



LILIAN GUILLEMENY
ENS de Lyon
 Agrégation chimie 2021
 lilian.guillemeny@ens-lyon.fr

Bases de chimie théorique

Partie 3 : Chimie orbitalaire

Table des matières

Introduction	3
Diagrammes d'orbitales moléculaires	4
I De l'équation de Schrödinger au déterminant séculaire	4
I.1 Hamiltonien du système moléculaire	4
I.2 Approximation de Born-Oppenheimer	4
I.3 Approximation orbitalaire et champ moyen	5
I.4 Méthode LCAO	5
I.5 Déterminant séculaire	6
II Construction d'un diagramme d'OM : cas des diatomiques	7
II.1 Interaction entre deux orbitales atomiques identiques	7
II.2 Principe de combinaison des orbitales atomiques (généralisation)	11
Règles générales	11
Symétrie et recouvrement	11
Types de recouvrements	12
Indice de liaison	12
Orbitales frontières : HO et BV	12
Corrélation électronique	13
III Vers des molécules plus complexes : méthode des fragments	17
III.1 Principe	17
III.2 Méthodologie	19
III.3 Quelques fragments classiques	24
AH ₂ linéaire	24
AH ₂ coudé	25
AH ₃ plan	26
AH ₃ pyramidal	26
AH ₄ tétradrrique	27
AH ₄ plan carré	27
L'éthylène	28
Le propène	28
Le butadiène	29
Le benzène	29

Applications du modèle orbitalaire	30
IV Prévion de géométrie : diagramme de Walsh et règle de la HO	30
IV.1 Règle de la HO	30
IV.2 Utilisation de la théorie des groupes dans l'établissement des diagrammes orbitales et de corrélation	32
V Prévion de la réactivité entre entités chimiques	35
V.1 Outils de prévion de la réactivité	35
V.2 Équation de Klopman-Salem	36
V.3 Hypothèse de Fukui	37
V.4 Théorie HSAB (de Pearson)	40
V.5 Calculs d'OM par la méthode de Hückel	40
VI Réactions péricycliques	47
VI.1 Réactions de cycloaddition	49
VI.1.1 Règles de Woodward-Hoffmann	49
VI.1.2 Réaction de Diels-Alder	53
VI.2 Réactions électrocycliques	55
VI.2.1 Règles de Woodward-Hoffmann	56
VI.2.2 Torquosélectivité	59
VI.3 Réactions de transposition sigmatropique	60
VI.3.1 Règles de Woodward-Hoffmann	60
VI.3.2 Stéréosélectivité	62
VI.4 Conclusion : les règles de Dewar-Zimmerman	64
VII Autres applications de la chimie orbitalaire	70
VII.1 Les réactions polaires et radicalaires	70
VII.2 Les complexes de métaux de transition	70

Introduction

Ce cours reprend quelques notions clés de chimie théorique nécessaires au concours de l'agrégation de Sciences Physiques option Chimie, sans pour autant s'attarder sur les concepts et développements mathématiques qui peuvent se cacher derrière.

Cette troisième partie de cours reprend les fondements et les concepts de base de la chimie orbitale. Nous nous serons inspirés pour cette partie des cours de Martin Vérot et Guillaume Georges (ENS de Lyon), qu'ils en soient chaleureusement remerciés ici. Les différents diagrammes orbitales et la partie sur les réactions péricycliques sont directement recopiés des cours de Martin Vérot, merci grandement pour son autorisation de reproduction ! (toute diffusion de ces parties du cours suivant et des images associées sont soumises à son autorisation).

La réutilisation et la diffusion des documents pédagogiques suivants sont autorisées tant que son auteur en est averti auparavant et cité.

Dans un premier temps nous reconstruirons la théorie des orbitales atomiques et moléculaire à partir de l'équation de Schrödinger. Nous établirons les principales règles à respecter dans la construction de diagrammes d'orbitales moléculaires et décrirons ensuite pour ce faire la méthode des fragments. Dans un dernier temps, nous donnerons quelques applications de la théorie des orbitales moléculaires, à la prédiction de la géométrie de certaines espèces (diagramme de Walsh, etc), à leur réactivité (hypothèse de Fukui, utilisation de la méthode de Hückel, équation de Klopman-Salem) avant de s'attarder un peu plus sur les réactions péricycliques (règles de Woodward-Hoffmann).

BIBLIOGRAPHIE :

- **Structure électronique des molécules**, tome 1 et 2, *Yves Jean et François Volatron*. Un ouvrage complet de chimie quantique, approfondi sur la thématique et en deux tomes. Vivement recommandé.

- **Chimie Tout-en-Un, PC-PC***, *Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin et Frédéric Lahitète*. Un indispensable pour la prépa reprenant les bases.

- **Introduction à la chimie moléculaire** (livre blanc) et **Orbitales frontières** (livre vert), de *Nguyen Trong Anh*, pour se spécialiser et trouver des exercices.

- **Chimie orbitale et Les complexes**, de *Martin Vérot*. D'excellents cours de référence sur lesquels nous nous serons appuyés.

<http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-orbitale-L3.pdf>

http://agregationchimie.free.fr/fichiers/complexes_master.pdf

- **Chimie organique, une approche orbitale**, *Chaquin et Volatron*. Pour traiter des réactions polaires et radicalaires d'un point de vue orbitale, se référer à ce bouquin.

- **Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes** *Jean-Louis Rivail* (livre rose).

- **Chimie générale**, *Paul Arnaud*. Excellent bouquin pour les bases de chimie physique et chimie inorganique au niveau L1 et L2, avec une bonne introduction sur l'atomistique en particulier.

- **Chimie³**, *Burrows* (bouquin noir DeBoeck). Ouvrage pour débutants en chimie, L1-L3, très bien écrit et documenté.

- **HPrépa PC**, *Duruphty* (vieux gros bouquin vert), bien fait et toujours élégant malgré son âge !

- **Introduction à la chimie quantique**, *Claude Leforestier*. Pour tout ce qui est détails calculatoires et de mécanique quantiques.

CHAPITRE 1 :

Diagrammes d'orbitales moléculaires

L'intérêt de la chimie quantique réside en l'explication de nombreux faits de réactivité et de propriétés des molécules chimiques. Par **molécule** on entendra *tout édifice chimique électriquement neutre résultant de l'association de plusieurs atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes*.

Le système à décrire se complexifie alors d'avantage, puisqu'en plus de la répulsion inter-électronique s'ajoute la présence de plusieurs noyaux en interaction les uns avec les autres au sein de l'édifice moléculaire.

I De l'équation de Schrödinger au déterminant séculaire

I.1 Hamiltonien du système moléculaire

En unité atomique et en prenant la notation A ou B pour désigner des noyaux de nucléides de numéros atomiques Z_A et Z_B , de masse M_A et M_B , distants d'une distance r_{AB} ; i ou j pour désigner des électrons distants entre eux d'une distance r_{ij} ; r_{iA} la distance entre l'électron i et le noyau A; N le nombre total de noyaux; n le nombre total d'électrons du système, l'hamiltonien du système moléculaire peut s'écrire comme la somme de différents termes :

$$\widehat{H} = \underbrace{-\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A}_{\widehat{T}_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{r_{AB}}}_{\widehat{V}_{NN}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i}_{\widehat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\widehat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\widehat{V}_{Ne}} \quad (1)$$

avec :

- \widehat{T}_N est l'énergie cinétique des noyaux;
- \widehat{V}_{NN} représente la répulsion inter-nucléaire;
- \widehat{T}_e est l'énergie cinétique des électrons;
- \widehat{V}_{ee} représente la répulsion inter-électronique;
- \widehat{V}_{Ne} représente l'attraction électron-noyau.

Pour résoudre un tel système, il est nécessaire de réaliser plusieurs approximations :

I.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette première approximation consiste à considérer que les mouvements des noyaux sont beaucoup plus lents que ceux des électrons et que, en conséquence, les électrons se meuvent dans le champ des noyaux immobiles. On peut alors découpler partie électronique et partie nucléaire de la fonction d'onde du système :

$$\Psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = \Psi_e(r_1, \dots, r_n) \times \Psi_N(R_1, \dots, R_N) \quad (2)$$

où r_i et R_A représentent respectivement les coordonnées d'espace d'un électron i et d'un noyau A.

On peut alors limiter l'étude à la fonction d'onde électronique $\Psi_e(r_1, \dots, r_n)$ et donc à l'hamiltonien électronique correspondant $\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{Ne}$.

I.3 Approximation orbitalaire et champ moyen

A ce stade, il est alors intéressant pour simplifier encore plus le système de faire l'approximation orbitalaire (dite encore monoélectronique) rencontrée précédemment, avec une approche de champ moyen.

