



جامعة مولاي إسماعيل
UNIVERSITÉ MOULAY ISMAÏL

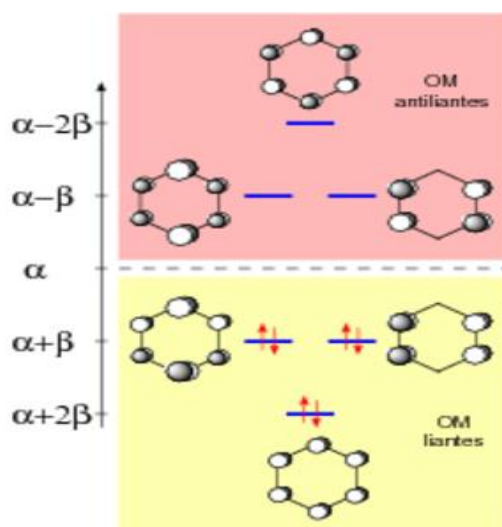
DEPARTEMENT DE CHIMIE



كلية العلوم
FACULTÉ DES SCIENCES

FILIERE SMC/S5

TRAVAUX PRATIQUES CHIMIE THEORIQUE MOLECULAIRE

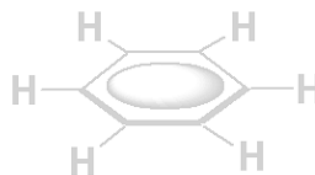
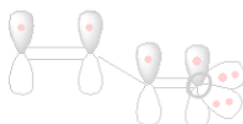


Réalisé par :

Pr. Hamid MAGHAT
Pr. Abdelouahid SBAI

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2016/2017

LA METHODE DE HUCKEL ET SES APPLICATIONS



$$\begin{vmatrix} \langle \Phi_2 | H | \Phi_2 \rangle - E & \langle \Phi_2 | H | \sigma_{H2} \rangle \\ \langle \sigma_{H2} | H | \Phi_2 \rangle & \langle \sigma_{H2} | H | \sigma_{H2} \rangle - E \end{vmatrix} = 0$$

LA METHODE DE HUCKEL SIMPLE

- **Importance historique énorme. Une véritable révolution à une époque où l'on ne savait calculer que des petites molécules (H₂).**
- **Méthode paramétrique très rustique, faisant intervenir des approximations osées mais très efficace d'un point de vue qualitatif.**
- **Excellent compromis « temps de calcul/rendement »**
- **Limitation: Exclusivement les molécules conjuguées.**
- **Un des grands succès de la méthode: La stabilisation du benzène. (1896-1980)**



Erich Hückel

LA METHODE DE HUCKEL ETENDUE

- **Méthode de « Hückel étendue »: Méthode de Hückel modifiée développée par R. Hoffmann.**
- **Plus générale que la méthode de Hückel car elle peut prendre en compte le squelette sigma des molécules ainsi que les complexes de métaux de transition.**
- **Elle tient compte de la géométrie expérimentale.**
- **Très utile en chimie inorganique (calculs très rapides).**



R. Hoffmann
(1937-)

**(Nobel 1981
avec Kenichi Fukui)**

La méthode de Hückel est un calcul d'orbitales moléculaires dans le cadre de l'approximation LCAO. Elle a joué un rôle historique important, et a été très utilisée pour calculer les orbitales moléculaires des molécules aromatiques ou, plus généralement, conjuguées. La méthode a été publiée initialement par Hückel en 1930 pour l'étude de l'éthylène, et en 1931 pour le calcul des OM du benzène. Lennard-Jones l'a généralisée aux polyènes (1937). Coulson et Longuet-Higgins l'ont utilisée et diversifiée jusqu'en 1949. Mais durant et après la seconde guerre mondiale, l'apparition des calculs par ordinateurs a permis de faire des calculs plus quantitatifs (méthode de Hückel étendue, SCF ...). Cependant la méthode est encore utilisée, surtout pour sa simplicité.

L'approximation consiste à simplifier l'hamiltonien moléculaire monoélectronique. Ecrit dans une base d'orbitales atomiques, il est paramétrisé selon les hypothèses suivantes :

$$H_{ii} = \alpha \quad H_{ij} = \beta \quad (\text{si } i \text{ et } j \text{ sont plus proches voisins}), \quad H_{ij} = 0 \text{ sinon} \quad S_{ij} = \delta_{ij}$$

Où α est l'intégrale coulombienne, un paramètre caractéristique de l'atome portant l'orbitale atomique, tandis que β est l'intégrale de résonance caractéristique de la liaison entre les atomes i et j ainsi évidemment que des orbitales choisies.

Pour ces TP, on se limitera aux systèmes π de molécules planes. Nous disposons d'un logiciel pour effectuer des calculs par la méthode de Hückel. Ce logiciel n'est pas fait pour apprendre la méthode mais pour l'illustrer. Le jeu de commandes de ce logiciel est volontairement très réduit. Tous les boutons sont documentés par des messages affichés quand la souris stagne sur eux.

Ce que fait ce logiciel :

Il permet de représenter des molécules conjuguées d'au plus 15 atomes. Les orbitales moléculaires sont calculées et un diagramme des OM est affiché après le calcul. Par défaut la charge de la molécule est nulle. Elle peut être portée à -2 ; -1 ; +1 ou +2. Le remplissage du diagramme tient compte de la charge totale.

Par défaut la plus haute orbitale occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO) sont représentées.

En cliquant sur un niveau d'énergie, l'OM correspondante est représentée. Le tableau des énergies et des coefficients des OM peut-être affiché.

Nature des atomes utilisables :

Par défaut, un atome est traité comme un atome de carbone disposant d'un électron π et d'au maximum trois liaisons.

