le nombre de liaison entre les deux atomes.

**Population de recouvrement** De manière analogue, en méthode de Hückel étendue, on définit :

$$P_{i,j} = \sum_p n_p c_{p,i} c_{p,j} S_{i,j} \quad (1.27)$$

En Hückel simple, seul  $P_{i,i}$  est non nul.

### Population nette d'une orbitale atomique

$$P_i = P_{i,i} = \sum_p n_p c_{p,i}^2 \quad (1.28)$$

Qui quantifie l'occupation d'une orbitale atomique.

En méthode de Hückel étendue, on utilise la population brute de l'orbitale :

$$P'_i = P_i + \sum_{j \neq i} P_{i,j} \quad (1.29)$$

### Charge nette d'un atome

$$Q_A = Z'_A - \sum_{\phi_p \in A} q_i \quad (1.30)$$

où  $Z'_A$  est le nombre d'électrons  $\pi$  impliqués dans le système  $\pi$  avant interaction (en général,  $Z'_A = 1$  ou 2).

## 1.2.4 Méthodologie

En pratique, il suffit de suivre ces différentes étapes pour appliquer la méthode de Hückel :

1. Dessiner la molécule en numérotant les atomes ;
2. Déterminer le nombre d'électrons apportés par chaque élément ;
3. Écrire le déterminant séculaire correspondant. Si le système ne comporte que des carbones, on effectue souvent le changement de variable  $x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$  ;
4. Trouver les valeurs propres (soit par diagonalisation directe, soit en utilisant les propriétés de symétrie)
5. À l'aide de l'expression des énergies, en déduire la valeur des différents coefficients.

En pratique l'étape 2 est la plus délicate.

Pour le côté pratique, je vous recommande vivement d'utiliser le programme HuLis [3] qui permet de faire les calculs de type Hückel simple en quelques clics tout en offrant le calcul des orbitales moléculaires, des charges partielles, etc. Il est multi-plateforme.

## 1.3 Applications

### 1.3.1 Polyènes

**Polyènes linéaires** Pour des polyènes linéaires de formule  $C_nH_{n+2}$  le déterminant séculaire a une structure prédéterminée :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & x & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 1 & x & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 1 \\ 0 & \cdots & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (1.31)$$

L'expression des énergies et des coefficients dans les différentes orbitales a été effectué par Coulson :

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i}{n+1}\pi\right) \quad i \in [1, n] \quad (1.32)$$

Pour l'orbitale  $\phi_i$ , la décomposition sur les orbitales atomiques  $\chi_j$  est la suivante :

$$c_{i,j} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(j\frac{i}{n+1}\pi\right) \quad (1.33)$$

**Polyènes cycliques** De même, on peut faire la résolution pour un polyène linéaire pour lequel le déterminant a la forme :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 1 & x & \ddots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (1.34)$$

On a alors :

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i}{n}2\pi\right) \quad \begin{cases} -\frac{n-1}{2} \leq i \leq \frac{n-1}{2} & \text{si } n \text{ est impair} \\ -\frac{n}{2} \leq i \leq \frac{n}{2} & \text{si } n \text{ est pair} \end{cases} \quad (1.35)$$

Ces énergies peuvent être représentées de manière graphique à l'aide d'un cercle de Frost (figure 1.1)

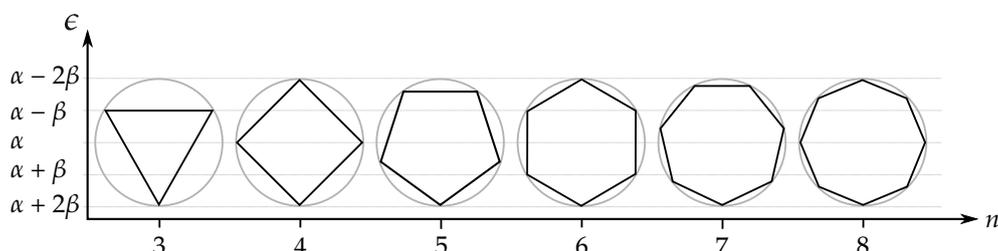


Figure 1.1 – Cercles de Frost pour plusieurs polyènes cycliques.

Pour l'orbitale  $\phi_i$ , la décomposition sur les orbitales atomiques  $\chi_j$  est la suivante :

$$c_{i,j} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{n}} \sin\left(j\frac{i}{n}2\pi\right) & \text{pour } j > 0 \\ \sqrt{\frac{2}{n}} \cos\left(j\frac{i}{n}2\pi\right) & \text{pour } j \leq 0 \end{cases} \quad (1.36)$$

### 1.3.2 Hydrocarbures alternants

La topologie de certaines molécules permet d'effectuer des simplifications liées à des propriétés sous-jacentes. Les hydrocarbures alternants en font partie : pour ces molécules, on peut « étoiler » un atome sur deux liés par le squelette  $\sigma$ . Si un atome étoilé n'est jamais entouré d'un autre atome étoilé, alors il est alternant (figure 1.2). Cette propriété permet de dégager certaines règles sur les énergies et les orbitales associées.

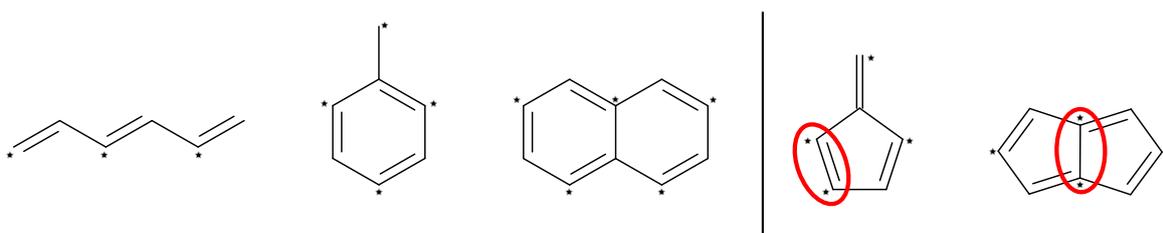


Figure 1.2 – Exemples d'hydrocarbures alternants ou non.

1. Toutes les énergies des orbitales sont symétriques par rapport à  $\alpha$ . De plus, si on a une orbitale  $\phi_j$  d'énergie  $\epsilon_j$  par rapport à  $\alpha$ , alors l'orbitale  $\phi_{-j}$  d'énergie  $-\epsilon_j$  a les mêmes coefficients sur les orbitales  $\chi_k$  des atomes étoilés et le signe est opposé pour les atomes non-étoilés.

$$\begin{cases} c_{-j,k} = c_{j,k} & \text{si } k \text{ est étoilé} \\ c_{-j,k} = -c_{j,k} & \text{si } k \text{ n'est pas étoilé} \end{cases} \quad (1.37)$$

2. Si le système a un nombre de centres pair la charge totale de la molécule est nulle.

# Chapitre 2

## Méthode des fragments

Très souvent, il est nécessaire d'étudier des molécules de complexité croissante. Plutôt que de repartir de zéro à chaque fois, il peut être plus facile de connaître quelques orbitales de certains fragments qui vont être des briques élémentaires. Ces briques vont ensuite permettre de construire progressivement des édifices moléculaires beaucoup plus complexes. Sur le fond, cette méthode repose simultanément sur la théorie des perturbations et la théorie des groupes. L'avantage est de pouvoir construire de manière qualitative des orbitales d'édifices complexes sans aucun calculs, uniquement avec des règles de construction simples.

Il n'est pas forcément nécessaire de connaître par cœur tous les fragments, mais il faut être capable de les reconstruire de manière qualitative en 5 à 10 minutes *maximum*. On s'intéresse ici à la construction de molécules du bloc s et p, pour le bloc d, je vous renvoie au cours sur les complexes.

### 2.1 Principe

Dans tous les cas, on cherche à faire un découpage entre deux fragments qui respectent la symétrie de la molécule finale. On construit des orbitales de symétrie pour chacun des fragments, puis on met en place l'interaction. Le plus simple est d'utiliser au maximum la théorie des groupes et la décomposition en représentations irréductible pour savoir si l'interaction entre les différentes orbitales est nulle ou non. On espère ainsi se limiter au cas simple d'interaction entre 2 orbitales (dégénérées ou non) ou 3 orbitales en interaction. En effet, dans ces cas simples, les règles de construction permettent de s'en sortir de manière qualitative.

Vous devez garder à l'esprit que lors de la mise en place des interactions, il est possible de savoir qui interagit avec qui, mais vous ne pouvez pas être quantitatif avec une approche « avec les mains ». Il faut donc se laisser guider par l'énoncé si jamais le placement des orbitales est litigieux. De même, vous pouvez effectuer quelques inversions pour les énergies orbitales sans que ce soit dramatique. Vu que l'on s'intéresse souvent uniquement à la HO et/ou la BV, l'essentiel est que ces deux orbitales soient bonnes.

### 2.2 Approche perturbative

Souvent, on utilise une méthode perturbative pour prédire l'évolution qualitative des énergies orbitales ainsi que leur allure. Pour un résultat exact, il faudrait utiliser une approche variationnelle qui consiste à calculer l'hamiltonien et le diagonaliser pour trouver les

énergies propres du système avec les orbitales associées. Comme le calcul exact est souvent hors de portée dans le cadre d'un écrit, la méthode perturbative présente l'avantage d'être plus facilement applicable.

## 2.2.1 Calcul général

Ce calcul est un peu technique, mais il faut savoir le faire à l'écrit (voir le sujet de 1994 C Partie 1). Ici, on va faire les choses de manière « approchée », vous pouvez aller lire le Messiah ou le Cohen-Tannoudji pour un développement rigoureux et détaillé.

Le point de départ est la résolution d'un hamiltonien de référence  $\hat{H}^0$ . Pour cet hamiltonien, on dispose d'un jeu de fonction d'onde et d'énergies propres associées  $\{\psi_i^0, E_i^0\}$  qui vérifie l'équation de Schrödinger. Les  $\Psi_i^0$  sont supposés orthonormées.

$$\hat{H}^0 \Psi_i^0 = E_i^0 \Psi_i^0 \quad (2.1)$$

On cherche ensuite à résoudre une nouvelle équation de Schrödinger dans laquelle on a un nouveau terme :

$$\hat{H}' = \hat{H}^0 + \hat{W} \quad (2.2)$$

Avec  $\hat{W}$  l'hamiltonien de perturbation qui peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{W} = \lambda \hat{V} \quad (2.3)$$

Quand  $\lambda = 1$ , on a  $\hat{W} = \hat{V}$ . On verra que l'utilisation de  $\lambda$  permet de décomposer l'effet de la perturbation  $\hat{V}$ .

Pour résoudre la nouvelle équation de Schrödinger, on décompose la fonction d'onde en développement polynomial de  $\Psi_i$  et  $E_i$  :

$$\Psi_i = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \Psi_i^{(k)} \quad E_i = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_i^{(k)} \quad (2.4)$$

Les termes  $\Psi_i^{(k)}$  sont les corrections d'ordre  $k$  de la fonction d'onde et  $E_i^{(k)}$  les corrections d'ordre  $k$  de l'énergie. Comme la base de  $\Psi_i^0$  peut servir de décomposition des  $\Psi_i^{(k)}$ , on peut ré-écrire ces termes sous la forme :

$$\Psi_i^{(k)} = \sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 \quad (2.5)$$

## 2.2.2 Cas d'orbitales non dégénérées

On va ici supposer que les niveaux sont non dégénérés. Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on va procéder par identification des différents termes apparaissant dans le polynôme.

$$\hat{H}' \Psi = E_i \Psi \quad (2.6)$$

En utilisant les équations (2.3), (2.4) et (2.5) on obtient :

$$\underbrace{(\hat{H}^0 + \lambda \hat{V})}_{\hat{H}'} \underbrace{\left[ \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left( \sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 \right) \right]}_{\Psi_i} = \underbrace{\sum_{k=0}^{\infty} (\lambda^k E_i^{(k)})}_{E_i} \underbrace{\left[ \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left( \sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 \right) \right]}_{\Psi_i} \quad (2.7)$$

On peut réordonner les différents termes selon les puissances successive de  $\lambda$  :

$$\sum_{k=0}^{\infty} \hat{H}^0 \lambda^k \sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 + \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^{k+1} \hat{V} \sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 = \sum_{k=0, l+m=k}^{\infty} \lambda^m E_i^{(m)} \lambda^l \sum_j c_{i,j}^{(l)} \Psi_j^0 \quad (2.8)$$

$$= \sum_{k=0, l+m=k}^{\infty} \lambda^k E_i^{(m)} \sum_j c_{i,j}^{(l)} \Psi_j^0 \quad (2.9)$$

$$\hat{H}^0 \sum_j c_{i,j}^{(0)} \Psi_j^0 + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_j \lambda^k \left( c_{i,j}^{(k)} \hat{H}^0 + c_{i,j}^{(k-1)} \hat{V} \right) \Psi_j^0 = \sum_{k=0, l+m=k}^{\infty} \sum_j \lambda^k E_i^{(m)} c_{i,j}^{(l)} \Psi_j^0 \quad (2.10)$$

Pour que cette équation soit vérifiée pour toutes les valeurs de  $\lambda$ , il faut que les deux polynômes soient égaux à gauche et à droite de l'équation.

### Ordre 0

Si on ne garde que les termes pour lesquels  $k = 0$  dans l'équation (2.10), on a alors :

$$\hat{H}^0 \sum_j c_{i,j}^{(0)} \Psi_j^0 = E_i^{(0)} \sum_j c_{i,j}^{(0)} \Psi_j^0 \quad (2.11)$$

Si on projette l'équation (2.11) sur les différents  $\Psi_j^0$ , on trouve :

$$c_{i,j}^{(0)} = \delta_{i,j} \iff \Psi_i^{(0)} = \Psi_i^0 \quad \text{et} \quad E_i^{(0)} = E_i^0 \quad (2.12)$$

On retrouve que si la perturbation tend vers zéro, alors les fonctions d'ondes et les énergie initiales sont bien solution du problème.

### Ordre 1

Si on ne garde que les termes pour lesquels  $k = 1$  dans l'équation (2.10), on a alors :

$$\sum_j c_{i,j}^{(1)} E_j^0 \Psi_j^0 + \hat{V} \Psi_i^0 = E_i^0 \sum_j c_{i,j}^{(1)} \Psi_j^0 + E_i^{(1)} \Psi_i^0 \quad (2.13)$$

Si on projette l'équation (2.13) sur les différents  $\Psi_l^0$  :

$$\begin{cases} c_{i,i}^{(1)} E_i^0 + \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle = E_i^0 c_{i,i}^{(1)} + E_i^{(1)} & \text{si } l = i \\ c_{i,l}^{(1)} E_l^0 + \langle \Psi_l^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle = E_i^0 c_{i,l}^{(1)} & \text{si } l \neq i \end{cases} \iff \begin{cases} E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle = V_{ii} \\ c_{i,l}^{(1)} = \frac{\langle \Psi_l^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_l^0} = \frac{V_{ij}}{E_i^0 - E_l^0} \end{cases} \quad (2.14)$$

Il manque la valeur de  $c_{i,i}^{(1)}$  qui est nul à cause de la normalisation. Si on se limite à l'ordre 1, l'énergie et la fonction d'onde ont les expressions suivantes :

$$E_i = E_i^0 + \lambda V_{i,i} + O(\lambda^2) \quad (2.15)$$

$$\Psi_i = \Psi_i^0 + \lambda \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{E_i^0 - E_j^0} \Psi_j^0 + O(\lambda^2) \quad (2.16)$$

Il faut ici remarquer que l'énergie à l'ordre 1 s'exprime uniquement en fonction de la fonction d'onde à l'ordre 0. De même, la correction de la fonction d'onde fait intervenir le rapport  $\frac{V_{ij}}{E_i^0 - E_j^0}$ , elle n'est valable que si  $V_{i,j}$  est petit devant toutes les différences  $E_i^0 - E_j^0$ .

Si on avait des états dégénérés, le terme  $E_i^0 - E_j^0$  créerait une divergence dans l'expression des coefficients.

## Ordre 2

Il faudrait écrire le terme pour lequel  $k = 2$  dans l'équation (2.10), pour arriver aux résultats suivants :

$$E_i^{(2)} = \sum_{i \neq j} \frac{|\langle \Psi_j^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad (2.17)$$

De même :

$$\begin{cases} c_{i,l}^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{V_{lj}V_{ji}}{(E_i^0 - E_j^0)(E_i^0 - E_l^0)} - \frac{V_{il}V_{ii}}{(E_i^0 - E_l^0)^2} & \text{si } l \neq i \\ c_{i,i}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}^2}{(E_i^0 - E_j^0)^2} \end{cases} \quad (2.18)$$

### 2.2.3 Application à la méthode des fragments

On va supposer que l'on a deux fragments A et B pour lesquels on connaît les hamiltoniens  $\hat{H}_A$  et  $\hat{H}_B$ . À très grande distance les deux fragments sont sans interaction et l'hamiltonien  $\hat{H}^0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B$ . Les fonctions d'ondes initiales ainsi que les énergies sont les orbitales moléculaires et les énergies des fragments A et B. L'hamiltonien d'interaction entre les fragments A et B sera le hamiltonien de perturbation.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + W_{A-B} \quad (2.19)$$

On peut prendre deux exemples différents :

1. deux fragments initialement sans interaction qui se mettent à interagir ;

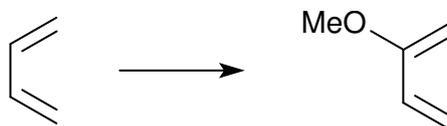


Figure 2.1 – Passage du butadiène au 2-méthoxybuta-1,3-diène.

2. la substitution d'un atome par un autre au sein d'une molécule.

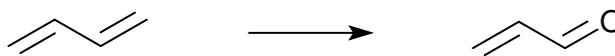


Figure 2.2 – Passage du butadiène à l'acroléine.

On va utiliser les mêmes formules, seule la forme de l'hamiltonien change.

#### Cas de deux orbitales dégénérées en interaction

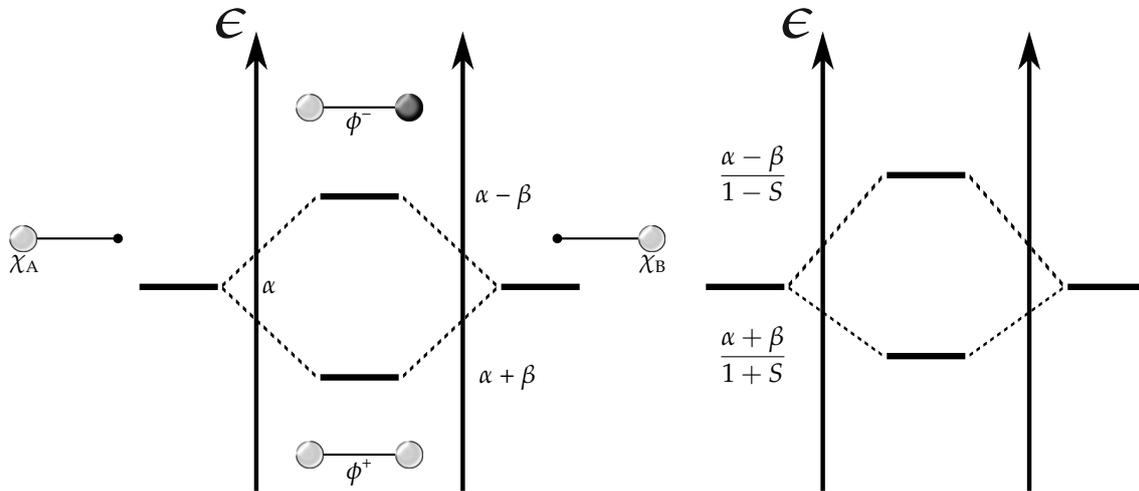
Si les états ou les orbitales sont dégénérés, il faut alors diagonaliser le sous-espace dégénéré. Il faut alors diagonaliser  $\hat{W}$  dans le sous-espace correspondant. On gagne ainsi la dimension de l'espace à diagonaliser : au lieu de le faire sur l'ensemble des fonctions d'onde, on ne le fait que dans le sous-espace des niveaux dégénérés. Pour le cas simple de deux orbitales centrées sur différents centres en interaction, dans l'approximation de Hückel :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \beta \\ \beta & 0 \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

La diagonalisation exacte donne :

$$\epsilon^+ = \alpha + \beta \quad \epsilon^- = \alpha - \beta \quad (2.21)$$

$$\phi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A + \chi_B) \quad \phi^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A - \chi_B) \quad (2.22)$$



**Figure 2.3** – Résultat d’une interaction entre orbitales dégénérées dans le cadre de la méthode de Hückel simple à gauche et dans celle de Hückel étendu à droite.