Un électron i sera alors considéré comme un électron se mouvant dans un champ moyen généré par les noyaux et par les autres électrons, de sorte que l'on puisse réécrire \widehat{H}_e en un hamiltonien électronique de la forme :

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \sum_{i=1}^n V_i^{eff}(r_i) = \sum_{i=1}^n \widehat{h}_i(r_i) \quad (3)$$

Cela revient donc à écrire $\Psi_e(r_1, \dots, r_n)$ sous la forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde monoélectroniques $\phi_i(r_i)$ associées chacune à un électron i du système moléculaire.

$$\Psi_e(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_i(r_i)| \quad (4)$$

Les fonctions d'ondes monoélectroniques $\phi_i(r_i)$ sont alors appelées **orbitales moléculaires** (OM) et sont solutions de l'équation de Schrödinger moléculaire monoélectronique :

$$\widehat{h}_i \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i) \quad (5)$$

L'énergie E de la fonction d'onde décrivant le système moléculaire est alors la somme des énergies ϵ_i des orbitales moléculaires :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (6)$$

I.4 Méthode LCAO

Il reste désormais à donner une expression des OM, et pour cela n'importe quelle base complète de fonctions peut servir de base. En pratique, on prendra les OA χ_j , puisqu'elles permettent de donner un "sens chimique" à l'expression de l'OM : on lit ainsi directement la contribution d'un atome au sein de l'OM considérée via la valeur des coefficients de ses orbitales atomiques dans l'expression de l'orbitale moléculaire.

Il en résulte que l'OM est alors une combinaison linéaire des OA des atomes constituant la molécule : c'est la théorie LCAO, pour *Linear Combination of Atomic Orbitals* :

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (7)$$

c_{ij} sont les coefficients des OA χ_j dans l'OM ϕ_i

En projetant l'équation de Schrödinger moléculaire monoélectronique sur une orbitale atomique χ_k , alors :

$$\left\langle \chi_k \left| \hat{h} \right| \sum_j c_{ij} \chi_j \right\rangle = \epsilon_i \left\langle \chi_k \left| \sum_j c_{ij} \chi_j \right\rangle \right. \quad (8)$$

qui peut se réécrire :

$$\sum_j c_{ij} \underbrace{\langle \chi_k | \hat{h} | \chi_j \rangle}_{h_{kj}} = \sum_j c_{ij} \epsilon_i \underbrace{\langle \chi_k | \chi_j \rangle}_{S_{kj}} \quad (9)$$

Si l'on considère une base infinie (complète) d'orbitales atomiques pour développer les orbitales moléculaires, la méthode LCAO est exacte. En pratique, on se limite à un sous-ensemble d'orbitales qui puisse suffisamment décrire les propriétés du système : ainsi, on ne prendra par exemple par forcément en compte les orbitales décrivant les électrons de cœur (on retrouve alors d'un point de vue quantique la théorie de Lewis où l'on ne considère que les électrons de valence pour décrire les liaisons), et on retiendra pour chaque atome les OA de valence (de même n). C'est ainsi cette **troncature de la base d'orbitales atomiques qui fait de cette méthode une approximation.**

I.5 Déterminant séculaire

Comme seules les solutions autres que la solution nulle pour laquelle $\epsilon_i = 0$ nous intéressent, il est possible de reformuler le problème sous la forme d'un déterminant lorsque l'équation de Schrödinger moléculaire monoélectronique est projetée sur chaque orbitale atomique. Le déterminant ainsi obtenu est appelé **déterminant séculaire** :

$$|h_{kj} - \epsilon_i S_{kj}| = 0 \quad (10)$$

dont la résolution donne les énergies ϵ_i pour toutes les orbitales moléculaires du système. Dans ce système, la matrice de l'hamiltonien est donnée par $h_{kj} = \langle \chi_k | \hat{h} | \chi_j \rangle$ et est nommé **intégrale de résonance** lorsque $i \neq j$, et **intégrale coulombienne** si $i = j$. $S_{kj} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle$ est appelée **intégrale de recouvrement**.

Une fois les énergies trouvées, les différents coefficients sont connus en résolvant l'équation dans laquelle l'énergie est maintenant numériquement connue. Enfin, les orbitales doivent également être normées, ce qui mène à la relation :

$$\sum_j \sum_k c_{ij} c_{ik} S_{jk} = 1 \quad (11)$$

Donnons un exemple concret d'un tel calcul quant à la molécule de dihydrogène H_2 .

II Construction d'un diagramme d'OM : cas des diatomiques

II.1 Interaction entre deux orbitales atomiques identiques

Cela peut être le cas par exemple de la molécule de dihydrogène H_2 , où deux orbitales 1s de deux atomes d'hydrogène entrent en interaction.

Pour cet exemple, on notera 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.

On rappelle que ces intégrales et notations sont mathématiquement définies par les deux relations :

$$H_{ab} = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_b \rangle = \int \chi_a^* \hat{H} \chi_b d\nu \quad (12)$$

$$S_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \int \chi_a^* \chi_b d\nu \quad (13)$$

Rappelons d'abord le cadre de l'étude, décrit plus en détails à la section précédente : on considère donc 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.

Equation de Schrödinger :

On repart de l'équation de Schrödinger : $\hat{H} |\phi\rangle = \varepsilon |\phi\rangle$.

Puis $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \varepsilon \langle \phi | \phi \rangle$.

L'énergie du système ε s'écrit donc :

$$\varepsilon = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (14)$$

$$= \frac{\langle c_a \chi_a + c_b \chi_b | \hat{H} | c_a \chi_a + c_b \chi_b \rangle}{\langle c_a \chi_a + c_b \chi_b | c_a \chi_a + c_b \chi_b \rangle} \quad (15)$$

$$= \frac{c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb}}{c_a^2 S_{aa} + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2 S_{bb}} \quad (16)$$

Déduction, à partir de cette expression de ϵ , de celle du déterminant séculaire :

En minimisant ϵ par rapport à c_a d'une part et à c_b d'autre part, on peut montrer que l'on arrive au système d'équations ($r = a, b$) :

$$\sum_{s=a,b} c_s [H_{rs} - \epsilon S_{rs}] = 0 \quad (17)$$

Pour cela, il suffit de repartir de la relation précédente de ϵ que l'on peut réécrire sous la forme :

$$c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb} = \epsilon \times (c_a^2 S_{aa} + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2 S_{bb}) \quad (18)$$

Pour minimiser l'énergie par rapport à c_a , il suffit de dériver la dernière relation par rapport à ce coefficient et d'annuler la dérivée partielle $\frac{\partial \epsilon}{\partial c_a}$. En effet on aura :

$$2c_a H_{aa} + 2c_b H_{ab} = \frac{\partial \epsilon}{\partial c_a} (c_a^2 S_{aa} + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2 S_{bb}) + \epsilon (2c_a S_{aa} + 2c_b S_{ab}) \quad (19)$$

Ce qui donne :

$$c_a (H_{aa} - \epsilon S_{aa}) + c_b (H_{ab} - \epsilon S_{ab}) = 0 \quad (20)$$

Une équation semblable est obtenue en minimisant ϵ par rapport à c_b .

$$c_b (H_{bb} - \epsilon S_{bb}) + c_a (H_{ab} - \epsilon S_{ab}) = 0 \quad (21)$$

On obtient donc le système d'équation précédemment cité. Ce système d'équations admet des solutions non nulles si et seulement si son déterminant est nul : $|H_{ab} - \epsilon S_{ab}| = 0$. On aboutit ainsi à l'expression du déterminant séculaire du système.

Résolution du déterminant séculaire :

- On considère ici une interaction entre deux orbitales atomiques dégénérées (cas de H_2 avec les deux OA 1s des hydrogène), avec

$H_{aa} = H_{bb} = \alpha$, appelée **intégrale coulombienne**

$H_{ab} = H_{ba} = \beta$, appelée **intégrale de résonance**

$S_{aa} = S_{bb} = 1$ (**intégrale de recouvrement**)

$S_{ab} = S_{ba} = S \neq 0$

α et β sont des valeurs négatives

- Avec ces nouvelles notations, le déterminant séculaire associé au système est le suivant :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - \epsilon S \\ \beta - \epsilon S & \alpha - \epsilon \end{vmatrix}$$

On résout donc $\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - \epsilon S \\ \beta - \epsilon S & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$.

D'où $(\alpha - \epsilon)^2 - (\beta - \epsilon S)^2 = 0$ soit $(\alpha - \epsilon - \beta + \epsilon S)(\alpha - \epsilon + \beta - \epsilon S) = 0$. On en déduit alors les valeurs des énergies, respectivement la plus haute et la plus basse :

$$\boxed{\epsilon^- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}} \text{ et } \boxed{\epsilon^+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}}$$

On peut alors en déduire l'expression des deux orbitales moléculaires associées ϕ^+ et ϕ^- .

• On repart pour ce faire du système d'équation obtenu précédemment ($c_b(H_{bb} - \varepsilon S_{bb}) + c_a(H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) = 0$ et $c_a(H_{aa} - \varepsilon S_{aa}) + c_b(H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) = 0$) et appliqué à notre système à deux orbitales atomiques.

