
TD de Chimie Orbitale

Cours : Martin Vérot
TD : Lilian Guillemeney

L3 Sciences de la Matière
Majeure Chimie
ENS de Lyon

2019 - 2020

TD de chimie orbitale n°1 :

Rappels et construction de diagrammes d'orbitales moléculaires

Exercice 1 : Diagramme d'orbitales moléculaires de O₂

1. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de O₂.
2. Donner la configuration électronique de O₂ dans son état fondamental. Calculer l'indice de liaison de la molécule. Cet indice est-il en accord avec le schéma de Lewis de la molécule ?
3. La molécule de O₂ est-elle paramagnétique ou diamagnétique d'après le diagramme d'orbitales moléculaires ? Commenter.
4. Discuter de la différence entre les énergies de liaison et les longueurs de liaison des espèces suivantes :

Espèce	O ₂ ⁺	O ₂	O ₂ ⁻
Énergie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	625	494	395
Longueur de liaison (Å)	1,116	1,208	1,35

5. On observe expérimentalement une fréquence de vibration de 1580 cm⁻¹ pour O₂ et de 1876 cm⁻¹ pour O₂⁺. Commenter.
6. *Question bonus et de révision* : Calculer l'énergie de première ionisation de l'oxygène. La valeur trouvée dans la littérature est de 13,6 eV : comparez et justifiez.

Exercice 2 : Diagramme d'orbitales moléculaires de N₂

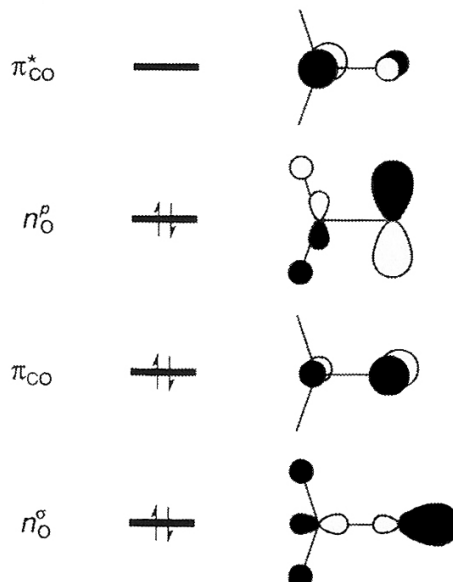
1. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de N₂.
2. Donner la configuration électronique de N₂ dans son état fondamental. Calculer l'indice de liaison de la molécule. Cet indice est-il en accord avec le schéma de Lewis de la molécule ?
3. L'ion moléculaire N₂⁺ possède-t-il une énergie de liaison supérieure ou inférieure à celle du diazote ?

Exercice 3 : Orbitales moléculaires du méthanal

On s'intéresse ici à la molécule de méthanal.

1. Donner sa structure de Lewis et sa géométrie d'après la méthode VSEPR.

Les formes des trois plus hautes orbitales occupées et de la plus basse vacante du méthanal sont données ci-dessous.



2. Justifier les noms donnés à ces orbitales.
3. Les deux états excités les plus importants chimiquement ($n\pi^*$ et $\pi\pi^*$) correspondent respectivement aux excitations $n_O^p \rightarrow \pi_{CO}^*$ et $\pi_{CO} \rightarrow \pi_{CO}^*$. Comment évolue la longueur de la liaison CO lorsqu'on effectue l'une ou l'autre de ces excitations ?

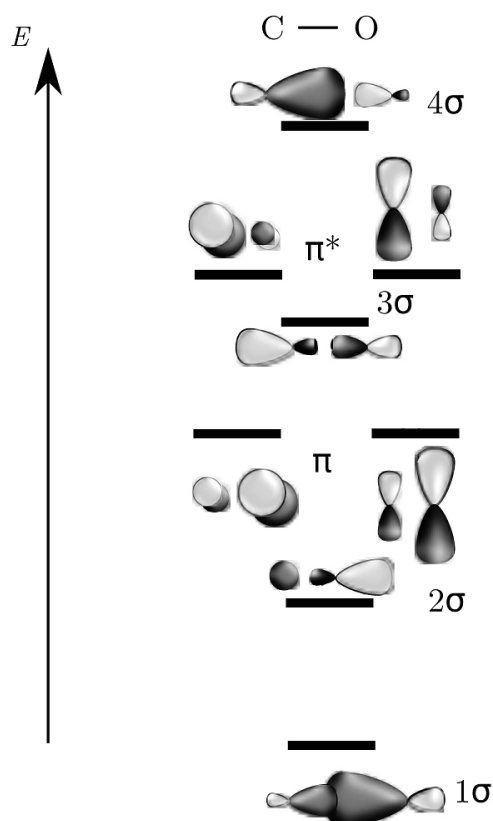
Exercice 4 : Diagramme d'orbitales moléculaires de CO

Librement inspiré et adapté de Agrégation Chimie 2014C

1. On donne ci-dessous l'énergie des orbitales 2s et 2p des éléments de la deuxième période. Justifier que les énergies des orbitales 2p et 2s sont plus basses pour l'atome d'oxygène que pour l'atome de carbone. En outre, préciser si le diagramme orbitalaire du monoxyde de carbone sera corrélé ou non.

Élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E(2s) (eV)	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
E(2p) (eV)	-3,5	-5,2	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,6

2. On donne ci-dessous le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde de carbone, en ayant choisi un repère tel que l'axe z corresponde à l'axe internucléaire. Commenter le tracé effectué, en indiquant notamment quelles orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène se sont combinées pour donner naissance aux différentes orbitales moléculaires. On pourra s'aider pour ce faire de considération de symétrie des orbitales atomiques par rapport aux plans (yOz) et (xOz).



3. Calculer le nombre d'électrons de valence dans la molécule CO. En déduire la configuration électronique de la molécule de monoxyde de carbone dans son état fondamental. Compléter le diagramme précédent. La molécule CO est-elle paramagnétique ou diamagnétique ?
4. La distance C-O dans l'ion CO^+ vaut 111,5 pm contre 112,8 pm pour la molécule de CO. Que peut-on en conclure concernant la nature de la H.O. de la molécule de monoxyde de carbone ?
5. Comparer brièvement la stabilité et la réactivité de N_2 et de CO. En utilisant les questions précédentes, citer deux grands types généraux de réactivité auxquels on peut s'attendre pour la molécule de monoxyde de carbone. Justifier.
6. Donner la structure de Lewis de la molécule CO respectant la règle de l'octet. Établir l'analogie entre le diagramme et cette structure de Lewis.

Exercice 5 : Le radical HO•

D'après Agrégation Chimie 2009A

Dans l'exercice suivant, l'axe z sera l'axe internucléaire. L'atome d'oxygène a été placé à l'origine O du repère et l'atome d'hydrogène à sa droite sur le demi-axe Oz. On cherche les orbitales moléculaires du radical HO• par la méthode LCAO.

1. Quelles sont les orbitales atomiques et les électrons de valence des deux fragments O et H à considérer ?
2. Montrer que deux des orbitales atomiques de l'atome d'oxygène n'interagissent pas avec celle(s) de l'atome d'hydrogène.

Dans le cas d'une interaction à 3 orbitales (χ_1, χ_2, χ_3) on peut montrer que les règles suivantes s'appliquent. En considérant que χ_2 et χ_3 sont sur un même centre atomique, χ_2 étant plus basse en énergie que χ_3 , et que χ_1 est seule sur un second centre atomique, on va former trois orbitales moléculaires (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) :

- ϕ_1 , d'énergie la plus basse (et plus basse que la plus basse des énergies de χ_1, χ_2 et χ_3) présente une interaction liante entre χ_1 et χ_2 d'une part, et entre χ_1 et χ_3 d'autre part ;
- ϕ_3 , d'énergie la plus haute (et plus haute que la plus haute des énergies de χ_1, χ_2 et χ_3) présente une interaction antiliante entre χ_1 et χ_2 d'une part, et entre χ_1 et χ_3 d'autre part ;
- ϕ_2 , d'énergie intermédiaire présente une interaction antiliante entre χ_1 et χ_2 et une interaction liante entre χ_1 et χ_3 . On admettra pour ce problème qu'elle se positionne entre χ_2 et χ_3 .