L’orbitale la plus liante est stabilisée de  $\beta$ , ce qui correspond à la grandeur aussi notée  $P_{AB}$  :  $P_{AB} = \langle \chi_A | \hat{V} | \chi_B \rangle = \beta$

L’expression de  $\phi^+$  et  $\phi^-$  montre que l’on ne peut pas utiliser d’approche perturbative sur  $\chi_A$  pour arriver à l’expression finale de l’orbitale moléculaire : le poids final est également réparti sur les deux orbitales atomiques.

### Cas de deux orbitales non dégénérées en interaction

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V} = \begin{pmatrix} \epsilon_A & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_B \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \beta_{AB} \\ \beta_{AB} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

avec  $\beta_{AB} = P_{AB}$ , on prend  $\epsilon_A < \epsilon_B$  et pour être dans le cadre de la théorie des perturbations :

On va développer les fonctions d’onde jusqu’au premier ordre des perturbations et les énergies au deuxième ordre :

$$E_A = \underbrace{\epsilon_A^{(0)}}_{\text{Ordre 0}} + \underbrace{P_{AA}}_{\text{Ordre 1}} + \underbrace{\frac{P_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B}}_{\text{Ordre 2}} \quad (2.24)$$

$$E_B = \epsilon_B^{(0)} + P_{BB} + \frac{P_{AB}^2}{\epsilon_B - \epsilon_A} \quad (2.25)$$

Dans le cas de la figure 2.2, le terme  $P_{AA}$  est non négligeable. Alors qu’il est nul dans le cas de la figure 2.1.

Le terme  $P_{AA}$  décrit la polarisation de l’orbitale sous l’influence de l’orbitale localisée sur B. Dans le cas le plus général, on peut négliger ce terme. Mais l’idée qui se cache derrière,

c'est que l'approche du fragment B va modifier les propriétés du fragment A, en partie car la délocalisation électronique peut être plus importante. En général,  $P_{AA}$  ( $P_{BB}$ ) est négligeable devant  $\frac{P_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B}$  mais positif.

Les équations 2.24 et 2.25 montrent que la stabilisation de  $\epsilon_A$  est de l'ordre de  $\frac{P_{AB}^2}{\Delta\epsilon}$ .

**Cas à deux électrons** La stabilisation est égale à

$$\Delta E = 2(E_A - \epsilon_A) = 2 \left( \cancel{P_{AA}} + \frac{P_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B} \right) < 0 \quad (2.26)$$

En utilisant la relation de Wolfsberg/Helmholz :

$$h_{AB} = P_{AB} = K S_{AB} \frac{h_{AA} + h_{BB}}{2} = K S_{AB} \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2} \quad (2.27)$$

On trouve :

$$\Delta E \propto \frac{S^2}{\Delta\epsilon} \quad (2.28)$$

**Cas à quatre électrons** Dans le cadre de la théorie de Hückel simple, la (dé)stabilisation vaut alors :

$$\Delta E = 2(E_A - \epsilon_A + E_B - \epsilon_B) = 2(\cancel{P_{AA}} + \cancel{P_{BB}}) = 0 \quad (2.29)$$

Dans le cadre de la théorie de Hückel étendue, on peut montrer que

$$\Delta E \propto S^2 > 0 \quad (2.30)$$

c'est pourquoi une interaction à 2 orbitales et 4 électrons sera toujours déstabilisante.

**Discussion sur le recouvrement** Dans la démonstration des formules sur la théorie des perturbations, on a utilisé une base orthonormées de fonction d'onde. Ici, lorsque l'on fait interagir des fragments, les orbitales de départ ne sont pas orthonormées. Cependant, comme on travaille dans les hypothèses de la théorie de Hückel, on peut continuer à utiliser les formules vues pour une base orthonormée. On néglige le recouvrement entre atomes voisins dans la théorie de Hückel simple, on peut donc légitimement le faire aussi pour la méthode des perturbations.

De plus, si on étudie un problème de réactivité, on s'intéresse à l'évolution énergétique lorsque les deux fragments sont faiblement en interaction, on peut alors négliger le recouvrement entre les deux orbitales.

**Discussion sur les orbitales** L'application des formules à l'ordre 1 donne :

$$\phi_A = \chi_A + \frac{P_{AB}}{\epsilon_A - \epsilon_B} \chi_B \quad (2.31)$$

$$\phi_B = \chi_B + \frac{P_{AB}}{\epsilon_B - \epsilon_A} \chi_A \quad (2.32)$$

On retrouve le schéma classique avec l'orbitale  $\phi_A$  développée majoritairement sur  $\chi_A$  et  $\phi_B$  développée majoritairement sur  $\chi_B$ .

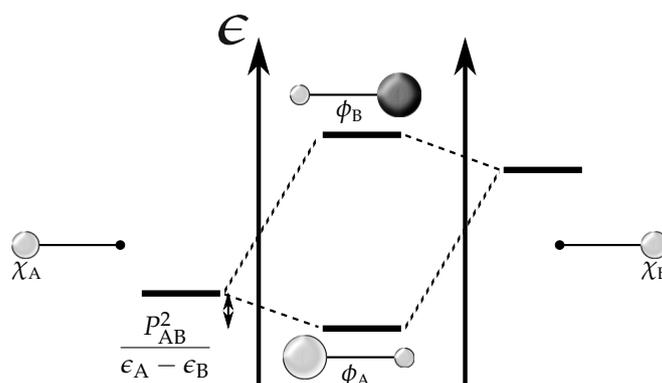


Figure 2.4 – Schéma d'interaction à deux orbitales non dégénérées en théorie des perturbations.

### Cas de trois orbitales en interaction

On va encore une fois appliquer la perturbation à l'ordre deux sur les énergies et à l'ordre 1 sur les fonctions d'onde. On va étudier le cas où le centre A a deux orbitales de fragment  $\chi_A^1$  et  $\chi_A^2$  le centre B a une orbitale de fragment  $\chi_B$  et on prend comme ordre énergétique  $\epsilon_A^1 < \epsilon_B < \epsilon_A^2$ .

Comme dans le cas précédent, on va négliger les termes  $P_{A^1A^1}$ , et  $P_{A^2A^2}$  et  $P_{BB}$ . Pour finir,  $P_{A^1A^2} = 0$  car les deux orbitales sont initialement orthogonales. On a alors :

$$E_{A^1} = \epsilon_A^1 + \frac{P_{A^1B}^2}{\epsilon_A^1 - \epsilon_B} \quad (2.33)$$

$$E_B = \epsilon_B + \underbrace{\frac{P_{BA^1}^2}{\epsilon_B - \epsilon_A^1}}_{>0} + \underbrace{\frac{P_{BA^2}^2}{\epsilon_B - \epsilon_A^2}}_{<0} \quad (2.34)$$

$$E_{A^2} = \epsilon_A^2 + \frac{P_{A^2B}^2}{\epsilon_A^2 - \epsilon_B} \quad (2.35)$$

Ici, ce qui est le plus important à retenir, c'est que le dénominateur contrôle le fait de stabiliser ou déstabiliser l'édifice moléculaire.

**Orbitales à l'ordre 1** Les équations développées précédemment donnent :

$$\phi_A^1 = \chi_A^1 + \frac{P_{A^1B}}{\epsilon_A^1 - \epsilon_B} \chi_B \quad (2.36)$$

$$\phi_B = \chi_B + \frac{P_{BA^1}}{\epsilon_B - \epsilon_A^1} \chi_A^1 + \frac{P_{BA^2}}{\epsilon_B - \epsilon_A^2} \chi_A^2 \quad (2.37)$$

$$\phi_A^2 = \chi_A^2 + \frac{P_{A^2B}}{\epsilon_A^2 - \epsilon_B} \chi_B \quad (2.38)$$

On retrouve :

- qu'il y a une interaction liante entre  $\chi_A^1$  et  $\chi_B$  dans  $\phi_A^1$  ;
- qu'il y a une interaction antiliante entre  $\chi_B$  et  $\chi_A^1$  et liante entre  $\chi_B$  et  $\chi_A^2$  dans  $\phi_A^1$  ;
- qu'il y a une interaction antiliante entre  $\chi_A^2$  et  $\chi_B$  dans  $\phi_A^2$ .

À l'ordre 1, seule l'orbitale  $\phi_B$  résulte d'un mélange de trois orbitales. Les orbitales centrées sur le fragment A n'interagissent pas à l'ordre 1.

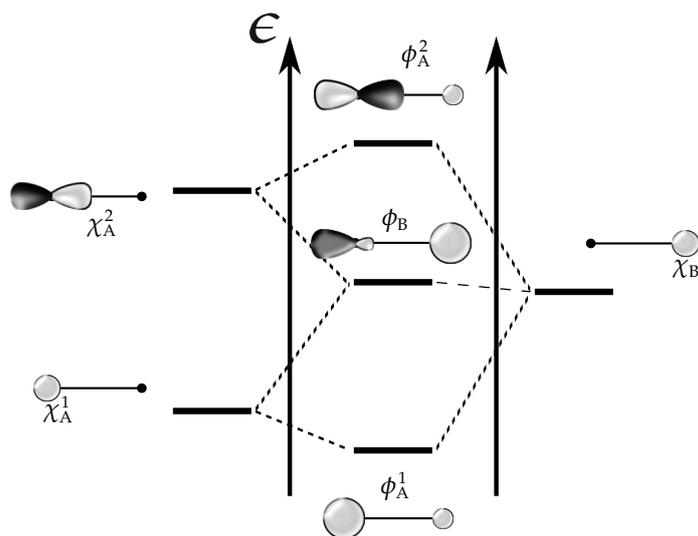


Figure 2.5 – Schéma d'interaction à trois orbitales à l'ordre 1.

**Orbitales à l'ordre 2** Les équations développées précédemment à l'ordre 2 donnent :

$$\phi_A'^1 = \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{P_{A^1B}^2}{(\epsilon_A^1 - \epsilon_B)^2} \right) \chi_A^1 + \frac{P_{A^1B}}{\epsilon_A^1 - \epsilon_B} \chi_B + \frac{P_{A^1B} P_{BA^2}}{(\epsilon_A^1 - \epsilon_B) (\epsilon_A^1 - \epsilon_A^2)} \chi_A^2 \quad (2.39)$$

$$\phi_A'^2 = \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{P_{A^2B}^2}{(\epsilon_A^2 - \epsilon_B)^2} \right) \chi_A^2 + \frac{P_{A^2B}}{\epsilon_A^2 - \epsilon_B} \chi_B + \frac{P_{A^2B} P_{BA^1}}{(\epsilon_A^2 - \epsilon_B) (\epsilon_A^2 - \epsilon_A^1)} \chi_A^1 \quad (2.40)$$

Qualitativement, l'ajout de l'ordre 2 permet de voir que l'orbitale la plus basse en énergie  $\chi_A^1$  développe également une interaction liante avec l'orbitale  $\chi_A^2$  alors que l'orbitale la plus haute  $\chi_A^2$  développe une interaction antiliante avec  $\chi_A^1$ .

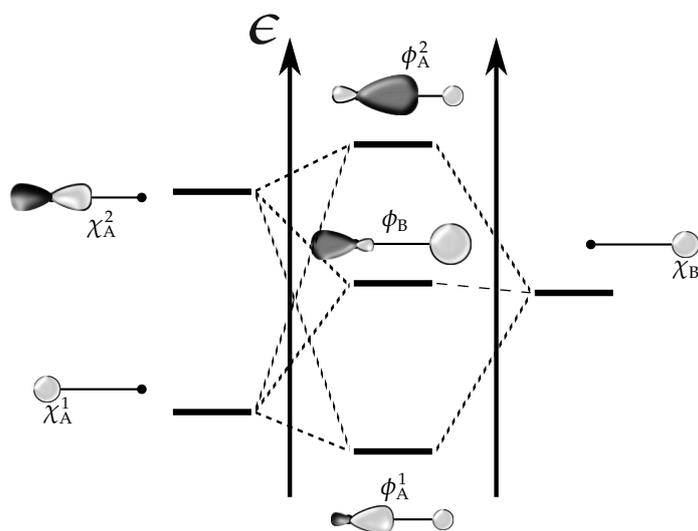


Figure 2.6 – Schéma d'interaction à trois orbitales à l'ordre 2.

## 2.3 Quelques fragments classique

### 2.3.1 AH<sub>2</sub> linéaire

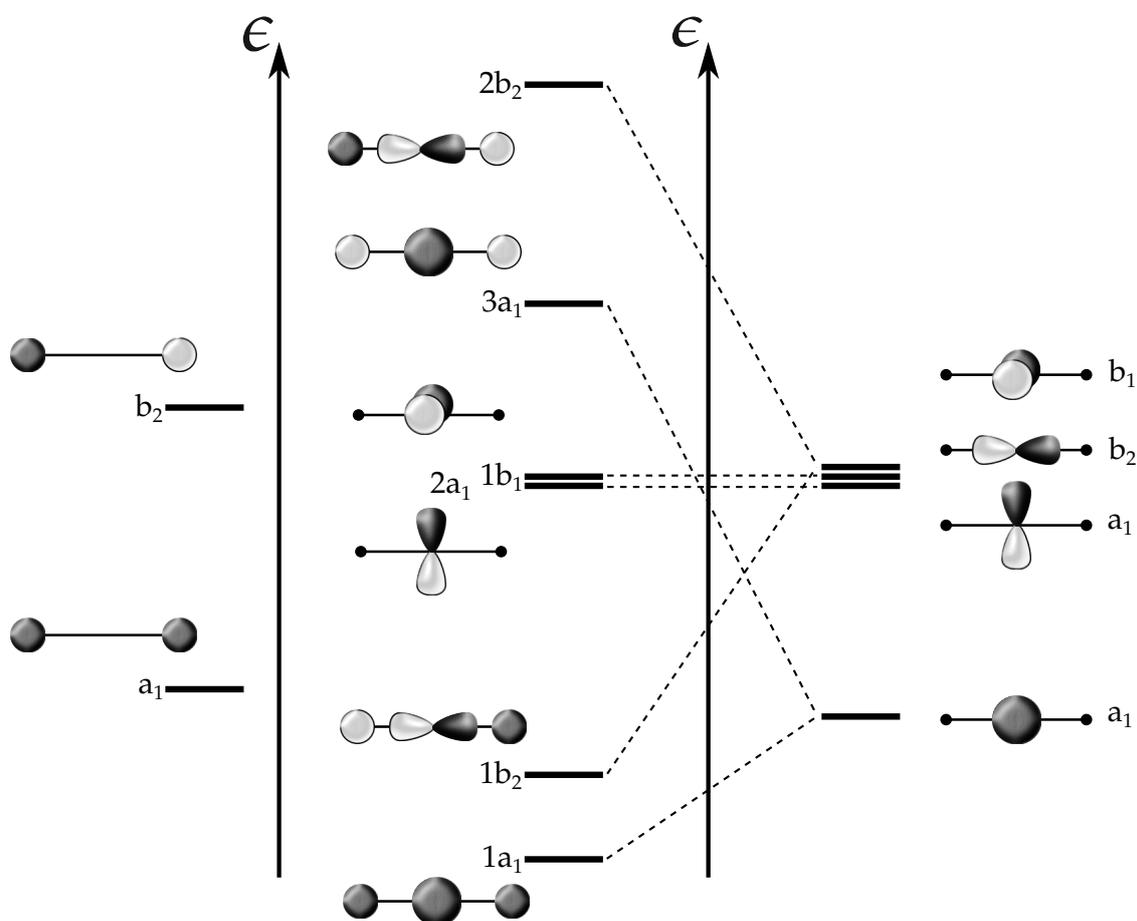


Figure 2.7 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH<sub>2</sub> linéaire.

### 2.3.2 AH<sub>2</sub> coudé

Ici, on peut opérer par distorsion du fragment AH<sub>2</sub> linéaire. Voir la correction du DS «

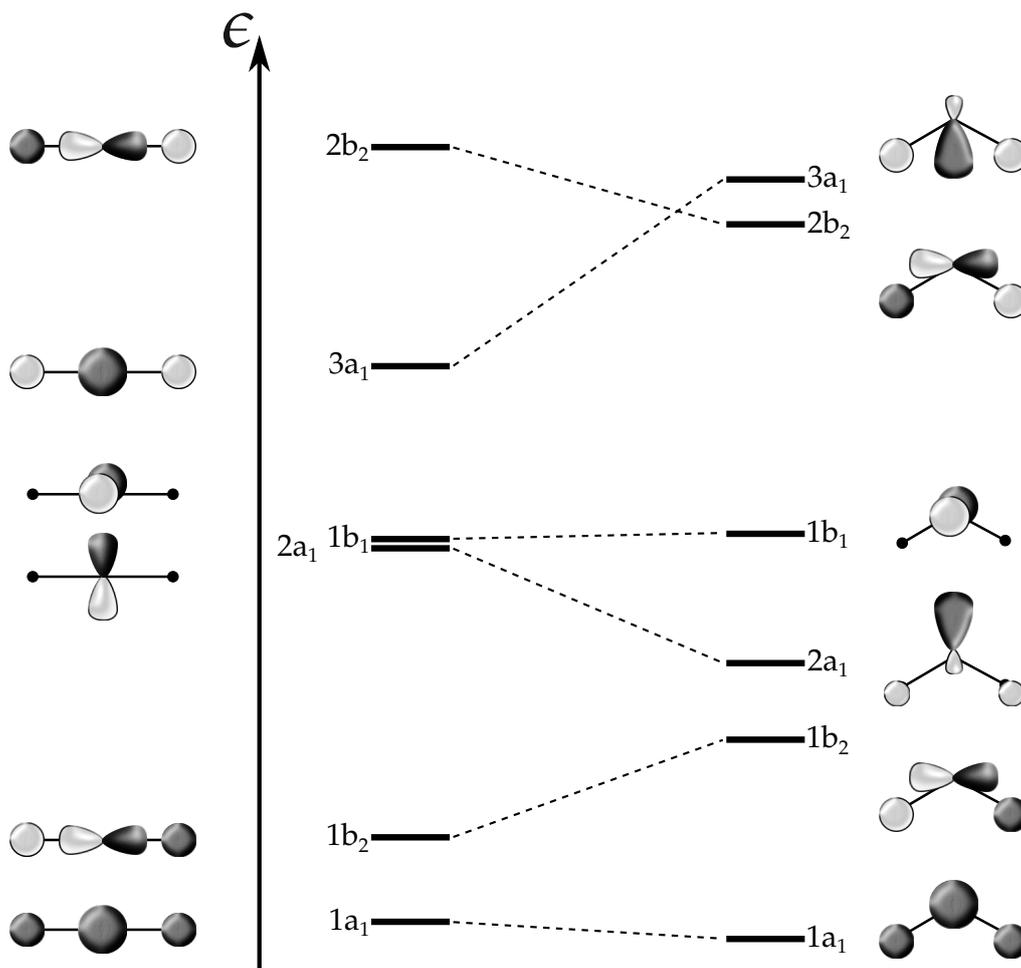


Figure 2.8 – Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires d'une molécule AH<sub>2</sub> (page 91 du tome 2 du Jean et Volatron)

chimie théorique de base » partie B.

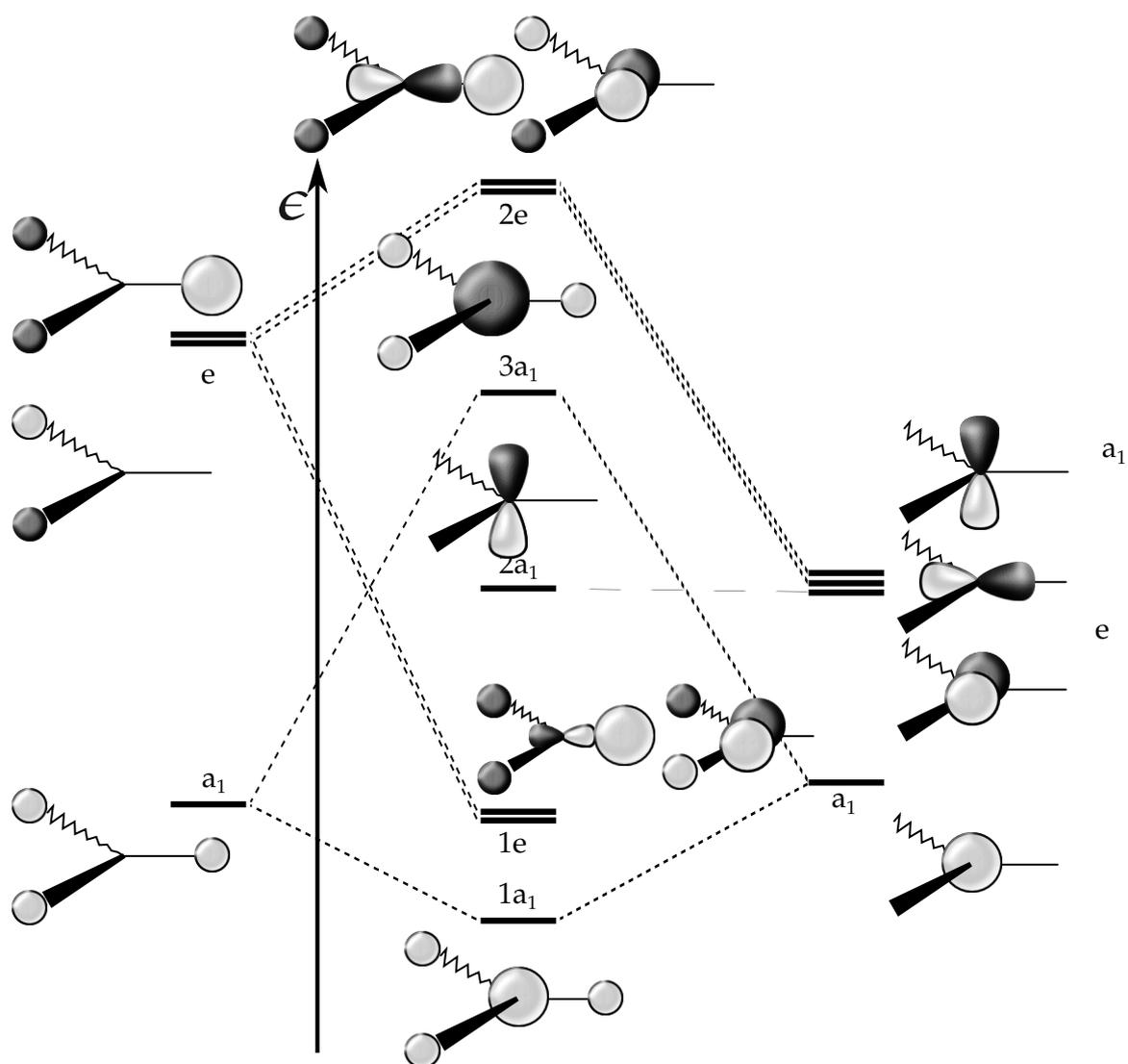
2.3.3  $\text{AH}_3$  plan

Figure 2.9 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de  $\text{AH}_2$  linéaire.