On a alors (entre autre) la relation $(\alpha - \varepsilon)c_a + (\beta - \varepsilon S)c_b = 0$ à vérifier soit

$$c_a = -\frac{\beta - \varepsilon S}{\alpha - \varepsilon} c_b.$$

Les valeurs des coefficients sont alors trouvées en résolvant le système pour les valeurs ε^- et ε^+ de l'énergie.

$$\text{Pour } \varepsilon^-, \text{ on a donc } c_a^- = -\frac{\beta - \varepsilon^- S}{\alpha - \varepsilon^-} c_b^- = -\frac{\beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} S}{\alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S}} c_b^- = -\frac{\beta - \alpha S}{\beta - \alpha S} c_b^-.$$

$$\text{Donc finalement } \boxed{c_a^- = -c_b^-}.$$

On utilise alors la condition de normalisation $\langle \psi | \psi \rangle = 1 \iff c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1$.

De ce fait, $(c_a^-)^2 + (c_b^-)^2 + 2c_a^- c_b^- S = 1 \iff (c_a^-)^2 + (c_a^-)^2 + 2(c_a^-)^2 S = 1 \iff (c_a^-)^2 = \frac{1}{2(1-S)}$. Et donc $c_a^- = -c_b^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$ (choix arbitraire du signe de c_a^- , qui doit juste être relatif à c_b^-).

$$\text{On fait pareil avec } \varepsilon^+ : c_a^+ = -\frac{\beta - \varepsilon^+ S}{\alpha - \varepsilon^+} c_b^+ = -\frac{\beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} S}{\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S}} c_b^+ = -\frac{\beta - \alpha S}{-\beta + \alpha S} c_b^+ \text{ et donc}$$

$\boxed{c_a^+ = c_b^+}$. En utilisant de nouveau la condition de normalisation :

$$(c_a^+)^2 + (c_a^+)^2 + 2(c_a^+)^2 S = 1 \iff (c_a^+)^2 = \frac{1}{2(1+S)}, \text{ soit } c_a^+ = c_b^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}.$$

• En résumé, on trouve alors les deux couples de coefficients suivants :

$$\begin{cases} c_a^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \\ c_b^- = -\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} c_a^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \\ c_b^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \end{cases}$$

Cela mène aux expressions des orbitales moléculaires ϕ^- et ϕ^+ (puisque $\phi^i = c_a^i \chi_a + c_b^i \chi_b$ avec $i = -$ ou $+$) :

$$\begin{aligned} \phi^- &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_a - \chi_b) \\ \phi^+ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_a + \chi_b) \end{aligned}$$

Il ne nous reste donc plus qu'à reporter ces résultats sur un diagramme énergétique (Fig.1) :

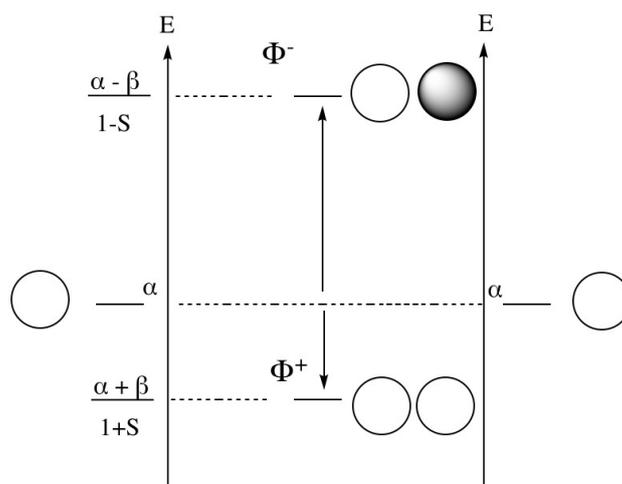


Figure 1 – Diagramme orbitalaire pour la molécule de H_2

- On voit ainsi que l'on a formé autant d'orbitales moléculaires qu'il y a eu d'orbitales atomiques mises en jeu.

- Parmi ces OM, l'une se retrouve abaissée en énergie (par rapport à l'énergie de l'électron dans l'orbitale 1s de l'hydrogène), l'autre se retrouve déstabilisée. **La déstabilisation est plus importante que la stabilisation.** Cet écart énergétique entre OM stabilisée et OM déstabilisée est fonction du recouvrement S.

- Si l'on s'intéresse à la densité de probabilité de présence électronique dans les OM créées (en prenant le carré du module de leur fonction d'onde), on remarque que pour la fonction d'onde ϕ^+ il y a un accroissement de celle-ci dans la région internucléaire : dans cette zone, chaque OA possède une amplitude de même signe et l'amplitude totale de la fonction d'onde y est importante, car résultant de l'addition de deux fonctions d'onde d'OA de même signe. Pour ces raisons, l'orbitale stabilisée en énergie de fonction d'onde ϕ^+ est qualifiée d'**orbitale liante**, car elle est sujette à décrire le comportement des électrons susceptible de lier les deux atomes entre eux (on rappelle qu'une liaison covalente résulte en la mise en commun de deux électrons entre deux atomes).

- A l'inverse, la fonction d'onde de l'OM haute en énergie ϕ^- se caractérise par une faible amplitude dans la région internucléaire : elle résulte de l'addition de fonctions d'onde d'OA de signe opposé. La probabilité de présence dans la région internucléaire est même nulle (plan nodal). Cette OM ne peut pas conduire à la formation d'une liaison chimique puisqu'aucun électron ne peut se trouver entre les deux atomes : on appelle alors l'OM de fonction d'onde ϕ^- **orbitale antiliante**. Peupler électroniquement une telle orbitale entraînerait indéniablement à la déstabilisation énergétique de l'édifice moléculaire.

- Au vue de cela et puisque les OM se remplissent par ordre d'énergie croissante et que chaque OM peut accueillir au plus deux électrons de spin opposé, on peut entrevoir le résultat général suivant : **une interaction à deux**

orbitales est toujours stabilisante lorsque deux électrons sont mis en jeu et **destabilisante lorsqu'il y en a quatre** (puisque l'on peuple une antiliante dont la destabilisation est énergétiquement plus élevée que la stabilisation de l'OM liante peuplée également).

- On a ainsi formé autant d'OM liantes que d'OM antiliantes.

II.2 Principe de combinaison des orbitales atomiques (généralisation)

Nous pouvons ensuite étendre ces résultats à des systèmes moléculaires plus complexe, c'ad à la combinaison d'OA différentes, tant en forme qu'en énergie. Nous dégagerons ainsi quelques règles générales à appliquer pour pouvoir combiner (ou non) deux OA et ainsi tracer le diagramme orbitalaire résultant :

Ce qu'il faut retenir - Combinaison d'orbitales atomiques différentes

- Dans le tracé du diagramme orbitalaire, il doit y avoir **autant d'OM que d'OA** mises en jeu.
- **La combinaison de 2 OA conduit à la formation d'une OM liante et d'une OM antiliante.** La stabilisation de l'OM liante est plus faible que la destabilisation de l'OM antiliante^a.
- Le coefficient le plus grand dans l'OM liante est celui de l'OA de départ la plus basse en énergie. Dans l'OM antiliante, c'est le coefficient de l'OA de départ la plus haute en énergie.
- **La combinaison de 2 OA est d'autant plus favorable que leurs énergies sont proches.**
- **Le recouvrement entre OA doit être non nul .**

^a. On peut montrer qu'elles sont chacune proportionnelles à $S^2/\Delta\epsilon$ avec $\Delta\epsilon$ la différence d'énergie entre les deux OA

Nous donnerons enfin quelques notions très utiles dans l'interprétation des diagrammes orbitalaires :

Symétrie et recouvrement :

Nous venons de dire que deux OA χ_1 et χ_2 de recouvrement nul ne se combinent pas, ou autrement dit que deux orbitales centrées sur des atomes différents qui ne se recouvrent pas ($S=0$), et qui sont alors dites **orthogonales**, ne peuvent interagir ensemble. Pour analyser et juger du recouvrement entre deux orbitales, trois méthodes s'offrent à nous :

- calculer l'intégrale de recouvrement S
- Analyser les zones de l'espace où χ_1 et χ_2 sont simultanément non nulles.
- Analyser la symétrie de χ_1 et χ_2 .

En effet, Si des OA présentent le **même comportement de parité** par rapport à des opérations de symétrie (*réflexion par rapport à un plan de symétrie, rotation autour d'un axe, centre de symétrie...*), alors elles sont de **même symétrie** : elles engendrent un **recouvrement non nul** et peuvent intervenir dans une même combinaison linéaire.

Ce sera cette dernière méthode que l'on privilégiera en général, même si le second point peut convenir dans le cas d'interactions entre orbitales simples à traiter.

Types de recouvrements :

Lorsque deux orbitales se recouvrent de manière axiale, on parle de **recouvrement de type σ** .

Lorsque deux orbitales se recouvrent de manière latérale, on parle de **recouvrement de type π** .

L'OM résultant d'un recouvrement π est dénommée orbitale π , celle issue d'un recouvrement σ , orbitale σ .

Dans le cas où de telles orbitales sont liantes et remplies, l'orbitale σ sera en général plus basse en énergie qu'une orbitale π et il en résulte qu'une liaison π est moins forte énergétiquement parlant qu'une liaison σ . Autrement dit, un recouvrement axial est toujours plus important énergétiquement parlant qu'un recouvrement latéral.