Il est possible de changer sa nature en atome d'azote (maximum deux liaisons) ou d'oxygène (une seule liaison) à un électron π (imine, carbonyle..).

On peut également remplacer un atome de carbone terminal par un atome d'oxygène, d'azote, un halogène ou par un groupe méthyle. Tous ces groupes disposant alors d'un doublet d'électrons π se combinent avec le système π de la molécule conjuguée. Ils ne peuvent engager qu'une seule liaison avec le système conjugué.

Le changement s'obtient en cliquant avec le bouton droit de la souris sur l'atome cible. Un menu surgissant est alors présenté. La composition de ce menu tient compte du nombre de voisins de l'atome concerné.

Exemple d'utilisation :

1) **Dessin** : Il est indispensable de représenter sur une feuille la molécule à étudier, ceci permettant de s'assurer de sa nature : elle doit être entièrement conjuguée !

Attention : le dessin ne représente que les liens entre les atomes, il ne s'agit pas d'une représentation de Lewis de la molécule : il ne faut pas chercher à écrire des liaisons doubles classiques (C=C).

Au lancement, le logiciel est en mode édition. Il suffit de représenter la molécule sur la grille de conception. Il faut poser le premier atome en enfonçant le bouton gauche de la souris. Les points de chutes possibles apparaissent alors entourés. Il faut diriger la souris vers la position souhaitée et relâcher le bouton. Les atomes suivants sont forcément créés en partant d'un atome existant.

En cas de fausse manœuvre, il faut supprimer la molécule (bouton supprimer).

Une fois la molécule dessinée, il est temps de placer les éventuels hétéroatomes (clic du droit sur l'atome à modifier).

La charge globale peut être modifiée à l'aide des flèches haute et basse de la zone charge. L'éditeur est volontairement bloqué. Il ne sert qu'à l'affichage.

2) **Etude** : Une fois le dessin achevé, il est possible de le sauver dans un fichier (Fichier /Sauve) puis de lancer le calcul (bouton calcul). Le diagramme des *OM* est tracé, la *HOMO* et la *LUMO* sont dessinées.

Le logiciel calcule les orbitales selon la méthode de Hückel simple, affiche à l'écran les énergies, la répulsion des électrons, l'énergie totale des électrons π , et la structure (coefficients des atomes) de la *HOMO* et de la *LUMO*.

En cliquant sur différentes zones de l'écran, on peut alors :

- En cliquant sur le niveau d'énergie correspondant à une *OM*, obtenir son schéma (vu de dessus)
- En cliquant sur un atome dans une *OM*, obtenir le coefficient de cet atome dans cette *OM*, et le carré de coefficient.
- En cliquant sur « coefficients », on obtient alternativement les indices de liaison (π seulement) et les charges partielles des atomes.
- En cliquant sur « valeurs », un tableau s'affiche, contenant les énergies des *OM*, les coefficients des *OA* dans les *OM*, et une écriture simplifiée du déterminant séculaire du système.

Caractéristiques :

1. **Commandes** : En général, seules les commandes utilisables sont activables. Les actions rattachées aux boutons peuvent dépendre de la situation. Le titre du bouton est alors modifié. L'utilisation de la commande Fichier /Charger ramène toujours le logiciel en mode édition de molécule.
2. **Représentation des *OM*** : Une orbitale moléculaire est représentée sous la forme d'une suite d'orbitales atomiques (*OA*). Chaque *OA* est représentée par un disque dont le diamètre est proportionnel au coefficient de l'*OA* dans l'*OM*. Le disque est vide si le coefficient est positif, plein si il est négatif.

C'est ainsi que sont le plus souvent représentées les *OM* de Hückel, cela permet de voir facilement les recouvrements liants (en phase) et antiliants (opposition de phase).

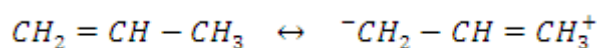
3. **Caractéristiques techniques** : Les paramètres utilisés initialement pour les hétéroatomes et le groupe méthyle sont ceux choisis par Streitweiser. Ce sont les paramètres les plus couramment utilisés.

Lors du chargement d'un fichier, ce sont les paramètres en vigueur lors du chargement (et non de l'enregistrement) qui seront utilisés.

Les atomes sont numérotés en raison de leur ordre de création. La modification de la nature d'un atome ne change pas son numéro.

Groupe méthyle :

Le groupement méthyle est considéré comme un atome unique pouvant se conjuguer au système π en apportant deux électrons. Ce phénomène (qui correspond à l'hyperconjugaison des organiciens) traduit le fait que l'une des orbitales moléculaires du groupement CH_3 possède la symétrie d'une orbitale p .



De plus, dans la méthode de Hückel, tout groupement alkyle est assimilé à un méthyle.

MANIPULATION 1

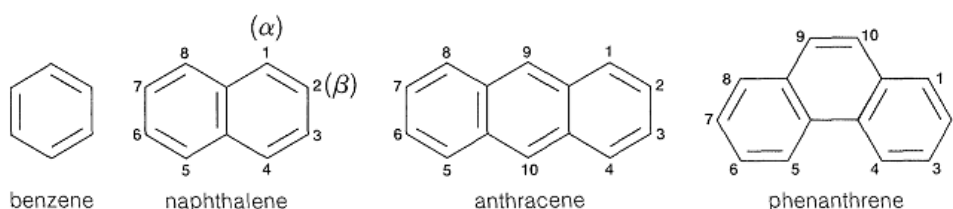
Prise en main : se familiariser avec les différentes options du programme.