3. Les énergies des trois orbitales atomiques impliquées ici s'élèvent à - 32,4 eV, - 15,9 eV et - 13,6 eV. Indiquer à quelle orbitale correspond chacune de ces énergies.
4. Donner une représentation schématique des trois orbitales moléculaires associées à ce système.
5. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires associé aux électrons de valence pour le radical HO•.
6. Préciser pour chaque orbitale obtenue sa symétrie, σ ou π . Les numéroter par symétrie et par ordre croissant d'énergie.
7. En déduire finalement la configuration électronique du radical HO• dans son état fondamental.

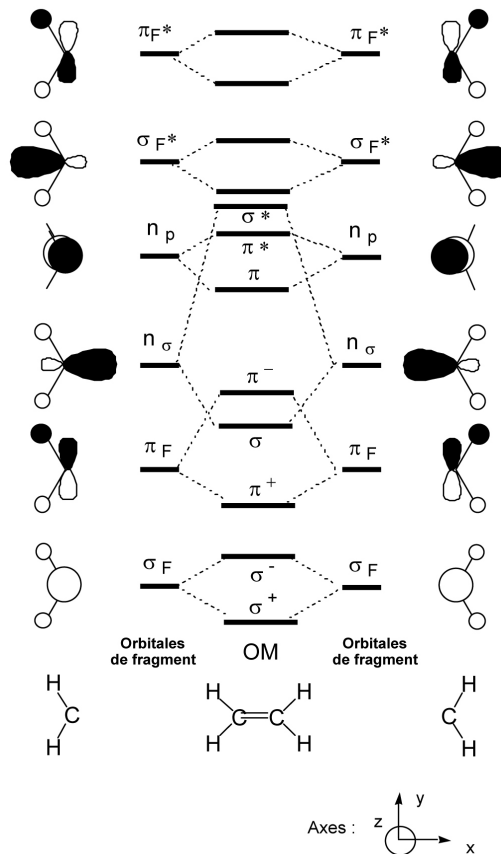
TD de chimie orbitale n°2 :

Méthode des fragments

Exercice 1 : L'éthylène

D'après Agrégation Physique 2008

On considère l'éthylène (C_2H_4), dont on donne les OM : σ^+ , σ^- , π^+ , ... (Figure suivante). Ces dernières sont construites à partir des orbitales de fragments des entités CH_2 : σ_F , π_F , n_σ , ... Ces orbitales appelées orbitales de fragment sont elles-mêmes des combinaisons d'orbitales atomiques : 1s pour les atomes d'hydrogène et 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z pour les atomes de carbone. On ne tient compte que des orbitales de valence.



- Donner le caractère (liant, non liant ou antiliant) de chaque orbitale de fragment par rapport aux liaisons C-H, exceptée n_σ .
- A quelle orbitale atomique correspond l'orbitale de fragment appelée n_p ?
- Quelles orbitales atomiques doit-on combiner pour obtenir le fragment n_σ ? Pourquoi considère-t-on que n_σ est une orbitale non liante ?

4. Dessiner l'allure des 7 orbitales moléculaires de C_2H_4 les plus basses en énergie, en y plaçant les électrons de manière adéquate pour l'état fondamental. On adoptera par exemple le même type de représentation que pour les orbitales de fragment.
5. Expliquer les différences de dénomination des orbitales moléculaires :
 - 5.a. σ ou π
 - 5.b. la présence ou l'absence de *.
6. D'après ce qui précède, déduire l'indice de liaison entre les deux atomes de carbone de l'éthylène.

Exercice 2 : Reconstruction mathématique des fragments H_2 et H_3 triangulaire (\triangle exercice facultatif)

Fragment H_2 :

D'après Agrégation Chimie 2009A

On note de façon générique les orbitales atomiques par χ , et par ϕ les orbitales moléculaires. Une fonction d'onde sera notée ψ . On note H_{ab} l'intégrale de résonance existant entre deux orbitales atomiques (lesquelles seront supposées réelles dans tous les calculs demandés) : χ_a (associée à un atome A) et χ_b (associée à un atome B), interagissant par un hamiltonien \hat{H} . On note S_{ab} l'intégrale de recouvrement entre ces deux orbitales atomiques.

Ces intégrales et notations sont mathématiquement définies par les deux relations :

$$H_{ab} = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_b \rangle = \int \chi_a^* \hat{H} \chi_b \, dv \quad (1)$$

$$S_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \int \chi_a^* \chi_b \, dv \quad (2)$$

1. Qu'appelle-t-on "orbitale atomique" ?
2. Qu'appelle-t-on "orbitale moléculaire" ?
3. Qu'appelle-t-on "approximation LCAO" (aussi appelée "approximation CLOA")?
4. Qu'appelle-t-on "approximation orbitale" ?

On considère un système moléculaire décrit par un hamiltonien moléculaire dont les fonctions et valeurs propres seront notées respectivement ϕ et ε . Les fonctions propres sont développées sur une base de deux orbitales atomiques χ_a et χ_b , réelles mais a priori non normées. De façon générique, on peut écrire : $\phi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$ où c_a et c_b sont deux coefficients numériques supposés réels.

5. Exprimer ε en fonction de c_a , c_b , S_{ab} , S_{aa} , S_{bb} , H_{ab} , H_{aa} et H_{bb} .
6. En minimisant ε par rapport à c_a d'une part et à c_b d'autre part, montrer que l'on arrive au système d'équations ($r = a, b$) :

$$\sum_{s=a,b} c_s [H_{rs} - \varepsilon S_{rs}] = 0 \quad (6)$$

7. En déduire que les valeurs possibles pour ε sont données par l'équation :

$$|H_{ab} - \varepsilon S_{ab}| = 0 \quad (11)$$

Cette équation fait apparaître le déterminant séculaire associé au système.

8. On considère ici une interaction entre deux orbitales atomiques dégénérées, avec
- $$H_{aa} = H_{bb} = \alpha$$
- $$H_{ab} = H_{ba} = \beta$$
- $$S_{aa} = S_{bb} = 1$$
- $$S_{ab} = S_{ba} = S \neq 0$$
- α et β sont des valeurs négatives
- Ecrire le déterminant séculaire associé à ces conditions.
9. En déduire les deux valeurs d'énergie possibles. On notera ε^+ la plus basse et ε^- la plus haute.
10. En déduire l'expression des deux orbitales moléculaires associées ϕ^+ et ϕ^- .
11. Reporter ces résultats sur un diagramme énergétique.

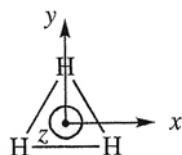
Fragment H₃ :

On considère la molécule de H₃ triangulaire et on notera 1, 2 et 3 les atomes d'hydrogène.

- Rappeler l'expression de l'équation séculaire et l'exprimer sous forme matricielle dans la base des orbitales atomiques 1s des hydrogènes χ_1 , χ_2 et χ_3 en fonction de α , β et S . On considèrera que le vecteur $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ est solution évidente de l'équation séculaire et on donnera l'expression et l'énergie associée de la fonction d'onde correspondante.
- Donner l'équation séculaire sous forme matricielle dans la base $\{\chi_1 + \chi_2, \chi_3, \chi_1 - \chi_2\}$.
- Montrer alors qu'il existe une solution évidente à cette équation, dont on donnera l'énergie et l'expression de la fonction d'onde.
- Montrer que l'on peut se ramener à un problème de dimension 2 et donner la matrice séculaire associée.
- Montrer que le vecteur $\begin{pmatrix} 1 \\ -2 \end{pmatrix}$ est solution de l'équation séculaire. Donner l'énergie associée et l'expression de la fonction d'onde.
- Donner alors le diagramme d'orbitales moléculaires de H₃.