Voir la correction du DS « chimie théorique de base » partie A.

### 2.3.4 AH<sub>3</sub> pyramidal

Ici, on peut opérer par distorsion du fragment AH<sub>3</sub> plan. Voir la correction du DS «

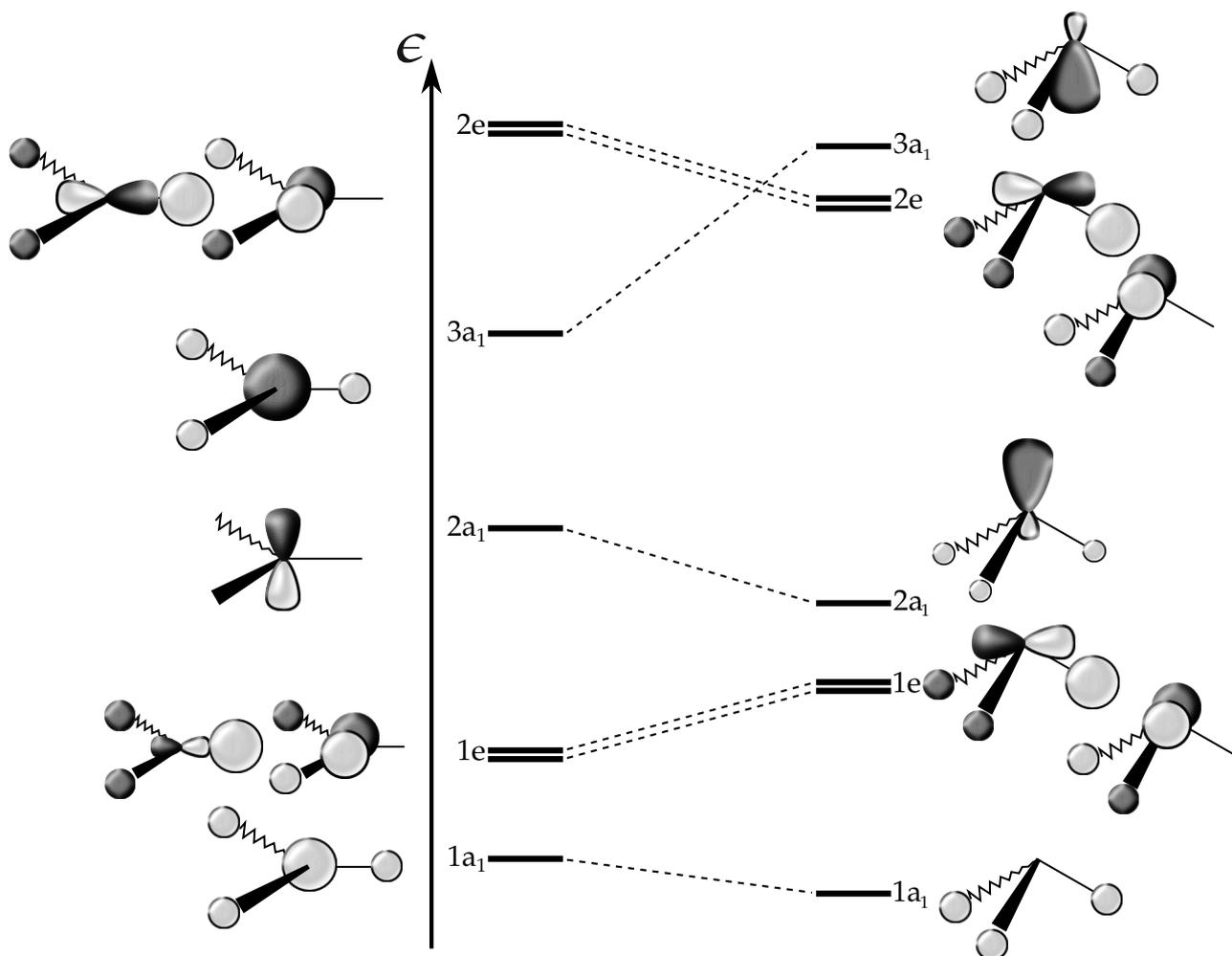


Figure 2.10 – Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires d'une molécule AH<sub>3</sub>.  
(page 98 du tome 2 du Jean et Volatron)

chimie théorique de base » partie A.

### 2.3.5 $\text{AH}_4$ tétraédrique

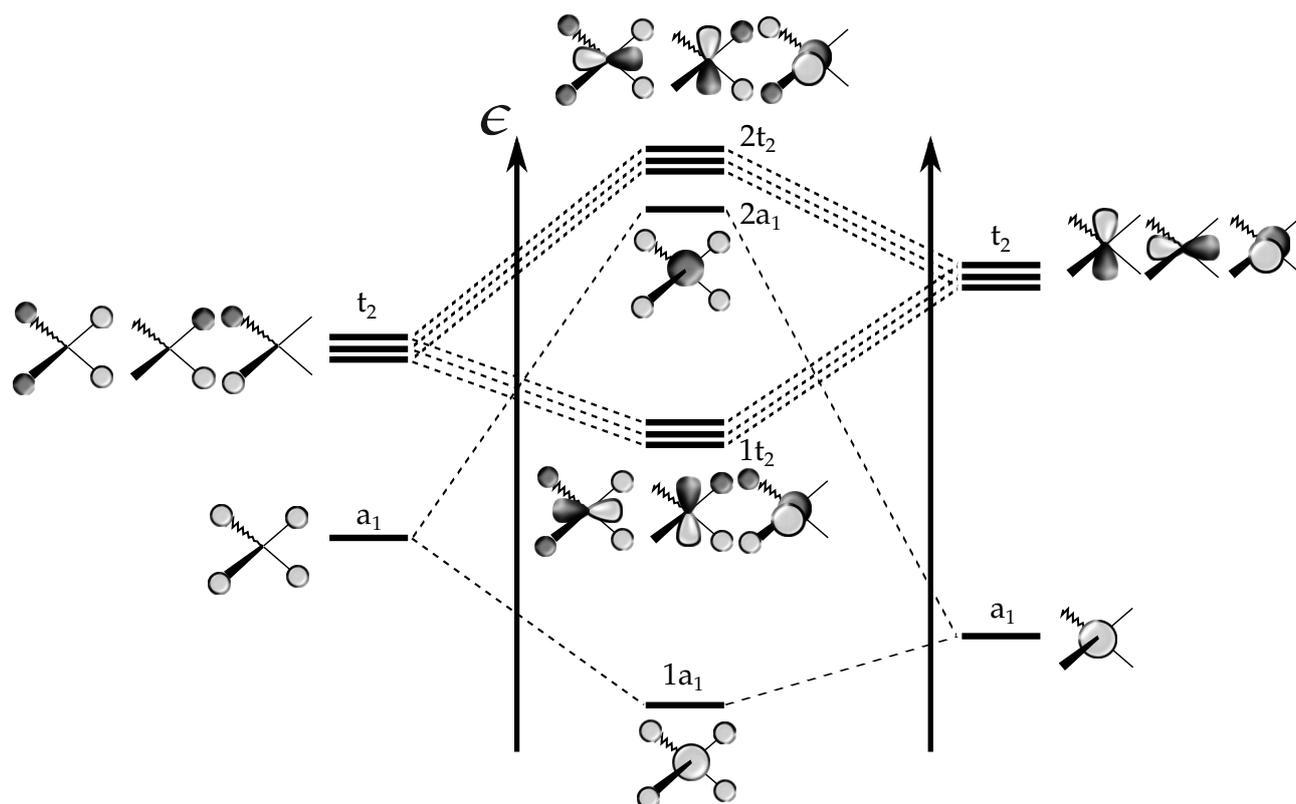


Figure 2.11 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de  $\text{AH}_4$  tétraédrique.  
(page 41 du tome 2 du Jean et Volatron)

Voir la correction du DS « chimie théorique de base » partie B.

### 2.3.6 AH<sub>4</sub> plan carré

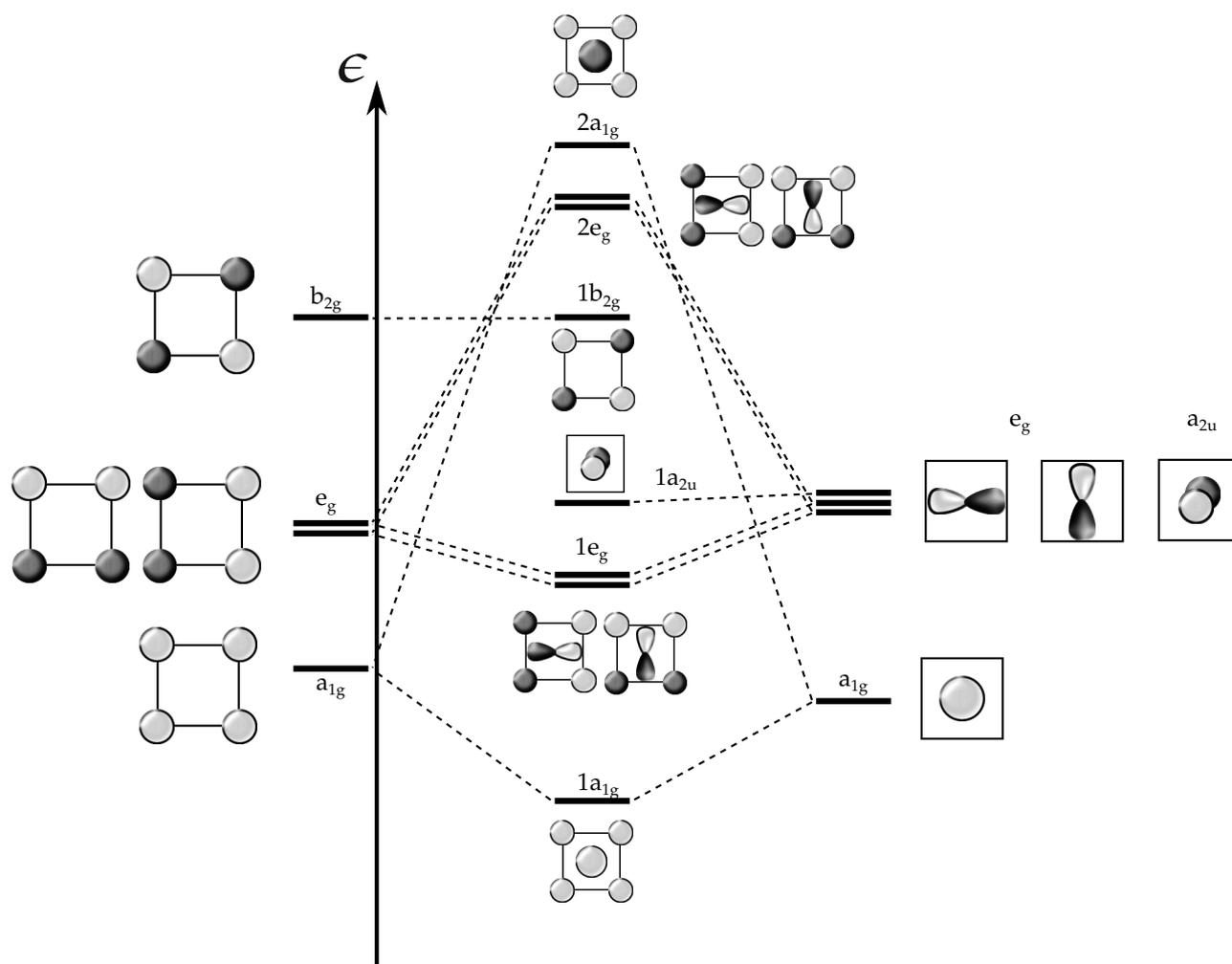


Figure 2.12 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH<sub>4</sub> plan carré.  
(page 214 du tome 2 du Jean et Volatron)

Voir Td complexes partie  $D_{4h}$ .

### 2.3.7 AH<sub>6</sub> octaédrique

Voir le cours sur les complexes.

## 2.4 Quelques fragments de type Hückel classique

### 2.4.1 L'éthylène

Je ne vous fais pas l'injure de tracer le diagramme.

### 2.4.2 Le propène

On est ici en symétrie  $C_{2v}$ . On peut le construire par interaction entre un fragment éthylène et une orbitale  $p_z$ .

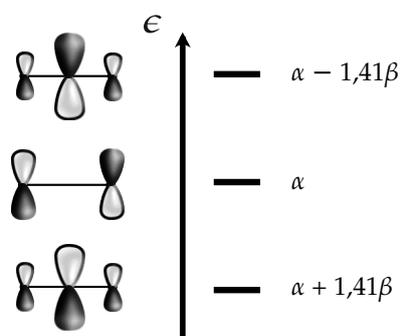


Figure 2.13 – Orbitales du propène en théorie Hückel simple.

### 2.4.3 Le butadiène

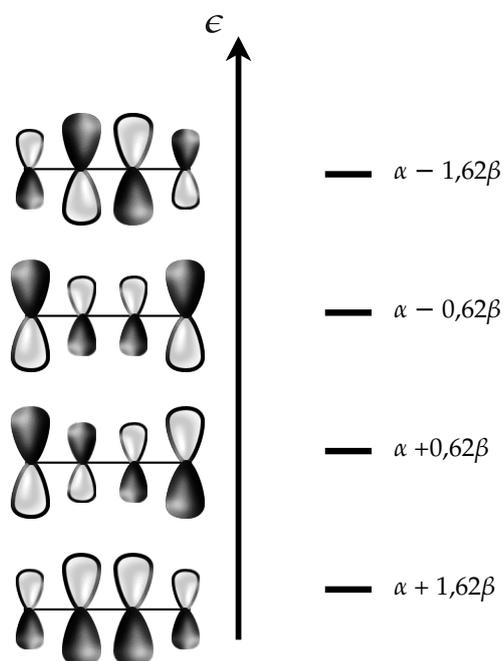


Figure 2.14 – Orbitales du butadiène en théorie Hückel simple.

On peut le construire en faisant interagir deux fragments éthylène qui gardent la symétrie  $C_{2v}$

### 2.4.4 Le cyclopentadiène

Voir le TD sur les complexes.

### 2.4.5 Le benzène

On peut le construire en faisant interagir deux fragments propyl qui gardent la symétrie  $C_{2v}$

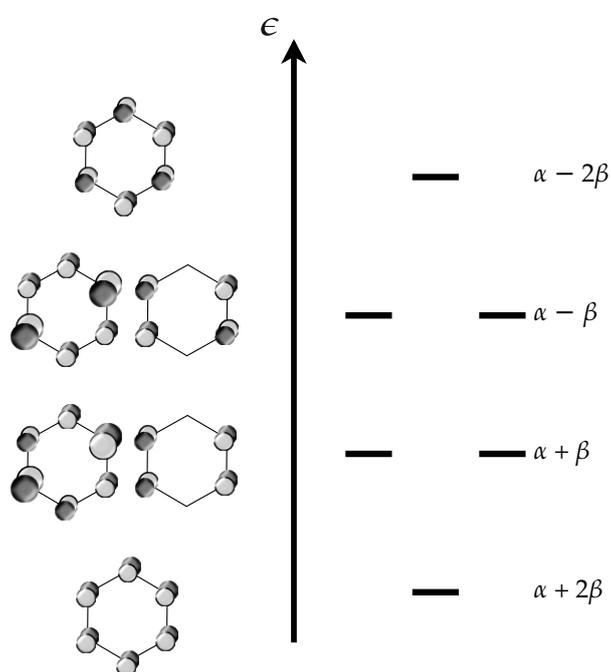


Figure 2.15 – Orbitales du benzène en théorie Hückel simple.

# Chapitre 3

## Prévision de la réactivité

Au delà des problèmes purement énergétiques, il peut être intéressant d'être capable de prédire la réactivité.<sup>a</sup> Au-delà de la réactivité absolue qui demande de gros efforts de calculs on peut utiliser la chimie orbitale pour prévoir certaines caractéristiques fondamentales de certaines réactions.

1. Si on a deux réactifs en compétition pour réagir avec une même molécule, quel sera le plus réactif des deux ? (réactivité relative)
2. Quelle sera la régiosélectivité d'une réaction ?
3. Quelle sera la stéréosélectivité d'une réaction ?

Nous allons nous intéresser à quelques concepts pour les appliquer à différentes réactions. Pour une description très détaillée et complète, je vous recommande très vivement la lecture du livre *Orbitales frontières* de Trong Anh Nguyễn aux éditions CNRS (couverture violette). [4]

### 3.1 Prévision de réactivité et lien avec les profils d'énergie potentielle

Si la réaction est sous contrôle thermodynamique, quel que soit le profil d'énergie potentielle, c'est le produit le plus stable qui sera formé. Il faut donc être capable de mener un calcul le plus quantitatif sur les énergies des produits. Cela peut être un peu technique, mais comme la structure des réactifs est généralement bien connue, on peut le faire avec une précision suffisante.

Cependant, si la réaction a lieu sous contrôle cinétique, c'est le positionnement énergétique des états de transition qui va gouverner la réactivité. Le calcul est alors beaucoup plus difficile car cela suppose d'être capable d'identifier le ou les différents états de transition successifs. De plus, comme les états de transitions correspondent à des situations hors-équilibre, il est difficile d'avoir un jeu de paramètres transférable.

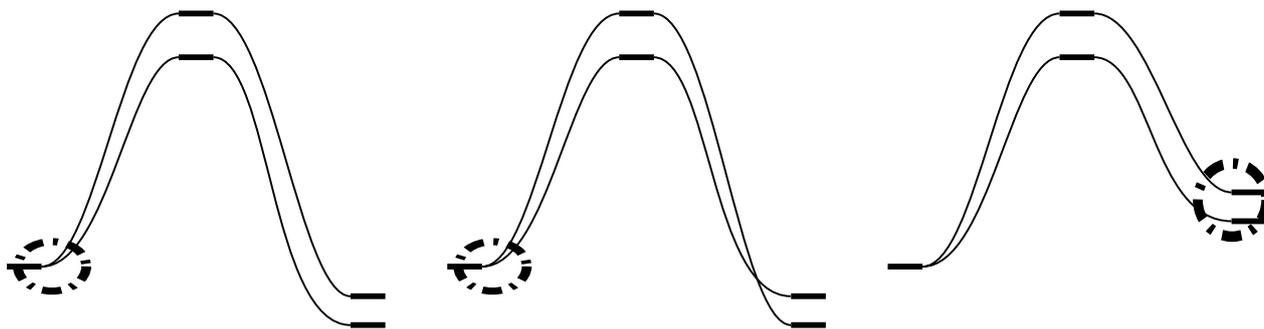
L'idée est alors de raisonner sur les réactifs (ou les produits) de la réaction pour prévoir ce qui va se passer ensuite à l'aide de l'évolution énergétique des réactifs (ou des produits). On s'attend à ce que la barrière d'activation soit d'autant plus faible que la pente à l'origine est petite. (*hypothèse de non croisement*)

De même, le postulat de Hammond indique que la structure de l'état de transition est semblable au composé qui lui est le plus proche en énergie. Pour une réaction exothermique,

---

a. Un chimiste qui ne crée pas ou ne rompt pas de liaison est un chimiste triste ... ou pas.

on étudiera donc la réactivité des réactifs alors que pour une réaction endothermique, on s'intéressera à la réactivité des produits.



