

**Huckel Simple - Formules de Coulson - Huckel - Lewis - Aromaticité - Réactivité**

**Exercice 1 : prise en main - charges (~ 45')**

- 1) Construire l'éthylène ( $H_2C=CH_2$ ) et la modifier pour avoir le formaldéhyde ( $H_2C=O$ ).
  - a/ Quelle est la formule qui donne charge atomique  $Q_A$  et charge nette  $q_A$ ? Appliquez cette formule sur le Carbone et l'Oxygène en utilisant les orbitales que donne HuLiS.
  - b/ Vérifiez vos résultats avec la fenêtre « Résultats ». A quoi correspondent les différents termes qui sont nommés « matrice Densité » dans la fenêtre « Résultats » ?
- 2) Modifier la molécule pour avoir l'acroléine ( $H_2C=CH-CH=O$ ). Observer la charge sur l'oxygène. Retrouvez le même chiffre en utilisant les orbitales données par HuLiS et avec la formule du 1)a)? Que valait cette charge dans  $H_2C=O$  ? Commentez rapidement la valeur que vous trouvez en vous servant de la mésomérie. La charge sur le Carbone terminal est-elle cohérente avec votre explication ?

**Exercice 2 : Formules de Coulson (~ 90')**

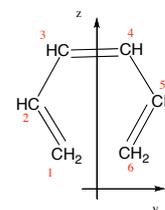
Dans le cas de polyène linéaire de n carbones, les formules de Coulson donnent l'énergie de la  $j^{ième}$  orbitale ainsi que ses coefficients  $c_{jA}$  pour chaque orbitale atomique d'atomes de carbone, numérotés  $A=1,2,3\dots$  d'un bout à l'autre de la molécule:

$$\Psi_j: \epsilon_j = \alpha + 2 \beta \cos [j\pi/(n+1)] \tag{1}$$

$$\Psi_j = \sum_A c_{jA} p_A \text{ avec } c_{jA} = \sqrt{2/(n+1)} \sin [jA\pi/(n+1)] \tag{2}$$

On cherche ici à mieux cerner ces formules

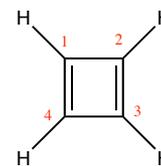
- 1) Pour l'hexatriène ( $C_6H_8$ ) utilisez (1) pour calculer les énergies des 3 premières orbitales. Montrez la construction graphique que l'on peut associer à ces résultats.



- 2) Construire l'hexatriène sur HuLiS (dans l'arrangement indiqué ci-contre) et vérifiez vos résultats de la question 1.
- 3) On remarque que les énergies des orbitales se correspondent : à chaque orbitale  $\Psi_j$  d'énergie  $\epsilon_j = \alpha + k\beta$  correspond une orbitale  $\Psi_m$  d'énergie  $\alpha - k\beta$ . Donnez l'indice m de l'orbitale en question comme une fonction de j et de n. En injectant cette valeur dans (1), montrez la correspondance des énergies.
- 4) Les orbitales sont soit symétriques soient antisymétriques (en cliquant sur l'orbitale on la trace ou on l'efface - *bascule*).
  - a/ Expliquez cette phrase (symétrique/antisymétriques par rapport à quel miroir ou autre élément de symétrie).
  - b/ Indiquez quelles orbitales sont symétriques, et lesquels sont antisymétriques.
  - c/ Le démontrer en considérant  $c_{iA}$  du  $A^{ième}$  atome et  $c_{iB}$  celui de son symétrique obtenu pour  $B = (n-A+1)$ . Injecter cette expression dans (2) pour retrouver la symétrie / l'antisymétrie des orbitales de numéro impair/pair (respectivement).
- 5) Ajoutez un atome de carbone à cette chaîne ( $C_7H_9$ ). Vérifiez la symétrie des orbitales. Dessinez et discutez la forme de l'orbitale  $\pi_4$ . Expliquez par (1) pourquoi son énergie vaut  $\alpha$ . Expliquez 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  $2k$  et un indice impair s'écrit  $2k+1$ , pour tout k entier).

Question complémentaire

6) Cyclobutadiene ( $C_4H_4$ ). Les orbitales dégénérées (d'énergie  $\alpha$  - voir (3)) peuvent être obtenues par la formule de Coulson pour les annulènes (4). Ce sont les orbitales  $\Psi_1$  et  $\Psi_3$  (donc  $j=1$  et  $j=3$ ). Montrez le par l'approche graphique.



$$\Psi_j : \epsilon_j = \alpha + 2 \beta \cos [2j\pi/n] \quad (3)$$

$$\Psi_j = \sum_j c_{jA} p_A \text{ avec } c_{jA} = \sqrt{1/n} \exp [2i\pi (A-1)j/n] \quad (4)$$

Avec ces formules, remplissez le tableau suivant, donnant les  $C_{jA}$  pour chaque  $A=1,2,3,4$ .

$\epsilon_j$	A=1	2	3	4
$\Psi_1$ :	$C_{1A} =$			
$\Psi_3$ :	$C_{3A} =$			

Comment peut-on dessiner des orbitales réelles dans un tel cas?