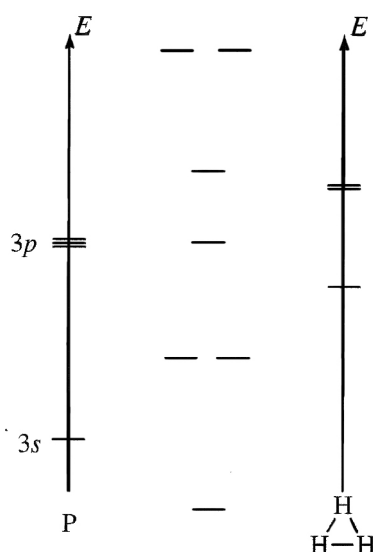
Exercice 3 : Du fragment H_3 à PH_3

On s'intéresse au diagramme d'orbitales moléculaires de molécules du type AH_3 , dont la géométrie varie de plane à pyramidale. On considère dans un premier temps les trois atomes d'hydrogène, placés aux sommets d'un triangle équilatéral, au centre duquel est placé le repère (O, x, y, z) .

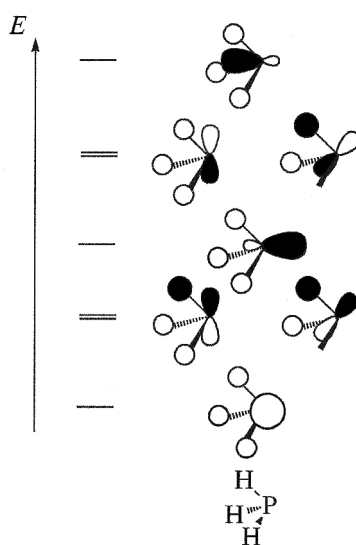


Par la suite, on considérera les éléments de symétrie suivants : le plan (O, x, y) noté σ_h , l'axe ternaire (O, z) (c'est-à-dire une rotation d'angle $2\pi/3$ autour de l'axe), ainsi qu'un plan (O, y, z) noté σ_v . On appellera orbitale non symétrique (NS) une orbitale atomique ou moléculaire qui ne se transforme ni en elle-même ni en son opposée par une opération de symétrie donnée.

1. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du fragment H_3 triangle équilatéral par combinaison linéaire des orbitales atomiques $1s$ des atomes d'hydrogène. Vous procéderez par la méthode des fragments (fragment H-H et fragment H). Vous admettrez que les deux orbitales les moins stables sont rencontrées à la même énergie (niveau dégénéré).
2. Analyser les propriétés de symétrie de chacune de ces orbitales moléculaires par rapport aux trois éléments de symétrie retenus : orbitale symétrique (S), antisymétrique (AS) ou non symétrique (NS).
3. L'atome de phosphore est maintenant placé au centre du repère d'espace. Il interagit avec les orbitales du fragment H_3 (méthode des fragments). Quelles orbitales doit-on considérer pour l'atome de phosphore ?
4. Analyser les propriétés de symétrie de chacune des orbitales retenues pour le phosphore par rapport aux trois éléments de symétrie retenus : orbitale symétrique (S), antisymétrique (AS) ou non symétrique (NS). En déduire qu'une orbitale du phosphore se trouve isolée.
5. Combiner les orbitales du fragment P et du fragment H_3 . On admettra que les orbitales moléculaires de PH_3 plan issues des orbitales moléculaires énergétiquement dégénérées de H_3 restent dégénérées et on complètera le diagramme suivant. Procéder au remplissage du diagramme. Quelle orbitale constitue le doublet libre de PH_3 ?



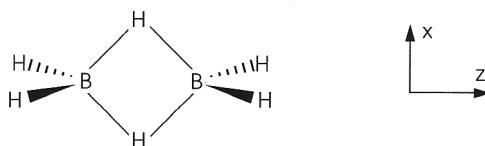
On étire progressivement la molécule en faisant bouger l'atome de phosphore le long de l'axe z. Le nouveau diagramme d'orbitales moléculaires est proposé dans la figure suivante.



6. Procéder au remplissage électronique du diagramme et déterminer les orbitales frontalières de PH_3 distordu. Quelle orbitale vous semble le mieux correspondre au doublet porté par l'atome de phosphore dans la représentation de LEWIS ? Cette orbitale est-elle seulement localisée sur l'atome de phosphore ?

Problème n°1 : Autour de B_2H_6

Ce problème sera donné et traité directement en séance de TD.



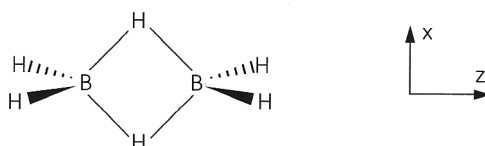
TD de chimie orbitale n°2 :

Méthode des fragments

Problème n°1 : Autour de B_2H_6

Ce problème sera donné et traité directement en séance de TD.

Partie 1 : La structure du diborane B_2H_6 est totalement différente de celle de l'éthane (C_2H_6) puisqu'il y a deux atomes d'hydrogène pontants entre les atomes de bore. Cependant, les douze électrons de valence sont insuffisants pour décrire les huit liaisons qui apparaissent dans la structure de Lewis donnée ci-dessous.

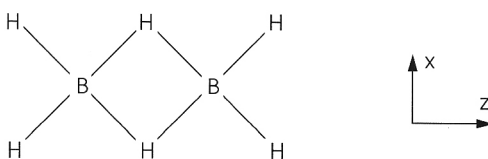


Pouvez-vous expliciter néanmoins ce choix de représentation moléculaire, en vous appuyant notamment sur la structure électronique de cette molécule d'après la théorie des orbitales moléculaires ?

Indication : Pour simplifier le problème, il vous est possible si vous le souhaitez de n'utiliser que les orbitales moléculaires n_σ et n_π du système BH_2 .

Partie 2 :

En réalité, on pourrait très bien envisager une géométrie plane pour B_2H_6 :



Que dire de celle-ci par rapport à la conformation précédemment étudiée ?

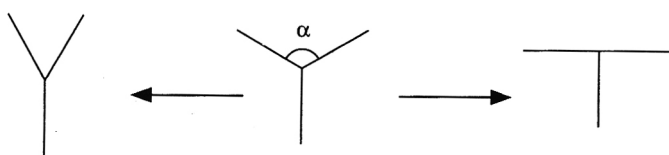
TD de chimie orbitale n°3 :

Diagrammes de corrélation

△ Les TD n°3 et n°4 seront traités en une même séance.

Exercice 1 : Géométries en T ou en Y pour les molécules AH₃

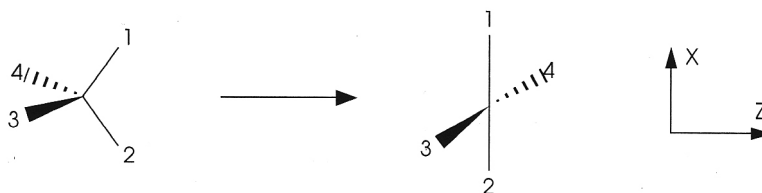
- Donner l'évolution énergétique des quatre orbitales moléculaires les plus basses d'une molécule AH₃ trigonale lorsqu'un des angles (α) s'ouvre (géométrie en T) ou se referme (géométrie en Y). On pourra repartir pour cela du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de PH₃ trigonale plane établi à l'exercice 4 du TD2. On analysera alors l'évolution des recouvrements à l'intérieur de chaque orbitale moléculaire.



- Quelle conclusion peut-on tirer pour les espèces AH₃ ayant trois ou quatre électrons de valence ? (dans ce dernier cas, on supposera tous les électrons appariés)
- Prévoir la géométrie du dication NH₃²⁺. Justifier la géométrie observée pour le trication SiH₃³⁺ ($\alpha=160^\circ$).

Problème n°2 : Stabilité de la structure tétraédrique du méthane par rapport à une structure plane

Ce problème sera donné et traité directement en séance de TD.

