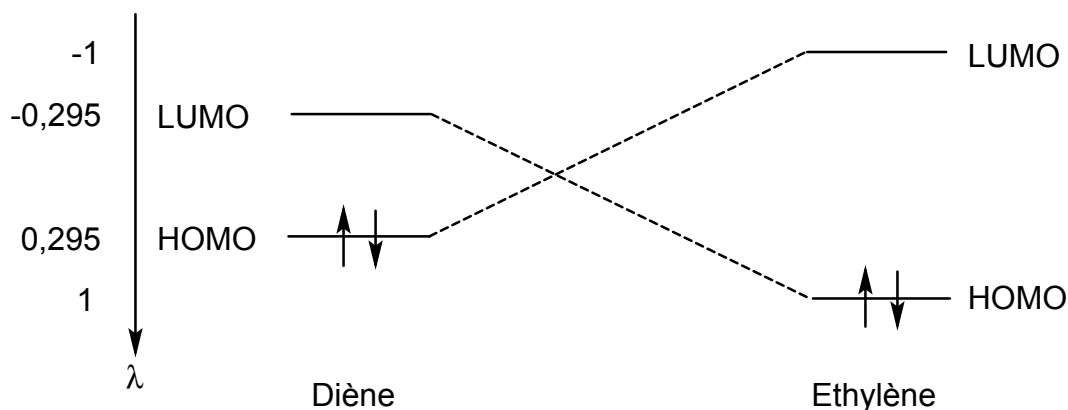


I. 1. Pour le diène (8 électrons π) l'orbitale HOMO correspond à la valeur propre 0,295. L'orbitale LUMO correspond à la valeur propre -0,295. D'où le schéma :



Les niveaux étant symétriques par rapport à l'origine des valeurs propres, les deux types d'interactions HOMO/LUMO correspondent à la même différence d'énergie et sont donc équiprobables. Chaque réactif peut donc jouer le rôle d'électrophile ou de nucléophile.

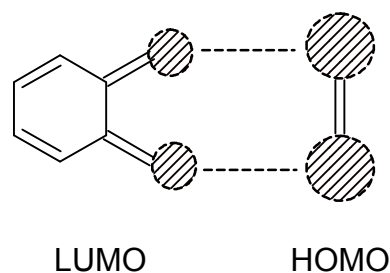
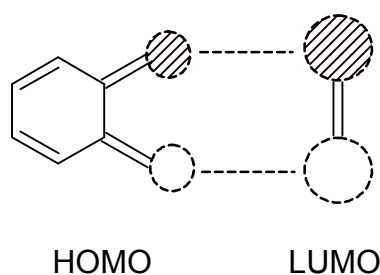
2. Les interactions possibles sont :

HOMO diène / LUMO éthylène

LUMO diène / HOMO éthylène

Dans les deux cas, les atomes les plus réactifs du diène sont les carbones 7 et 8 car ils ont les plus forts coefficients en valeur absolue (0,54). Cela correspond bien à la réaction proposée.

Dans les 2 cas, les signes des fonctions d'onde se correspondent. La réaction est donc possible.



3. La théorie des orbitales frontières prévoit la formation de l'état de transition. Il s'agit donc de réactivité cinétique. Pour étudier la réactivité thermodynamique il aurait fallu calculer la différence d'énergie entre les réactifs et les produits, mais ce n'était pas possible avec la méthode de Hückel car le produit formé comporte des carbones sp^3 qui ne sont pas pris en compte par cette méthode.

II. 1.

a) Chaque groupe méthyle fournit 2 électrons (hyperconjugaison)

Le C et le N du groupe C=N fournissent un électron chacun

OH et NH₂ fournissent 2 électrons

Soit un total de 8 électrons π pour chaque composé.

b) O et N sont hybridés sp²

2. N du groupe C=N : doublet sp² non conjugué

N du groupe NH₂ : doublet 2p_z conjugué

O du groupe OH : doublet sp² non conjugué + doublet 2p_z conjugué

3. Les angles valentiels de 120° correspondent bien à l'hybridation sp² (trigonale). La troisième position est occupée par le "doublet libre" sp²

4. L'électrophilie augmente lorsque l'énergie de l'orbitale LUMO diminue, c'est-à-dire lorsque la valeur propre correspondante augmente. Ici il s'agit de la cinquième valeur propre, puisqu'avec 8 électrons π les 4 premières orbitales moléculaires sont occupées.

L'ordre de réactivité est donc : (1) > (2) > (3)

5. Il s'agit là encore de réactivité cinétique. Donc il vaut mieux prendre les constantes de vitesse.