Indice de liaison :

Pour caractériser la force d'une liaison au sein d'un édifice chimique entre deux atomes, on définit l'**indice de liaison I** :

$$I = \frac{1}{2}(n_{liant} - n_{antiliant}) \quad (22)$$

où n_{liant} et $n_{antiliant}$ sont les nombres d'électrons respectivement liants et antiliants dans la molécule (diatomique). Plus il est élevé, plus la molécule est stable. On peut le mettre en lien avec le modèle de Lewis d'une molécule (un ordre de liaison de 1 indique une liaison simple, un indice de deux, une liaison double, etc.).

Orbitales frontières : HO et BV

Après avoir réalisé le remplissage des OM avec les électrons provenant des deux atomes, on distinguera deux orbitales moléculaires particulières : l'**orbitale la plus haute en énergie occupée (HO)** pour haute occupée ou en anglais HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital* et l'**orbitale la plus basse en énergie vacante (BV)** pour basse vacante ou en anglais LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

Ces deux orbitales, que l'on appelle **orbitales frontières**, sont d'une importance cruciale en chimie, car comme nous le verrons dans la partie suivante, on peut décrire et expliquer la réactivité entre deux molécules différentes par la seule interaction entre leur orbitales frontières, à savoir la HO de l'une et la BV de l'autre (hypothèse dite de Fukui).

Nous proposons maintenant de mettre en application ces concepts et règles dans l'exercice suivant sur le cas de la molécule de dioxygène O₂.

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.

Solution

Voir en annexe.

Corrélation électronique :

Parfois, lorsque l'écart énergétique entre orbitales s et p est faible (une dizaine d'eV), alors il faut considérer l'interaction entre orbitale s d'un atome et orbitale p de l'autre atome. Ainsi, pour une molécule A-B telle que les éléments A ou B sont à gauche de l'oxygène (voir tableau ci-dessous des valeurs des énergies des orbitales 2s et 2p des éléments de la seconde période du tableau périodique), il faut envisager l'interaction entre orbitales 2s de l'atome A et 2p_z de l'autre atome B (et vice-versa). En effet, moins l'élément est électronégatif, plus l'écart énergétique entre orbitales s et p est faible et plus ces dernières peuvent interagir entre elles. On a alors une interaction entre 4 orbitales atomiques. On parle parfois d'**hybridation sp**, puisque les OM résultantes sont un mélange de ces deux types d'OA.

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

On a une montée en énergie de l'orbitale 2σ, passant au-dessus des orbitales 1π. C'est ainsi le cas pour les molécules Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂, qui présentent des diagrammes corrélés (Fig.2)

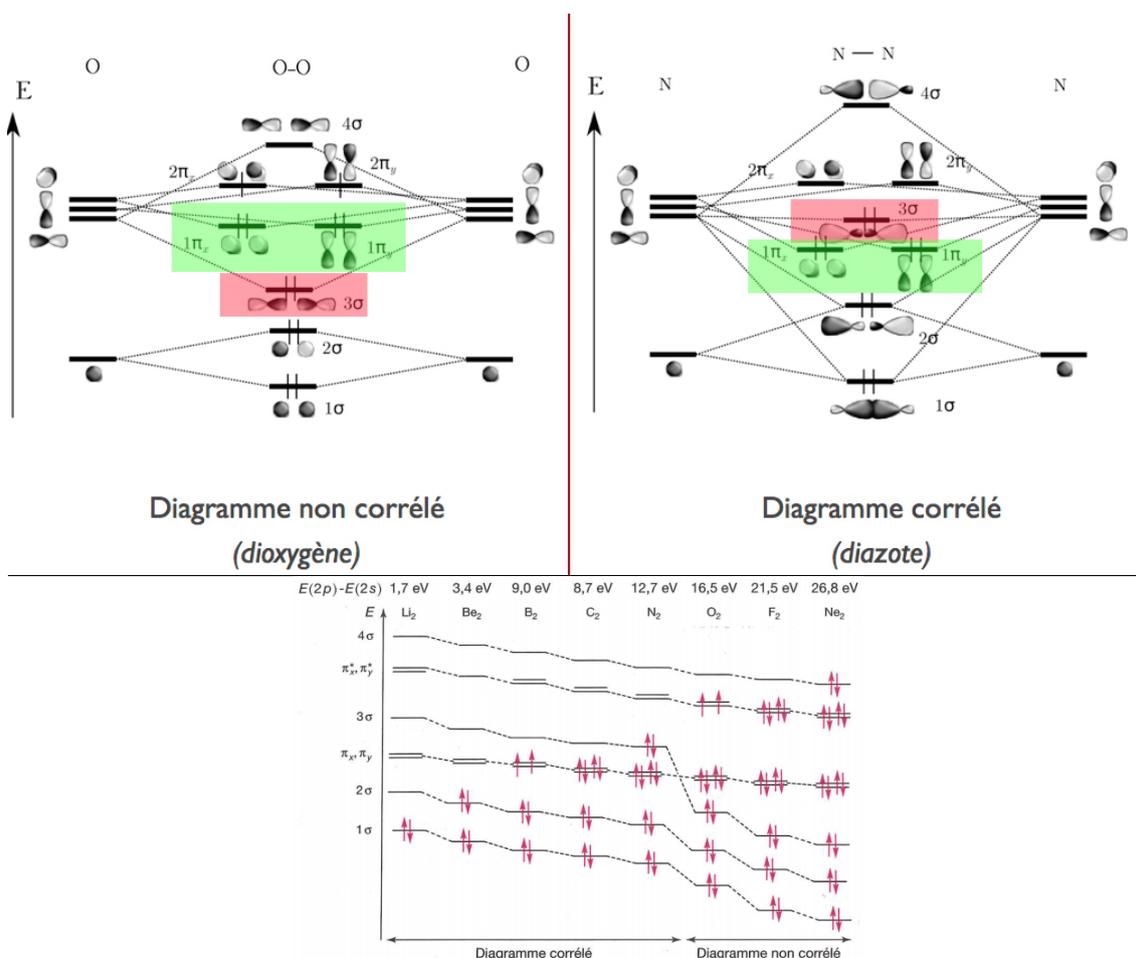


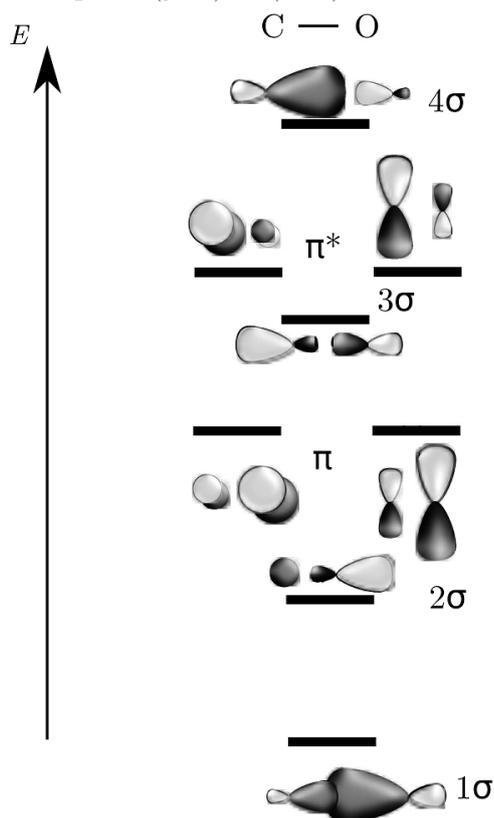
Figure 2 – Haut : Différence entre diagramme non-corrélé (O₂ à gauche) et corrélé (N₂ à droite)
Bas : Diagrammes orbitaux de Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂, O₂, F₂ et Ne₂.

Exercice 2 : Diagramme d'orbitales moléculaires de CO : Agreg 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 (si l'on veut pour cette dernière molécule calculer un indice de liaison, on prendra l'orbitale 2σ comme non-liante). 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.

Solution

Voir en annexe.

On voit ainsi que les choses se compliquent dès qu'il y a plus de deux orbitales en interaction et qu'il devient compliqué d'intuiter la forme et le positionnement relatif en énergie des orbitales. S'il existe encore des règles permettant de traiter une interaction à trois orbitales, cela peut devenir très compliqué lorsque quatre orbitales et plus interagissent ensemble. Il faut alors trouver une astuce pour passer outre ce problème, et c'est là que la méthode des fragments nous sera utile.

III Vers des molécules plus complexes : méthode des fragments

III.1 Principe

Le but de la méthode des fragments est de décomposer une molécule complexe en deux parties plus simples dont les orbitales moléculaires sont connues (orbitales de fragments), et que l'on peut faire interagir ensuite ensemble pour obtenir les orbitales moléculaires de la molécule complexe en question. **On ramène ainsi au maximum le problème à des interactions à deux orbitales**, et les **mêmes règles** que celles utilisées précédemment pour construire un diagramme d'orbitales s'appliquent avec les orbitales de fragment.