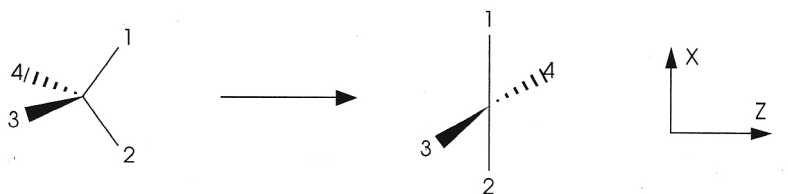


TD de chimie orbitalaire n°3 :

Diagrammes de corrélation

Problème n°2 : Stabilité de la structure tétraédrique du méthane par rapport à une structure plane

Pourquoi la structure tétraédrique du méthane est-elle la plus stable ? Qu'en est-il pour BH_4^- et CH_4^{2+} ?

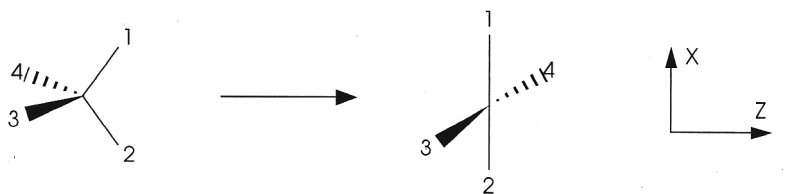


TD de chimie orbitalaire n°3 :

Diagrammes de corrélation

Problème n°2 : Stabilité de la structure tétraédrique du méthane par rapport à une structure plane

Pourquoi la structure tétraédrique du méthane est-elle la plus stable ? Qu'en est-il pour BH_4^- et CH_4^{2+} ?



TD de chimie orbitale n°4 :

Méthode de Hückel et réactivité

Exercice 1 : Réactivité d'un énol

- Rappeler les approximations réalisées dans le cadre de la méthode de Hückel simple. On précisera notamment la définition et la signification des paramètres α et β .
- On donne le système π de l'énol $C^1H_2=C^2HO^3H$:

$$\psi_1 = 0,16\phi_1 + 0,38\phi_2 + 0,91\phi_3 ; E_1 = \alpha + 2,33 \beta$$

$$\psi_2 = 0,74\phi_1 + 0,57\phi_2 - 0,37\phi_3 ; E_2 = \alpha + 0,77 \beta$$

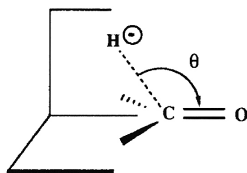
$$\psi_3 = 0,66\phi_1 - 0,73\phi_2 + 0,19\phi_3 ; E_3 = \alpha - 1,1 \beta$$
 - Donner le déterminant séculaire de l'éthène-1-ol dans le formalisme de Hückel.
 - Quel est l'atome le plus susceptible d'être attaqué par un électrophile ?

Exercice 2 : Réactivité du formaldéhyde

D'après Agrégation Chimie 1994C

- Montrer par la méthode de Hückel que les deux orbitales moléculaires ψ_1 et ψ_2 de symétrie π du formaldéhyde ont pour énergies respectives :

$$E_1 = \alpha + 1,62 \beta \text{ et } E_2 = \alpha - 0,62 \beta$$
 On donne les paramètres suivants pour l'atome d'oxygène : $\alpha_O = \alpha + \beta$ et $\beta_{CO} = \beta$ avec $\beta < 0$.
 - En déduire leurs expressions sur la base des orbitales atomiques χ_p .
 - Préciser quelle est l'orbitale liante et l'orbitale antiliante.
- Dans l'approximation des orbitales frontières, quelle est l'interaction orbitale prédominante à prendre en compte lors de l'addition sur le formaldéhyde d'un nucléophile caractérisé par sa plus haute orbitale occupée d'énergie α ?
- Justifier en utilisant les résultats des calculs précédents que le carbone du carbonyle soit le site d'attaque du nucléophile.



- On s'intéresse maintenant à la directionnalité, c'est-à-dire à la direction préférentielle d'approche du réactif. Soit θ l'angle d'attaque d'un réactif nucléophile, représenté par un ion hydrure, sur le site électrophile du groupe carbonyle. En analysant la nature des interactions entre les orbitales π du groupe carbonyle et l'orbitale $1s$ de l'hydrure, justifier qualitativement le fait que l'approche de l'ion hydrure ne se fasse pas perpendiculairement au plan du groupe carbonyle ($\theta=90^\circ$) mais pour un angle θ voisin de 103° .

TD de chimie orbitalaire n°5 :

Séance dirigée sur ordinateur : Méthode de Hückel simple

Cette séance de travaux dirigés sur ordinateur aura été librement inspirée du travail de Laure-Lise Chapellet et Romain Réocreux sur le sujet. Qu'ils en soient ici vivement remerciés.

1. Quelques rappels théoriques

Dans la méthode de Hückel simple, les orbitales moléculaires de type π du système sont obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques en faisant un ensemble d'hypothèses très simplificatrices.

La méthode de Hückel repose sur les paramètres suivants :

- α_x est l'intégrale coulombienne définie par la relation :

$$\alpha_x = \langle \varphi_x | \hat{H} | \varphi_x \rangle \quad (12)$$

où φ_x est l'orbitale atomique p de l'atome X intervenant dans le système π et \hat{H} est l'opérateur hamiltonien mono-électronique. En première approximation, cette valeur représente l'énergie d'un électron occupant cette orbitale dans l'atome isolé. C'est une valeur négative.

- β_{XY} est appelée intégrale d'échange ou de résonance et est définie par la relation :

$$\beta_{XY} = \langle \varphi_x | \hat{H} | \varphi_y \rangle \quad (13)$$

où φ_x et φ_y sont les orbitales atomiques p des atomes X et Y. C'est également une valeur négative.

- S_{XY} est appelée intégrale de recouvrement et est définie par la relation :

$$S_{XY} = \langle \varphi_x | \varphi_y \rangle \quad (14)$$

Les approximations suivantes sont ensuite faites :

- Chaque atome intervient par une unique orbitale de type p d'énergie : $\alpha_x = \alpha + H_x \cdot \beta$. La valeur de H_x dépend de l'atome considéré. Pour un atome de carbone $H_x=0$.

- $\beta_{XY} = 0$ si les atomes X et Y ne sont pas voisins et $\beta_{XY} = H_{XY} \cdot \beta$ sinon. La valeur de H_{XY} dépend de la nature des atomes X et Y. Pour deux atomes de carbone $H_{XY}=1$.

- $S_{XY} = 0$ si $X \neq Y$ et $S_{XY} = 1$ sinon.

2. Étude de quelques systèmes conjugués.

Nous allons utiliser le logiciel HULIS pour faire les calculs à notre place et regarder quelles informations on peut en tirer. Le logiciel est disponible gratuitement à l'adresse <http://ism2.univ-amu.fr/hulis/>. Lancer l'application Java, préalablement installée sur les ordinateurs : pour cela, taper les commandes suivantes dans le terminal :

```
cp /opt/hulis/hulis.sh . (taper entrer)
./hulis.sh (taper entrer)
```

Vous obtenez alors la vue suivante :



La partie bleue située à gauche vous permet de créer de nouvelles molécules et de les modifier. Cliquer sur *Créer* et commencer à dessiner une molécule dans la partie blanche de la fenêtre. Par défaut, le logiciel considère que vous dessinez un système complètement conjugué. Vous voyez apparaître les orbitales du système sur l'axe gradué situé à droite.

Nous allons comparer les orbitales obtenues par un calcul de type Hückel pour un ensemble de système conjugués.

Dessiner la molécule de **butadiène**. Vous pouvez cliquer sur *Opt.* pour optimiser la représentation de la molécule (NB : cela n'a pas d'effet sur les calculs par la suite). Vous avez plusieurs façons de visualiser les orbitales du système.

