

Éléments de réponses pour l'exercice sur le benzène et le furane avec Hulis

Attention : ce n'est pas la rédaction demandée mais juste des pistes et compléments pour y répondre.

I. Rappel et explication de cours et exemple avec le furane sur les charges :

- On peut définir pour chaque atome r du système π une charge électronique :

$$q(r) = \sum_j^n n_j c_{jr}^2$$

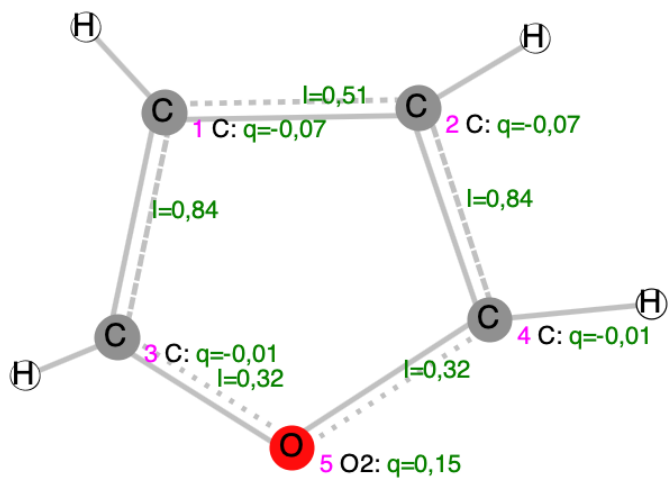
avec j le numéro de l'orbitale moléculaire, r le numéro de l'atome, n_j le nombre d'électrons dans l'OM j et c_{jr} le coefficient de l'atome r dans l'OM j .

- On définit également une charge électronique nette par :

$$q'(r) = n_e(r) - q(r)$$

où $n_e(r)$ est le nombre d'électrons apporté par l'atome r dans le système π .

Hulis donne l'information sur les **charges électroniques nette** (en vert sur la figure 1) :



Figures 1 : charges et indices de liaisons dans la molécule du Furane.

Dans le fichier « Résultat » on retrouve les valeurs des charges nettes :

4- Charges atomiques :	
Atome	Charge :
1 C	-0,07
2 C	-0,07
3 C	-0,01
4 C	-0,01
5 O2	0,15
Charge totale : -0,00	

Figure 2: extrait du fichier résultat pour le furane

D'autre part, on peut lire les charges électroniques sur la diagonale de la matrice extraite du fichier résultats de la figure 3 :

3- Matrice de densité électronique : quantité d'électrons sur les atomes et entre atomes (les densités entre atomes non liés ne doivent pas être utilisées) :

	1 C	2 C	3 C	4 C	5 O2
1 C	1,07	0,51	0,84	-0,06	-0,18
2 C	0,51	1,07	-0,06	0,84	-0,18
3 C	0,84	-0,06	1,01	-0,44	0,32
4 C	-0,06	0,84	-0,44	1,01	0,32
5 O2	-0,18	-0,18	0,32	0,32	1,85

Figure 3 : extrait du fichier résultat pour le furane

On déduit la charge nette de la manière suivante : chaque atome de carbone arrive avec un électron Pi donc la charge nette est 1-charge électronique = $1 - (1.07) = -0,07 e$

Pour l'oxygène qui arrive avec deux électrons Pi, la charge nette a été calculée par 1-charge électronique = $2 - 1,85 = 0.15 e$

Les charges nettes sont les charges qui correspondent aux δ^+ et δ^- qu'on écrit en chimie orga.