Après démonstration par l'enseignant de la partie « Hückel » du programme pour le benzène, répondre aux questions suivantes :

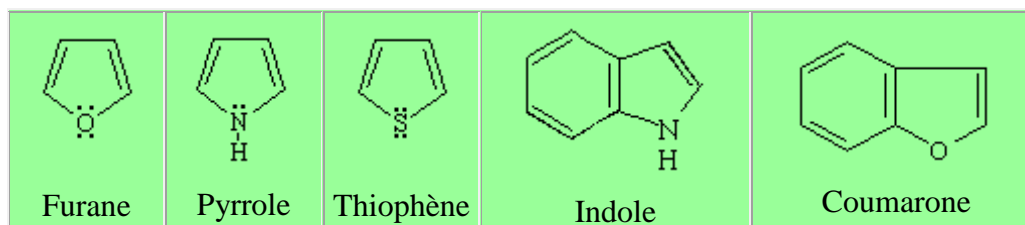
Travail à effectuer

Entrer les molécules suivantes, calculer et observer l'utilisation des différentes fonctions.

- ❖ Ethylène ($CH_2 = CH_2$), méthylène-imine ($CH_2 = NH$), méthanal ($CH_2 = O$).
- ❖ Benzène, naphthalène, anthracène, phénanthrène.



- ❖ Furane, Pyrrole, Thiophène, Indole et Coumarone.



- ❖ Calculer les OM du *s-cis* buta-1,3- diène et *s-trans* buta-1,3 diène. Quelle influence a la géométrie sur les résultats ?

N.B : les étudiants doivent se présenter à la séance de TP avec une clé USB pour stocker les fichiers de résultats et les diagrammes établis afin de pouvoir les exploiter et rédiger le compte rendu

MANIPULATION 2

1. Indice de liaison π :

Une liaison « constamment double » est constituée d'une liaison σ non représentée ici, et d'une liaison π entière. Son indice de liaison π est 1. Par contre, si on peut écrire plusieurs formes mésomères dans lesquelles la liaison est soit simple, soit double, on sait que la liaison est « entre les deux » sans pouvoir chiffrer où elle se situe entre les deux.

La méthode Hückel permet d'affecter un nombre compris entre 0 et 1, qui augmente avec le caractère double de la liaison.

$$P_{rs} = \sum_j n_j C_{jr} C_{js}$$

Où :

- j est le n° de l'OM
- r et s les numéros des atomes liés par la liaison étudiée, C_{jr} et C_{js} désignent les coefficients des OA des atomes r et s dans l'OM j .
- n_j est le nombre d'électrons dans l'OM n° j .

2. Charge atomique nette :

L'écriture des formes mésomères permet de prévoir qu'un atome portera une charge partielle positive ou négative, notée $+\delta$ ou $-\delta$, mais ne permet pas d'avoir une valeur numérique de ce δ . Avec les calculs de Hückel, on peut évaluer δ .

Le nombre d'électrons π appartenant en propre à un atome se calcule par la formule suivante,

$$q_A = \sum_j n_j C_{jA}^2$$

les notations sont les mêmes que ci-dessus.

Pour calculer la charge formelle (*le δ*) il faut faire la différence entre le nombre d'électrons π engagés dans le système par l'atome étudié, et son nombre d'électron π dans la structure.

$$Q_A = N_A - q_A$$

La charge nette, normalement comptée en nombre d'électron ($Q_A = \delta_A e$), indique l'excès ($Q_A < 0$) ou défaut ($Q_A > 0$) de charges électronique sur un atome. Elle sert pour

apprécier la polarité de la molécule ($(A^{+\delta}B^{-\delta})$) et aussi pour prévoir les sites d'attaque préférentielle par des agents réactifs.

Un nucléophile (Nu^-) attaque préférentiellement le site atomique le plus chargé positivement ($Q_A > 0$).

Un électrophile (E^+) attaque préférentiellement le site atomique le plus chargé négativement ($Q_A < 0$).

Travail à effectuer :

1. Faire réaliser le calcul de P_{rs} et Q_i pour le cation, l'anion et le radical allyle. Commenter.
2. Faire calculer les charges partielles sur les atomes du propène. Quel effet électronique attribue-t-on habituellement aux groupes alkyles ? Est-ce cohérent avec ce résultat ?
3. Construire l'éthylène et la modifier pour avoir le formaldéhyde ($CH_2 = O$)
 - Calculer la charge atomique q_A et la charge nette Q_A sur le carbone et l'oxygène « à la main » et en utilisant les orbitales que donne le programme.
4. Modifier la molécule pour avoir l'acroléine ($CH_2 = CH - CH = O$). Observer la charge sur l'oxygène. Retrouver le même chiffre en utilisant les orbitales données par le programme hückel et avec la formule. Que valait cette charge dans $CH_2 = O$? Commenter rapidement la valeur que vous trouvez en vous servant de la mésomérie. La charge sur le carbone terminal est-elle cohérente avec votre explication ?
5. On se propose d'étudier la molécule cyclopentadiénone de formule C_5H_4O (**1**) par la méthode de Hückel simple.
 - a. Donner la formule développée de cette molécule
 - b. Identifier l'orbital moléculaire occupée la plus haute (*HOMO*) et l'orbital non occupée la plus basse (*LUMO*)
 - c. Supposons que (**1**) devrait réagir avec un électrophile, quel est le site d'attaque le plus probable ? Comparer la basicité de Lewis de (**1**) avec celle de l'éthylène.
 - d. Calculer l'ordre de liaison π de la liaison $C_2 - C_3$

MANIPULATION 3

Formules de Coulson :

Sur la base de la méthode de Hückel simple, Coulson a montré que pour un polyène linéaire à n atomes de carbones, les énergies des orbitales moléculaires, ainsi que leurs coefficients, sont donnés par des formules trigonométriques. L'énergie de l'orbital k est déterminée par la formule suivante :

$$\lambda_k = 2 \cos \frac{k\pi}{n+1} \quad (1) \quad \rightarrow \quad E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{k\pi}{n+1}$$

$$C_{ik} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{ik\pi}{n+1} \quad (2)$$

