

### Travaux Dirigés n<sup>o</sup>4

#### Exercice 01 : Etude le système $\pi$ de la Cyclobutadiène

1. Combien y-a-t-il d'é  $\pi$  dans cette molécule ?
2. Ecrire le déterminant séculaire correspondant
3. Calculer les énergies des O.M et tracer le diagramme énergétique.
4. Quelle est l'énergie de l'O.M la plus haute occupée ?
5. Même question pour l'O.M basse vacante ?
6. Déterminer l'énergie du système  $\pi$ .
7. Déterminer l'énergie de formation du système  $\pi$  et l'énergie de résonance de cette molécule.
8. Calculer les coefficients et faire une représentation des O.M par deux méthodes.
9. Calculer la population électronique et les charges nettes  $\pi$  de chaque atome.

#### Exercice 02 : Etude le système $\pi$ de la pyridine

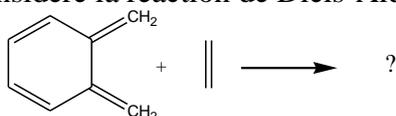
Un calcul des orbitales moléculaires de la molécule de pyridine conduit aux résultats au tableau suivant

OM	m	1	2	3	4	5	6
1	2.107	0.5207	0.4185	0.3613	0.3429	0.3613	0.4185
2	1.167	-0.5714	-0.1906	0.3489	0.5978	0.3489	-0.1906
3	1	0	-0.5	-0.5	0	0.5	0.5
4	-0.841	-0.5459	0.366	0.2381	-0.5663	0.2381	0.366
5	-1	0	-0.5	0.5	0	-0.5	0.5
6	-1.933	-0.3231	0.3931	-0.4371	0.4521	-0.4371	0.3931

1. Combien y-a-t-il d'é  $\pi$  dans cette molécule ?
2. Déterminer l'énergie du système.
3. Déterminer l'énergie de formation du système et l'énergie de résonance de cette molécule, avec  $E_{C=N} = 2(\alpha + 1,28\beta)$  et  $\alpha_N = \alpha + 0,5\beta$
4. Calculer les indices de liaison du système.
5. Calculer la population électronique et les charges nettes de chaque atome.
6. Calculer les longueurs de liaison en appliquant la relation de Coulson et Goliebiewski  $R_{ij}/A^o = 1,517 - 0,18P_{ij}$
7. Déterminer le site d'attaque cinétique privilégié lors d'une substitution électrophile et nucléophile.

#### Exercice 03 :

On considère la réaction de Diels-Alder suivante :

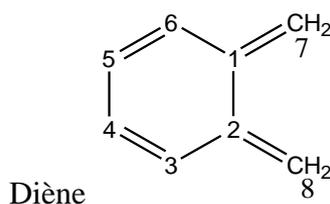


1. Donner le produit de la réaction.

2. A l'aide d'un diagramme d'énergie :
  - ✓ Pour chaque réactif, identifier les orbitales HOMO et LUMO.
  - ✓ Montrer que chaque réactif peut se comporter comme nucléophile ou électrophile.
3. Calculer l'énergie électronique  $\pi$ , pour chaque réactif
4. Identifier, dans chaque cas, les orbitales frontières mises en jeu dans la réaction.
  - ✓ En déduire quels sont les atomes les plus réactifs. Etudier la correspondance des signes des fonctions d'onde. Conclure quant à la faisabilité de la réaction.
5. Quelle forme de réactivité (thermodynamique ou cinétique) a-t-on étudiée ici ?
  - ✓ Qu'aurait-il fallu faire pour étudier l'autre forme ?
  - ✓ Cela était-il possible par la méthode de Hückel ?

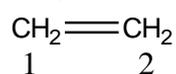
On donne les valeurs propres, ainsi que les coefficients des orbitales moléculaires correspondantes

:



$\lambda$	O.M							
2,194	0,48	0,48	0,36	0,30	0,30	0,36	0,22	0,22
1,295	0,34	0,34	-0,16	-0,54	-0,54	-0,16	0,26	0,26
1,194	-0,36	0,36	0,48	0,22	-0,22	-0,48	0,30	-0,30
0,295	-0,16	0,16	-0,34	-0,26	0,26	0,34	0,54	-0,54
-0,295	-0,16	-0,16	-0,34	0,26	0,26	-0,34	0,54	0,54
-1,194	-0,36	-0,36	0,48	-0,22	-0,22	0,48	0,30	0,30
-1,295	0,34	-0,34	-0,16	0,54	-0,54	0,16	0,26	-0,26
-2,194	0,48	-0,48	0,36	-0,30	0,30	-0,36	0,22	-0,22

Ethylène :



	O.M	
1	0,71	0,71
-1	0,71	-0,71