Cette méthode repose en fait sur la théorie des groupes et la théorie des perturbations. La théorie des groupes d'abord, qui permet de savoir si l'interaction entre les différentes orbitales est nulle ou non. La théorie des perturbations ensuite, puisque l'on part de systèmes connus que l'on met en interaction (que l'on perturbe) pour obtenir le système final.

Ainsi, si l'on a deux fragments A et B dont on connaît les caractéristiques et les hamiltoniens associés \widehat{H}_A et \widehat{H}_B , les fonctions d'ondes et énergies respectives $\{|\Psi_A^0\rangle, E_A^0\}$ et $\{|\Psi_B^0\rangle, E_B^0\}$. A très grande distance, les deux fragments sont sans interaction et forment un système dont l'hamiltonien peut s'écrire simplement $\widehat{H}^0 = \widehat{H}_A + \widehat{H}_B$. Pour cet hamiltonien de référence, on dispose d'un jeu connu de fonctions d'ondes et d'énergies propres associées $\{|\Psi_i^0\rangle, E_i^0\}$ (i=A,B), réunion de celles des fragments A et B, et qui vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\widehat{H}^0 |\Psi_i^0\rangle = E_i^0 |\Psi_i^0\rangle \quad (23)$$

Au fur et à mesure que l'on rapprochera les fragments, nous aurons un nouveau terme d'interaction à prendre en compte, et l'hamiltonien du système \widehat{H}' sera alors la somme de l'hamiltonien de référence \widehat{H}^0 et de l'hamiltonien \widehat{P} de perturbation :

$$\widehat{H}' = \widehat{H}^0 + \lambda \widehat{P} \quad (24)$$

où λ est un paramètre permettant de décomposer l'effet de la perturbation \widehat{P} (l'approche plus ou moins grande des deux fragments A et B, de l'infini ($\lambda=0$) jusqu'à la distance pour réunir ces deux derniers et former la molécule A-B ($\lambda=1$). λ est donc associé à l'intensité de la perturbation). Pour résoudre la nouvelle équation de Schrödinger, c'ad prenant en compte l'interaction entre les fragments, on pourra exprimer les nouvelles fonctions d'ondes du système Ψ_i et énergies E_i comme un développement polynomial :

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\Psi_i^{(k)}\rangle \quad (25)$$

$$E_i = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_i^{(k)} \quad (26)$$

où $E_i^{(k)}$ et $|\Psi_i^{(k)}\rangle$ sont les corrections d'ordre k de l'énergie et des fonctions d'ondes qui, puisque la base des $|\Psi_i^0\rangle$ peut servir de décomposition des $|\Psi_i^{(k)}\rangle$, peuvent se

réécrire sous la forme :

$$|\Psi_i^{(k)}\rangle = \sum_j c_{ij}^{(k)} |\Psi_j^0\rangle \quad (27)$$

Ainsi, le traitement mathématique pour obtenir les solutions de l'hamiltonien perturbé ($\lambda=1$) amène aux formules suivantes des fonctions d'ondes Ψ_i et énergies E_i des orbitales moléculaires i considérées :

ORDRE 1 :

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} \quad (28)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + |\Psi_i^{(1)}\rangle \quad (29)$$

Avec :

- $E_i^{(0)}$ et $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ les énergies (valeurs propres) et fonctions d'ondes du système non-perturbé

- Les corrections à l'ordre 1 des fonctions d'onde $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ et énergies $E_i^{(1)}$ des orbitales moléculaires i du système considéré, en notant $P_{ij} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{P} | \Psi_j^{(0)} \rangle$

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle = P_{ii} \quad (30)$$

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{P_{ij}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |\Psi_j^{(0)}\rangle \quad (31)$$

ORDRE 2 :

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} \quad (32)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + |\Psi_i^{(1)}\rangle + |\Psi_i^{(2)}\rangle \quad (33)$$

Avec :

- Les corrections à l'ordre 2 des fonctions d'onde $|\Psi_i^{(2)}\rangle$ et énergies $E_i^{(2)}$ des orbitales moléculaires i du système considéré

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{(P_{ij})^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (34)$$

$$|\Psi_i^{(2)}\rangle = \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq i}} \frac{P_{ij} \cdot P_{kj}}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)}) \cdot (E_i^{(0)} - E_k^{(0)})} |\Psi_k^{(0)}\rangle \quad (35)$$

Pour plus de détails sur la méthode des perturbations, nous reportons le lecteur à la liste bibliographique faite au début de ce cours : en effet, nous nous limiterons ici à l'application qualitative de la méthode des fragments, et l'on ne s'intéressera qu'au placement énergétique relatif des OM obtenues les unes par rapport aux autres, avec un soin tout particulier pour la HO et la BV sur lesquelles peuvent se concentrer la réactivité entre composés (l'ordre énergétique de placement des OM que l'on choisit n'importe donc que peu, si ce n'est pour la HO et la BV).

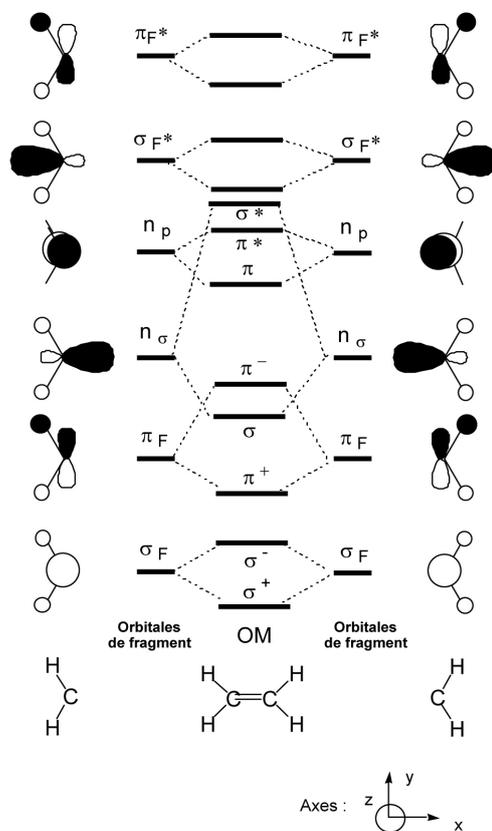
III.2 Méthodologie

Le mieux pour cela est de réaliser les exercices applicatifs que nous proposons ici : les règles de construction de diagrammes orbitaux étant les mêmes pour les orbitales de fragments qu'avec les orbitales atomiques.

Exercice 3 : 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.

1. Donner le caractère (liant, non liant ou antiliant) de chaque orbitale de fragment par rapport aux liaisons C-H, exceptée n_σ .



2. A quelle orbitale atomique correspond l'orbitale de fragment appelée n_p ?

3. 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 : σ ou π d'une part, la présence ou l'absence de * d'autre part.

6. D'après ce qui précède, déduire l'indice de liaison entre les deux atomes de carbone de l'éthylène.

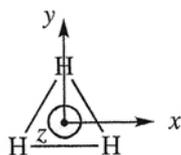
Solution

Voir en annexe.

Passons maintenant à un exercice type où l'on construit pour de bon un diagramme orbitalaire à l'aide de la méthode des fragments.

Exercice 4 : 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.

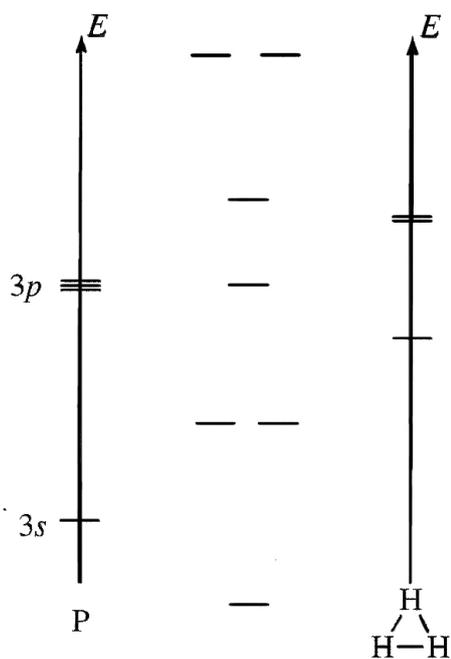
1. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du fragment H_3 triangle équilatéral par combinaison linéaire des orbitales atomiques $1s$ des atomes d'hydrogène. Vous procéderez par la méthode des fragments (fragment H-H et fragment H). Vous admettrez que les deux orbitales les moins stables sont 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), anti-symétrique (AS) ou non symétrique (NS).

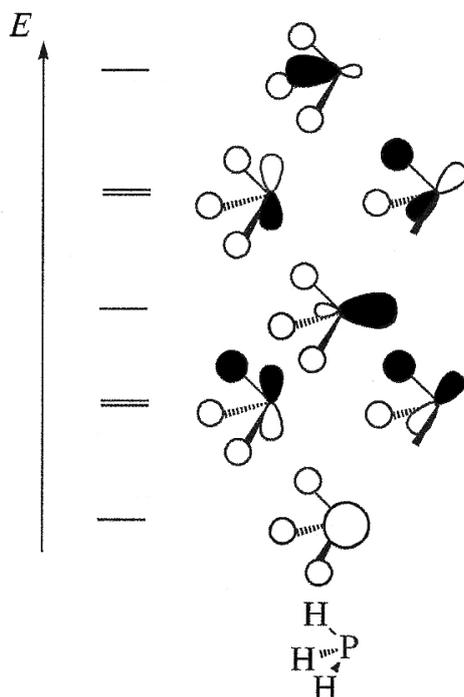
3. L'atome de phosphore est maintenant placé au centre du repère d'espace. Il interagit avec les orbitales du fragment H_3 (méthode des fragments). Quelles orbitales doit-on considérer pour l'atome de phosphore ?

