

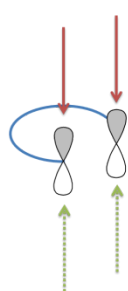
Autour des cycloadditions...

*"Of the various ways in which the phenomena of chemical bonding have been treated from the theoretical point of view, the molecular orbital method may fairly be deemed to have been the most fruitful in the hands of the organic chemist, and most adaptable to his needs."*¹

C'est ainsi que débute dans la revue *Angewandte Chemie* un célèbre article de R.B. Woodward et R. Hoffmann, deux noms prestigieux de la chimie du XX^{ème} siècle (prix Nobel de chimie en 1965 pour le premier et en 1981 pour le second conjointement avec K. Fukui). Tous deux découvrirent des règles régissant la réactivité des réactions péricycliques, c'est-à-dire des réactions organiques présentant un état de transition cyclique. Parmi celles-ci, nous nous intéresserons à une classe encore plus spécifique que sont les cycloadditions (deux molécules présentant des insaturations se combinent pour former un nouveau composé cyclique avec diminution du nombre total d'insaturations).

Soient deux réactifs possédant respectivement m et n électrons π . Les règles de Woodward-Hoffmann énoncent que dans le cas d'une réaction « thermique » (n'impliquant pas de rayonnement électromagnétique pouvant exciter électroniquement l'une des molécules), les réactions de cycloaddition suivant que l'un des réactifs s'approche :

- Du même côté du plan de l'autre réactif (Approche supra-supra) (voir figure 1) sont permises si $m + n = 4q + 2$ et interdites si $m + n = 4q$ avec $q \in \mathbb{N}^*$. Les deux réactifs s'approchent alors selon deux plans parallèles.
- De part et d'autre du plan de l'autre réactif (Approche supra-antara) (voir figure 1) sont interdites si $m + n = 4q + 2$ et permises si $m + n = 4q$ avec $q \in \mathbb{N}^*$. Les deux réactifs peuvent alors s'approcher selon deux plans perpendiculaires par exemple.



Approche supra-supra



Approche supra-antara

¹ "Parmi les différentes voies empruntées pour traiter du phénomène de la liaison chimique d'un point de vue théorique, la méthode des orbitales moléculaires peut être considérée comme la plus fructueuse dans les mains du chimiste organicien et la plus adaptable à ses besoins."

R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **1969**, 8, 1, 781-932

Figure 1 : Schéma des approches supra-supra et supra-antara au cours de réactions péricycliques. Les flèches indiquent la position des lobes des orbitales p d'un même composé au cours de la réaction. Les traits pleins et les pointillés distinguent deux types d'approches différentes.

Au cours de cet exercice, nous essayerons de vérifier et discuter la validité de cette règle. Vous serez pour cela amené(e) à exploiter des résultats obtenus par la méthode Hückel simple. Cette méthode développée en 1930 permet d'avoir accès dans le cadre d'un modèle monoélectronique semi-empirique paramétrisé à une solution approchée de l'équation de Schrödinger.

En particulier, on notera que l'on ne s'intéresse qu'aux électrons décrits dans l'état fondamental par le système d'orbitales moléculaires de type π (que l'on désignera par la suite comme les électrons π). Les orbitales moléculaires correspondantes sont construites par combinaison linéaire des orbitales atomiques de type 2p perpendiculaires au plan de la molécule.

Des paramètres α et β appelés respectivement « intégrale coulombienne » et « intégrale de résonance » sont également introduits. Ce sont des constantes **néglatives**.