**Figure 3.1** – Profil énergétique pour une réaction. On utilise le postulat de Hammond pour nous indiquer qu'il faut mieux prévoir la réactivité à partir des composés les plus proche en énergie de l'état de transition. On se place sous contrôle cinétique : le composé majoritairement obtenu découle du chemin ayant la plus basse énergie d'activation. On utilise aussi le principe de non croisement : le chemin le plus réactif sera celui de plus basse énergie.

Pour cela, on utilise généralement de nombreux outils comme le postulat de Hammond, l'hypothèse de non-croisement, l'équation de Klopman-Salem, l'approximation de Fukui, etc. Il ne faut donc pas s'étonner que bien que prédictive dans certains cas, les résultats puissent également être contredits par l'expérience dans plusieurs cas.

## 3.2 Équation de Klopman-Salem

Klopman et Salem ont étudiés indépendamment l'évolution énergétique lors de l'approche de deux molécules en interaction. Pour cela, ils ont utilisé une approche perturbative à l'ordre 2 qui n'est valable que lorsque le recouvrement est plutôt faible. La forme trouvée pour l'évolution énergétique est la suivante :

$$\Delta E = \underbrace{-\sum_{a,b} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{\text{Premier terme}} + \underbrace{\sum_{k<l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{\text{Deuxième terme}} + \underbrace{\sum_r^{\text{occupées}} \sum_s^{\text{vacantes}} - \sum_s^{\text{occupées}} \sum_r^{\text{vacantes}} \frac{2 \left( \sum_{a,b} c_{r,a} c_{s,b} \beta_{ab} \right)^2}{\epsilon_r - \epsilon_s}}_{\text{Troisième terme}} \quad (3.1)$$

où :

- $q_a$  et  $q_b$  sont les populations électroniques des orbitales atomiques  $\chi_a$  et  $\chi_b$  ;
- $\beta_{ab}$  est l'intégrale de résonance entre les orbitales atomiques  $\chi_a$  et  $\chi_b$  ;
- $S_{ab}$  est le recouvrement entre les orbitales atomiques  $\chi_a$  et  $\chi_b$  ;
- $Q_k$  et  $Q_l$  sont les charges partielles sur les atomes  $k$  et  $l$  ;
- $\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu ;
- $R_{kl}$  est la distance entre les atomes  $k$  et  $l$  ;
- $\epsilon_r$  et  $\epsilon_s$  sont les énergies des orbitales moléculaires  $\phi_r$  et  $\phi_s$  ;
- $c_{r,a}$  ( $c_{s,b}$ ) est le coefficient de l'orbitale atomique  $\chi_a$  ( $\chi_b$ ) dans l'orbitale moléculaires  $\phi_r$  ( $\phi_s$ ).

On peut essayer de comprendre la signification physique de chacun de ces termes :

1. Le premier terme correspond aux interactions à 4 électrons entre les orbitales occupées de chacun des réactifs. On a pu voir avec la théorie de Hückel étendue que ces contributions sont toutes positives. De plus, il y a en général un grand nombre d'orbitales occupées dans les différents réactifs. Ainsi, bien que la déstabilisation soit plutôt modeste, il y a beaucoup de termes répulsifs. Le premier terme sera donc souvent le plus important des trois considérés en terme d'amplitude. On va pourtant ne pas en tenir compte car bien qu'il soit non négligeable, quelle que soit la régio- ou stéréosélectivité, ce terme correspond à des termes répulsifs « moyennés » à l'échelle moléculaire. Quelle que soit l'approche envisagée pour les réactifs, le premier terme restera toujours globalement du même ordre de grandeur. Il n'intervient donc pas lorsque l'on considère la réactivité relative selon différents chemins d'approche.

Cependant, il faut garder à l'esprit que cette simplification n'est « légitime » que lorsque les deux réactifs sont similaires. Pour une réactivité relative ou les deux molécules comparées ont une structure chimique très différente, il n'y a à priori aucune raison de pouvoir négliger le premier terme.

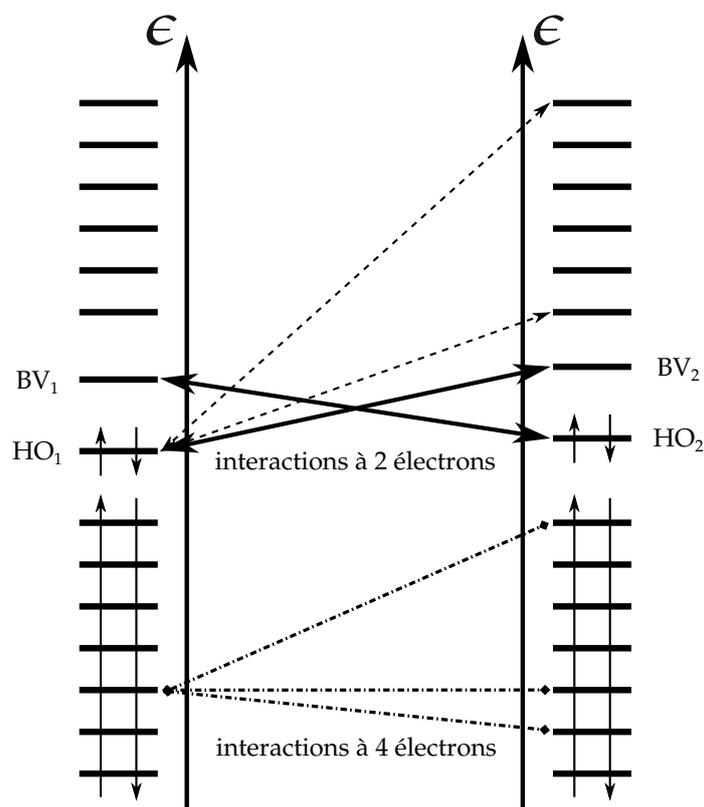
2. Le deuxième terme correspond à un terme purement électrostatique et cherche à diminuer la répulsion entre charge de même signe. Ce terme sera non négligeable uniquement pour des composés ioniques ou polaires.
3. Le troisième terme est un terme purement orbitalaire et correspond à un terme d'ordre 2 de la théorie des perturbations en  $\frac{P_{AB^2}}{\epsilon_A - \epsilon_B}$ . La sommation d'une part sur les orbitales occupées et d'autre part sur les orbitales vacantes indique que ce terme correspond aux interactions à 2 orbitales et deux électrons. Parmi tous les termes possibles dans la sommation, seuls ceux pour lesquels la différence d'énergie  $\epsilon_r - \epsilon_s$  est petite vont avoir une contribution importante. Cette différence est d'autant plus importante que l'on considère une orbitale occupée haute en énergie et une orbitale vacante basse en énergie. On peut alors isoler deux orbitales particulières pour chacun des réactifs : l'orbitale plus haute occupée (HO ou HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) et l'orbitale plus basse vacante (BV ou LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

L'équation de Klopman-Salem néglige encore de nombreux facteurs expérimentaux qui peuvent jouer un rôle non négligeable, en particulier, les effets entropiques et les effets de solvant ne sont pas considérés. Il convient donc de savoir s'en servir tout en étant capable de s'en détacher si nécessaire.

### 3.3 Hypothèse de Fukui

En 1952, (antérieurement à l'équation de Klopman-Salem développée en 1968), Ken'ichi Fukui a eu l'idée de limiter l'étude de la réactivité uniquement aux deux interactions HO-BV indiqués avec des flèches en trait plein sur la figure 3.2. En effet, comme nous l'avons déjà vu au paragraphe précédent, les interactions à deux électrons seront d'autant plus importantes que la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires initiales est faible. On qualifie donc la HO et la BV d'orbitales frontières : elles font la séparation entre les orbitales occupées et les orbitales vacantes.<sup>b</sup>

b. Si jamais on étudie des composés radicalaires, l'orbitale simplement occupée (SOMO pour *Simply Occupied Molecular Orbital*) est considérée simultanément comme la HO et la BV.



**Figure 3.2** – Interactions électroniques entre deux molécules. Les interactions à 4 électrons correspondent au premier terme de l'équation de Klopman-Salem. Les interactions à deux électrons correspondent au troisième terme de l'équation de Klopman-Salem. Dans l'hypothèse de Fukui, on ne conserve au plus que les deux interactions indiquées avec un trait plein. Toutes les autres interactions à deux électrons sont négligées.

En général, un des deux écart énergétique HO/BV est plus petit que l'autre. Par conséquent, une des deux interactions sera plus importante que l'autre. On va alors distinguer deux grandes catégories de réactifs :

- Les nucléophiles qui correspondent aux réactifs ayant une HO particulièrement haute en énergie. Ils vont agir comme des donneurs d'électrons. (Ce sont plutôt des bases de Lewis.) En général, cela correspond à des composés ayant des groupements électro-donneurs.
- Les électrophiles qui correspondent aux réactifs ayant une BV particulièrement basse en énergie. Ils vont agir comme des accepteurs d'électrons. (Ce sont plutôt des acides de Lewis.) En général, cela correspond à des composés ayant des groupement électro-attracteurs.

Pour les réactions ioniques, l'équation de Klopman-Salem peut alors s'écrire sous la forme (très) simplifiée suivante :

$$\Delta E = -\frac{Q_A Q_B}{\epsilon R} + \frac{2(C_A \times C_B \times \beta)^2}{\epsilon_{HO,A} - \epsilon_{BV,B}} \quad (3.2)$$

où :

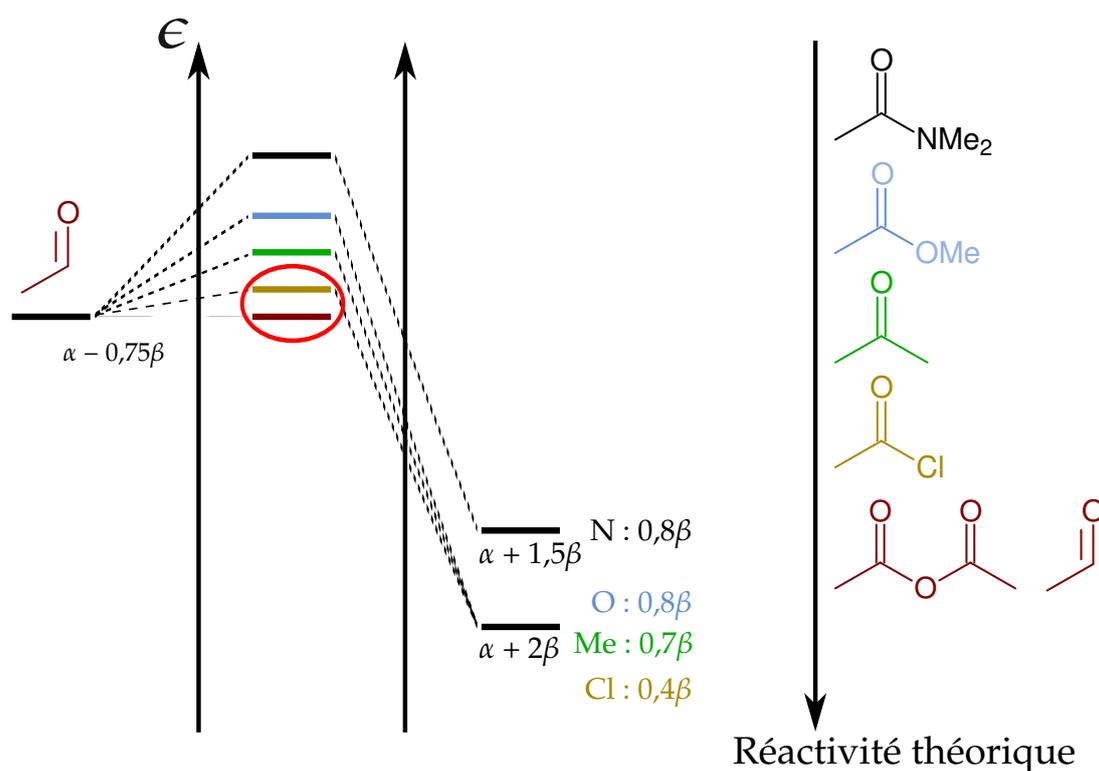
- A est le nucléophile et B est l'électrophile ;
- $Q_i$  est la charge de la molécule  $i$  (à longue distance, on peut considérer que l'on a des charges ponctuelles) ;
- $R$  est la distance entre le nucléophile et l'électrophile ;

- $\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu ;
- $C_A$  est le plus gros coefficient de la HO du nucléophile et  $C_B$  est le plus gros coefficient de la BV de l'électrophile ;
- $\epsilon_{HO,A}$  est l'énergie de la HO du nucléophile et  $\epsilon_{BV,B}$  est l'énergie de la BV de l'électrophile.

On peut ainsi remarquer qu'il est plus favorable de se faire recouvrir les plus gros coefficients entre eux pour que l'interaction soit la plus favorable possible. De plus, pour que la réaction soit possible, il faut soit que les composés soient chargés, soit que le recouvrement entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile soit non nul.

### 3.4 Exception notable : prédiction de la réactivité relative des dérivés carbonylés

La réactivité des dérivés carbonylés vis à vis d'un nucléophile n'est pas correctement prédite si on utilise la théorie des orbitales frontières. Comme ces composés sont des électrophiles, ils interviennent essentiellement par leur BV. L'équation de Klopman-Salem laisse donc présager une réactivité d'autant plus importante que la BV est basse en énergie.



**Figure 3.3** – Prédiction de la réactivité des dérivés carbonylés vis à vis d'un nucléophile à partir de l'énergie de l'orbitale  $\pi^*(CO)$  qui est la BV du système.

La figure 3.3 indique que l'aldéhyde ou l'anhydride devrait être plus réactifs que le chlorure d'acide, ce qui ne correspond pas à l'observation expérimentale. L'utilisation de la formule de Klopman-Salem ne permet pas de prédire correctement la réactivité relative. Cette inversion de réactivité a lieu car l'hypothèse de non croisement n'est pas respectée. Il faudrait alors travailler avec les orbitales frontières de l'état de transition et pas celles des réactifs.



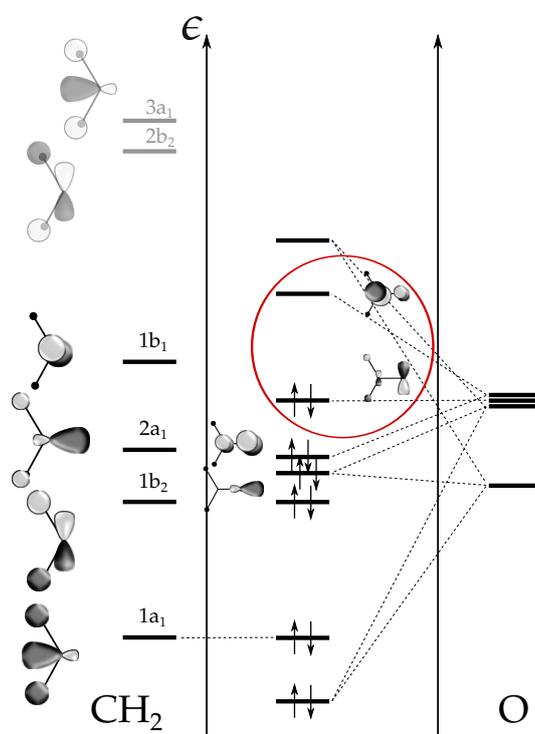
# Chapitre 4

## Approche orbitalaire des réactions ioniques

Pour les réactions ioniques, il faut prendre simultanément en compte les différents termes de l'équation de Klopman-Salem pour être capable de voir les approches qui sont favorisées. Le sujet est traité en détail dans les chapitres 4 et 5 du Fleming. [2] On va ici essentiellement se concentrer sur la réactivité du groupe carbonyle.

### 4.1 Orbitales du groupe carbonyle

On prend comme molécule modèle le formaldéhyde (ou éthanal). Ici, la théorie de Hü-



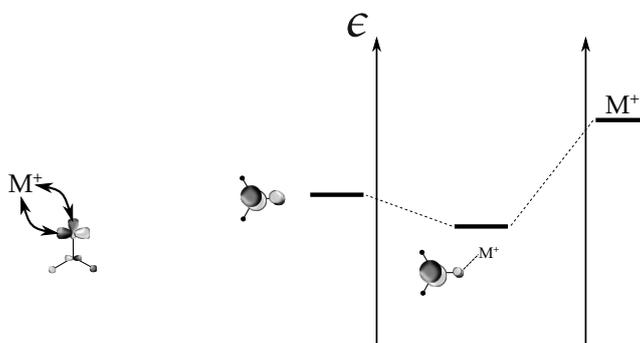
**Figure 4.1** – Orbitales de l'éthanal. La HO est une des deux orbitales non liante sur l'atome d'oxygène et la BV est l'orbitale  $\pi^*$  (CO). [1, p 145]

ckel ne suffit pas pour déterminer la HO. La BV est bien l'orbitale  $\pi^*$  (CO) mais la HO est une orbitale non liante qui correspond à un fort caractère p sur l'oxygène. Comme cette orbitale ne fait partie du système  $\pi$ , elle n'est pas considérée dans la méthode Hückel simple.

## 4.2 Assistance électrophile

Lorsqu'un composé électrophile réagit avec un groupement carbonyle, (par exemple, addition d'un ion hydronium ou d'un ion métallique comme  $\text{Li}^+$ ), cela va changer la réactivité du carbonyle vis à vis d'un nucléophile via la modification du diagramme énergétique.

La coordination de l'électrophile se fait de manière à maximiser l'interaction avec les deux paires libres de l'oxygène. Cela est possible en interagissant avec la paire non liante qui est la HO, mais également avec l'autre paire libre qui est la HO-2.

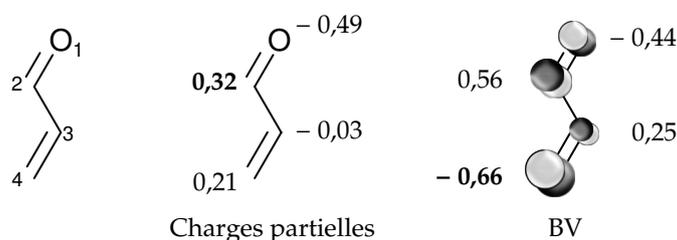


**Figure 4.2** – Évolution énergétique de l'orbitale BV sous l'action d'un électrophile se coordonnant sur l'oxygène

La coordination de l'atome métallique va encore abaisser l'énergie de la BV, ce qui va augmenter la réactivité du groupement carbonyle (ou encore, on peut considérer que l'électrophile rend l'oxygène plus électronégatif ce qui abaisse l'énergie des orbitales p). De plus, l'asymétrie carbone-oxygène est encore exaltée, cela va donc favoriser l'attaque d'un nucléophile sur le carbone. Cet effet est suffisamment important pour que l'addition d'un nucléophile puisse avoir lieu sans assistance électrophile. [1, p 145] C'est également pour cette raison que l'on commence en général par effectuer l'addition d'un électrophile sur l'oxygène lors de l'écriture de mécanismes réactionnels d'addition nucléophile sur les carbonyles.

## 4.3 Addition 1,2/1,4

L'addition sur une  $\alpha$ -ènone peut engendrer une addition 1,2 ou 1,4 en fonction du réactif et de l'énone considérée. L'équation de Klopman permet de comprendre les facteurs qui vont favoriser un site d'addition par rapport à l'autre. (Figure 4.3)



**Figure 4.3** – Charges partielles et BV calculées avec Hulis.

L'équation de Klopman Salem permet de comprendre la possibilité des deux additions : l'addition 1,2 correspond à une interaction électrostatique prépondérante et aura lieu avec des composés ayant des charges partielles élevées. L'addition 1,4 va à l'inverse se faire pour des composés carbonylés ayant une BV basse en énergie et des nucléophiles ayant une HO

haute en énergie. Pour les deux additions, on suppose encore une fois que le premier terme est du même ordre de grandeur pour les deux additions.

#### **4.4 Attaque non-perpendiculaire de Bürgi-Dunitz**

Voir l'annale de 1994 C.



# Chapitre 5

## Réactions péricycliques

Les réactions péricycliques sont les réactions pour lesquelles la réaction passe par un état de transition cyclique dans lequel il y a un réarrangement *concerté* des liaisons. Je vous recommande vivement de lire le livre de Ian Fleming intitulé *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions* qui traite de manière très détaillée cette famille de réaction. [2]

On peut distinguer différentes grandes classes de réactions péricycliques.