*Aide : Démontrez avec l'algèbre de Dirac que toute combinaison linéaire d'orbitales dégénérées fonction propre d'un Hamiltonien est aussi une orbitale, fonction propre du même Hamiltonien et de même énergie. On peut en particulier dessiner  $\Psi_1 + \Psi_3$  et  $\Psi_1 - \Psi_3$ .*

### Exercice 3 : Orbitales frontières (~ 45')

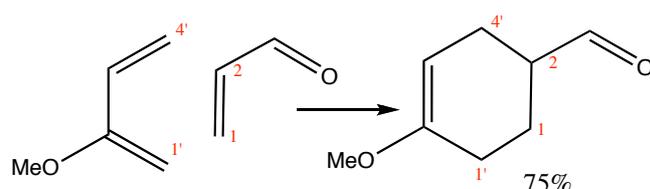
La théorie des Orbitales frontières dit que les réactions sont modélisables en observant uniquement les orbitales « HOMO » (Highest Occupied Molec. Orbital) et « LUMO » (Lowest Unoccupied Molec. Orb.) des 2 réactifs A et B, nommées HOMO(A), LUMO(A), HOMO(B) et LUMO(B).

On procède de la façon suivante :

On regarde les 2 couples croisés HOMO(A)-LUMO (B) et HOMO(B)-LUMO (A) et on sélectionne celui où l'écart d'énergies est le plus faible.

On met en regard les plus gros coefficients du couple pour obtenir le produit majoritaire.

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



2/ Quels autres produits auraient pu être formés?

---

-- Projet : à faire chez vous et à rendre avec votre compte-rendu --

---

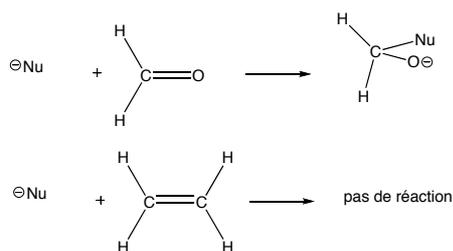
### Exercice 4 : Réactivité du groupement carbonyle

#### 1. Généralités sur le groupement carbonyle.

a) Pour le formaldéhyde ( $H_2C=O$ ) construisez le diagramme qualitatif décrivant l'interaction entre les orbitales p de symétrie  $\pi$  de C et de O et placez-y les électrons. Les orbitales p du C et celle du O seront placées qualitativement en énergie suivant les électronégativités. Dessinez les orbitales moléculaires qualitatives. Assurez vous que votre dessin est conforme au calcul fait par HuLiS.

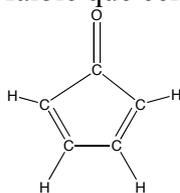
b) Selon la théorie des Orbitales Frontières, quel atome du formaldéhyde sera attaqué par un nucléophile ? Lequel ira attaquer un électrophile ?

c) Comparer les OM  $\pi$  du méthanal à celles de l'éthylène (forme, énergie). En déduire la différence de réactivité constatée expérimentalement entre les groupements carbonyle et éthylénique.



## 2. Charges dans la cyclopentadiénone.

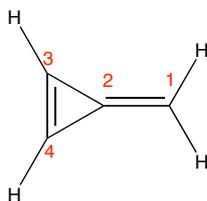
Contrairement à ce que l'on pourrait attendre en étudiant ses formes mésomères, cyclopentadiénone a une charge assez peu négative sur l'oxygène. Elle est en tout cas plus faible que celle que l'on rencontre dans le méthanal ou l'acroléine par exemple.



- Que valent les charges  $\pi$  sur O trouvées par HuLiS dans  $\text{H}_2\text{CO}$  et dans la cyclopentadiénone.
- Pour tenter d'expliquer la grande différence entre ces valeurs, vous dessinerez la forme "mésomère" avec séparation de charge  $>\text{C}^{(+)}-\text{O}^{(-)}$  pour les deux molécules, ainsi que deux autres structures mésomères acceptables pour la cyclopentadiénone (ne les dessinez pas toutes, deux suffiront). Ce début d'analyse "mésomérique" est-il cohérent avec la faible charge négative sur O?
- La raison de cette faible charge tient à la faible probabilité de ces structures mésomères dans la cyclopentadiénone (comparativement à  $\text{H}_2\text{CO}$ ). Pourquoi cette faible probabilité?

## Exercice 5 : Mésonérie et Orbitales moléculaires

Le méthylène cyclopropène est un composé atypique vis-à-vis de la mésonérie: alors que tous les atomes qui le composent sont des carbones, il possède un fort dipôle qui traduit une charge négative sur le carbone exocyclique ( $\text{C}_1$ ).



- Utilisez Hückel sous HuLiS, retrouvez la charge négative annoncée plus haut.
- Dessinez toutes les formes mésomères possibles pour ce système (selon que  $\text{C}_1$  se comporte comme un donneur ou un accepteur d'électrons vis-à-vis du cycle à 3). Peut-on en déduire la polarité annoncée? (argumentez)
- Si certaines formes mésomères sont moins probables que d'autres, alors on peut expliquer la charge négative trouvée sur  $\text{C}_1$ . Quel argument relié à la règle de Hückel (aromaticité) permet de qualifier de plus ou moins probable certaines structures?