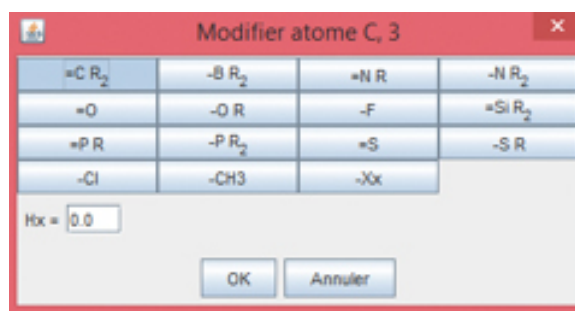
- Vous pouvez cliquer sur *Résultats*, vous verrez alors apparaître une fenêtre vous donnant tous les résultats des calculs parmi lesquels se trouvent les différentes orbitales ou encore les charges associées à chaque atome.
- Vous pouvez cliquer sur chacun des niveaux d'énergie de l'axe situé sur la droite. Vous voyez alors apparaître une représentation de l'orbitale sélectionnée sur la molécule que vous avez dessinée. Vous pouvez également voir les coefficients associés à chaque atome en plaçant votre souris dessus.

Vous pouvez visualiser les charges, la numérotation ou encore les paramètres utilisés pour chaque atome en cochant les cases correspondantes dans le menu de gauche.

Noter les valeurs des énergies pour la HO et la BV du butadiène. Faire de même pour les molécules d'**hexatriène** et de **décapentène**.

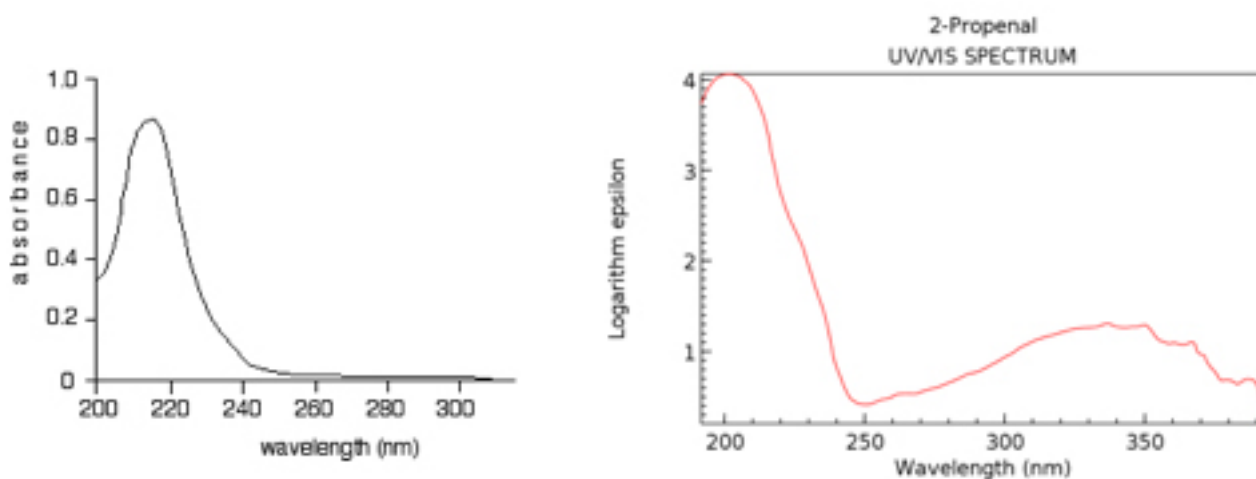
1. Quelle tendance voyez-vous apparaître avec l'augmentation de la taille du système conjugué? Chacune de ces molécules produit une absorption dans le domaine de l'ultra-violet correspondant à une transition électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$.
2. A partir des calculs effectués précédemment, attribuer à chaque molécule la longueur d'onde d'absorption maximale qui lui correspond dans la liste suivante : $\lambda_{max} = 217, 268$ et 364 nm. Justifier votre choix.

Dessiner à présent la molécule de **propène** (acroléine). Pour introduire un atome d'oxygène, il suffit de cliquer sur *Modifier* dans le menu de gauche puis de se placer sur l'atome que l'on veut modifier. Une nouvelle fenêtre apparaît :



Vous pouvez alors sélectionner le type d'atome que vous voulez insérer. Le paramètre H_X défini plus tôt dans la méthode de Hückel est modifiable par l'utilisateur. Des valeurs par défaut sont définies par le logiciel et sont celles que nous utiliserons mais vous pouvez vous amuser à changer H_X pour observer son effet sur le système. Vous pouvez également modifier le paramètre H_{XY} en cliquant sur une liaison lorsque le mode *Modifier* est sélectionné. De nouveau, nous utiliserons par la suite les valeurs par défaut mais vous pouvez regarder l'effet d'une modification.

3. Noter les évolutions observées par rapport aux orbitales du butadiène. Les spectres UV du butadiène et de l'acroléine sont représentés ci-dessous :



4. Attribuer, dans le spectre de l'acroléine, la bande qui correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Justifier.
5. Selon vous, pourquoi peut-on voir une seconde bande sur le spectre UV de l'acroléine ? A quelle transition électronique peut-elle être due ?
6. Peut-on prévoir cette absorption avec des calculs de type Hückel ? Justifier.

3. Réactivité électrophile des composés carbonylés.

On se propose à présent d'étudier les différences d'électrophilie observées pour les familles de composés carbonylés. Dessiner la molécule d'**éthanal**.

7. A partir des résultats obtenus retrouver le site électrophile de la molécule en indiquant votre méthode.

Dessiner à présent la molécule de **propanone** sans effacer la molécule précédente.

8. En déduire qui de l'éthanal ou de la propanone est le meilleur électrophile. Ce résultat est-il en accord avec les résultats expérimentaux que vous connaissez ?
Faire de même avec la molécule d'**éthanamide**.
9. Quels effets électroniques sont associés aux groupements méthyle (CH₃) et amino (NH₂) ?
10. Comment expliquer alors l'ordre de réactivité observé pour l'éthanal, la propanone et l'éthanamide ?

Dessiner enfin la molécule de **chlorure d'éthanoyle**.

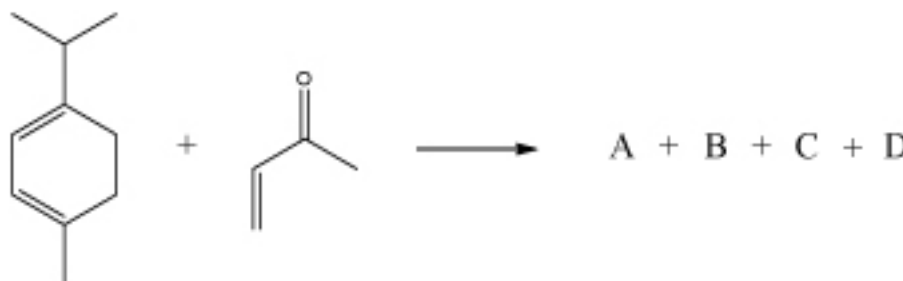
11. Expliquer pourquoi les niveaux d'énergie obtenus pour cette molécule ne sont pas satisfaisants du point de vue de la réactivité.
12. Quel est l'effet électronique prédominant mis en jeu par l'atome de chlore ?
Cet effet ne faisant pas intervenir le système π , il est assez mal visualisé par un calcul de type Hückel. On voit ici une des limites du modèle d'Hückel simple.
13. Comment peut-on placer les acides carboxyliques et les esters ? Expliquer votre raisonnement.

Les réactions d'addition nucléophile sur les composés carbonylés sont souvent catalysées par la présence d'un acide de Brønsted ou de Lewis. Pour modéliser cette catalyse nous allons nous intéresser aux orbitales de l'éthanal protoné. Pour cela, modifier l'atome d'oxygène et choisir l'option OR. Rajouter enfin une charge positive au système à l'aide du menu de gauche.

14. En comparant les résultats obtenus à ceux de l'éthanal, conclure quant à l'effet de la catalyse.

4. Étude de la réaction de Diels-Alder.

Nous allons étudier la réaction de Diels-Alder suivante :



15. Ecrire la structure des quatre produits possibles A, B, C et D.

Régiosélectivité de la réaction :

Représenter les deux réactifs à l'aide du logiciel HULIS.

Pour la modélisation, on s'affranchira de représenter les CH₂ du cycle à 6 dans le diène, que l'on remplacera par des hydrogène. Pour modéliser l'isopropyle du diène, on créera l'hétéroélément

-iPr, à partir du choix de l'hétéroatome -Xx dans Hulis (càd créer un atome de carbone conjugué au cycle et le modifier en hétéroélément) et des paramètres suivants : $H_x = \alpha = 1,5$, nombre de voisin = 1, nombre d'électrons $\pi = 2$ (comme le méthyle), $H_{xy} = \beta = 1$.