- La classe la plus courante est celle des **cycloadditions**. Deux réactifs insaturés distincts réagissent pour former deux liaisons  $\sigma$ . Cela se traduit par une diminution du nombre d'insaturations. On les note en fonction du nombre d'électrons impliqués par chacun des réactifs entre crochets. Par exemple, une réaction de Diels-Alder pourra être notée  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ .<sup>a</sup> La réaction inverse est une cycloélimination.<sup>b</sup>

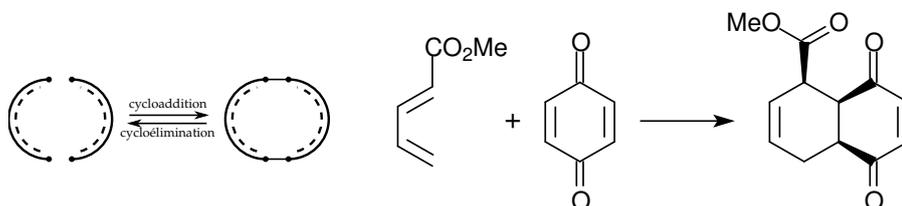


Figure 5.1 – Exemple de réaction de Diels-Alder au cours de laquelle on crée simultanément trois centres chiraux.

- Il y a également les **réactions électrocycliques** qui sont des réactions *unimoléculaires* pour lesquelles il y a formation d'une liaison  $\sigma$  entre deux atomes placés aux extrémités d'un système  $\pi$ . Ces réactions sont réversibles. Cependant, la formation d'une liaison  $\sigma$  à la place d'une liaison  $\pi$  favorise généralement le sens correspondant à la création du cycle, sauf en cas de contrainte stérique forte pour la création du cycle.

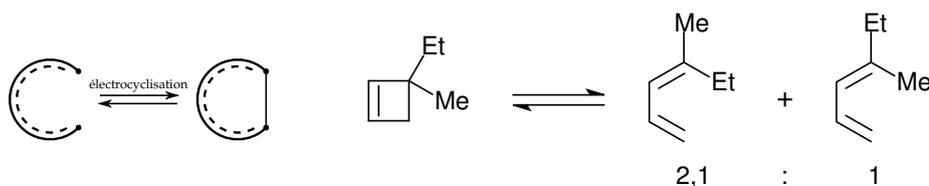


Figure 5.2 – Ouverture stéréosélective d'un cyclobutane. Le composé Z est obtenu majoritairement malgré la gêne stérique.

a. Les notations s et a font référence au mode d'attaque.

b. Le terme de rétrocyclisation est désuet.

- La troisième classe est constituée des **transpositions sigmatropiques**. Pour ces réactions, il y a formation et rupture d'une liaison  $\sigma$  et réarrangement du système  $\pi$  suite à cette réorganisation moléculaire.

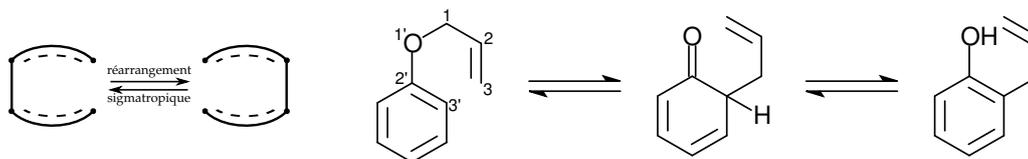


Figure 5.3 – Transposition de Claisen pour lequel la première étape est une transposition sigmatropique.

- **Les réactions de transfert de groupe** dont on ne parlera pas ici. Les curieux pour s'intéresser aux « *ene reactions* » qui forment la catégorie de réactions la plus représentative de cette classe..

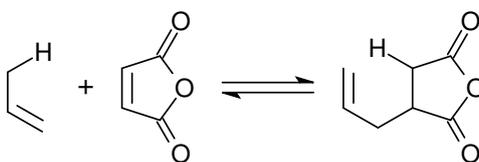


Figure 5.4 – Exemple de « *ene reaction* ».

## 5.1 Réactions de cycloaddition

Les réactions de cycloaddition sont notées  $[n + m]$  avec  $n$  et  $m$  le nombre d'électrons impliqués dans la réaction. On peut ajouter en indice après  $n$  et  $m$  le type d'attaque : a pour *antarafacial* et s pour *suprafacial* (figure 5.5). On peut également indiquer en indice avant  $n$  et  $m$  le type d'électrons concernés :  $\sigma$  ou  $\pi$ . La réaction de Diels-Alder correspond à une cycloaddition  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$

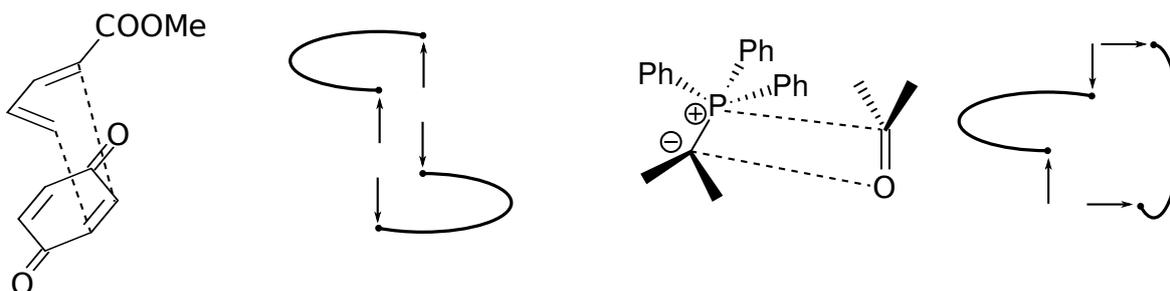


Figure 5.5 – Exemples de cycloadditions. À gauche, une approche supra-supra pour une réaction de Diels-Alder. À droite, une approche supra-antara pour une réaction de Wittig. Il est également possible d'avoir des approches antara-antara mais elles sont rares.

### 5.1.1 Règles de Woodward-Hoffmann

#### Énoncé

Woodward et Hoffmann ont pu faire le lien entre les modes d'attaques favorisés et le nombre total d'électrons impliqués. Les règles de Woodward-Hoffmann permettent de pré-

dire la stéréosélectivité de la réaction qui est contrôlée par le mode d'attaque.

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

**Tableau 5.1** – Règles de Woodward-Hoffmann donnant les modes d'attaque favorisés pour les cycloadditions.

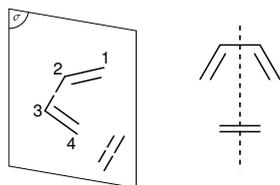
Le plus simple est de retenir qu'une réaction de Diels-Alder est s-s. Tout le reste du tableau peut ensuite être déduit car en changeant « de parité d'électrons », on change le mode d'attaque. De même lors du passage d'un processus thermique à un processus photochimique.

### Démonstration avec les diagrammes de corrélation

La justification la plus courante se fait avec les diagrammes de corrélation que nous n'avons pas encore vu. Le principe est de regarder l'évolution énergétique de certaines orbitales pour prédire l'existence de barrières énergétique selon le mode de réaction considéré. Il faut en général procéder par étapes :

1. Regarder quels sont les éléments de symétrie conservés au cours de la réaction ;
2. Classifier les orbitales des réactifs et des produits par rapport à leur propriété de symétrie ou d'antisymétrie pour les éléments de symétrie conservés ;
3. Tracer un diagramme de corrélation entre les orbitales moléculaires des réactifs et des produits ;
4. À partir de ce diagramme, tracer un diagramme de corrélation entre états électroniques ;
5. Conclure sur l'existence d'une barrière énergétique ou non.

On va appliquer ces étapes pour la réaction théorique entre le butadiène et l'éthylène.<sup>c</sup> Toutes les démonstrations utilisant les diagrammes de corrélation reposent très fortement sur les propriétés de symétrie. La présence de substituant ne modifie pas trop les résultats car les tendances générales sont conservées. Cependant, dans le cas des réactions de Wittig ou la dissymétrie de la liaison P=O est très forte, les règles de Woodward-Hoffmann peuvent ne pas être tout le temps vérifiées.<sup>d</sup>



**Étape 1** Le seul élément de symétrie conservé est la plan médiateur des deux molécules. (figure 5.6)

**Figure 5.6** – Élément de symétrie conservé : le plan médiateur des deux molécules.

c. Je vous rappelle qu'en pratique, on obtient un mélange (infâme) et que la réaction la plus favorable est une réaction [4+2] entre deux molécules de butadiène.

d. On représente souvent une approche supra-antara pour justifier la sélectivité alors qu'en pratique ce n'est pas forcément le cas. [?]

**Étape 2** On utilise les énergies du butadiène et de l'éthylène vues au chapitre 2. On utilise les diagrammes du butadiène et de l'éthylène (paragraphe 2.4.1 et figure 2.14) pour le placement énergétique des orbitales des réactifs. Pour les produits, on décrit chacune des liaisons formées par une orbitale  $\sigma$  et une orbitale  $\sigma^*$ . L'ordre énergétique des orbitales pour les réactifs est plus qualitatif. Cependant, on suit quelques principes directeurs : le recouvrement  $\sigma$  est toujours plus fort que le recouvrement  $\pi$ . Ensuite, on classe les orbitales en fonction du nombre d'interactions liantes et antiliantes. Les interactions selon les liaisons formées étant plus fortes qu'entre les liaisons de part et d'autre du plan de symétrie.

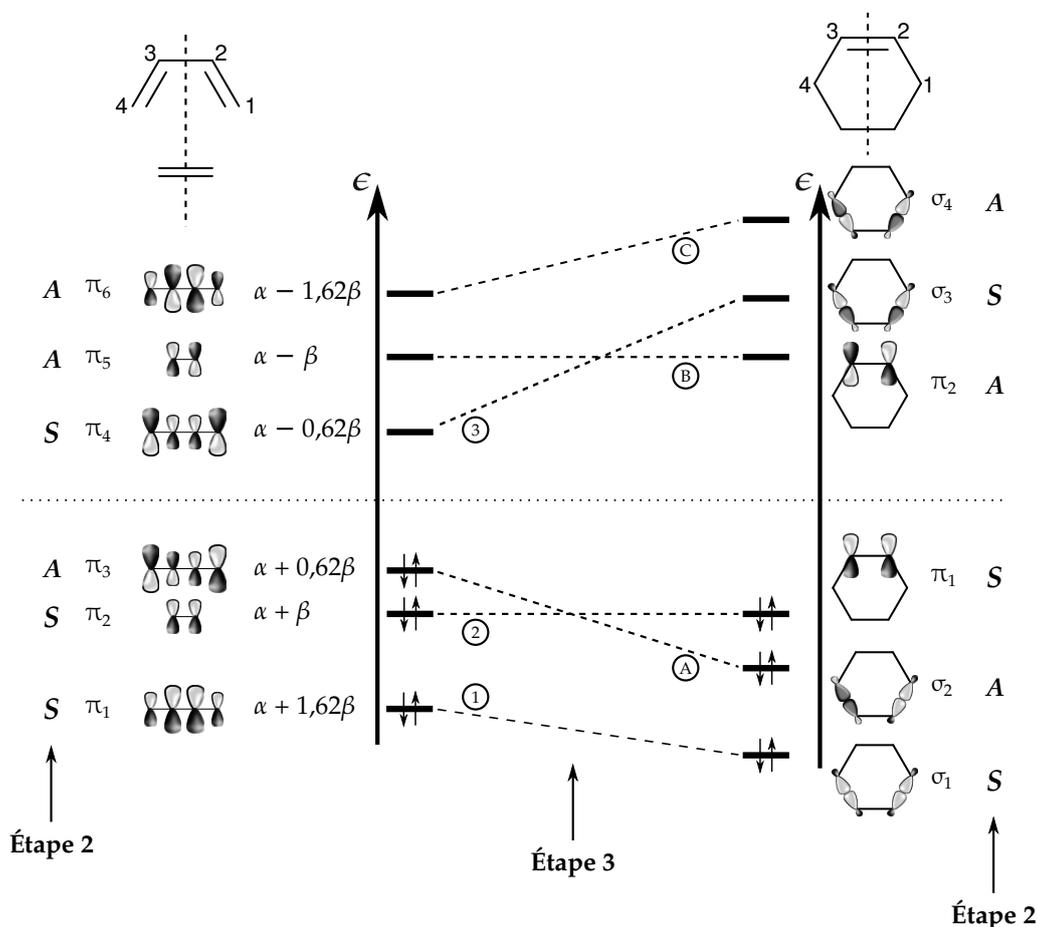


Figure 5.7 – Diagramme de corrélation orbitaire obtenu après avoir effectué les étapes 2 et 3.

**Étape 3** On suppose une évolution linéaire de l'énergie des orbitales moléculaires entre les réactifs et les produits. Il faut éviter tout croisement entre orbitales de même symétrie lors de la corrélation. Pour cela, le plus simple est de corréler les orbitales ayant la même symétrie de plus basse énergie entre elles puis de réitérer l'opération jusqu'à avoir corréler toutes les orbitales. (Ce qui correspond au tracé des traits ①, ②, ③ puis A, B, C)

**Étape 4** On trace ensuite un diagramme de corrélation entre états électroniques. Pour cela, on peut se limiter uniquement au fondamental et l'état mono-excité de plus basse énergie ainsi que les états avec lesquels ils corréleront pour le réactif et le produit (soit au plus 8 états). Ici, on fait un premier tracé en pointillé entre états corrélant entre eux (traits pointillés de la figure 5.8). Ensuite, on effectue le tracé définitif (en traits pleins) de manière à empêcher les croisements entre états de même symétrie.

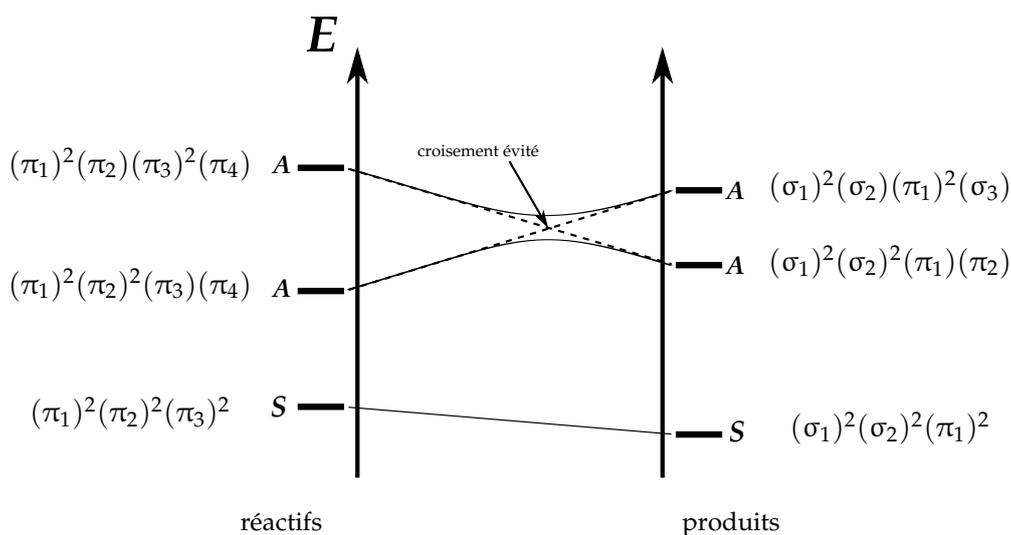


Figure 5.8 – Diagramme de corrélation d'états pour une cycloaddition  $[4 + 2]$ .

**Étape 5** On peut voir sur la figure 5.8 qu'il n'y a pas de barrière à l'état fondamental mais qu'il y en a une à l'état excité. La réaction thermique (pour laquelle on reste à l'état fondamental) est donc autorisée pour une approche s-s à  $4p + 2$  électrons alors qu'elle ne l'est pas par voie photochimique. En effet, il y a une barrière énergétique à franchir pour passer des réactifs aux produits pour les états mono-excités.

Ici, on n'a pas considéré tous les états énergétiques (il y en a beaucoup trop à prendre en compte). Mais qualitativement, on garde le bon résultat en se limitant à ces états là : il y a un croisement évité qui engendre une barrière énergétique à l'état excité.

Ici, on prévoit une énergie d'activation nulle pour passer des réactifs aux produits. En pratique, il faut ajouter le premier terme répulsif de l'équation de Klopman-Salem qui fait que les réactions de cycloaddition passent tout de même par un état de transition.

La démonstration pour montrer qu'une approche s-a est interdite pour une cycloaddition à  $4p + 2$  électrons est strictement identique : on prévoit une barrière d'énergie à l'état fondamental alors qu'il n'y en a pas pour l'état mono-excité.<sup>e</sup>

e. Voir Hiberty [1] page 108.

## Démonstration avec la formule des perturbations

On va regarder l'interaction entre deux molécules neutres constituées d'atomes de carbone conjugués. Pour une cycloaddition  $[n + m]$ , il y a interaction entre les atomes numérotés 1 pour chaque constituant et entre les carbones  $n$  et  $m$ . (figure 5.9)

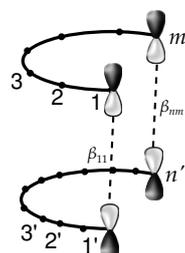


Figure 5.9 – Vision perturbative d'une cycloaddition.

Le seul terme à prendre en compte dans l'équation de Klopman-Salem simplifiée est celui qui prend en compte le recouvrement entre les atomes en bout de chaîne des HO et des BV des deux fragments. On va considérer une interaction symétrique :  $\beta_{11} = \beta_{nm}$ .

$$\Delta E = 2 \left( \frac{V_{\text{HO,A/BV,B}}^2}{\epsilon_{\text{HO,A}} - \epsilon_{\text{BV,B}}} + \frac{V_{\text{HO,B/BV,A}}^2}{\epsilon_{\text{HO,B}} - \epsilon_{\text{BV,A}}} \right) \quad (5.1)$$

Dans le terme perturbatif, en première approximation, on peut ne conserver que les deux termes dus au recouvrement entre atomes initiaux et terminaux :

$$V_{\text{HO,A/BV,B}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m c_i^{\text{HO,A}} c_j^{\text{BV,B}} \beta_{ij} \approx c_1^{\text{HO,A}} c_1^{\text{BV,B}} \beta_{11} + c_n^{\text{HO,A}} c_m^{\text{BV,B}} \beta_{nm} \quad (5.2)$$

$$\approx \beta_{11} \left( c_1^{\text{HO,A}} c_1^{\text{BV,B}} + c_n^{\text{HO,A}} c_m^{\text{BV,B}} \right) \quad (5.3)$$

L'autre terme perturbatif est obtenu en intervertissant les indices A et B.

Il faut maintenant estimer l'amplitude des deux termes perturbatifs pour une approche supra-supra. Pour cela, on va utiliser les formules de Coulson qui permettent de connaître le signe sur les carbones aux extrémités pour la HO et la BV en fonction de la longueur de la chaîne. Les formules de Coulson sont valables si  $n$  et  $m$  sont pairs. Pour un composé à  $m, n = 4p$  électrons  $\pi$  (comme le butadiène), les coefficients terminaux dans la HO sont en opposition de signe alors que dans la BV ils sont égaux. Pour un composé à  $m, n = 4p + 2$  électrons  $\pi$  (comme l'éthylène), c'est l'inverse.

Si on prend  $c_1 > 0$  et  $c_{1'} > 0$ , alors on peut prédire le signe de  $c_n^{\text{HO,A}} \times c_m^{\text{BV,B}}$  dans les différents cas en fonction de la valeur de  $n + m$  :

	$n = 4p'$	$n = 4p' + 2$
$m = 4p$	$-c_1 \times c_{1'}$	$+c_1 \times c_{1'}$
$m = 4p + 2$	$+c_1 \times c_{1'}$	$-c_1 \times c_{1'}$

Tableau 5.2

On peut alors en déduire si  $V_{\text{HO,A/BV,B}}$  est nul ou non.

En adoptant la même démarche pour  $V_{\text{HO,B/BV,A}}$  on peut finalement en déduire si  $\Delta E$  est nul ou non :

	$n = 4p'$	$n = 4p'$
$m = 4p$	0	$\neq 0$
$m = 4p + 2$	$\neq 0$	0

**Tableau 5.3** – Valeur de  $\Delta E$  en fonction de la parité de  $n$  et  $m$ .

Si  $\Delta E$  est nul, alors il ne peut pas y avoir de réaction par voie thermique. On voit alors que  $\Delta E \neq 0$  si  $n + m = 4p'' + 2$ .