Où n désigne le nombre de carbones et k varie de 1 à n . C_{ik} désigne le coefficient de l'atome i dans l'OM k (remarquons que $C_{ik} = C_{ki}$)

- Comme $\frac{k\pi}{n+1}$ est inférieur à π , il ya n valeurs propres distinctes, donc n niveaux d'énergie qui se répartissent en $\frac{n}{2}$ OM liantes et $\frac{n}{2}$ OM antiliantes .
- La valeur $\lambda = 0$ n'est jamais atteinte : il n'y a pas d'OM non liante.
- Quel que soit le nombre de carbones, les valeurs propres sont toujours comprises entre -2 et 2. En effet :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_1 = \lim_{n \rightarrow \infty} 2 \cos \frac{\pi}{n+1} = 2 \cos 0 = 2$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = \lim_{n \rightarrow \infty} 2 \cos \frac{n\pi}{n+1} = 2 \cos \pi = -2$$

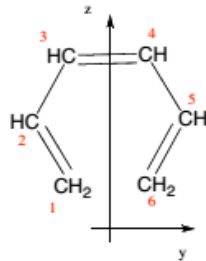
Ceci explique l'augmentation de la longueur d'onde d'absorption UV avec le nombre de carbones, par l'effet du resserrement des niveaux.

Dans ce travail on cherche à mieux cerner ces formules.

Travail à effectuer :

1. Pour l'hexatriène (C_6H_8) utiliser l'équation (1) pour calculer les énergies des 3 premières orbitales. Montrer la construction graphique que l'on peut associer à ces résultats.
2. Construire l'hexatriène sur le programme Hückel (dans l'arrangement indiqué ci-dessous) et vérifier vos résultats de la question (1).

3. On remarque que les énergies des orbitales se correspondent : à chaque orbitale π_i d'énergie $\varepsilon_i = \alpha + \lambda_i \beta$ correspond une orbitale π_m d'énergie $\alpha - \lambda_i \beta$. donner l'indice m de l'orbital en question comme une fonction de i et de n . en injectant cette valeur dans l'équation (1), monter la correspondance des énergies.



4. Les orbitales sont soit symétriques soit antisymétriques.
- Indiquer quelles orbitales sont symétriques, et lesquels sont antisymétriques.
 - Le démontrer en considérant C_{iA} du $i^{\text{ème}}$ atome et C_{iB} celui de son symétrique obtenu pour $\mathbf{B} = (\mathbf{n} - \mathbf{i} + \mathbf{1})$. Injecter cette expression dans (2) pour retrouver la symétrie/l'antisymétrie des orbitales de numéro impair/pair (respectivement).
5. Ajouter un atome de carbone à cette chaîne (C_7H_9). Vérifier la symétrie des orbitales. dessiner et discuter la forme de l'orbitale π_4 . Expliquer par (1) pourquoi son énergie vaut α . expliquer par (2) pourquoi les atomes pairs ont un coefficient nul tandis que les coefficients impairs ont un signe qui alterne le long de la chaîne (on posera qu'un indice pair s'écrit $2p$ et un indice impair s'écrit $2p+1$, pour tout p entier).
6. Pour un polyène C_nH_{n+2} , à quelle OM correspond la HOMO? et la LUMO? Montrer que:

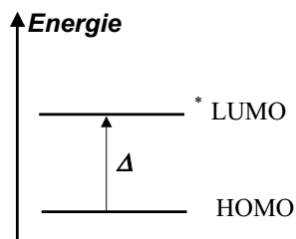
$$\Delta E = -4\beta \sin \left[\frac{\pi}{2(n+1)} \right]$$

Donner $\Delta E = E(LUMO) - E(HOMO)$ pour $n = 2; 6; 8; 22$. Conclure sur l'influence de la délocalisation sur la spectroscopie.

MANIPULATION 4

Spectroscopie :

La spectroscopie UV-Visible permet par des transitions $\pi - \pi^*$ d'accéder à la valeur de β , et donc à une valeur quantifiée de l'énergie de résonance pour ce type de molécules.



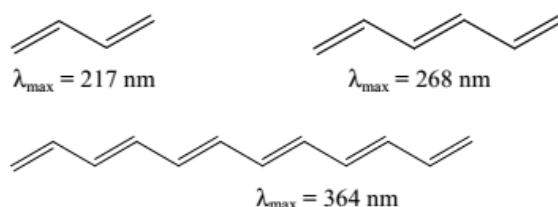
En effet pour réaliser une transition d'un niveau HOMO vers un niveau LUMO, l'énergie du photon fourni au système moléculaire doit exactement être égale à ΔE . On peut facilement vérifier que le cas du Benzène $\Delta E = -2\beta$.

Travail à effectuer

Sensibilité aux longueurs des chaînes

Les spectres d'absorption des polyènes conjugués C_4H_6 , C_6H_8 et $C_{12}H_{14}$ ont été enregistrés.

Les longueurs d'onde des bandes au maximum d'absorption sont reportées ci-après.



1. Etablir pour ces trois chaînes les diagrammes d'énergie des orbitales π . Les reporter sur votre copie. Que constatez-vous ?
2. Pourquoi la longueur d'onde d'absorption augmente avec la longueur de chaîne ?
3. Exprimer en fonction de β les longueurs d'onde théoriques des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Comparer leur évolution avec les résultats expérimentaux.
4. Exprimer en fonction de β les énergies de résonance de ces trois polyènes. Commentaire ?