Exemple du méthanal :

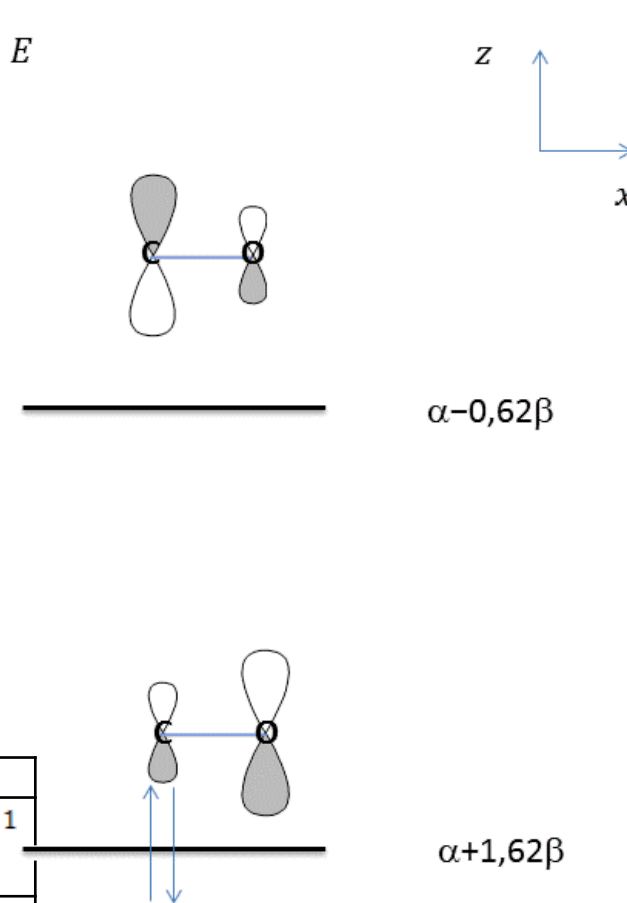
On construit les orbitales moléculaires du système π de ce composé en effectuant une combinaison linéaire des deux orbitales atomiques $\varphi_{2p_z,C}$ et $\varphi_{2p_z,O}$ respectivement du carbone et de l'oxygène dans le repère indiqué ci-contre. L'indice i numérote ici l'orbitale moléculaire considérée.

$$\psi_{OM,i} = c_{C,i} \varphi_{2p_z,C} + c_{O,i} \varphi_{2p_z,O}$$

Calcul des niveaux d'énergie du méthanal par la méthode Hückel simple

Calcul des orbitales simple

Energies	
$\alpha + 1,62\beta$	OM N° $i = 1$ $i = 1$
$\alpha - 0,62\beta$	OM N° $i = 2$ $i = 2$



moléculaires du méthanal par la méthode Hückel

	$c_{C,i}$	$c_{O,i}$
OM N° $i = 1$ $i = 1$	0,53	0,85
OM N° $i = 2$ $i = 2$	0,85	-0,53

Questions de cours

1) Qu'est-ce qu'une orbitale moléculaire ? Rappeler les approximations fondamentales pour les construire. Rappeler la différence entre une orbitale moléculaire de type σ et de type π .

En guise d'échauffement, nous nous proposons de discuter la construction du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de diazote.

- 2) L'azote a pour numéro atomique $Z(N)=7$. Quelle est la configuration électronique fondamentale de l'atome d'azote ? Quelles sont les orbitales atomiques de valence de l'atome d'azote ?
- 3) Donner la représentation conventionnelle de ces orbitales atomiques de valence dans un repère cartésien de type (x,y,z) .

On se propose de décrire la molécule de diazote à partir de la construction de son diagramme énergétique d'orbitales moléculaires (OM) ne prenant en compte que les OA (orbitales atomiques) de valence.

- 4) Donner la formule de Lewis correspondant de la molécule de diazote.
- 5) Rappeler les conditions générales que doivent satisfaire les OA pour pouvoir interagir.
- 6) À l'aide de schémas, représenter les OM formées par combinaison linéaire une à une des OA de valence de l'azote. Indiquer leurs types (σ liant, σ^* antiliant, π liant, π^* antiliant).
- 7) En vous appuyant sur l'ordre énergétique des OM donné, indiquer la configuration électronique fondamentale de cette molécule.
- 8) L'indice de liaison i est défini comme la moitié de la différence entre le nombre d'électrons dans une orbitale liante n_l et le nombre d'électrons dans une orbitale antiliante n_{al} :

$$i = \frac{n_l - n_{al}}{2}$$

Donner l'indice de liaison de cette molécule. Est-ce en accord avec la formule de Lewis du composé ? Justifier