II Elements de réponses (non rédigés):

EXERCICE 2: benzène et furane

benzène

6 orbitales pi:

Energie	axe de symétrie	plan de symétrie
-3		
-2 symétrie	C3	antisym%plan de la molécule

-1	symétrie	C2	antisym%plan de la molécule	antisym%planperpmolecule
0				
1	symétrie	C2,	antisym%plan de la molécule	antisym%planperpmolecule
2	symétrie	C6, C3, C2, planperp%molécule	antisym%plan de la molécule	sym %plan perp%molécule

liaisons où se concentrent les électrons pi:

là où il y a la plus grande densité donc sur les liaisons C=C adjacent.

comme c'est la même pour tous, les formes de Kekulé ne correspondent pas mais la forme avec les électrons "en cercle" correspond.

donc les liaisons C-C ont toutes la même longueur

Energie de stabilisation:

énergie du benzène: 6 alpha + 8 beta

énergie de l'éthène (ou éthylène):

énergie de 3 éthylènes

2 alpha + 2 beta

6 alpha + 6 beta

on fait la différence entre benzène et 3 éthylène

énergie de stabilisation:

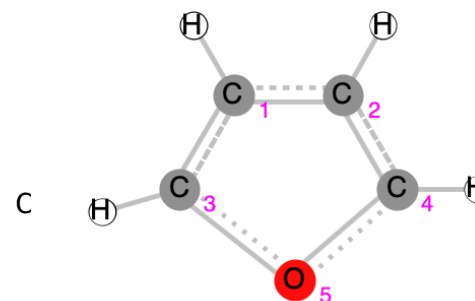
-2 beta

pas de site préférentiel d'attaque

furane:

5 orbitales Pi	%plan passant par O
a-1,62b	antisymétrique
a-0,84b	symétrique
a-0,62b	antisymétrique
a-1,38b	symétrique
a-2,55b	symétrique

Numérotation:



les électrons Pi sont sur les liaisons C1-C3 et C2-C4 (densité de 0.84)

le Schéma de Lewis est cohérent

donc les longueurs attendues: C1-C3 et c2-C4 plus courtes que C1-C2 et C-O

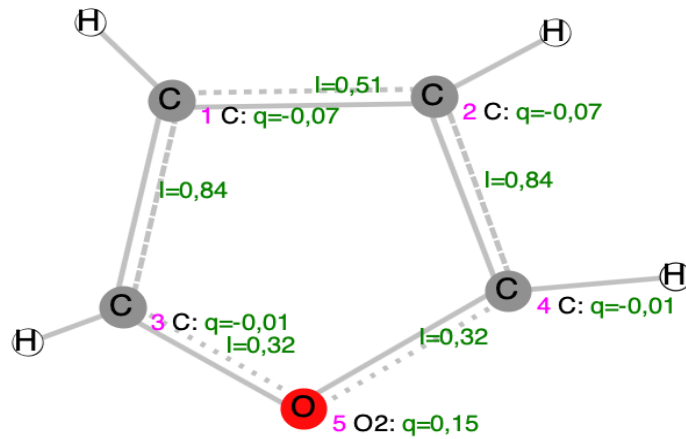
energie des stabilisation:

energie du furane: 6 alpha + 9.1 beta

energie de H2O +2 ethylènes: 6 alpha + 8.18 beta

on fait la différence

stabilisation de -0.92 beta



d'après les charges nettes

huckel donne sur la figure les charges nettes

pour info (non demandé) : électrons Pi

O

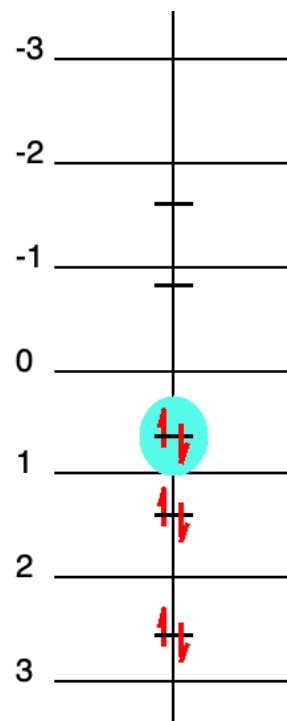
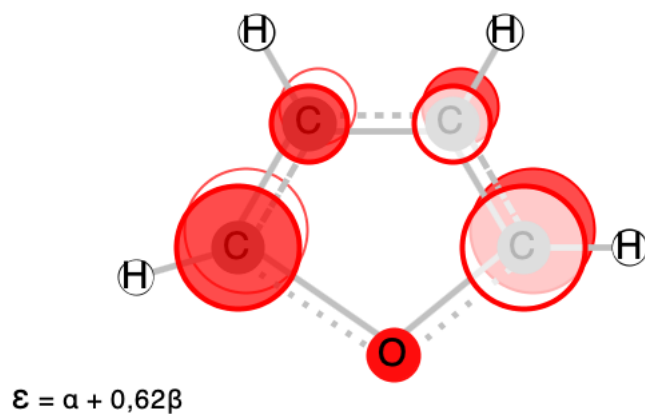
attaque des nucléophiles

0.15

1.85

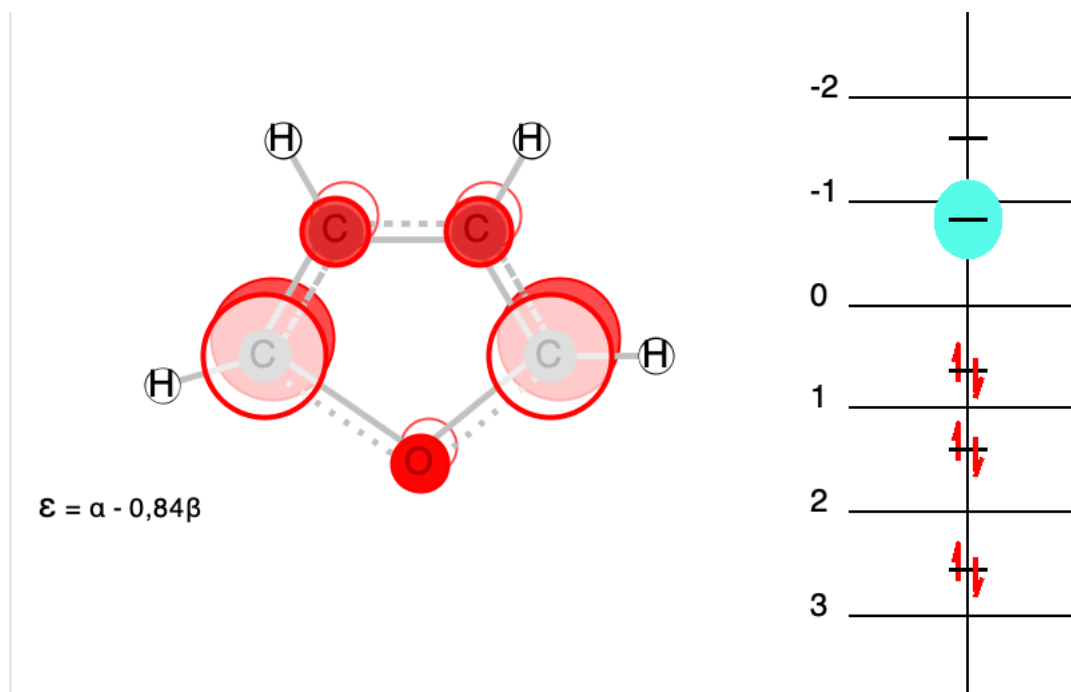
C1	attaque des électrophile plutôt ici	-0.07	1,07
C2	attaque des électrophile plutôt ici	-0.07	1,07
C3		-0.01	1,01
C4		-0.01	1,01

les atomes de carbone proche de l'oxygène on une charge légèrement moins grand (moins négative) que celle des deux autres atomes: effet inductif attracteur par mésomérie, on peut aussi faire passer les doublets sur les atomes 1 et 2 : meme effet
donc attaque serait prédite par un électrophile plutôt sur des C1 et C3 si on regarde les charges
En fait, sous contrôle orbitalaire, pour voir où vont attaquer préférentiellement les électrophiles: on regarde la HOMO



On voit qu'il n'y a pas de densité sur l'oxygène: on retrouve que les attaques se font plutôt sur les C4 et C3

Pour voir l'attaque préférentielle des nucléophiles: on regarde la LUMO



On voit ici que l'attaque est plutôt sur les carbones C3 et C4 ici aussi.