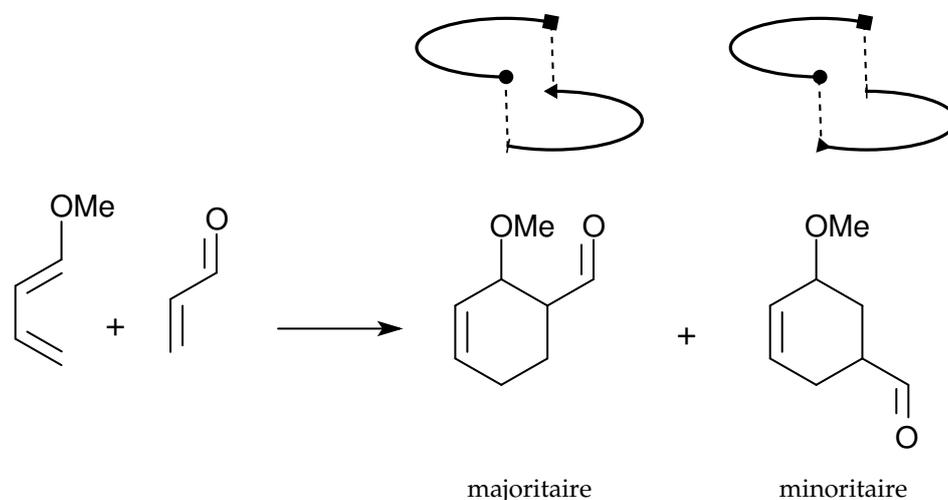
Une analyse semblable pour les autres approches permet alors de retrouver les règles de Woodward-Hoffmann pour les cycloadditions par voie thermique.<sup>f</sup>

### 5.1.2 Réaction de Diels-Alder

Les réactions de Diels-Alder sont les cyclo-additions de type  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ . On crée alors 4 centres stéréogènes de manière contrôlée en une seule étape. C'est cette forte sélectivité qui explique le Nobel attribué en 1950 à Diels et Alder.

On différencie le diène qui est le réactif intervenant via 2 électrons  $\pi$  et le diénophile qui est le réactif faisant intervenir 4 électrons  $\pi$ .

**Régiosélectivité** Les réactions péricycliques sont toutes concertées, cependant, elles peuvent être asynchrones. C'est à dire que dans l'état de transition, les deux liaisons  $\sigma$  formées n'ont pas forcément des géométries proches. C'est le cas s'il y a des substituants électro-actifs qui brisent la symétrie et qui influent sur la position de la HO ou de la BV.



**Figure 5.10** – Représentation schématique des deux régiosélectivité possibles. En fonction des groupes électro-actifs placés sur le diène et sur le diénophile, l'une ou l'autre des régiosélectivité peut être favorisée.

Pour maximiser la valeur de  $\Delta E$  dans l'équation de Klopman-Salem, il faut maximiser le recouvrement entre gros coefficients. En présence de substituants donneurs ou accepteurs, il faut donc faire un calcul rapide pour obtenir les coefficients et trancher sur la régiosélectivité favorisée.<sup>g</sup> L'évolution qualitative des positions énergétique est prévisible mais l'obtention

f. Pour une approche supra-antara, il suffit de voir que  $\beta_{nm} = -\beta_{11}$ , les résultats sont donc strictement opposés aux résultats de l'approche supra-supra.

g. Voir le Fleming [2] page 225 qui donne tous les cas en fonction de la position du donneur ou de l'accepteur sur le diène et/ou sur le diénophile.

des coefficients nécessite d'aller au minimum à l'ordre deux de la théorie des perturbations, ce qui n'est pas beaucoup plus rapide que d'utiliser HuLiS. [3] De plus, il faut faire attention : l'utilisation des formes mésomères ne marche pas toujours pour avoir une idée qualitative de la position des gros coefficients dans la HO et la BV.<sup>h</sup>

**Stéréosélectivité** Pour l'approche s-s, il reste deux modes d'approches : l'approche *endo* et l'approche *exo*.

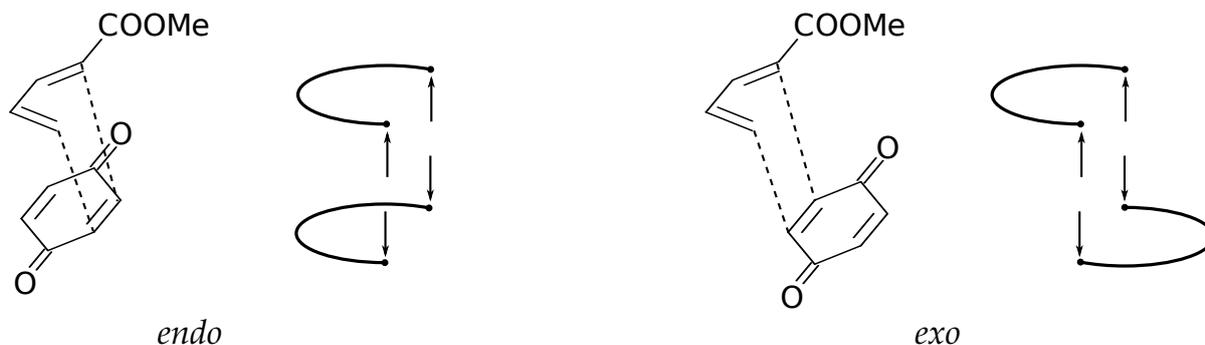


Figure 5.11 – Orientation *endo* ou *exo* pour une approche s-s.

En général, c'est le produit issu de l'orientation *endo* qui est majoritairement observé. Ceci ne peut pas être expliqué avec la gêne stérique qui est plus importante dans le cas de l'approche *endo*. La justification la plus utilisée est d'invoquer des interactions orbitales secondaires entre atomes non terminaux du diène substitué et du diénophile. Ces interactions correspondent au fait de ne pas se limiter aux atomes terminaux comme nous l'avons fait au paragraphe 5.1.1 équation 5.2 dans l'équation de Klopman-Salem. Cependant, cette justification n'est pas très convaincante car plusieurs faits expérimentaux ne confirment pas cette hypothèse.<sup>i</sup> Il faudra vous contenter de cette justification dans le cadre de l'agrégation.

**Règle d'Alder** On peut faire le lien entre la hauteur de la barrière d'activation et la valeur du terme perturbatif issu du troisième terme de l'équation de Klopman-Salem : plus l'interaction orbitale sera forte, plus la barrière d'activation sera faible. Dans le cas du butadiène et de l'éthylène, il y a une stricte symétrie pour l'écart énergétique HO/BV du diène et du diénophile. Cependant, pour maximiser l'interaction, il peut être préférable de baisser autant que possible la BV de l'un des deux réactifs et d'augmenter l'énergie de la HO de l'autre. La règle d'Alder indique qu'il est plus favorable sur le plan cinétique d'avoir une HO haute sur le diène et une BV basse sur le diénophile. Il est possible de faire l'inverse, (on parle alors de réaction de Diels-Alder à demande inverse) mais c'est cinétiquement moins favorable sans que l'on puisse l'expliquer simplement.

### 5.1.3 Cas des réactions de Wittig

Bien qu'il s'agisse d'une cycloaddition [2+2], l'absence de symétrie permet tout de même une approche s-s. Pour le reste, je vous renvoie à un bon livre de chimie organique comme le Brückner pour approfondir vos connaissances. [?]

h. Encore une fois, voir le Fleming [2] page 229 pour un contre-exemple.

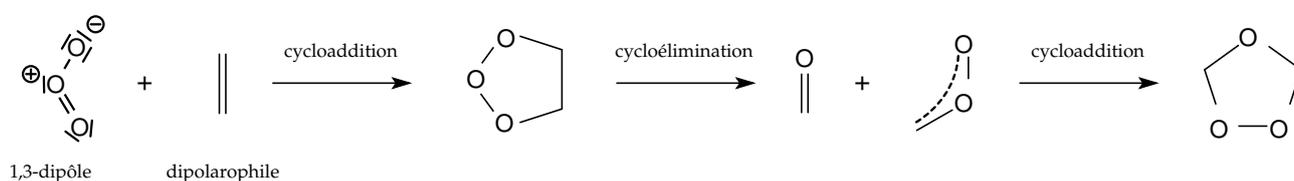
i. Voir Fleming [2] pages 235 à 238.

### 5.1.4 Réactions chélétropiques

Ce sont des cycloadditions où un des deux réactifs n'intervient que par un seul atome. L'orientation et le décompte électronique est alors un peu plus technique et les règles de Woodward-Hoffmann ne s'appliquent pas directement. Pour en savoir plus, je vous recommande de lire le Nguyễn Trong Anh [4] pages 71 à 73.

### 5.1.5 Additions 1,3 dipolaires

Ce sont également des réactions de cycloaddition qui font intervenir des 1,3 dipôle comme l'ozone, le diazométhane ou les azotures. Plutôt que de parler de diénophile, on parle alors de dipolarophile. L'intérêt de ces réactions est de pouvoir avoir des dipôles et/ou des dipolarophiles qui peuvent se comporter comme des électrophiles ou comme des nucléophiles. La stéréosélectivité est beaucoup plus faible que pour la réaction de Diels-Alder. L'ozonolyse des alcènes passe par une addition 1,3 dipolaire.

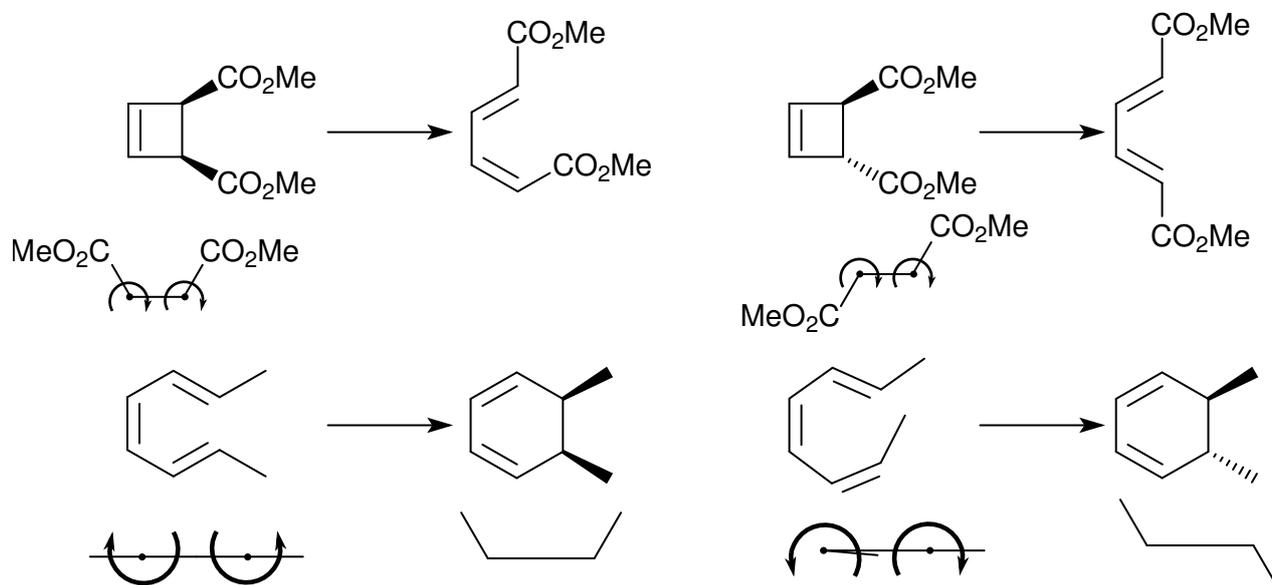


**Figure 5.12** – L'ozonolyse commence par une addition 1,3 dipolaire pour former le molozonure. Ensuite, il y a une succession de cycloadditions et de cycloéliminations.

Pour une lecture plus complète, je vous recommande la lecture du Fleming pages 242 à 252. [2]

## 5.2 Réactions électrocycliques

Pour les réactions électrocycliques, il existe deux modes d'ouverture et de fermeture. On les appelle conrotatoire (ou antara) et disrotatoire (ou supra). La distinction se fait en regardant le sens de rotation des orbitales  $\pi$  formant la liaison  $\sigma$  dans le sens de la fermeture. Si les deux orbitales ont le même sens de rotation, c'est conrotatoire (disrotatoire sinon).



**Figure 5.13** – Quelques exemples de réaction électrocyclique effectuées par voie thermique. On peut voir que le mode de rotation des groupement favorisé dépend du nombre d'électrons impliqués. Le mode conrotatoire est favorisé pour  $4p$  électrons et le mode disrotatoire pour  $4p + 2$  électrons.

Il y a deux modes conrotatoires et disrotatoires qui sont possibles. Pour des molécules très symétriques, c'est la gêne stérique qui va permettre de prévoir si un des deux isomères sera obtenu majoritairement.

### 5.2.1 Règles de Woodward-Hoffmann

#### Énoncé

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

**Tableau 5.4** – Règles de Woodward-Hoffmann donnant les modes d'ouverture et de fermeture en fonction du nombre d'électrons impliqué dans la réaction électrocyclique.

#### Démonstration avec les diagrammes de corrélation

Il faut effectuer de la même manière que pour les cycloadditions. Les diagrammes de corrélation d'orbitale pour l'électrocyclisation du butadiène sont tracés pour le mode conrotatoire et disrotatoire. La seule différence entre les deux diagramme vient de l'élément de

symétrie conservé qui est différent : dans un cas c'est un axe  $C_2$ , dans l'autre, c'est un plan de symétrie  $\sigma$ .

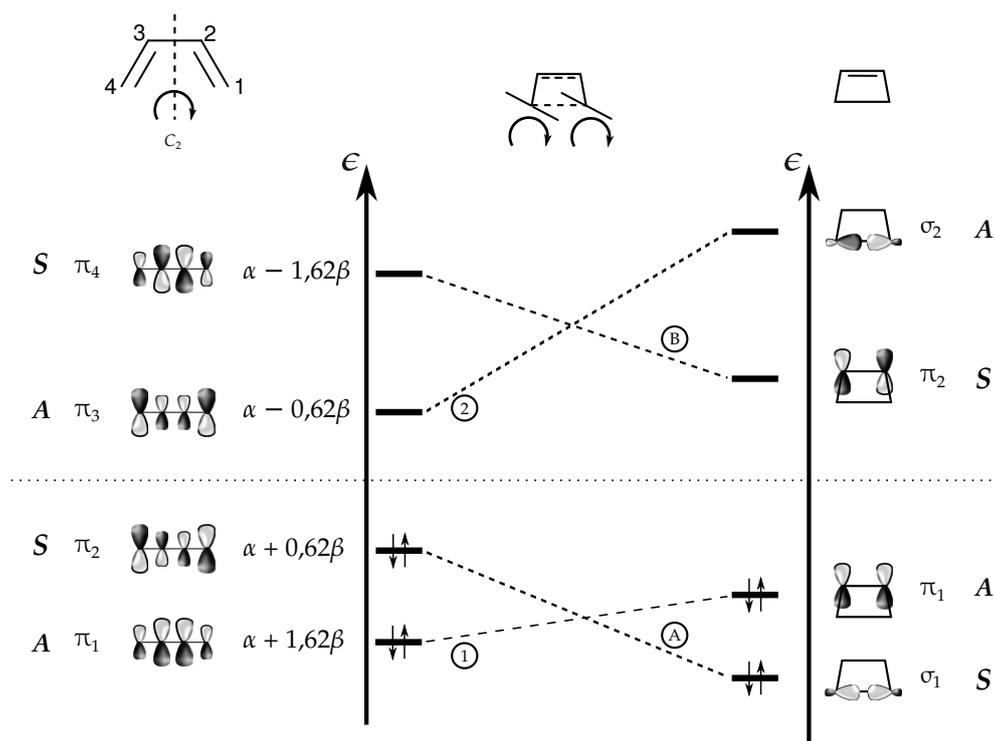


Figure 5.14 – Diagramme de corrélation orbitalaire pour une électrocyclisation conrotatoire du butadiène.

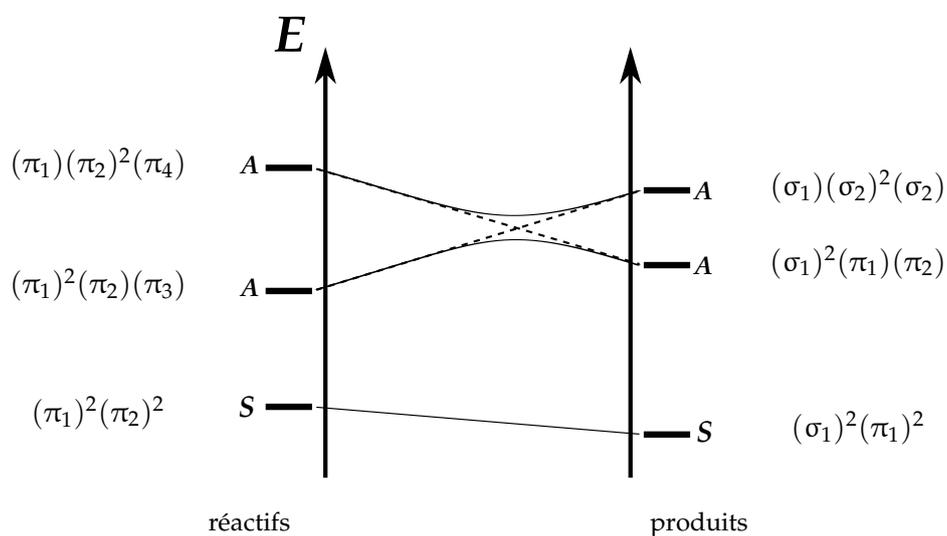


Figure 5.15 – Diagramme de corrélation d'états pour une électrocyclisation conrotatoire du butadiène.

On peut voir qu'il n'y a pas de barrière énergétique pour une électrocyclisation conrotatoire par voie thermique. Ce sera donc le processus favorisé pour  $n = 4p$  électrons.

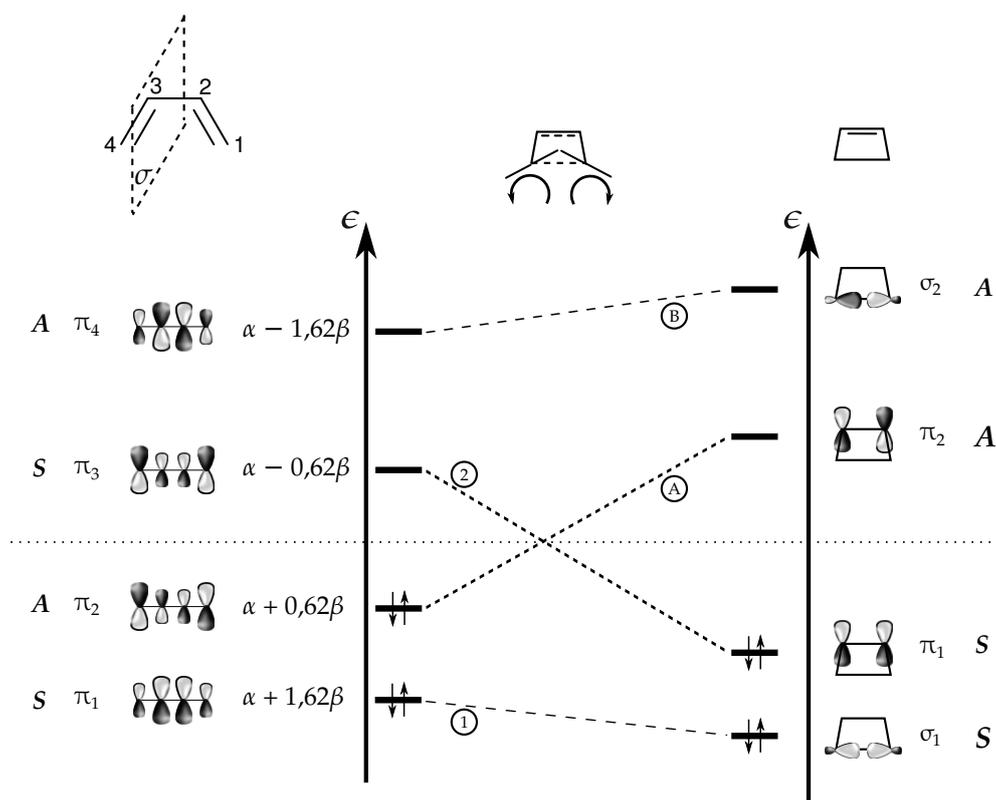


Figure 5.16 – Diagramme de corrélation orbitale pour une électrocyclisation disrotatoire du butadiène.

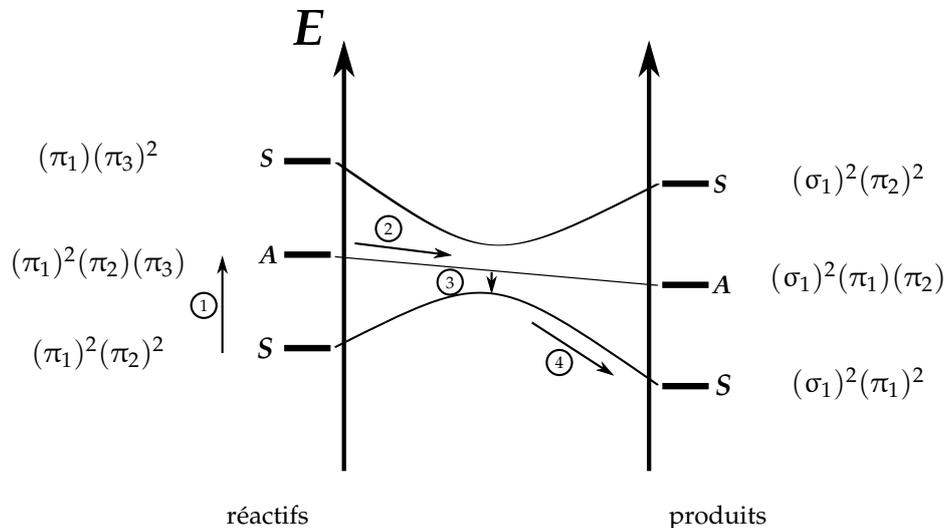


Figure 5.17 – Diagramme de corrélation d'états pour une électrocyclisation disrotatoire du butadiène.

