

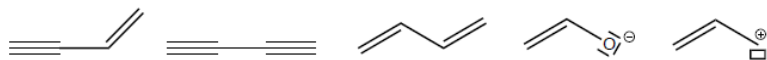
MODELISATION EN CHIMIE

La méthode de Hückel simplifiée : Séance 1 et 2

Contexte

La méthode de Hückel simple est une méthode de détermination des orbitales moléculaires dans le cadre de la théorie LCAO (Orbitales Moléculaires comme Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques).

Elle se limite à l'étude du système π de molécules conjuguées (alternance de liaisons multiples / doublets non liants / lacunes électroniques) comme :



Le système π s'obtient en faisant interagir les orbitales p (souvent 2p), perpendiculaires au plan des atomes du système conjugué.

Hypothèses

On suppose que le système σ (\approx les liaisons simples), qui définit l'enchaînement des atomes, est connu et indépendant du système π étudié.

On néglige le recouvrement entre orbitales atomiques voisines.

On introduit deux paramètres, α et β , dont on suppose qu'ils suffisent à décrire les énergies des orbitales moléculaires du système π :

α est l'intégrale coulombienne, qui correspond approximativement à l'énergie de l'orbitale atomique 2p du carbone. Elle est donc négative.

β est l'intégrale de résonance, négative également. Elle est liée à l'interaction entre les orbitales atomiques 2p d'atomes de carbone voisins.

Pour les atomes autres que le carbone, les paramètres d'énergie sont des combinaisons linéaires de α et β .

Déterminant séculaire, énergies et coefficients

On recherche donc les OM π sous la forme de combinaisons linéaires des OA p portées par les atomes considérés. Il faut alors obtenir les valeurs des coefficients des combinaisons linéaires. L'écriture du système d'équations associé à ces coefficients conduit à annuler un déterminant, appelé déterminant séculaire dont les racines définissent les énergies des orbitales OM π , ϵ . Ce déterminant se construit de la façon suivante pour les atomes de carbone :

- Si n atomes sont impliqués dans le système π étudié, le déterminant est de taille n,
- Sur la diagonale apparaissent les termes $\alpha - \epsilon$,
- Sur l'emplacement ij (i et j étant le numéro de ligne et de colonne), apparaît β si les atomes i et j sont liés par le système π , 0 sinon,
- Le déterminant est issu d'une matrice symétrique.

L'annulation de ce déterminant conduit à n valeurs de l'énergie ϵ , éventuellement égales.

Pour chaque valeur de l'énergie, on résout ensuite le système $MC = 0$, M étant la matrice associée au déterminant, C le vecteur colonne avec les coefficients des orbitales atomiques au sein de l'orbitale moléculaire considérée, et 0 le vecteur colonne nul de taille n.

Ces n équations ne sont pas indépendantes (du fait de la nullité du déterminant), on en conserve alors (n - 1) choisies arbitrairement, et on ajoute la condition de normalisation :

$$c_{1j}^2 + c_{12}^2 + \dots + c_{1n}^2 = 1$$

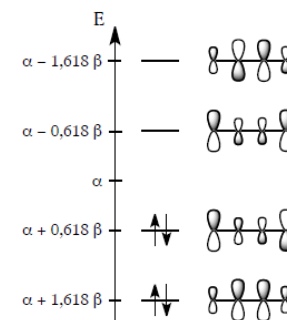
(c_{ij} étant le coefficient de l'OA d'indice i au sein de l'OM d'indice j).

Diagramme d'orbitales moléculaires

Une fois connus les n valeurs d'énergie et les n coefficients associés à chaque orbitale moléculaire, on peut tracer un diagramme d'orbitales moléculaires, c'est-à-dire la répartition énergétique des orbitales moléculaires et leur représentation en fonction des orbitales atomiques.

Il faut placer sur ce diagramme les électrons au sein des orbitales moléculaires. Pour connaître le nombre d'électrons impliqués, on compte 2 électrons par liaison double ou doublet non liant mis en jeu dans le système conjugué, un électron dans le cas d'un électron célibataire.

Exemple pour le buta-1,3-diène (deux doubles liaisons) :



Charges électroniques et indice de liaison

- 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 .