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?

Solution

Voir en annexe.

III.3 Quelques fragments classiques

On voit donc que le problème réside en fait à connaître ou identifier les fragments que l'on peut mettre en interaction pour obtenir la molécule visée. De la même manière que nous avons construit le diagramme orbitalaire de H_2 précédemment, qui représente un fragment en soi, on peut mathématiquement construire d'autres fragments de base (par exemple H_3 triangulaire) ou les déduire qualitativement par interactions successives avec d'autres fragments connus (comme nous l'avons fait à l'instant à partir de H_2 et d'une orbitale $1s$ de l'hydrogène).

Afin de pouvoir donner directement et sans perte de temps les diagrammes orbitalaires de molécules complexes, il est donc intéressant de connaître les orbitales des fragments suivants : H_2 , H_3 plan, H_4 tétraédrique, H_4 plan carré et des fragments de molécules classiques comme l'éthylène ou le butadiène.

Connaissant ces **fragments de base**, on peut déjà obtenir toutes les molécules de type AH_x ($x = 2, \dots, 6$ et A un élément chimique ayant dans ce qui suit des orbitales s et p en orbitales de valence). Nous nous proposons à titre d'exemples de construire les diagrammes orbitalaires (orbitales de valence) de ce type de molécules à partir des orbitales des fragments de base évoqués ci-dessus.

AH_2 linéaire

Le diagramme orbitalaire pour AH_2 linéaire est relativement simple :

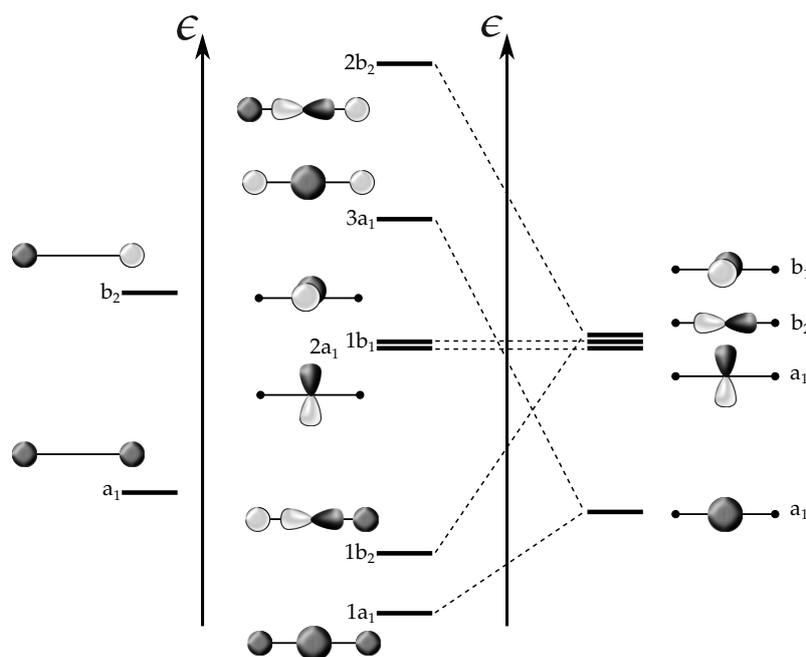


Figure 3 – Diagramme de construction des OM de AH_2 linéaire

AH₂ coudé

On peut déduire le diagramme de AH₂ coudé de celui de AH₂ linéaire par une distorsion de ce fragment, en raisonnant sur la stabilité énergétique des orbitales distordues obtenues : si l'on considère une même orbitale du fragment linéaire que l'on coude, une perte de recouvrements liants entre les différents lobes orbitaux en son sein déstabilisera cette dernière énergétiquement, et l'orbitale du fragment coudé ainsi obtenue se retrouvera supérieure en énergie. A l'inverse, si la distorsion diminue des recouvrements anti-liants de l'orbitale du fragment linéaire, l'orbitale du fragment coudé résultante sera stabilisée et plus basse en énergie qu'elle ne l'était dans le fragment linéaire.

La représentation qui suit (Fig.4), où l'évolution énergétique des orbitales est représentée en fonction d'un paramètre expérimental (ici l'angle appliqué pour couder la molécule) s'appelle **diagramme de corrélation ou diagramme de Walsh**. Cela peut être très utile pour prévoir la géométrie préférentielle de certaines molécules, comme nous le verrons dans la partie suivante.

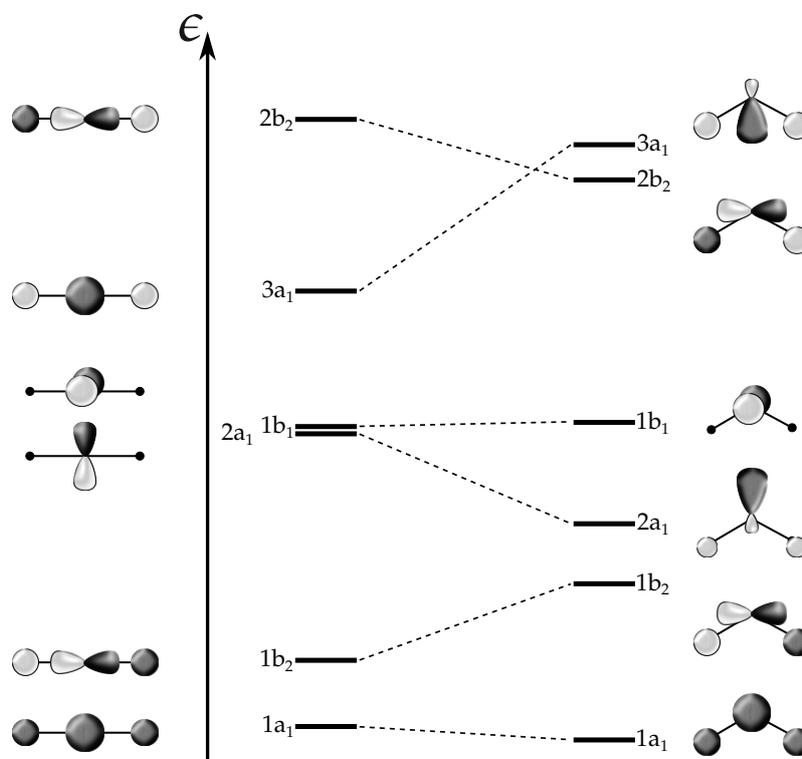


Figure 4 – Diagramme de corrélation d'OM d'une molécule AH₂

AH₃ plan

Le diagramme orbitalaire pour AH₃ plan est le suivant :

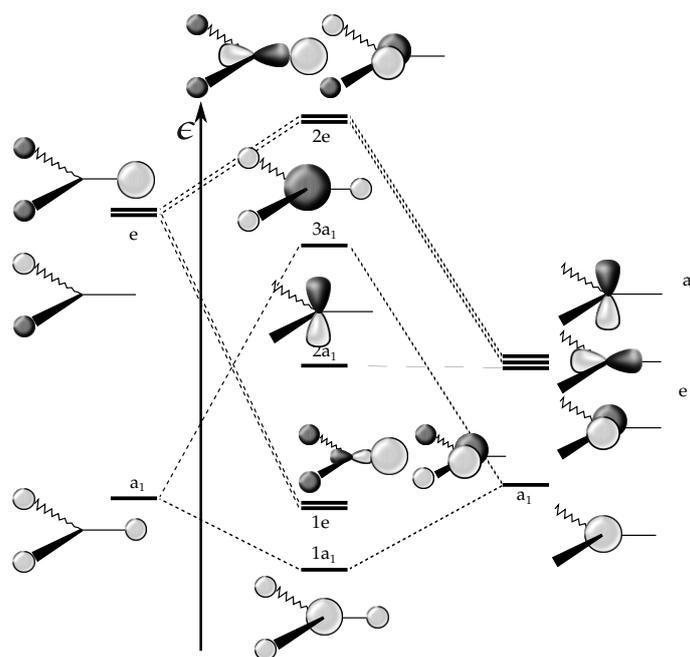


Figure 5 – Diagramme de construction des OM de AH₃ plan

AH₃ pyramidal

De la même manière qu'avec AH₂, on peut établir un diagramme de Walsh entre les configurations linéaire et pyramidale de AH₃.