Données : Ordre énergétique des orbitales moléculaires formées à partir des orbitales de valence de l'atome d'azote

E croissante	σ^*
	$\pi^* - \pi^*$
	σ
	$\pi - \pi$

	σ^*
	σ

Analyse du problème

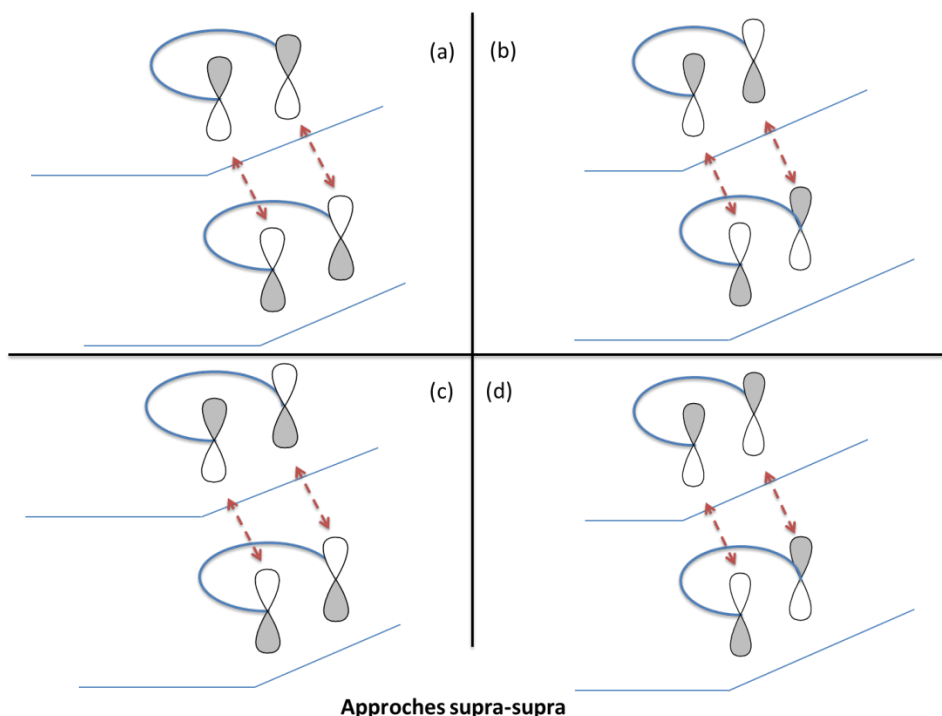
Il est possible de formaliser (et de compléter) la discussion relativement intuitive que l'on a pu avoir pour la construction du précédent diagramme d'orbitales moléculaires en utilisant les règles suivantes :

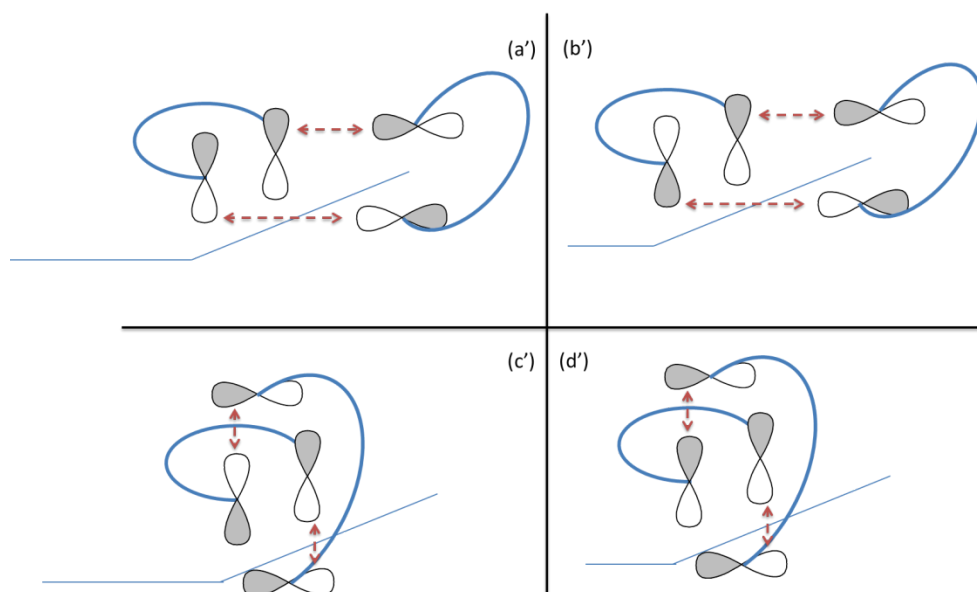
Règles d'interaction de deux orbitales non-dégénérées