Spectre UV des polyènes conjugués :

Soit $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ la différence des valeurs propres correspondant aux orbitales **HOMO LUMO** d'un hydrocarbure conjugué linéaire à n atomes de carbones.

- 1) Calculer ΔE pour (éthylène), (butadiène), (hexatriène), (octatétraène)
- 2) On donne la fréquence ν de l'absorption UV correspondant à la transition **HOMO** \rightarrow **LUMO** pour les quatre hydrocarbures précédents :

n	$10^{-15} \cdot \nu(\text{Hz})$
2	1.845
4	1.382
6	1.193
8	0.987

Tracer la droite $\nu = f(|\Delta E|)$. En déduire une valeur de β_{CC} en J , en $e.V$, puis en $KJ.mol^{-1}$

Données :

Constante de Planck $h = 6.63 \cdot 10^{-34} J.s$; vitesse de la lumière $c = 3 \cdot 10^8 m.s^{-1}$; nombre d'Avogadro $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$; $1 eV = 1.6 \cdot 10^{-19} J$

MANIPULATION 5 ET 6

Relation Structure-Réactivité.

Etude de la réaction de Diels-Alder dans le cadre de la théorie des orbitales frontières.

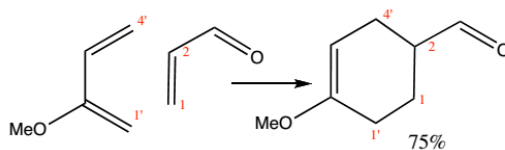
Théorie des orbitales frontières (voir annexe)

La réactivité des systèmes conjugués dépendra essentiellement de la forme et des énergies relatives de l'*OM* la plus haute occupée (*HOMO*) et de celle de la plus basse vacante (*LUMO*). Ces *OM*, qui seront appelées « orbitales frontières » vont véritablement régir la réactivité du système. En présence d'un électrophile, la molécule aura tendance à céder ses électrons de la plus haute énergie, localisés dans la *HOMO*. Par contre, face à un nucléophile, la molécule aura tendance à accepter électrons par l'intermédiaire de sa *LUMO*.

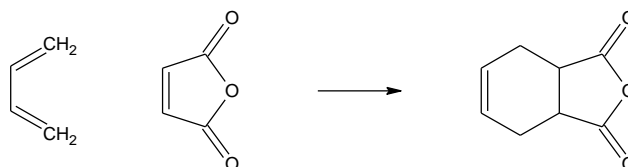
En conclusion, on pourra donc dire que la réactivité d'un système conjugué dépendra essentiellement du niveau énergétique de la *HOMO* et de la *LUMO*. On pourra ainsi limiter les calculs aux *OM* de type π et π^* .

Travail à effectuer

1. Vérifier si cette théorie des orbitales frontières permet d'expliquer le résultat expérimental suivant :



- Quels autres produits auraient pu être formés ?
2. L'anhydride maléique peut réagir comme diénophile dans la réaction de Diels-Alder :



On donne les constantes de vitesse (*k*) de la réaction pour une série de diènes.

- a. Déterminer les valeurs propres calculées par la méthode de Hückel, pour cette série de diènes :

Diène	$10^{-5} k (l.mol^{-1}.s^{-1})$	Valeurs propres
Butadiène	6,83	
Méthyl-2-butadiène	15,4	
Méthyl-1-butadiène	22,7	
Diméthyl-2,3-butadiène	33,6	
Méthoxy-1-butadiène	84,1	

- b. Déterminer pour l'anhydride maléique, les valeurs propres
- c. Pour chaque réaction, identifier le nucléophile et l'électrophile, ainsi que l'orbitale frontière (*OF*) mise en jeu par chaque réactif.
- d. Chercher (si possible par régression linéaire) une relation de la forme :

$$\log k = a. \Delta E + b$$

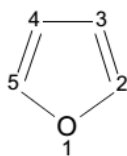
Où ($\Delta E > 0$) désigne la différence d'énergie entre les *OF* qui réagissent (en pratique, on pourra utiliser $\frac{\Delta E}{\beta_{CC}}$)

- e. Quel type de réactivité (thermodynamique ou cinétique) a-t-on modélisé ici ? Quelle énergie (énergie d'activation, énergie de réaction) est-elle approchée par le terme ΔE ?

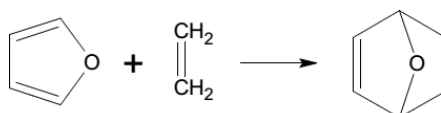
3. Réactivité du furane

On se propos d'étudier la structure électronique de la molécule de furane (C_4H_4O) dans le but d'élucider sa réactivité chimique

- a. Ecrire les cinq formes mésomères possibles du furane, une sans charges et quatre avec charges formelles.
- b. Tracer le diagramme d'énergie des électrons π du furane. Identifier les orbitales *HOMO* et *LUMO*. Calculer l'énergie électronique π .



- c. On se propose d'examiner la réactivité chimique de la molécule de furane vis-à-vis de l'attaque électrophile par un proton H^+ .
- On considère la réaction s'effectuant sous contrôle de charges, quels sont les sites d'attaque préférentiels ?
 - On considère que la réaction s'effectue cette fois-ci sous contrôle orbitalaire à partir des plus grands coefficients (en valeurs absolues) dans les orbitales frontières. Quelle orbitale frontière du furane considère t-on ? Quels sont les sites d'attaque préférentiels ?
 - Comparer les deux réactivités et donner le produit de réaction dans chaque cas.
- d. Le furane peut réagir comme diène dans la réaction de Diels-Alder :



Au moyen des niveaux d'énergie, identifier l'orbitale frontière (*HOMO* ou *LUMO*) mise en jeu par chaque réactif. Dessiner ces orbitales et montre que la réaction est possible.