Pour un processus photochimique, c'est une électrocyclisation disrotatoire qui va être favorisée car il n'y a pas de barrière à l'état excité alors qu'il y en a une pour le mode disrotatoire. En pratique, l'évolution du système est un peu plus complexe par voie photochimique :

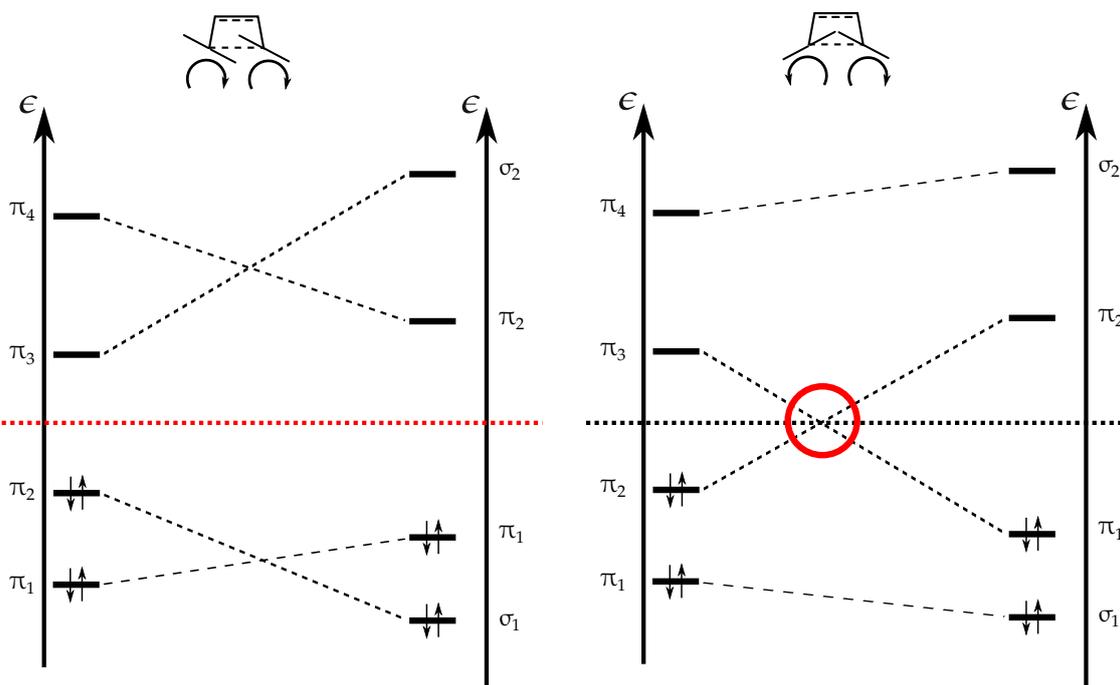
1. On commence par exciter la molécule avec une lampe UV. En pratique, même s'il n'y a pas de barrière à franchir à l'état excité par voie photochimique, il faut tout de même payer le coût énergétique pour passer à l'état excité.

2. La molécule évolue librement sur la surface d'énergie potentielle.
3. Lorsqu'elle arrive proche du point 3, le couplage entre la surface d'énergie potentielle du fondamental et du premier état excité est le plus fort, on peut donc passer de l'état excité au fondamental par voie non radiative ;
4. Une fois sur la surface d'énergie potentiel du fondamental, la réaction évolue vers les produits.

C'est une vision très simplifiée du processus réel mais qui permet de comprendre le passage des réactifs aux produits. La position des états antisymétrique peut être sujet à débat : intersection avec la surface d'énergie potentielle du fondamental, de l'état excité ou aucun des deux<sup>j</sup> ? Peu importe, le résultat qualitatif est inchangé. Par exemple, le Hiberty [1] représente un diagramme avec un autre ordre énergétique page 98 pour la cyclisation disrotatoire, mais le résultat final est le même.

De manière plus générale, la prédiction d'une interdiction ou non par voie thermique peut se faire dès le tracé du diagramme de corrélation orbitaire :

- s'il n'y a pas de corrélation entre la HO d'un réactif et une orbitale vacante du produit et s'il n'y a pas de corrélation entre la BV du réactif et une orbitale occupée du produit, alors la réaction est permise thermiquement. En pratique, c'est le cas sur les figures 5.7 et 5.14 où n'y a pas d'intersection avec la ligne en pointillés qui sépare la HO de la BV ;
- sinon, elle est permise par voie photochimique. Cela correspond à l'intersection avec la ligne pointillée matérialisant la séparation HO/BV sur la figure 5.16 ;



**Figure 5.18** – La présence d'un croisement entre la HO et la BV pour le mode disrotatoire indique la présence d'une barrière par voie thermique (à droite). À l'inverse, l'absence de croisement indique qu'il n'y aura pas de barrière à franchir en mode conrotatoire (à gauche).

<sup>j</sup>. C'est le cas représenté sur la figure 5.17

## 5.2.2 Torquosélectivité

Lorsque la molécule est dissymétrique, un des deux modes conrotatoires ou disrotatoire est favorisé par rapport à l'autre. L'isomère pour lequel la gêne stérique est plus importante peut être obtenu de manière majoritaire, cela peut être expliqué avec des interactions orbitales secondaires. Pour en savoir plus, je vous recommande de lire le Fleming [2] page 267 à 270 et le Nguyễn [4] pages 124 à 132.

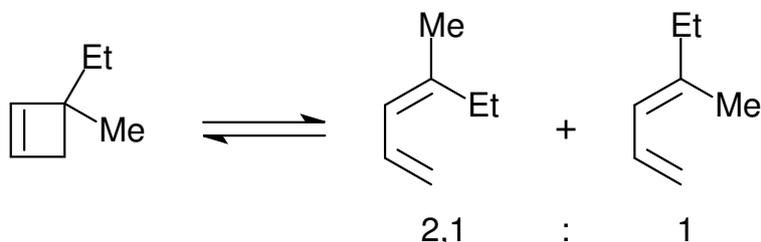


Figure 5.19 – Exemple de torquosélectivité. Le composé Z le plus encombré est majoritairement obtenu.

## 5.3 Réactions de transposition sigmatropique

Les transpositions sigmatropiques sont notées en fonction de la position de la liaison  $\sigma$  rompue puis reformée ailleurs. Si on numérote les atomes de part et d'autre de la liaison rompue (1, ..., n) et (1', 2', ..., m) la transposition est notée  $[n, m]$ .

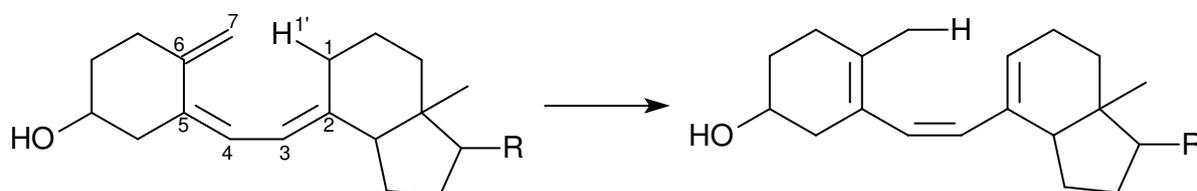


Figure 5.20 – Transposition sigmatropique par processus thermique pour la vitamine D. On a une transposition [1,7]

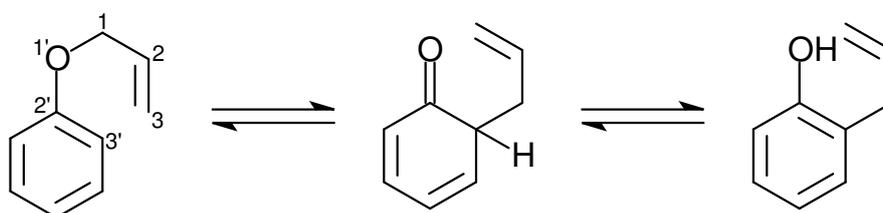


Figure 5.21 – Transposition de Claisen. La première étape est une transposition [3,3].

Les transpositions ne peuvent avoir lieu que pour des liaisons vinyliques : ce sont les liaisons  $\sigma$  au contact du système  $\pi$ . Les liaisons plus éloignées du système  $\pi$  sont appelées liaisons allyliques. (figure 5.22)

On peut avoir une transposition de type antarafacial ou suprafacial. Cela se traduit par le changement de place du groupement par rapport au plan délimité par les atomes formant le système  $\pi$ . Si l'atome qui migre est un hydrogène, on peut avoir les deux approches, si le groupement qui migre est plus gros, on aura le plus souvent une migration supra-supra pour éviter des contraintes stériques trop fortes.



Figure 5.22 – Exemples de liaison allyliques et vinyliques.

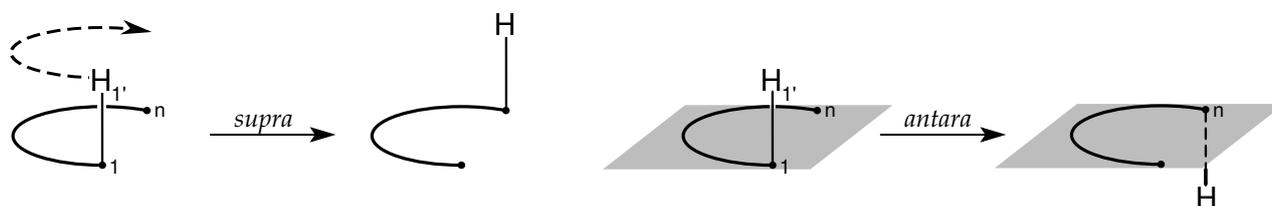


Figure 5.23 – Représentation schématique de migration *supra* et *antara* pour la migration d'un atome d'hydrogène.

### 5.3.1 Règles de Woodward-Hoffmann

#### Énoncé

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

Tableau 5.5 – Règles de Woodward-Hoffmann donnant les modes de migration des liaisons allyliques pour les transpositions sigmatropiques.

Le décompte du nombre d'électrons impliqué se fait de la manière suivante :

- Pour une transposition non ionique : on compte la totalité des électrons du système  $\pi$  impliqué plus les deux électrons impliqués dans la formation de la liaison  $\sigma$  vinylique ;
- Pour une transposition ionique :
  - Si on a un anion, il faut alors prendre en compte le doublet non liant s'il participe au système  $\pi$  ;
  - Si on a un cation, on procède comme pour une transposition non ionique.

#### Démonstration

On va ici supposer le cas d'une transposition non ionique. Dans ce cas, la transposition  $[n, m]$  a lieu avec  $n$  et  $m$  impairs. On considère alors l'état de transition précoce dans lequel la liaison 1-1' est rompue et la liaison  $n-m$  n'est pas encore formée.

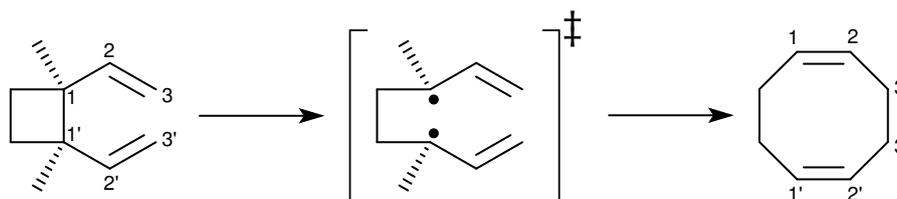


Figure 5.24 – Transposition de Cope ( $[3,3]$ ). On raisonne sur l'état de transition précoce présenté au milieu de la figure.

On a alors deux fragment à  $n$  et  $m$  atomes impairs et le même nombre d'électrons. Chaque fragment a alors un électron dans un orbitale simplement occupée (SOMO). Cette orbitale est strictement non liante et a la forme présentée à la figure 5.25. On suppose que c'est l'interaction entre les deux SOMO qui est prépondérante.

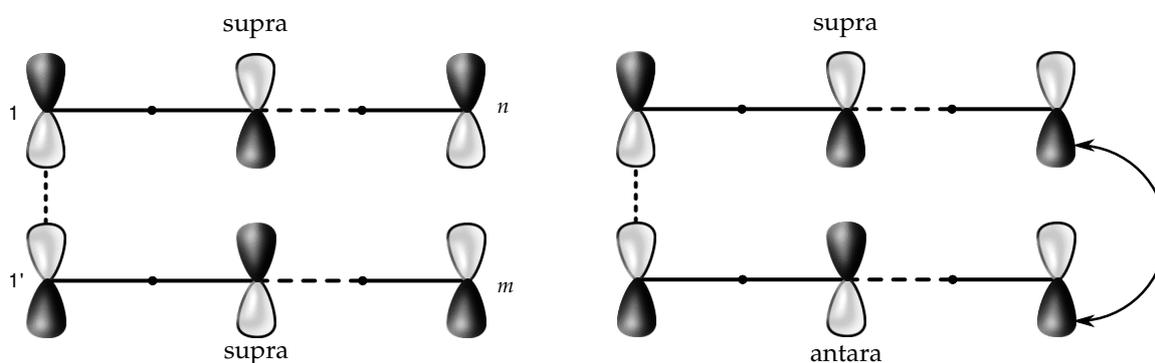


Figure 5.25 – Orbitale simplement occupées.

On peut maintenant étudier la possibilité d'un recouvrement non nul entre les orbitales portées par les atomes  $n$  et  $m$  :

- si  $\frac{n+1}{2}$  et  $\frac{m+1}{2}$  sont pairs, alors le recouvrement est non nul pour une approche supra-supra (cas à gauche de la figure 5.25). Cette approche est donc favorisée si  $m + n = 4p + 2$ .
- si  $\frac{n+1}{2}$  est pair et  $\frac{m+1}{2}$  est impair, alors le recouvrement est non nul pour une approche supra-antara (cas à droite de la figure 5.25). L'approche supra antara est donc favorisée si  $m + n = 4p$ .

Les autres cas sont équivalents et aboutissent aux mêmes conclusions.

On peut ainsi expliquer le fait que seuls les transpositions avec  $m$  et  $n$  impairs ont lieu : les coefficients sur les atomes paires sont tous nuls, il ne peut donc y avoir de transposition impliquant directement ces atomes. Cependant, dans le cas de transpositions ioniques, il peut exister des transpositions [2,3] car les hypothèses utilisées ci-dessus ne s'appliquent plus.

Dans le cas où un des atomes est un atome d'hydrogène, la transposition est alors de type [1,  $n$ ]. Comme une transposition [1,3] devrait être supra-antara, en pratique, la contrainte stérique est trop élevée et l'hydrogène ne peut pas changer de face.

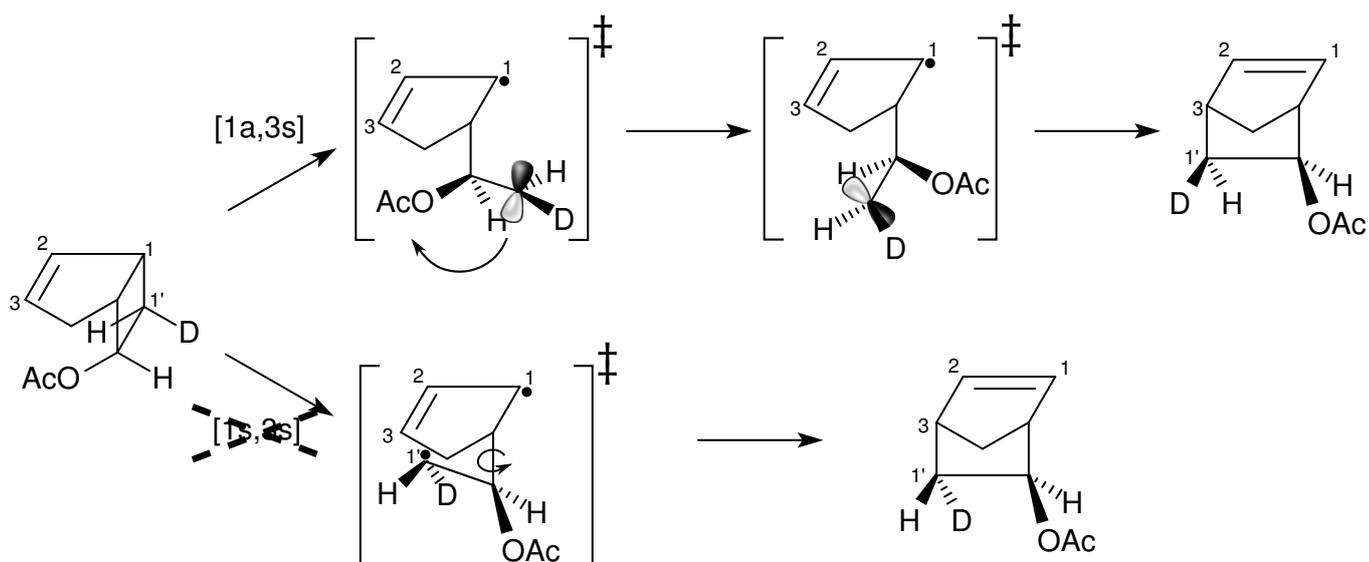
### 5.3.2 Stéréosélectivité

Si le groupe qui migre est un centre stéréogène porté par un carbone, on peut aussi bien avoir rétention qu'inversion de configuration au niveau de ce centre. En pratique, on observe une rétention de configuration si la transposition implique  $4n + 2$  électrons et une inversion de configuration si elle implique  $4n$  électrons.

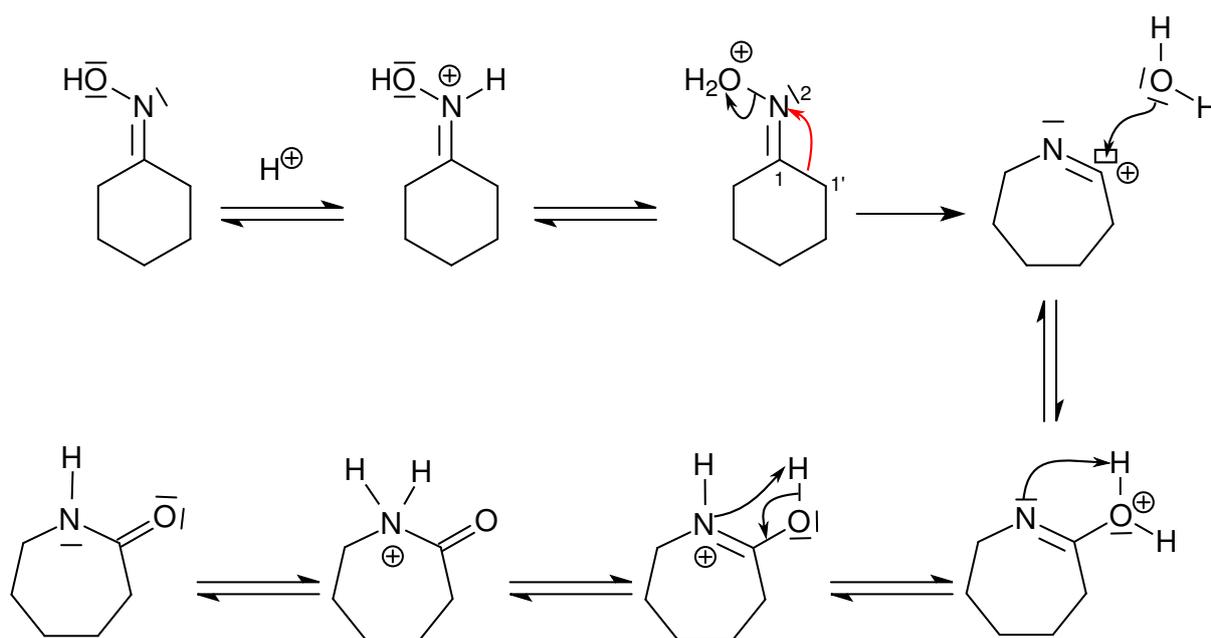
De même, pour les transpositions [3,3] (type Claisen, Cope, oxy-Cope), la possibilité d'avoir une transposition supra-supra avec potentiellement 4 centres stéréogènes peut compliquer l'analyse. En pratique, il faut représenter les 4 états de transition possibles et voir celui qui est le plus stabilisé en fonction des substituants.<sup>k</sup>

Pour les transpositions cationiques avec une transposition [1,2] (type Wagner-Meerwein (C-C), Beckman ou Curtius (C-N), Baeyer-Williger (C-O), pinacolique) on a alors une rétention de configuration.

k. voir page 189 du Hiberty. [1]



**Figure 5.26** – Transposition d'un dérivé du bicyclo[3,2,0]heptène impliquant  $4n$  électrons. On observe uniquement le produit issu de la transposition [1a,3s] qui impose une inversion de configuration autour du carbone portant le groupement acétate. Le produit d'une transposition [1s,3s] qui découlerait d'une simple rotation autour de la liaison C-C n'est pas observé.