- L'indice de liaison π entre deux atomes r et s est (avec des notations analogues) :

$$p_{rs} = \sum_j^n n_j c_{jr} c_{js}$$

Applications

Vous utiliserez l'application Hulis. Elle est installée sur les ordinateurs de la salle et vous pouvez l'installer sur vos ordinateurs privés via le site internet : <http://www.hulis.free.fr/>

Exercice 1 : prise en main - charges

1. Construire l'éthylène ($H_2C=CH_2$) et modifier la molécule pour avoir le formaldéhyde ($H_2C=O$) avec Hulis.
 - a. Pour les deux molécules, calculer, à l'aide d'un tableau ou d'une calculatrice, les charges nettes sur le carbone et l'oxygène en utilisant les coefficients des orbitales que donne Hulis.
 - b. Vérifiez vos résultats avec la fenêtre « Résultats ».
 - c. Commenter le changement de leurs valeurs entre l'éthylène et le formaldéhyde.
2. Modifier la molécule pour avoir l'acroléine ($H_2C=CH-CHO$).
 - a. Observer la charge nette sur l'oxygène. Que valait cette charge dans $H_2C=O$? Commentez rapidement la valeur que vous trouvez en vous servant de la mésomérie.
 - b. La charge sur le carbone terminal est-elle cohérente avec votre explication ?
 - c. Quels sont les sites préférentiels d'attaque électrophile et nucléophile ?
 - d. Commenter également les valeurs des indices de liaison.

Exercice 2 : benzène, furane

Pour chaque molécule, vous répondrez aux questions suivantes :

1. Les orbitales sont soit symétriques soient antisymétriques par rapport à un plan P perpendiculaire au plan de la molécule (en cliquant sur l'orbitale, on la trace ou on l'efface).
 - a. Donner les éléments de symétrie des orbitales π de la molécule.
 - b. Indiquez quelles orbitales sont symétriques, et lesquels sont antisymétriques par rapport au plan P ?
2. Sur quelles liaisons se concentrent majoritairement les électrons π ? Le schéma de Lewis prépondérant de la molécule, s'il existe, est-il cohérent avec les résultats Hückel ?
3. Peut-on envisager une prédiction quant aux longueurs relatives des liaisons ?
4. Donner l'énergie de stabilisation due à la mésomérie (délocalisation des électrons π).
5. Dans le cas de molécules contenant un hétéroatome, analyser l'effet inductif (ou mésomère) associé en examinant les charges nettes sur les atomes.
6. Quels sont les sites préférentiels d'attaque par des électrophiles et nucléophiles ?
7. Voir ces questions du point de vue des substitutions électrophiles ?

Exercice 3 : Orbitales frontières

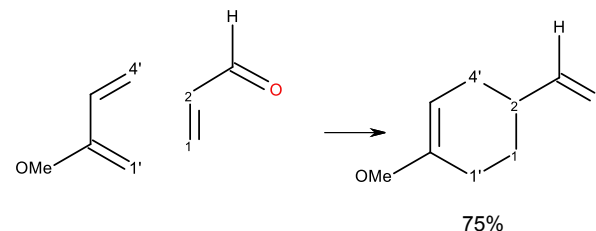
La théorie des Orbitales Frontières dit que les réactions sont modélisables en observant uniquement les orbitales « HOMO » (Highest Occupied Molec. Orbital) et « LUMO » (Lowest Unoccupied Molec. Orb.) des 2 réactifs A et B, nommées HOMO(A), LUMO(A), HOMO(B) et LUMO(B).

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 des énergies est le plus faible.

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

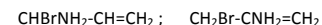
1. Vérifiez si cette théorie des orbitales frontières permet d'expliquer le résultat expérimental suivant :



2. Analyser la symétrie des orbitales frontières et vérifiez que le couple d'orbitales frontières a une symétrie compatible.

Exercice 4 : Substitution nucléophile : Différence de stabilité de carbocations.

Parmi les composés suivants, quel sera celui qui participera le plus facilement à une S_N1 avec l'eau ?



Vous utiliserez Hulis pour justifier votre réponse. Les résultats d'Hulis devront être commentés en termes d'effets mésomères et inductifs.

Pour chaque espèce, vous indiquerez clairement le site final du groupement OH.