

# LO n°33 : Approximation des orbitales frontières : principe et applications à la chimie organique. (L).

## Prérequis :

- Théorie de Hückel
- Orbitales moléculaires de CO et de l'éthylène
- Stéréochimie
- réactions de Diels Alder, sur les alcènes et sur les carbonyles.

## Bibliographie :

- NTA vert, violet, jaune, blanc
- Jean
- ICO

**Introduction :** Vous avez vu la théorie de Hückel dans les cours précédents, mais si cette théorie est encore utilisée à l'heure où les ordinateurs sont capables de faire des calculs bien plus élaborés, c'est parce qu'elle est capable de donner des résultats prédictifs en termes de réactivité, de régiosélectivité et de stéréosélectivité avec des calculs que l'on peut effectuer de manière qualitative. Nous allons donc voir aujourd'hui comment exploiter cette théorie.

## I Diagramme d'orbitales moléculaires et blocs d'orbitale

### 1 Rappel sur la théorie de Hückel

Construction du déterminant séculaire, rappel de  $\alpha$ ,  $\beta$  etc.. Diagramme d'orbitales de l'éthylène et de CO. *NTA blanc p 56, 215*

### 2 Généralisation et approche de la théorie des orbitales frontières

Équation de Klopman Salem *ICO p145* : terme stérique, terme électrostatique et terme orbitalaire. Importance du recouvrement et de l'écart d'énergie *NTA vert p67*. Position relative des blocs  $\sigma, \pi, n, \pi^*, \sigma^*$ . Intérêt des orbitales  $\pi$  vis à vis des  $\sigma$  : plus réactives.

### 3 Théorème de Fukui

P.N. 1981 *NTA vert p 31 NTA violet p 29* Importance de la simplification, limites prévisibles. Intérêt de la simplification. Calcul de l'ordre de grandeur molécule à une vingtaine d'atomes, déjà 100 orbitales environ, ici, on réduit à 2 ou 4

## II Réactivité et orbitales frontières

### 1 Postulat de Hammond

Importance de l'hypothèse de non croisement. Hypothèse de micro réversibilité. Dire que c'est une théorie de perturbation donc on part des réactifs vers l'état de transition. *Jean p 129*

### 2 Réactivité absolue et relative

Savoir si la réaction se fait ou non *NTA violet p 47* : réactivité absolue. Importance des substituants : effet d'un donneur, d'un accepteur, on augmente ou on diminue la réactivité. Règle d'Alder. Application aux carbonyle *NTA jaune p 147*

## III Applications en chimie

### 1 Régiosélectivité

a *Règle de Markovnikov*  
*Jean p 142*

b *Réaction de Diels Alder*  
*ICO p 238 régiosélectivité*

### 2 Stéréosélectivité

a *Réaction de Diels Alder*  
*ICO p 238 exo endo*

b *Attaque non perpendiculaire de Burgi Dunitz*  
*NTA jaune p 180 Camphre ICO p 583*

### 3 Limites de l'approche de Fukui

Alcynes vs alcènes *NTA vert p 65* dérivés d'acide *NTA jaune p 147*

**Conclusion :** On a vu la richesse des applications en chimie organique et l'intérêt de l'approche des orbitales frontières. Ouverture sur les complexes métalliques et les méthodes de calcul plus évoluées.