Identifier les orbitales frontières de ces deux derniers.

16. Justifier de la valeur de α et β choisie pour modéliser l'isopropyle du diène.
17. Quelle est l'interaction prépondérante entre orbitales frontières ?
18. En déduire la régiosélectivité attendue pour la réaction ainsi que les deux produits majoritaires qui sont issus de cette régiochimie.
19. Représenter les deux approches *endo* et *exo* correspondant à la régiochimie prépondérante.
20. Expliquer la stabilisation observée pour l'approche *endo* à l'aide de la représentation des orbitales des réactifs.

Catalyse de la réaction :

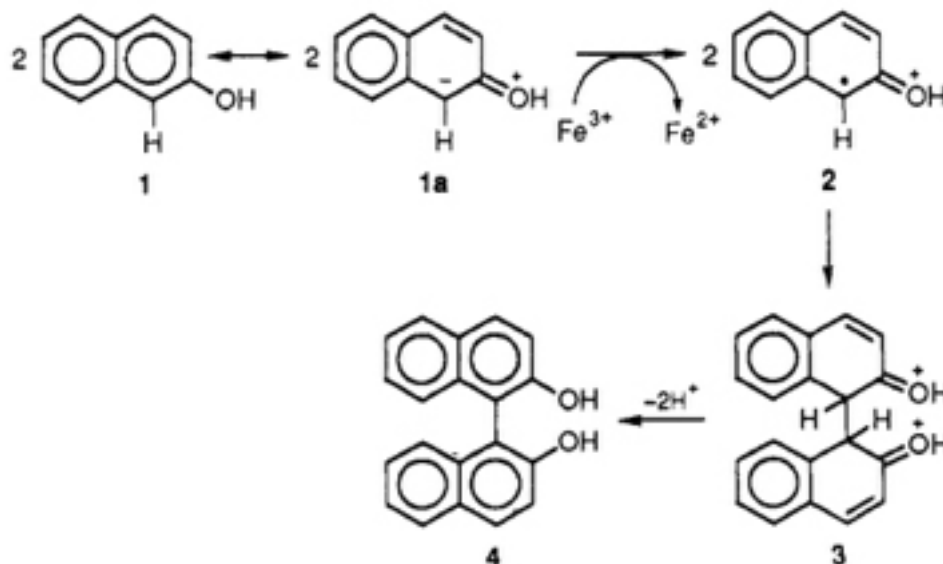
Cette réaction de Diels-Alder peut être catalysée en présence d'un acide de Lewis comme l'étain. Il est possible pour ceux qui poursuivront en agrégation de la réaliser dans le cadre de certains de vos montages. On se propose ici de modéliser cette catalyse par la présence d'un acide de Brønsted car l'étain n'est pas modélisé par le logiciel HULIS. Représenter le diénophile sous sa forme protonée et observer les changements au niveau de ses orbitales.

21. Commenter l'évolution de l'écart des orbitales frontières des deux réactifs. Expliquer en quoi cela vous permet de conclure que la réaction est catalysée en présence d'un acide ?
22. Conclure quant à l'évolution de la régiosélectivité en présence d'acide.
23. Conclure quant à l'évolution de la diastéréosélectivité en présence d'acide.

L'étude de cette réaction nous montre que la méthode de Hückel simple est un outil puissant pour prédire la réactivité de certaines réactions impliquant le système π . Cependant on ne peut pas être quantitatif quant aux sélectivités observées. Pour cela il faut calculer les énergies d'activation mises en jeu dans chaque cas ce qui suppose de connaître la structure des différents états de transition. La détermination des états de transition de cette réaction fait appel à des calculs plus poussés que la méthode de Hückel...

5. Couplage du binaphthol

Vous allez voir en TP de chimie organique la réaction qui correspond au couplage de deux unités naphthol pour obtenir le binaphthol. On se propose de retrouver la régiosélectivité de la réaction en modélisant le radical obtenu par oxydation avec le fer selon le mécanisme représenté à la page suivante. (*J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3009-3011)



24. Modéliser le radical 2 à l'aide du logiciel HULIS. Pour se faire, modéliser la molécule de naphthol sur le logiciel HULIS et rajouter une charge positive pour in fine modéliser le radical (noté 2 dans l'énoncé). La régiosélectivité observée est-elle en accord avec les résultats obtenus ?

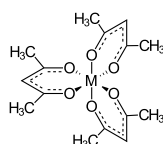
Les calculs effectués ici ne nous permettent pas de conclure quant à la position relative des deux groupements naphthols. Cependant des calculs plus poussés tenant compte de tous les électrons du système permettent de déterminer les stéréoisomères majoritaires ainsi que les barrières énergétiques qui les séparent : ce sera l'objet d'un futur TP sur machine au second semestre.

TD de chimie orbitale n°6 :

Complexes métalliques

Exercice 1 : Complexes triacétylacétonate

On s'intéresse aux complexes $M(\text{acac})_3$ où acac désigne le ligand acétylacétonate :



1. Comment qualifie-t-on les ligands pouvant former plusieurs liaisons simultanément avec un même métal. Qu'en est-il pour l'acétylacétonate ?
2. Rappeler la dégénérescence et la forme des orbitales d dans le cas d'un complexe octaédrique.
3. Qu'appelle-t-on complexe à champ fort et complexe à champ faible ?
4. On a synthétisé les complexes $\text{Mn}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et $\text{Co}(\text{acac})_3$. Donner les noms de ces complexes.
5. Donner les configurations électroniques de ces éléments dans le cas d'un champ fort et dans le cas d'un champ faible.
6. On a mesuré le moment magnétique de ces trois complexes (exprimé en magnéton de Bohr), de respectivement 4,8 ; 5,8 et 0. On admet que le moment magnétique suit la formule où μ_b désigne le magnéton de Bohr et n le nombre d'électrons célibataires :

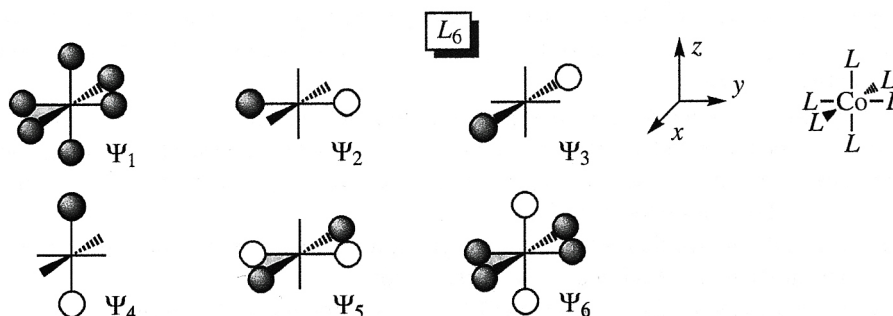
$$\mu = \mu_b \sqrt{n(n+2)}$$

En déduire la nature à champ fort ou champ faible des trois complexes.

Exercice 2 : Complexe de cobalt

En spectroscopie UV-visible, nous admettrons dans ce problème que l'absorption de lumière par les complexes étudiés est principalement due à des transitions électroniques entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée du bloc d et les orbitales vacantes du bloc d (transitions dites $d-d$). Cette vision simplifiée permet d'appréhender les résultats spectroscopiques présentés dans le problème. Le complexe T a pour formule $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$; on indique que en désigne le ligand bidenté éthylènediamine ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$). Le spectre d'absorption UV-visible du complexe T présente, dans le méthanol, une unique bande d'absorption à 610 nm. Ce complexe peut être modélisé par un complexe octaédrique régulier de formule $[\text{CoL}_6]^{3+}$ dans lequel chaque ligand participe à l'établissement d'une liaison covalente avec l'ion métallique central grâce à 2 électrons occupant initialement une orbitale de symétrie sphérique du ligand L. Les six orbitales des ligands ont été préalablement combinées entre elles pour former six nouvelles orbitales appelées «

orbitales de fragments » réparties sur l'ensemble des ligands et présentant une symétrie adaptée aux interactions envisagées dans le complexe (aucune interprétation de ce traitement préalable n'est demandée). Les six orbitales de fragment de l'édifice L_6 sont considérées comme dégénérées ; elles sont représentées ci-après.