ANNEXE

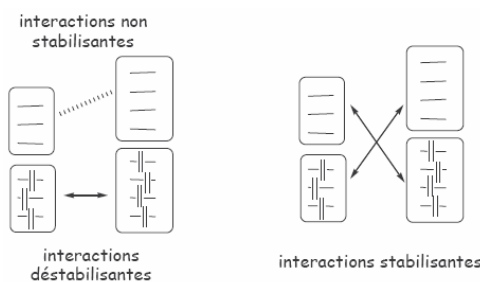
Modèle des orbitales frontières

Définition des orbitales frontières :

Lorsque les deux molécules *A* et *B* s'approchent, différentes interactions se développent entre les *OM* de *A* et les *OM* de *B* :

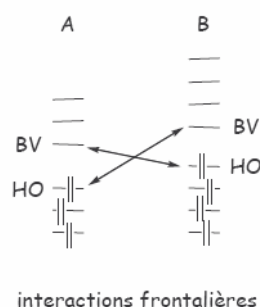
- ✓ Les termes mettant en jeu des niveaux vides pris deux à deux sont sans intérêt.
- ✓ Une interaction de deux orbitales à 4 électrons est déstabilisante. Ces termes répulsifs concernent des niveaux de basse énergie. Ils révèlent que les deux molécules *A* et *B* ne peuvent s'interpénétrer. Ils ne conduisent pas à la formation de liaison entre les deux systèmes.
- ✓ Une interaction de 2 orbitales à 2 électrons est stabilisante. Ces interactions sont beaucoup plus intéressantes puisqu'elles permettent de contrebalancer les précédentes. Nous allons donc nous attacher à optimiser ces termes afin de comprendre comment la réaction est possible.

Les seules interactions attractives seront donc celles existant entre les *OM* occupées de *A* (resp. *B*) et les *OM* vacantes de *B* (resp. *A*).



Toutefois, le nombre d'interactions à calculer reste important. *K. Fukui* (Prix Nobel 1981) a introduit, en 1952, une approximation hardie :

*Etant donnée que les orbitales sont proches, plus leur interaction est forte, on ne considérera que les interactions correspondant aux deux paires d'*OM* occupées-vacantes les plus proches, et on négligera tout le reste.*

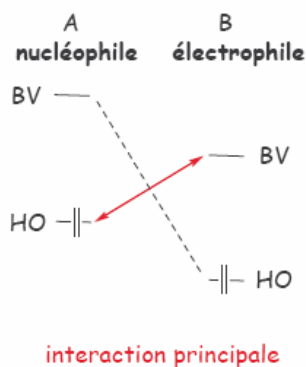


L'orbitale la plus haute occupée (*HOMO*) et la plus basse vacante (*LUMO*) sont appelées par Fukui *orbitales frontalières* (*OF*) car elles séparent les orbitales occupées des orbitales vacantes.

Justification de l'approximation des OF :

Considérons l'approche des deux molécules *A* et *B*, la stabilisation qui résulte de l'interaction entre un niveau vide de *A* (resp. *B*) et un niveau occupé de *B* (resp. *A*) est proportionnelle à $\frac{S^2}{\Delta\epsilon}$ où $\Delta\epsilon$ est l'écart énergétique séparant les deux niveaux de départ et *S* le recouvrement des *OF*. Plus l'écart énergétique $\Delta\epsilon$ est faible, plus l'interaction entre les deux orbitales est importante et plus la stabilisation qui en résulte est grande. Or c'est pour les orbitales *HOMO* et *LUMO* que $\Delta\epsilon$ est minimal. L'interaction *HOMO-LUMO* conduit donc à l'interaction maximale. **Plus le couple *HOMO-LUMO* sera proche en énergie plus l'interaction sera favorable.**

Il s'agit donc de repérer quel est le couple *HOMO-LUMO* (*HOMO*_A-*LUMO*_B ou *HOMO*_B-*LUMO*_A) de plus petite différence d'énergie afin de déterminer quel sera le *donneur d'électrons, nucléophile intervenant par sa HOMO*, et *l'accepteur d'électrons, électrophile intervenant par sa LUMO*, au cours de la réaction.



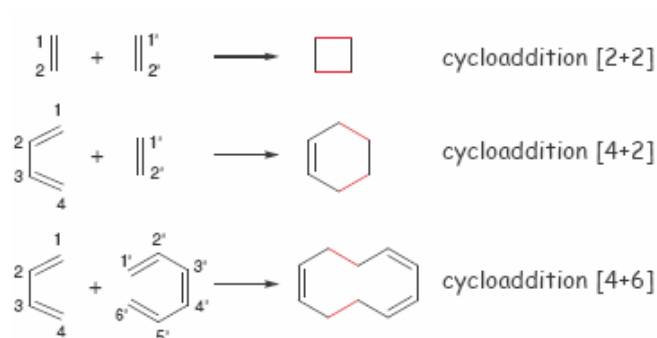
L'interaction entre les *OF* de *A* et de *B* dépend certes de la différence d'énergie $\Delta\epsilon$ entre les *HOMO* et *LUMO* mais également du recouvrement *S* entre ces orbitales. Il faut donc chercher à rendre le recouvrement *S* maximal, ce qui revient à trouver la meilleure géométrie d'approche. C'est le ***principe du recouvrement maximum***.

La meilleure approche des réactifs est celle permettant le recouvrement maximal des *OF*. Cette règle fournit la solution de deux problèmes importants

- ✓ le problème de directionnalité (direction préférentielle d'approche du réactif).
- ✓ Le problème de la régiosélectivité: quand un réactif possède plusieurs sites d'attaque possibles, ***le nucléophile attaque préférentiellement le site ayant le plus gros coefficient dans la LUMO***.