Des raisonnements de mécanique quantique montrent que pour deux orbitales non-dégénérées (c'est à dire deux orbitales n'ayant pas la même énergie) :

- Une interaction à deux électrons est énergétiquement favorable et mène à une stabilisation proportionnelle à $\frac{S^2}{\Delta E \Delta E}$ où S est le recouvrement entre les deux orbitales et ΔE la différence d'énergie entre les deux orbitales
- Une interaction à quatre électrons est énergétiquement défavorable et mène à une déstabilisation proportionnelle $S^2 S^2$ où S est le recouvrement entre les deux orbitales.

- 9) Qu'est-ce que le recouvrement S entre les deux orbitales ? Pourquoi, à votre avis, intervient-il dans la force de l'interaction ?
- 10) Vous trouverez ci-après huit représentations d'approches des réactifs. Indiquer pour chacune si elle possède ou non au total un recouvrement non nul. Justifier.



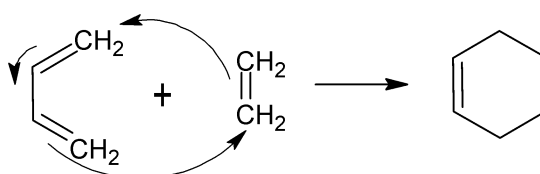


Approches supra-antara

Figure 2 : Différentes approches supra-supra et supra-antara au cours de réactions péricycliques.

Réaction-modèle pour modèle théorique

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la réaction-modèle des cycloadditions : la réaction de Diels-Alder impliquant une molécule de buta-1,3-diène et d'éthène.



- 11) Expliquer pourquoi le butadiène et l'éthène possèdent respectivement quatre et deux électrons dans leur système π .
- 12) Selon les règles de Woodward-Hoffmann, cette réaction est-elle permise ? Selon quelle approche ?
- 13) Compléter le diagramme d'énergie donné en annexe 1 en justifiant l'ordre des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires π , en effectuant le remplissage électronique des orbitales ainsi qu'en dessinant ces dernières.

On suppose à présent pour les questions 14) à 19) que les deux réactifs (le buta-1,3-diène et l'éthène) peuvent s'approcher selon deux plans parallèles (approche supra-supra).

- 14) En vous appuyant sur les règles d'interaction de deux orbitales non-dégénérées, dire pour chacune des interactions (1) à (5) dans l'annexe 1 si elles sont favorables ou défavorables.

Pour savoir à présent si la réaction est permise ou non selon les règles de Woodward-Hoffmann, il faut s'intéresser à l'énergie d'activation de cette réaction et donc déterminer la géométrie de l'état de transition. Ce dernier point est un des paramètres-clés pour comprendre la réactivité mais reste une

tâche délicate qui est souvent réalisée avec des calculs de chimie quantique plus complexes. Cependant, il est toujours possible de faire jouer l'intuition chimique pour tenter d'en postuler une structure.

- 15) En vous appuyant sur la structure de Lewis des réactifs et des produits, que pouvez-vous postuler concernant l'évolution de la longueur des liaisons 1-2, 2-3 et 3-4 du buta-1,3-diène et 1'2' de l'éthène au cours de la réaction ?
- 16) En vous appuyant sur la question précédente, pouvez-vous justifier l'évolution des énergies des orbitales des réactifs à celles de l'état de transition exposée sur la figure 3 ?