1. Décrire la configuration électronique fondamentale de l'ion Co^{3+} . On indique que le numéro atomique du cobalt est égal à $Z = 27$.
2. Énoncer les trois conditions (recouvrement, écart énergétique et nombre d'électrons impliqués) qui assurent qu'un édifice covalent résultant de l'interaction de deux orbitales (atomiques ou moléculaires) χ_A et χ_B appartenant à deux entités différentes (atomes, molécules ou ions) notées A et B est stable.
3. On se propose d'analyser deux cas simples d'interaction (figure suivante) entre une orbitale atomique de type d ($3d_{xy}$ ou $3d_{x^2-y^2}$) et une orbitale atomique de type s , notée ns , que l'on supposera d'énergie inférieure à l'énergie de l'orbitale atomique de type d considérée.

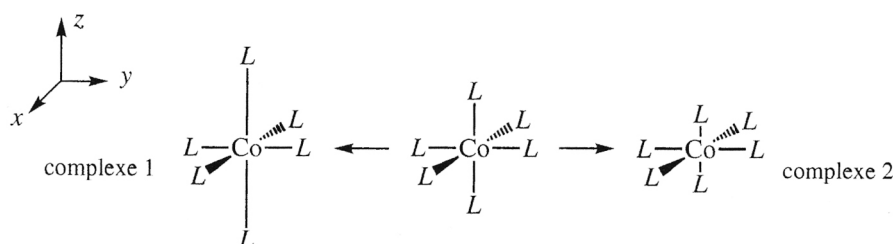


- 3.a. Une orbitale atomique $3d_{xy}$ et une orbitale atomique de symétrie s peuvent-elles interagir ? Si oui, proposer un diagramme décrivant les énergies des orbitales moléculaires résultant de cette interaction.
 - 3.b. Une orbitale atomique $3d_{x^2-y^2}$ et une orbitale atomique de symétrie s peuvent-elles interagir ? Si oui, proposer un diagramme décrivant les énergies des orbitales moléculaires résultant de cette interaction.
4. On se limitera ici à envisager les interactions possibles entre les orbitales atomiques $3d$ de l'ion métallique et les orbitales des ligands. On admet que la symétrie de l'orbitale de fragment ψ_1 n'autorise aucune interaction notable avec les orbitales $3d$ du cation métallique central.
 - 4.a. Déterminer alors quelles orbitales du fragment L_6 peuvent interagir avec les différentes orbitales atomiques $3d$ du cation. Expliciter par des schémas clairs les propositions faites.

Les orbitales du fragment L_6 ont une énergie inférieure à l'énergie des orbitales atomiques $3d$ de l'ion métallique. Dans un premier temps, nous considérerons uniquement l'ensemble des orbitales atomiques $3d$ de l'ion métallique et les orbitales du fragment L_6 interagissant avec ces dernières.

- 4.b. Proposer un diagramme décrivant les énergies des différentes orbitales moléculaires résultant de ces interactions. Dans le cas du complexe envisagé ici, les niveaux d'énergie supérieur et inférieur sont dégénérés.

5. Le diagramme orbitalaire précédent n'est pas complet puisqu'il ne tient pas compte des interactions existant entre les orbitales atomiques $4s$ et $4p$ de l'ion métallique d'une part et les orbitales du fragment L_6 qui n'ont pas été considérées à la question 4.b d'autre part. Ces interactions sont responsables de la formation de :
- quatre orbitales moléculaires liantes d'énergies inférieures à l'énergie de la plus basse des orbitales moléculaires envisagées à la question 4.b ;
 - quatre orbitales moléculaires antiliantes d'énergies supérieures à l'énergie de la plus haute des orbitales moléculaires envisagées à la question 4.b.
- 5.a. Compléter le diagramme orbitalaire obtenu à la question 4.b.
- 5.b. Indiquer la répartition des électrons dans le complexe $[CoL_6]^{3+}$, complexe de spin électronique nul.
- 5.c. Dans l'hypothèse d'un complexe octaédrique régulier, combien de bandes comporterait le spectre d'absorption UV-visible du complexe ?
6. On considère maintenant la déformation de l'octaèdre régulier du complexe $[CoL_6]^{3+}$. Cette modification de structure s'effectue soit en éloignant (*complexe 1*, figure suivante) soit en rapprochant (*complexe 2*, figure suivante) deux ligands L selon l'axe Oz. On ne se préoccupera ici que des orbitales moléculaires hautes occupées et basses vacantes du complexe $[CoL_6]^{3+}$, et on admettra que la forme des orbitales moléculaires est conservée.

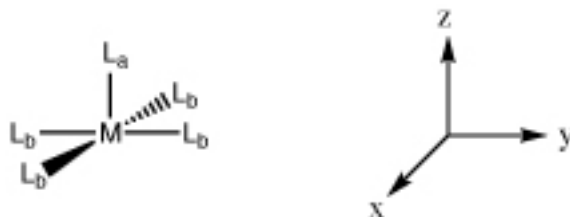


- 6.a. Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) est (sont) susceptible(s) d'être modifiée(s) au cours d'une élongation des liaisons cobalt-ligand (*complexe 1*) ? Comment sera modifié le diagramme orbitalaire dans ce cas ?
- 6.b. Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) est (sont) susceptible(s) d'être modifiée(s) au cours d'un raccourcissement des liaisons cobalt-ligand (*complexe 2*) ? Comment sera modifié le diagramme orbitalaire dans ce cas ?
- 6.c. Dans le cas d'une déformation de l'octaèdre régulier du complexe $[CoL_6]^{3+}$, combien de bandes comporterait le spectre d'absorption UV-visible du complexe ?
- 6.d. Conclure, dans le cadre de ces approximations, sur la géométrie du complexe T.

Exercice 3 : Les complexes bimétalliques (ML₅)₂

Le but de cet exercice est d'établir le diagramme d'orbitales moléculaires d'un complexe bimétallique M₂L₁₀. Nous ferons appel à la méthode des fragments pour ce faire et nous nous intéresserons tout d'abord aux complexes ML₅ pyramidal à base carrée. Nous en profiterons pour rappeler quelques résultats fournis par la théorie du champ des ligands, abordée ici en L3 et qui sera revue plus amplement en M1.

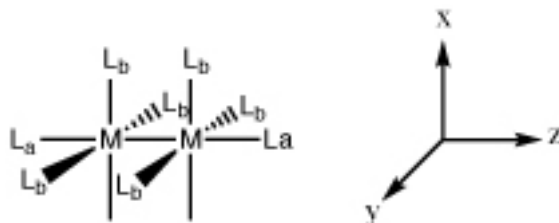
Complexe ML₅ pyramidal à base carré



- Rappeler la forme et l'énergie relative des orbitales d d'un complexe ML₆
- En déduire la forme et l'énergie relative des orbitales d d'un complexe ML₅ dans une géométrie pyramidale à base carrée, le métal étant supposé être dans le plan de la base.
On considérera par la suite toujours cette géométrie, même si pour certains complexes ML₅ le métal peut-être au-dessus du plan de la base.
- Dans ces complexes, on distingue les ligands basaux (L_b) du ligand apical (L_a). Pour un complexe ML₅ d⁶ à bas spin, la liaison M-L_a est en général égale ou plus courte que les liaisons M-L_b.
 - Dans le complexe [Co(CN)₅]³⁻ bas spin, on a au contraire $d_{Co-CN_a} = 2,01 \text{ \AA}$ et $d_{Co-CN_b} = 1,90 \text{ \AA}$. Justifier ce résultat expérimental.
 - Cette tendance est accentuée dans le complexe [Ni(CN)₅]³⁻ bas spin, avec $d_{Ni-CN_a} = 2,17 \text{ \AA}$ et $d_{Ni-CN_b} = 1,85 \text{ \AA}$. Justifier.
- Dans le complexe haut spin [Mn(Cl)₅]²⁻, que peut-on dire sur les distances des liaisons basales et apicale par rapport aux cas précédents ?
*Petite aide pour les deux questions précédentes : On rappelle que pour un complexe octaédrique ML₆ avec des ligands π - accepteurs (càd dont les orbitales du ligand qui ont un fort recouvrement avec celles du métal sont des orbitales π - vacantes, comme pour Co et CN⁻), les orbitales résultantes t_{2g} ont un caractère liant et les orbitales e_g ont un caractère antiliant.
Pour un complexe octaédrique ML₆ avec des ligands π - donneurs (càd dont les orbitales du ligand qui ont un fort recouvrement avec celles du métal sont des orbitales π - occupées, comme pour le cas des halogénures), les orbitales résultantes t_{2g} et e_g ont un caractère antiliant.*
- A quels changements peut-on s'attendre quand on passe d'un complexe d⁸ bas spin à un complexe d⁸ haut spin ?