Cela ne donne pas les mêmes résultats qu'avec l'étude des charges.

vu la molécule qui est très riche en électrons, ce qui est pertinent ce sont les attaques des électrophiles

Pour étudier la SEAr, on peut regarder les IR de Wheland les plus stables

IR si attaque
en C3 ou C4

Charge totale = 1

- +

↕ ↻

Opt. ○

Ordonner

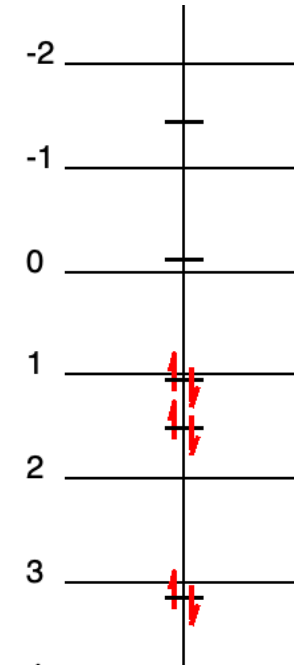
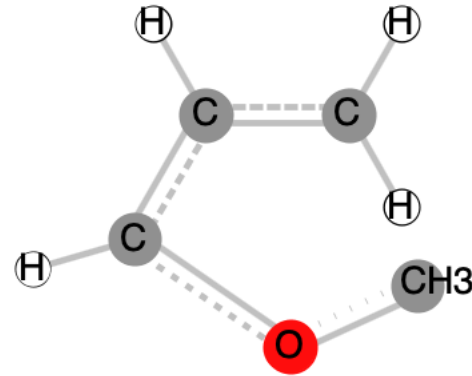
Numérotation

Paramètres

Charges

$E_{\text{tot}} = 6\alpha + 11,33\beta$

Résultats



IR si attaque
en C2 ou C1

Charge totale = 1

- +

↕ ↻

Opt. ○

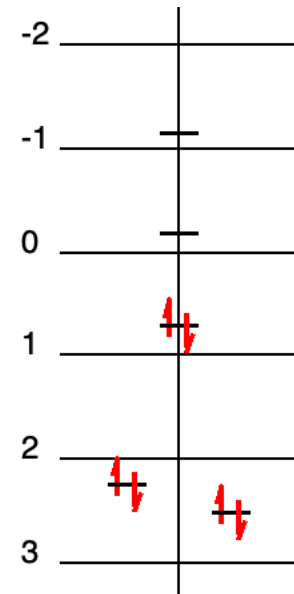
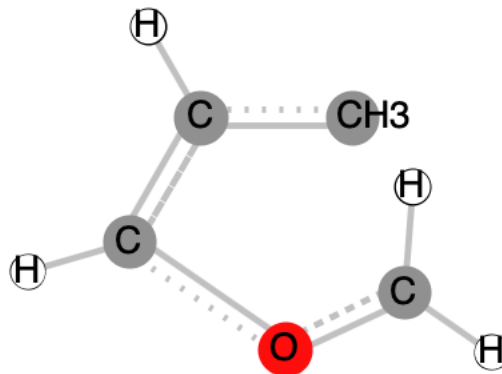
Ordonner

Numérotation

Paramètres

Charges

$E_{\text{tot}} = 6\alpha + 10,87\beta$



On voit que celui avec l'attaque en C1 ou C2 est moins stable que celui avec l'attaque en C3 ou C4 : donc attaque en C3 C4