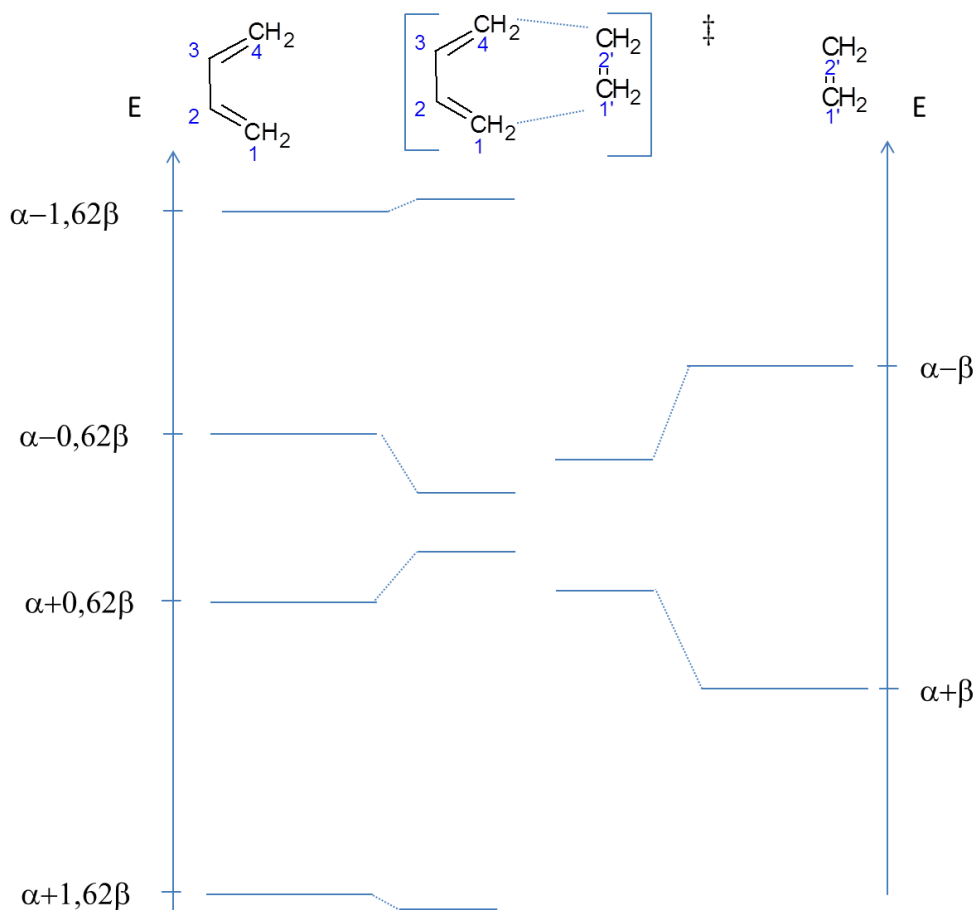


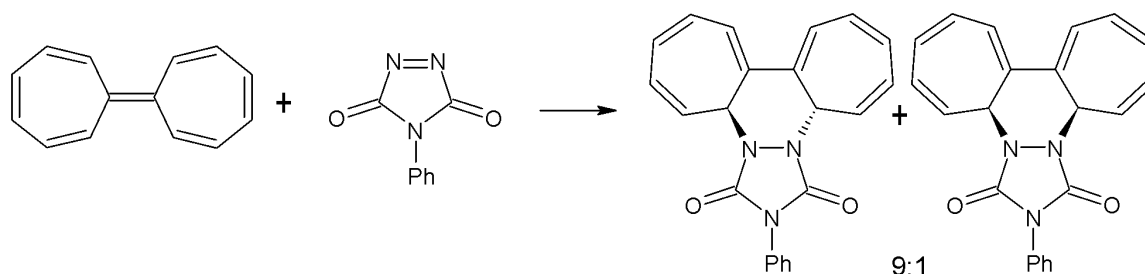
Figure 3 : Représentation de l'évolution de l'énergie des orbitales au cours de la réaction

On considère à présent que la réaction est sous contrôle orbitalaire, c'est-à-dire que la méthode des orbitales frontières (développée par K. Fukui qui reçut le prix Nobel 1981 conjointement avec R. Hoffmann) est adaptée pour sa description.