Complexe bimétallique M_2L_{10}

On étudie maintenant la liaison métal-métal de composés résultants de l'interaction de deux fragments ML_5 . L'axe z contient les deux métaux comme schématisé dans la figure ci-dessous. On suppose que la liaison métal-métal résulte de l'interaction des orbitales à fort caractère métallique d pour ces deux fragments ML_5 .



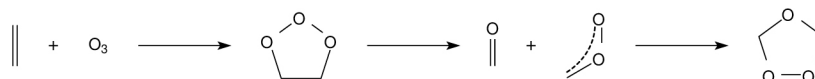
6. Etablir le diagramme d'interaction entre les deux fragments ML_5 en précisant les orbitales pouvant interagir entre elles : représenter l'allure des orbitales responsables de la liaison métal-métal et indiquer leurs natures.
7. En quoi ce diagramme peut-il varier selon la nature du ligand ?
8. Le composé $[Re_2Cl_{10}]^{4-}$ a la particularité de présenter une liaison Re-Re exceptionnellement courte de 222 pm, bien moindre que deux fois la valeur du rayon métallique de Re qui est lui de 0,135 nm. La longueur d'une liaison double Re-Re est de 2,39 Å.
 - 8.a. Nommer le complexe $K_4[Re_2Cl_{10}]$.
 - 8.b. Sachant que le spin total de ce complexe est nul et en vous référant à la question précédente, modifier en conséquence le positionnement énergétique des orbitales dans le diagramme établi précédemment et indiquer les orbitales moléculaires occupées.
 - 8.c. Justifier et expliquer alors l'observation expérimentale faite.
9. On considère désormais le complexe $[Re_2(CO)_{10}]$.
 - 9.a. Nommer le complexe.
 - 9.b. En quoi le diagramme d'orbitales moléculaires et son occupation sera modifié lors du passage de $[Re_2Cl_{10}]^{4-}$ à $[Re_2(CO)_{10}]$?
 - 9.c. Quelle est la nature de la liaison entre atomes de rhénium dans le complexe $[Re_2Cl_{10}]$?
 - 9.d. Que dire de l'évolution de la distance Re-Re au passage de $[Re_2Cl_{10}]^{4-}$ à $[Re_2(CO)_{10}]$?

TD de chimie orbitalaire n°7 :

Règles de Woodward-Hoffmann - Théorie des perturbations

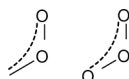
Exercice 1 : Ozonolyse

Le mécanisme d'ozonolyse d'un alcène, reporté ci-dessous, est une suite de cycloadditions et cycloréversions. Au cours de cet exercice, nous nous intéresserons qu'essentiellement à la première étape de cette réaction, celle qui conduit à la formation d'un molozonide, une espèce très instable...



Règle de sélection

Le mécanisme précédent met en jeu deux molécules faisant partie de la famille des dipôles 1,3.



1. Écrire une structure zwitterionique de Lewis de chacune de ces molécules et donner leur nombre d'électrons π .
2. En admettant que les 3 étapes du mécanisme soient des réactions concertées, vérifier à l'aide des règles de sélection qu'elles sont permises par voie thermique. Préciser la stéréochimie.

Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires pour la première étape

Les orbitales π de l'ozone peuvent se déduire facilement à partir de celles du système allylique en prenant comme paramètres de Hückel :

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha + 2\beta \quad \beta_{\text{CO}} = \beta_{\text{OO}} = \beta$$

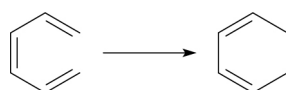
3. Reporter sur un diagramme énergétique les niveaux d'énergie, leurs valeurs et positionnements relatifs avec les schémas des orbitales moléculaires π de l'ozone ainsi que les orbitales π de l'éthylène.
4. Choisir l'élément de symétrie convenable pour tracer le diagramme de corrélation de la première étape et noter sur le diagramme la symétrie des orbitales moléculaires par S (pour symétrique) ou A (pour antisymétrique).
5. Soient σ_i et σ_i^* les combinaisons d'orbitales atomiques associées à chacune des liaisons formées lors de la cycloaddition ($i = 1, 2$). Les représenter schématiquement. En considération toujours ces orbitales moléculaires σ et σ^* formées, préciser si elles sont symétriques ou antisymétriques par rapport à l'élément de symétrie choisi.

6. Placer le diagramme énergétique du molozonide à droite du diagramme des réactifs. Les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires des liaisons formées seront tracés qualitativement en raisonnant sur la position énergétique relative d'orbitales de type σ ou σ^* par rapport à des orbitales π ou π^* .

Relier les niveaux corrélés en supposant une variation linéaire de l'énergie entre les deux situations extrêmes. Discuter de la possibilité de la voie thermique ou photochimique de la cycloaddition à partir de ce diagramme.

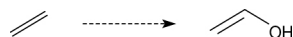
Problème n°3 : Cyclisation de l'hexatriène

Ce problème sera donné et réalisé en séance de TD.



Exercice 2 : Un peu de calcul - Théorie des perturbations

On considère l'ajout d'une fonction alcool sur l'éthylène :



Le fragment OH possède deux électrons susceptibles de se délocaliser sur le système π de l'éthylène. Ces électrons occupent une orbitale d'énergie $\alpha_{OH} = \alpha + 2\beta$ qui interagit de manière telle que $\beta_{C-OH} = 0,8\beta$.

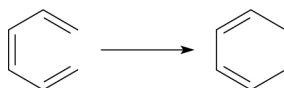
1. Calculer l'énergie des orbitales moléculaires par la méthode des perturbations.
2. Déterminer les coefficients de la HO : d'abord en se limitant à l'ordre 1, puis en se limitant à l'ordre 2.
3. La molécule ainsi obtenue sera-t-elle plus ou moins réactive que l'éthylène vis-à-vis d'un électrophile ?
4. Quel carbone sera préférentiellement attaqué ?

TD de chimie orbitalaire n°7 :

Règles de Woodward-Hoffmann - Théorie des perturbations

Problème n°3 : Cyclisation de l'hexatriène

On considère la réaction d'électrocyclisation de l'hexatriène en cyclohexadiène.



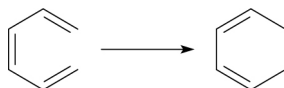
Pouvez-vous justifier les conditions expérimentales à adopter pour contrôler le caractère conrotatoire ou disrotatoire de cette électrocyclisation ? (Une démonstration à l'aide d'orbitales moléculaires est attendue.)

TD de chimie orbitalaire n°7 :

Règles de Woodward-Hoffmann - Théorie des perturbations

Problème n°3 : Cyclisation de l'hexatriène

On considère la réaction d'électrocyclisation de l'hexatriène en cyclohexadiène.



Pouvez-vous justifier les conditions expérimentales à adopter pour contrôler le caractère conrotatoire ou disrotatoire de cette électrocyclisation ? (Une démonstration à l'aide d'orbitales moléculaires est attendue.)