**Figure 5.27** – Transposition de Beckman utilisée pour la production industrielle de l' $\epsilon$ -caprolactame. La transposition est une transposition [1,2].

Les transpositions sur les molécules zwitterioniques peuvent être comprise avec le simple formalisme des flèches.

Pour vous entraîner sur les transpositions sigmatropiques, je vous recommande de lire et faire les exercices du Hiberty [1] pages 183 à 202.

## 5.4 Conclusion : les règles de Dewar-Zimmerman

Les différentes règles de Woodward-Hoffmann sont les suivantes :

		Processus thermique	Processus photochimique
Cycloadditions	$n + m = 4p$	s-a, a-s	s-s (a-a)
	$n + m = 4p + 2$	s-s (a-a)	s-a, a-s
Réactions électrocycliques	$n = 4p$	conrotatoire	disrotatoire
	$n = 4p + 2$	disrotatoire	conrotatoire
Transpositions	$n = 4p$	s-a	s-s
	$n = 4p + 2$	s-s	s-a

Tableau 5.6 – Règles de Woodward-Hoffmann.

On peut résumer ces règles sous une forme très compacte mais un peu plus « obscure ». Pour cela, il faut distinguer deux manières de refermer une chaîne d'atomes :

- soit en formant un cylindre, on forme alors un anneau de Hückel ;
- soit en retournant l'atome final, on forme alors un anneau de Möbius. Les formules de Coulson sont alors valables, il faut alors remplacer  $\beta$  par  $\beta' = \beta \cos \frac{\pi}{n}$  dans le déterminant séculaire.

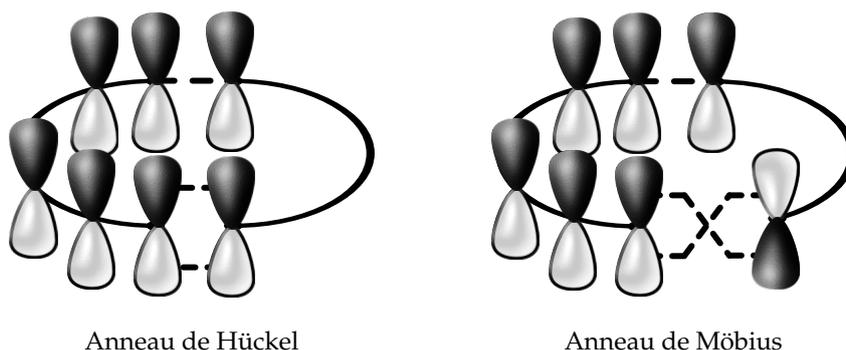


Figure 5.28 – Deux types de fermeture d'annulène : soit on ferme les extrémités en phase (anneau de Hückel) soit en antiphase (anneau de Möbius).

On peut montrer qu'un anneau de Hückel est aromatique s'il a  $4n + 2$  électrons  $\pi$  et qu'il est antiaromatique pour  $4n$  électrons  $\pi$  alors que c'est l'inverse pour un anneau de Möbius.

On peut alors résumer l'ensemble de ces règles sous la forme suivante :

Une réaction péricyclique est permise par voie thermique si l'état de transition correspondant est aromatique. Elle est sinon interdite.

où encore dit autrement<sup>1</sup> :

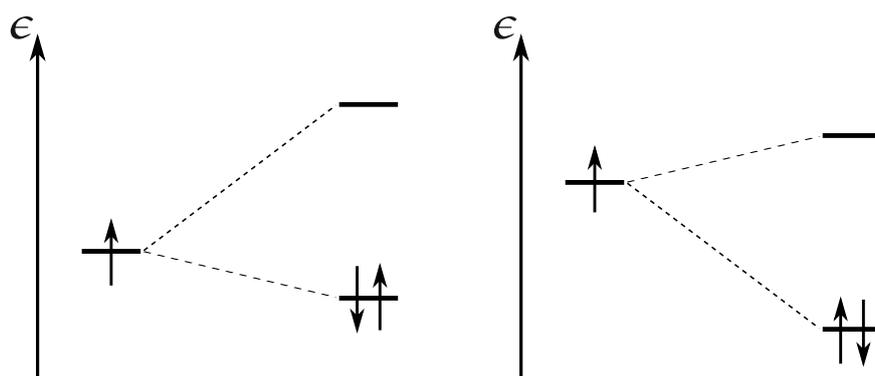
Une réaction péricyclique est permise par voie thermique si la somme des composants intervenant par  $(4n + 2)_s$  électrons ou  $(4r)_a$  électrons est impaire.

1. Voir Fleming [2] page 201 et suivantes.

# Chapitre 6

## Réactions radicalaires <sup>a</sup>

Les radicaux ont la particularité d'avoir une orbitale simplement occupée (ou SOMO pour *Simply Occupied Molecular Orbital*). Dans la formule de Klopman-Salem, il y a alors plusieurs interactions à considérer pour comprendre la réactivité vis à vis d'une molécule à couche fermée. À priori, il faudrait prendre en compte la SOMO-1 et la SOMO+1 pour le radical mais on peut très souvent se limiter uniquement à la SOMO pour comprendre leur réactivité. C'est alors la position de la SOMO par rapport à celle de la HO et la BV du partenaire qui va généralement dicter le caractère électrophile ou nucléophile du radical.



**Figure 6.1** – La position de la SOMO du radical vis à vis du partenaire à couche fermée dicte les propriétés du radical. À gauche, c'est l'interaction avec la HO qui domine, le radical est donc électrophile. À droite, c'est l'interaction avec la BV qui domine, le radical a donc un comportement nucléophile. Dans le cas intermédiaire où les deux interactions sont non négligeables, on a un radical ambident.

Les trois types de réactions les plus courantes sont :

- les substitutions, qui correspondent souvent à une abstraction d'hydrogène ou d'halogène ;
- les additions sur une double liaison (utilisé en polymérisation ou pour les additions anti-Markovnikov) ;
- les recombinaisons.

### 6.1 Abstraction/addition d'hydrogène ou d'halogène

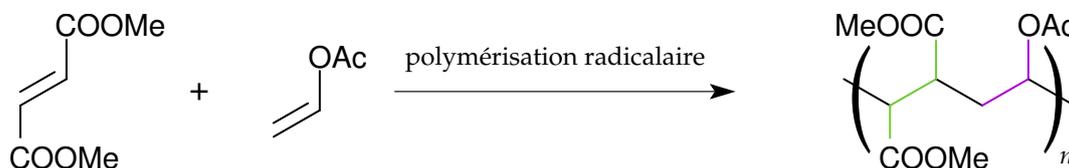
Pour la réactivité dictée par les propriétés thermodynamiques, je vous recommande la lecture du Fleming page 278 et du Brückner [6] pages 18 à 30.

a. Voir Fleming [2] chapitre 7, le Fossey [5] et le Gnanou pour la polymérisation radicalaire.

## 6.2 Addition sur une double liaison

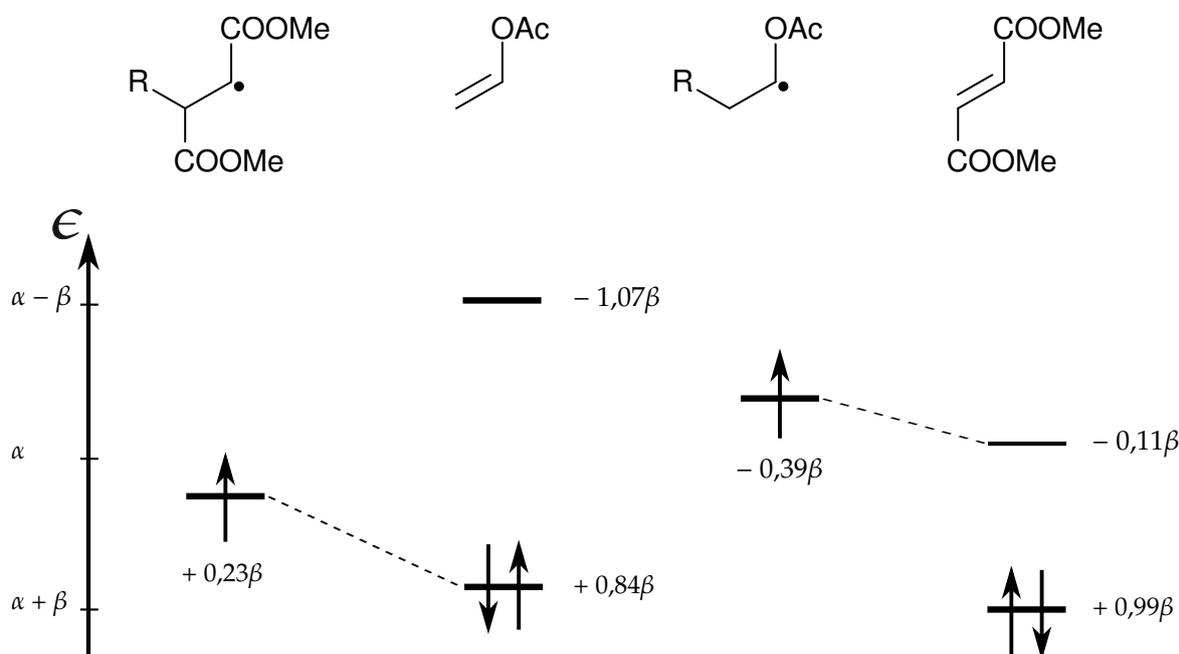
### 6.2.1 Polymérisation alternée

Un bel exemple de la dualité des radicaux est la polymérisation alternée du fumarate et de l'acétate de vinyl.



**Figure 6.2** – La polymérisation radicalaire du fumarate et de l'acétate de vinyl donne un polymère pour lequel on observe une alternance des deux motifs.

Cette observation peut s'expliquer par la modification du caractère électrophile ou nucléophile du radical en fonction de la nature des substituants.



**Figure 6.3** – Calcul des énergies pour les différents réactifs avec la méthode de Hückel simple. On retrouve la nature électrophile ou nucléophile du radical mais on ne reproduit pas le caractère alterné car on prédit une interaction plus importante entre le radical fumarate et le fumarate (écart d'énergie plus faible qu'avec l'acétate de vinyle).

### 6.2.2 Régio/stéréosélectivité

En général, l'addition sur un alcène se fait sur l'atome le moins substitué pour former le radical le plus stable. Le plus souvent, les exceptions ont lieu pour des fermetures intramoléculaires.

Pour les aromatiques, l'addition majoritaire a le plus souvent lieu sur l'atome ayant le plus gros coefficient en valeur absolue (en général, c'est le même que l'on considère la HO ou la BV).

Pour la stéréosélectivité, il peut y avoir attaque sur la face la moins encombrée comme dans la synthèse de la prostaglandine. Pour la réduction de Birch, en fonction du type de substituants sur le cycle aromatique, c'est soit un contrôle orbitalaire, soit un contrôle frontalier qui dicte la position finale des doubles liaisons.<sup>b</sup>

Pour vous entraîner, il y a le sujet de 2006 A première partie.

---

b. Fleming page 294.



# Chapitre 7

## Le fourre-tout orbitalaire

Parce qu'il y a des choses qui n'ont pas trop leur place à un endroit particulier mais qu'il faut connaître à l'agrégation.

### 7.1 Théorie HSAB, les fondements

Plutôt que l'utilisation de Klopman-Salem, Pearson a créé la théorie HSAB (pour *Hard and Soft Acids and Bases*) basée sur des observations expérimentales afin de prévoir de manière rapide et efficace la régiosélectivité d'une réaction ionique. Cela revient à classer les acides et les bases entre elles.

Pour cela, Pearson distingue les réactifs « mous » des réactifs « durs » :

— Acides

— acide dur : molécule ou site ayant une faible polarisabilité, une charge nette élevée et positive et une BV haute en énergie ;

exemples :  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$

— acide mou : molécule ou site ayant une forte polarisabilité, une charge nette positive faible et une BV basse en énergie.

exemples :  $Cu^+$ ,  $I_2$ ,  $Ag^+$

— Bases

— base dure : molécule ou site ayant une faible polarisabilité, une charge nette négative élevée et une HO basse en énergie ;

exemples :  $F^-$ ,  $HO^-$ ,  $Cl^-$

— base molle : molécule ou site ayant une forte polarisabilité, une charge nette négative faible et une HO haute en énergie.

exemples :  $RS^-$ ,  $I^-$ ,  $R_3P$

Une liste des acides et bases classés par dureté est disponible dans le Fleming pages 99 à 102.

La réactivité est ensuite dictée par le principe suivant :

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

Cette règle peut s'expliquer grâce à l'équation de Klopman-Salem :

— dans le cas de réactifs durs, le terme d'interaction électrostatique va être fortement stabilisant ce qui va favoriser la réaction ;

— pour des réactifs mous, l'écart HO/BV va être faible donc c'est le terme orbitalaire qui va être important cette fois.

— pour des réactifs croisés, aucun des deux termes ne sera prépondérant, la réaction ne sera donc pas fortement favorisée.

Si initialement la théorie de Pearson était empirique, la DFT conceptuelle a permis de rationaliser la définition de la dureté afin de donner une échelle quantitative pour classer les molécules entre elles. En première approximation, la dureté absolue peut se définir comme :

$$\eta = I - A \quad (7.1)$$

où

- $I$  est le potentiel d'ionisation ;
- $A$  est l'affinité électronique.

Ainsi, bien qu'originellement empirique, cette théorie peut maintenant être quantitative et la dureté ainsi que d'autres grandeurs définies grâce à la DFT conceptuelle permet d'avoir des bases solides pour prédire la réactivité.

On utilise essentiellement la théorie HSAB pour expliquer l'addition 1,2 ou 1,4 sur les énolates.

## 7.2 Les orbitales hybrides, théorie *Valence Bond* et formes mésomères

Il est courant d'utiliser un formalisme d'orbitales hybrides en chimie organique. On parle ainsi souvent de carbone  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ . En effet cela permet d'utiliser un formalisme d'orbitales *locales*. On peut alors avoir une analyse chimique plus poussée pour comprendre les effets entre groupements voisins (comme l'effet anomère).

En adoptant ce formalisme, on effectue une simple rotation des orbitales moléculaires. Mais en effectuant cette transformation, on affecte également de nombreuses propriétés pratiques des orbitales :

- Les orbitales hybrides ne sont plus orthogonales. Du coup, les calculs sont rendus beaucoup plus techniques.
- Les orbitales hybrides n'ont pas d'énergie à proprement parler. On ne peut donc pas utiliser la méthode des fragments de manière simple puisqu'on ne peut pas placer énergétiquement les orbitales des fragments.
- Les nombres d'occupations ne sont plus forcément entiers. En effet, en effectuant la rotation, on n'a plus forcément des nombres d'occupations entiers vu qu'une orbitale hybride peut être une combinaison linéaire d'une orbitale moléculaire vacante et d'une orbitale moléculaire occupée. En général, ça ne change pas énormément mais ça peut être plus délicat pour les orbitales « réactives ».
- Au lieu de pouvoir se limiter à un unique déterminant, il faut maintenant utiliser une fonction d'onde profondément multidéterminante pour reproduire convenablement l'énergie – souvent de l'ordre du million ou de la dizaine de millions. Le côté quantitatif est ainsi beaucoup plus difficile à réaliser. Souvent, on se limite à générer les déterminants que l'on pense essentiels à la compréhension, mais la troncature peut avoir un effet dramatique.

Ce sont ces différents déterminants qui correspondent aux différentes formes mésomères. En effet, la théorie des orbitales hybride cherche à adapter la même vision que celle donnée par la structure de Lewis qui localise strictement les électrons.

Ainsi, à chaque fois que les formes mésomères sont nécessaires, c'est que la structure de Lewis correspond à une vision trop locale des choses et qu'il faut faire « respirer » les électrons.

Pour conclure, je vous déconseille de parler d'orbitales hybrides devant un jury de chimie

générale et si possible devant un jury tout court.<sup>a</sup> Cependant, quelle que soit la méthode utilisée : orbitales moléculaires ou orbitales hybride, si on mène le calcul au bout, on tend vers le même résultat.

### 7.3 Descente en symétrie

En général, pour les problèmes conformationnels, on cherche à étudier l'évolution de l'énergie des orbitales lors d'une transformation géométrique pour tracer un diagramme de Walsh. En général, cela correspond à une descente en symétrie. La méthode la plus simple est d'utiliser les tables existantes qui permettent de se ramener au sous-groupe commun au deux géométries de symétrie la plus élevée.

Par exemple, pour le passage de  $T_d$  à  $D_{4h}$  dans le TD des complexes, il faut se ramener au groupe  $C_{2v}$  et faire la descente depuis une des deux géométries puis la remontée en symétrie vers l'autre structure. Ou on peut effectuer la descente en symétrie de part et d'autre.

### 7.4 Limites de la théorie des orbitales frontières

Comme on l'a déjà souligné, la théorie des orbitales frontière fait appel à de nombreuses hypothèses :

- on néglige le premier terme de l'équation de Klopman-Salem, cela permet de prédire une réactivité relative tant que les réactifs sont semblable ;
- dans le troisième terme de l'équation de Klopman-Salem, on ne prend que l'interaction principale, c'est légitime car en pratique, au cours de la réaction l'écart HO/BV diminue encore ce qui accroît l'importance de ce terme. Cependant, pour les réactions radicalaires, cela peut être plus compliqué.
- On se limite à une approche mono-déterminentale, c'est raisonnable tant que l'on travaille avec des molécules organiques dans leur état fondamental, mais en pratique, c'est beaucoup plus complexe pour les molécules avec des métaux de transition, dans leur état excité ou di-radicalaires.
- On néglige l'évolution du terme lié au recouvrement en raisonnant uniquement sur les réactifs, en pratique, il faudrait raisonner sur les états de transition, si jamais il y a une forte évolution entre le réactif et l'état de transition (état de transition tardif par exemple) alors on peut avoir une réactivité inversée.
- On néglige totalement l'effet du solvant, or il peut être crucial pour faire réagir des molécules ayant la même charge (écranage de la charge nécessaire lors de l'approche entre les réactifs).
- Les problèmes conformationnels sont difficile à appréhender qualitativement car les différences d'énergies entre conformères sont généralement très faibles.

Au passage, la théorie de Hückel est très mauvaise pour la prédiction de la structure d'une molécule, en effet, elle cherche à maximiser le recouvrement entre orbitales en négligeant tout terme répulsif entre électrons. Il ne faut donc surtout pas s'étonner que l'on ne parle jamais de méthode de Hückel pour la prévision des géométries.

---

a. Sauf si vous vous sentez solide sur les points évoqués ci dessus.



# Conclusion

En se limitant à la théorie des orbitales frontières et la méthode de Hückel simple, il est déjà possible de comprendre beaucoup sur la réactivité des molécules, le tout avec une vision simple et claire des différents phénomènes mis en jeu. En pratique, la simplicité du modèle alliée à sa force, capable d'expliquer la plupart des réactions, l'on rendu extrêmement populaire, surtout auprès des chimistes organiciens. Cependant, s'il faut savoir l'utiliser abondamment, il faut également savoir s'en détacher lorsque c'est nécessaire.

L'utilisation de la chimie quantique peut alors être nécessaire. La simplicité est perdue mais les concepts restent les mêmes. L'avantage de la chimie quantique étant de pouvoir prédire les états de transitions sur une surface d'énergie potentielle de manière quantitative. Ce qui est beaucoup plus difficile à faire expérimentalement.



# Bibliographie

- [1] Hiberty, P. C. ; Nguy en, T. A. *Introduction à la chimie quantique* ;  ditions de l' cole polytechnique : Palaiseau (Essonne), 2008.
- [2] Fleming, I. *Molecular orbitals and organic chemical reactions* ; Wiley : Chichester, West Sussex, U.K., 2009.
- [3] Goudard, N. ; Carissan, Y. ; Hagebaum-Reignier, D. ; Humbel, S. *HuLiS : Simple Hückel and LewIS embedded in the Hückel theory* ; Université Aix-Marseille : <http://www.hulis.free.fr/>, 2007.
- [4] Nguy en, T. A. *Orbitales frontières : manuel pratique* ; EDP Sciences ; CNRS  ditions : Les Ulis (Paris), 2007.
- [5] Fossey, J. *Free radicals in organic chemistry* ; Wiley : Chichester, West Sussex, U.K., 1995.
- [6] Brückner, R. *Chimie organique moderne vue par ses mécanisme* ; De Boeck : Bruxelles, Belgique, 1999.

La couverture compare deux représentations d'une orbitale moléculaire de CH<sub>3</sub>F à 25 ans d'écarts. Les images ont été prises sur le site de J. Michael Mc Bride : <https://webpace.yale.edu/chem125/125/quantum/M0diagrams/CH3F/CH3Forbs.html>