- 17) Rappeler l'approximation des orbitales frontières et son domaine de validité. Que devez-vous notamment supposer concernant la géométrie de l'état de transition de la réaction ?
- 18) En vous intéressant à l'évolution de l'énergie des orbitales au cours de la réaction décrit sur la figure 3 et aux règles d'interaction entre des orbitales non-dégénérées, expliquer pourquoi l'approximation des orbitales frontières est justifiée dans ce cas ?

- 19) En utilisant la méthode des orbitales frontalières, la réaction vous semble-t-elle permise selon une approche supra-supra ? Est-ce en accord avec les règles de Woodward-Hoffmann ?
- 20) Refaire (sur l'annexe 2) le diagramme d'orbitales frontalières dans le cas de deux molécules d'éthène qui s'approchent selon deux plans parallèles (supra-supra). La réaction vous semble-t-elle favorable ? Ces résultats sont-ils en accord avec la règle de Woodward-Hoffmann énoncée au début de l'énoncé ?
- 21) [pas de question]
- 22) Quelle approche serait permise ? Expliquer alors pourquoi la réaction de cycloaddition de deux molécules d'éthène dans des conditions thermiques n'aboutit pas.

L'addition de 4-phényl-1,2,4-triazolin-3,5-dione sur l'heptafulvalène ² à -78°C mène à la formation d'un mélange cis-trans d'un composé analysé et dont la structure est déterminée par résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène. Le composé trans est formé majoritairement (9 pour 1 composé cis) selon la réaction :

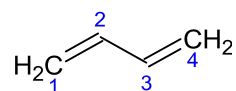


À des fins de simplifications, on considèrera que la 4-phényl-1,2,4-triazolin-3,5-dione ne réagit que par les deux électrons π fournis par la double liaison reliant les deux atomes d'azote. Ses orbitales moléculaires frontalières sont données en annexe.

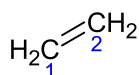
- 23) Expliquer pourquoi la molécule d'heptafulvalène possède 14 électrons π .
- 24) Cette réaction est-elle permise selon les règles de Woodward-Hoffmann énoncées au début de l'énoncé ? Selon quelle approche ?
- 25) Tracer le diagramme d'interaction des orbitales frontalières **à l'échelle**. On veillera à faire apparaître les interactions entre les orbitales frontalières sous la forme de doubles flèches.
- 26) Selon les règles d'interaction entre deux orbitales non-dégénérées, quelle est l'interaction la plus favorable ? Entourer l'interaction correspondante sur votre diagramme d'interaction.
- 27) Proposer une explication à l'obtention de ces résultats.

² I. Erden, D. Kaufmann, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 215-218

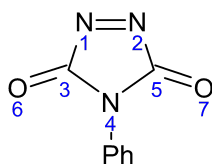
Annexe : Orbitales des composés étudiés



Energies	Coefficients des OM	1	2	3	4
$\alpha + 1,62 \beta$	OM N° 1	0,3717	0,6015	0,6015	0,3717
$\alpha + 0,62 \beta$	OM N° 2	-0,6015	-0,3717	0,3717	0,6015
$\alpha - 0,62 \beta$	OM N° 3	0,6015	-0,3717	-0,3717	0,6015
$\alpha + 0,62 \beta$	OM N° 4	0,3717	-0,6015	0,6015	-0,3717