Munis de ces outils, nous allons voir sur une famille de réactions, les cycloadditions, comment le modèle des orbitales frontières permet de trancher quant aux différentes orientations possibles d'une réaction et de prévoir ainsi la composition du système à l'état final.

Soient deux polyènes conjugués de *p* et de *q* atomes de carbone respectivement. On appelle cycloaddition [*p*+*q*], la réaction de cyclisation résultant de la création des deux liaisons simples C1-C1' et Cp-Cq, formation accompagnée de la disparition concomitante de deux doubles liaisons.



Les **cycloadditions [4+2]** sont plus connues sous le nom de **réactions de Diels-Alder**. Pour ces réactions, on propose généralement un **mécanisme concerté**, selon le schéma suivant :



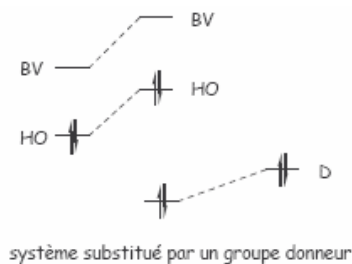
Nous admettrons que toutes les cycloadditions étudiées sont concertées, c'est-à-dire que les formations de liaisons simples et doubles ainsi que les disparitions des doubles liaisons se font au cours de la même étape élémentaire.

Sélectivité des réactions de Diels Alder :

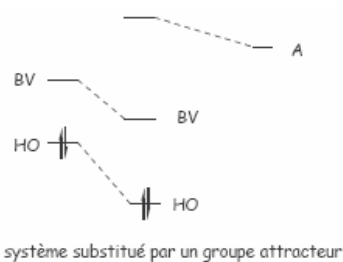
a. La règle d'Alder :

Cette règle stipule que la vitesse d'une cycloaddition croît si l'un des partenaires est enrichi et l'autre appauvri en électrons

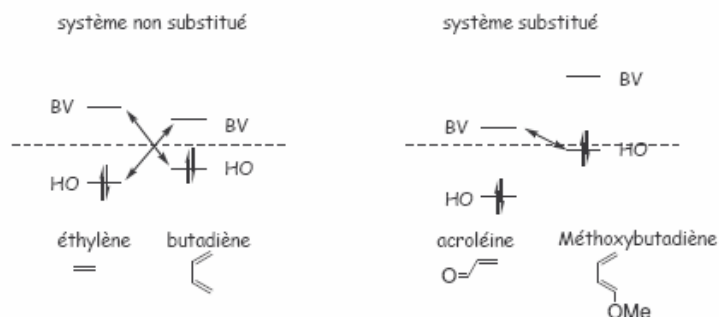
Lorsqu'un polyène est substitué par un groupe donneur, sa **HOMO** et sa **LUMO** sont plus hautes en énergie que celle du polyène de départ. En effet, un groupe donneur peut être représenté par un hétéroatome D portant un doublet haut en énergie. Cette orbitale perturbe l'ensemble des **OM** du polyène et relève la **HOMO** et la **LUMO** du système.



Réciproquement, lorsqu'un polyène est substitué par un groupe attracteur, cela revient à abaisser les énergies des *HOMO* et *LUMO* du polyène.

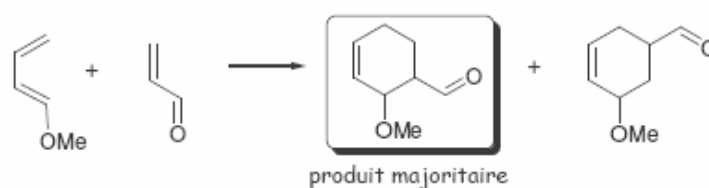


La substitution des deux polyènes rapproche ainsi la *HOMO* du diène et la *LUMO* du diénophile (cas acroléine-méthoxybutadiène), et rend la réaction plus facile, plus rapide, que celle entre les deux polyènes non substitués (cas éthylène-butadiène).



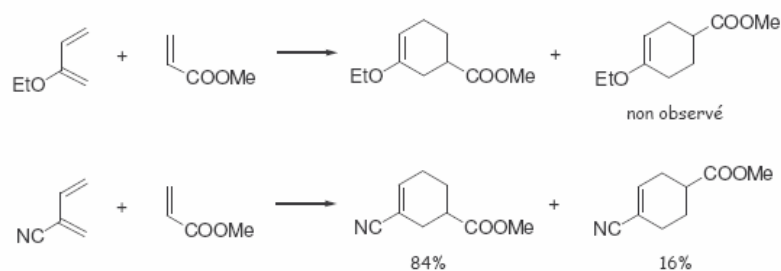
b. la regiosélectivité :

A priori, la cycloaddition de 2 composés dissymétriques peut donner 2 adduits différents résultant des deux orientations relatives possibles des produits de départ.



La régiosélectivité ne paraît pas être gouvernée par l'effet stérique, puisque dans la réaction de l'acroléine avec le méthoxybutadiène, le produit majoritaire est le plus encombré (2 substituants adjacents).

Les effets électrostatiques ne semblent pas non plus en cause puisqu'on obtient la même sélectivité que l'on ait un groupe donneur (OEt) ou un groupe attracteur (CN) sur le diène :



Pour la réaction du méthoxybutadiène sur l'acroléine. Les énergies des OF ainsi que les coefficients des sites réactifs sont présentés ci-dessous.



Considérons les différentes interactions possibles. La perturbation liée à la formation de la liaison 4-2' est de :

$$P = 0,60 \times 0,66 \times \beta = 0,396\beta$$

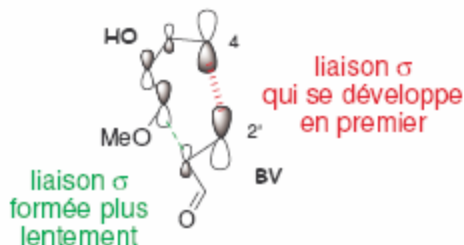
De façon analogue, on trouve en valeur absolue :

$0,330\beta$ pour la formation de la liaison 1-2'.