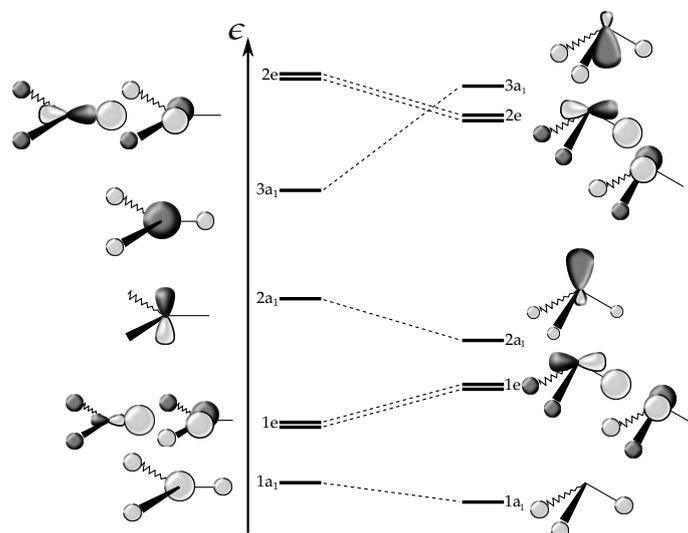


Figure 6 – Diagramme de corrélation d'OM d'une molécule AH₃

AH₄ tétraédrique

Le diagramme orbitalaire pour AH₄ tétraédrique est le suivant :

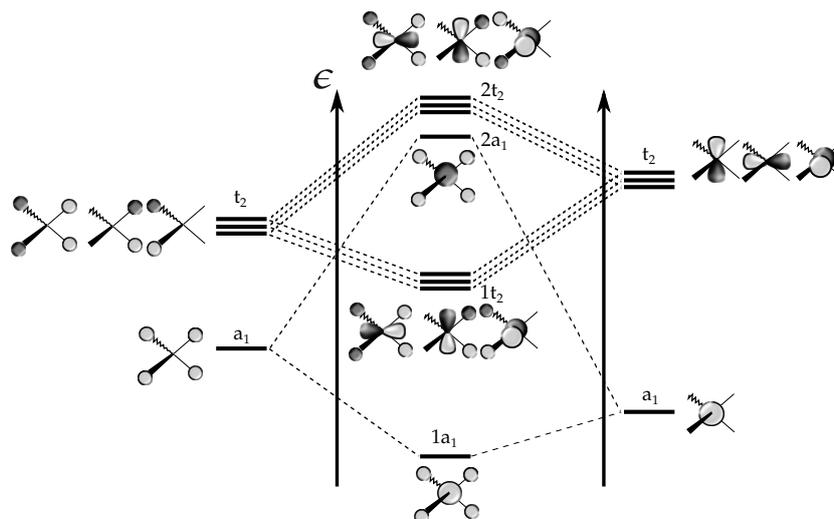


Figure 7 – Diagramme de construction des OM de AH₄ tétraédrique

AH₄ plan carré

Le diagramme orbitalaire pour AH₄ plan carré est le suivant :

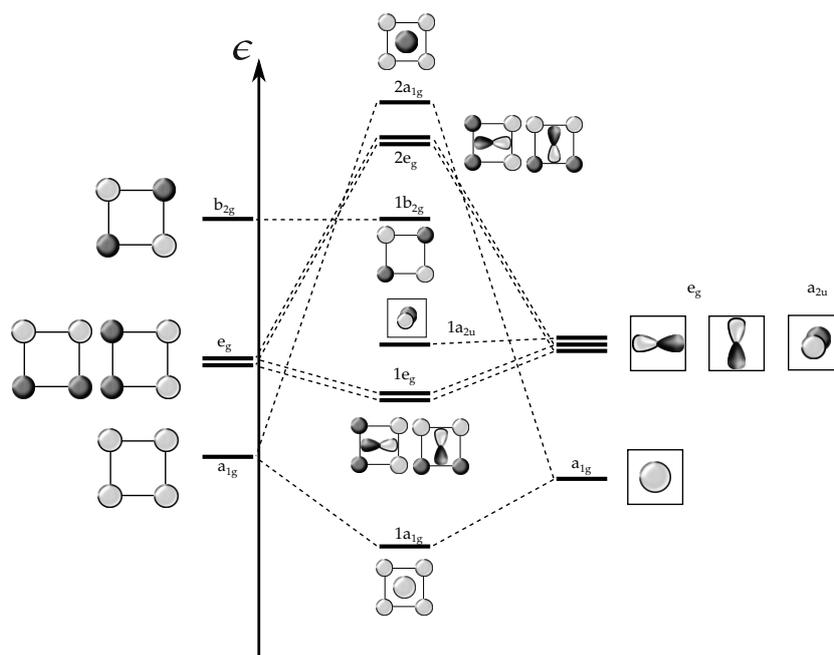


Figure 8 – Diagramme de construction des OM de AH₄ plan carré

L'éthylène

Le diagramme orbitalaire pour l'éthylène est on ne peut plus simple (à nouveau, on ne s'intéresse qu'aux orbitales de valence ici)...

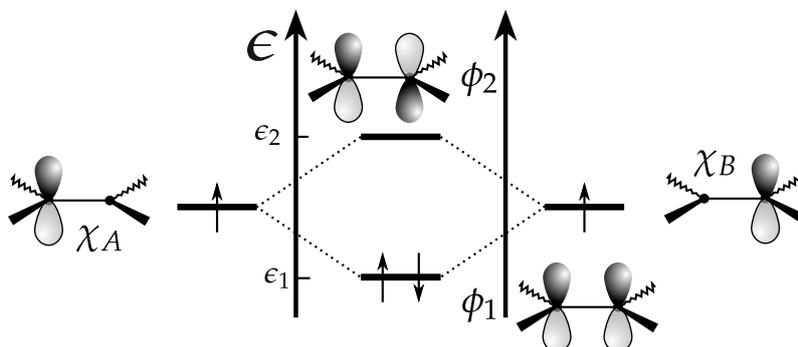


Figure 9 – Diagramme d'OM de l'éthylène

Le propène

Le diagramme d'OM du propène se construit à partir de celui de l'éthylène et d'une orbitale p_z du carbone.

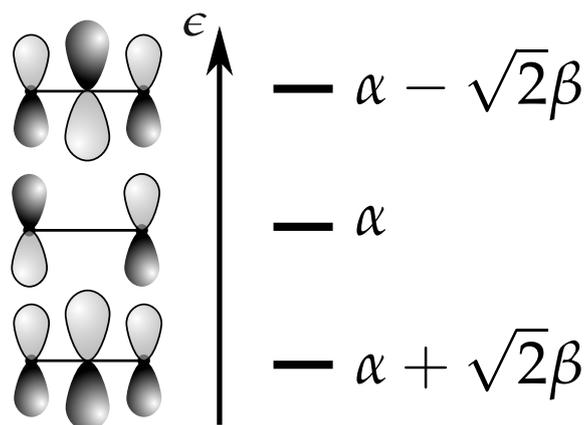


Figure 10 – Diagramme d'OM du propène

Le butadiène

Le diagramme d'OM du butadiène peut se construire à partir de deux fragments éthylène entrant en interaction.

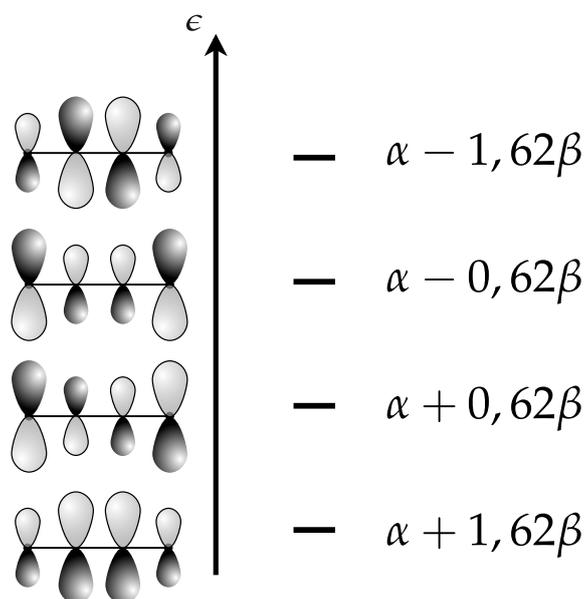


Figure 11 – Diagramme d'OM du propène

Le benzène

Le diagramme d'OM du benzène peut se construire à partir de deux fragments propyl entrant en interaction.

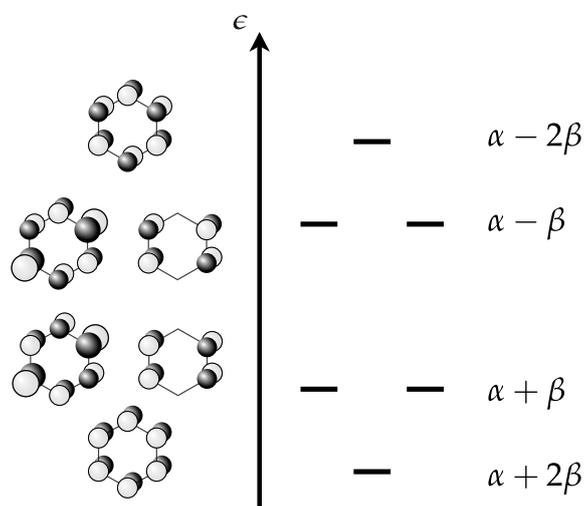


Figure 12 – Diagramme d'OM du benzène

Cette liste n'est bien entendu pas exhaustive, et il nous faudra citer un cas important : celui de la molécule AH_6 octaédrique. Nous nous proposons d'étudier ce cas dans la partie suivante d'applications de la théorie orbitale, puisque entrant pleinement dans la description des complexes de métaux de transition.