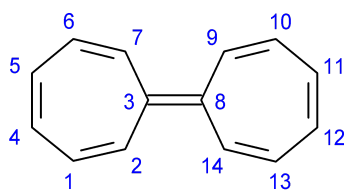


Energies	Coefficients des OM	1	2
$\alpha + \beta$	OM N° 1	0,7071	0,7071
$\alpha - \beta$	OM N° 2	0,7071	-0,7071



(Les contributions aux orbitales π du groupement phényle ne sont pas montrées)

Energies	Coefficients des OM	1	2	3	4	5	6	7
$\alpha + 1,13 \beta$	HO	-0,227 4	-0,227 4	0,082 9	-0,363 8	0,0829	0,6126	0,612 6
$\alpha + 0,19 \beta$	BV	0,4735	-0,473 5	0,329 2	0	-0,329 2	-0,409 2	0,409 2

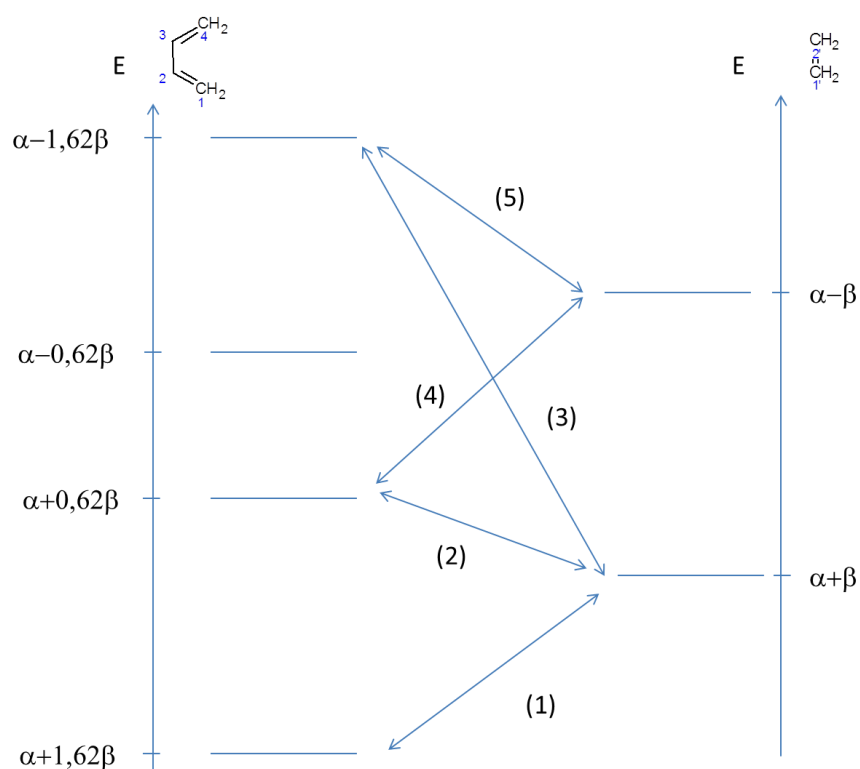


Energies	OM
$\alpha - 0,18 \beta$	HO
$\alpha - 0,44 \beta$	BV ₁
$\alpha - 0,44 \beta$	BV ₂

Coefficients des OM	1	2	3	4	5	6	7
HO	0,299 7	0,1987	-0,336	-0,253 4	-0,253 4	0,2997	0,1987
BV1	0,227 8	-0,511 8	0	0,4105	-0,410 5	-0,227 8	0,5118
BV2	0,043 6	-0,098	0	0,0786	-0,078 6	-0,043 6	0,098
Coefficients des OM	8	9	10	11	12	13	14
HO	-0,336	0,1987	0,2997	-0,253 4	-0,253 4	0,2997	0,1987
BV1	0	-0,098	0,0436	0,0786	-0,078 6	-0,043 6	0,098
BV2	0	0,5118	-0,227 8	-0,410 5	0,4105	0,2278	-0,511 8

Annexe à rendre avec la copie

Annexe 1 : Diagramme d'interaction du butadiène et de l'éthène



Annexe 2 : Diagramme d'interaction de deux molécules d'éthène