$0,138\beta$ pour la formation de la liaison 4-1'.

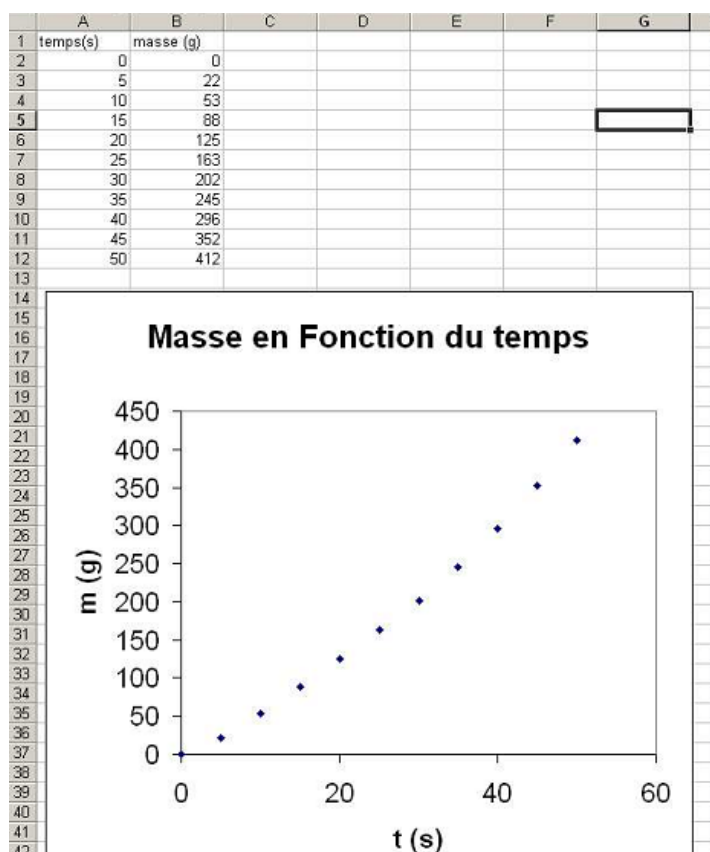
$0,115\beta$ pour la formation de la liaison 1-1'.

La perturbation la plus importante est celle qui conduit à la plus grande stabilisation du système. Dans ce cas, il s'agit de la perturbation 4-2'. C'est donc la liaison 4-2' qui s'établit en premier, conduisant au produit majoritaire obtenu par l'expérience.



En conclusion, une fois le couple *HOMO-LUMO* déterminé, la régiosélectivité est déterminée par l'interaction entre les atomes ayant les plus gros coefficients dans ces *OF*.

Régression linéaire à l'aide d'un tableur Excel



On peut facilement produire la droite de régression dans le diagramme de dispersion.

Pour cela, faire les étapes suivantes:

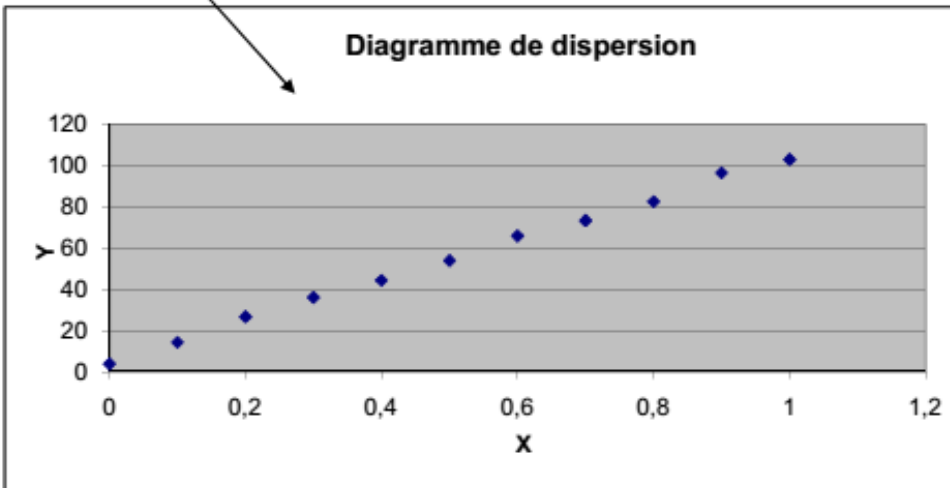
Étape 1: Cliquer sur le bouton de l'assistant graphique

Étape 2: Pour le *Type de graphique* choisir *Nuage de points* puis *Suivant*

Étape 3: Choisir votre plage de données (la colonne des x et la colonne des y) puis suivant

Étape 4: Identifier vos axes etc...

Voici ce que vous obtiendrez



Pour obtenir la droite de régression, son équation sur le graphique et le coefficient de détermination:

Sélectionner le graphique en cliquant sur le cadre externe. De petits carreaux devraient apparaître dans les coins et au centre des segments du cadre. Dans la barre de menu principale choisir l'item *Graphique* puis le sous-menu *Ajouter une courbe de tendance*. Dans l'onglet *Type* choisir le modèle approprié (ici on choisira le modèle linéaire bien sûr!). Dans l'onglet *Options* cochez les cases:

- *Afficher l'équation sur le graphique*

et

- *Afficher le coefficient de détermination sur le graphique.*

Puis OK

Apparaîtra alors la droite qui modélise le mieux votre nuage de points, l'équation de la droite et le coefficient de détermination.