CHAPITRE 2 :

Applications du modèle orbitalaire

Nous axerons cette partie sur trois thèmes : la prévision de la géométrie la plus favorable d'une espèce, la prévision de sa réactivité, avant de parler enfin des complexes de métaux de transition.

IV Prévision de géométrie : diagramme de Walsh et règle de la HO

IV.1 Règle de la HO

Nous avons déjà entrevu dans la partie précédente, lors de l'élaboration de diagrammes orbitalaires pour des molécules de type AH_x que l'on pouvait déduire une conformation géométrique d'une autre (par ex. AH_2 coudée à partir de AH_2 plan) en établissant un **diagramme de corrélation**, ou **diagramme de Walsh**. Ce dernier représentait l'évolution en position des différents niveaux énergétiques des orbitales en fonction de la variation d'un paramètre (un allongement de la distance d'une liaison, un changement d'angle entre atomes, etc) en raisonnant sur l'évolution des recouvrements liants/anti-liants entre orbitales.

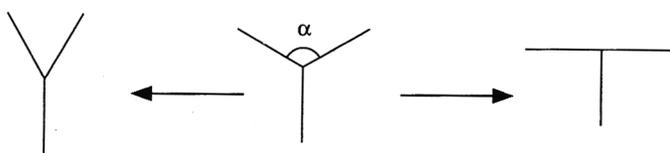
En remplissant les différentes orbitales électroniquement, on peut même déduire la conformation géométrique la plus stable d'une molécule. C'est ce qu'on appelle la **règle de la HO** :

Une molécule adopte en général la géométrie pour laquelle l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée (HO) est la plus basse.

En effet, on a ainsi minimisation de l'énergie totale du système étudié. Nous proposons d'illustrer ces deux notions à travers l'exercice suivant :

Exercice 5 : Géométries en T ou en Y pour les molécules AH_3 :

On s'intéresse à nouveau au diagramme d'orbitales moléculaires d'une molécule du type AH_3 trigonale..



1. Donner l'évolution énergétique des quatre orbitales moléculaires les plus basses d'une molécule AH_3 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 PH_3 trigonale plane établi à l'exercice 6. On analysera alors l'évolution des recouvrements à l'intérieur de chaque orbitale moléculaire.

2. Quelle conclusion peut-on tirer pour les espèces AH_3 ayant trois ou quatre électrons de valence ? (dans ce dernier cas, on supposera tous les électrons appariés)

3. Prévoir la géométrie du dication NH_3^{2+} . Justifier la géométrie observée pour le trication SiH_3^{3+} ($\alpha=160^\circ$).

Solution

Voir en annexe.

Nous venons de voir que dans le cas d'espèce AH_3 à trois ou quatre électrons de valence, les géométries en T ou en Y sont les plus favorables. L'édifice se distord donc géométriquement afin d'acquérir une meilleure stabilité énergétique : c'est ce qu'on appelle l'**effet Jahn-Teller**, que l'on pourra aussi rencontrer lors de l'étude de certains complexes de métaux de transition.

L'effet Jahn-Teller consiste en une levée de dégénérescence d'un niveau électronique dégénéré, non plein ou demi-rempli, due à une distorsion de la géométrie de l'édifice moléculaire et amenant à un abaissement de l'énergie du système.

IV.2 Utilisation de la théorie des groupes dans l'établissement des diagrammes orbitaux et de corrélation

On pourra également faire appel à la théorie des groupes pour établir un diagramme orbital et ainsi nous simplifier la tâche. En effet, on sait que deux fragments (ou deux orbitales atomiques) pourront se combiner s'ils possèdent la **même étiquette de symétrie**. A l'inverse, ce ne sera pas le cas entre fragments de symétries différentes.

On pourra en outre mettre à contribution la théorie des groupes également dans l'établissement des diagrammes de corrélation, avec le principe que **seules les orbitales de même symétrie corrélient entre elles**, et en respectant de surcroît la règle dite de **non-croisement énergétique**.

Règle de non-croisement

Lors de la corrélation, les orbitales de même symétrie ne doivent pas se croiser. On peut en effet montrer que pour des orbitales de même symétrie amenées à se croiser, il peut y avoir un mélange de ces différentes orbitales et une interaction non négligeable : au point de non-croisement on aura une levée de dégénérescence d'autant plus forte que le couplage entre les deux orbitales se croisant en ce point est grand.

On suivra donc la démarche suivante pour réaliser un diagramme de corrélation - en utilisant la théorie des groupes - par exemple de AH_3 linéaire à AH_3 coudée (Fig. 13) :

Méthode : établir un diagramme de corrélation en utilisant la théorie des groupes

1. Réétiqueter les orbitales avec la symétrie du groupe d'arrivée. Ici, en passant de la forme linéaire à la forme coudée on perd en degrés de symétrie : il faut donc réaliser une **descente de symétrie** du groupe D_{3h} vers le groupe d'arrivée C_{3v} . On ôte pour cela les caractères des opérations de symétrie qui ne sont plus présentes dans C_{3v} et on attribue les nouvelles représentations obtenues aux RI du groupe C_{3v} . Ainsi, les orbitales initialement du groupe D_{3h} et de symétrie a_1' et a_2'' seront réétiquetées de symétrie a_1 dans le groupe C_{3v} . Celles de symétrie e' passeront à la symétrie e (Fig. 13).

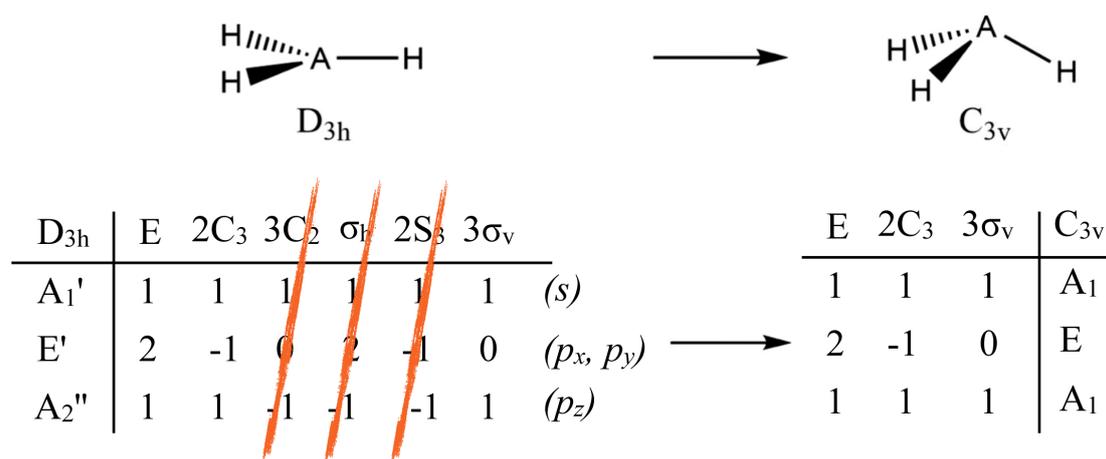


Figure 13 – Étape 1 : Établissement d'un diagrammes de corrélation par la théorie des groupes - descente de symétrie.

Méthode : établir un diagramme de corrélation en utilisant la théorie des groupes (suite)

2. La théorie des groupes apportera le fait que **seules les orbitales de même symétrie corrélient entre elles**. Pour ces orbitales, analyser comme précédemment l'influence de la déformation sur les recouvrements pour en déduire la trajectoire asymptotique de chaque niveau d'énergie.

A savoir : lors de la déformation, le sens de perturbation énergétique d'une orbitale considérée est dicté par l'évolution des recouvrements. Une orbitale voit son énergie s'abaisser si les recouvrements liants augmentent ou les recouvrements antiliants diminuent, et augmenter si c'est l'inverse.

3. Repérer ensuite les orbitales de même symétrie et d'énergie proche qui tendent à se croiser et leur appliquer la **règle de non-croisement**. Dans notre exemple, c'est le cas des orbitales $1a_2''$ et $2a_1'$ (Fig. 14) qui auraient dues mener aux orbitales que l'on a entourées en pointillées sur la figure 14 et nommées $2a_1^o$ et $3a_1^o$: leurs énergies voient se rapprocher avec la déformation et leur recouvrement devenir différent de zéro. On a donc bien interaction entre ces deux orbitales (comme évoqué dans la règle de non-croisement), conduisant aux orbitales "réelles" $2a_1$ et $3a_1$, qui résultent en fait de combinaisons liante et anti-liante des orbitales $2a_1^o$ et $3a_1^o$ (Fig. 14).

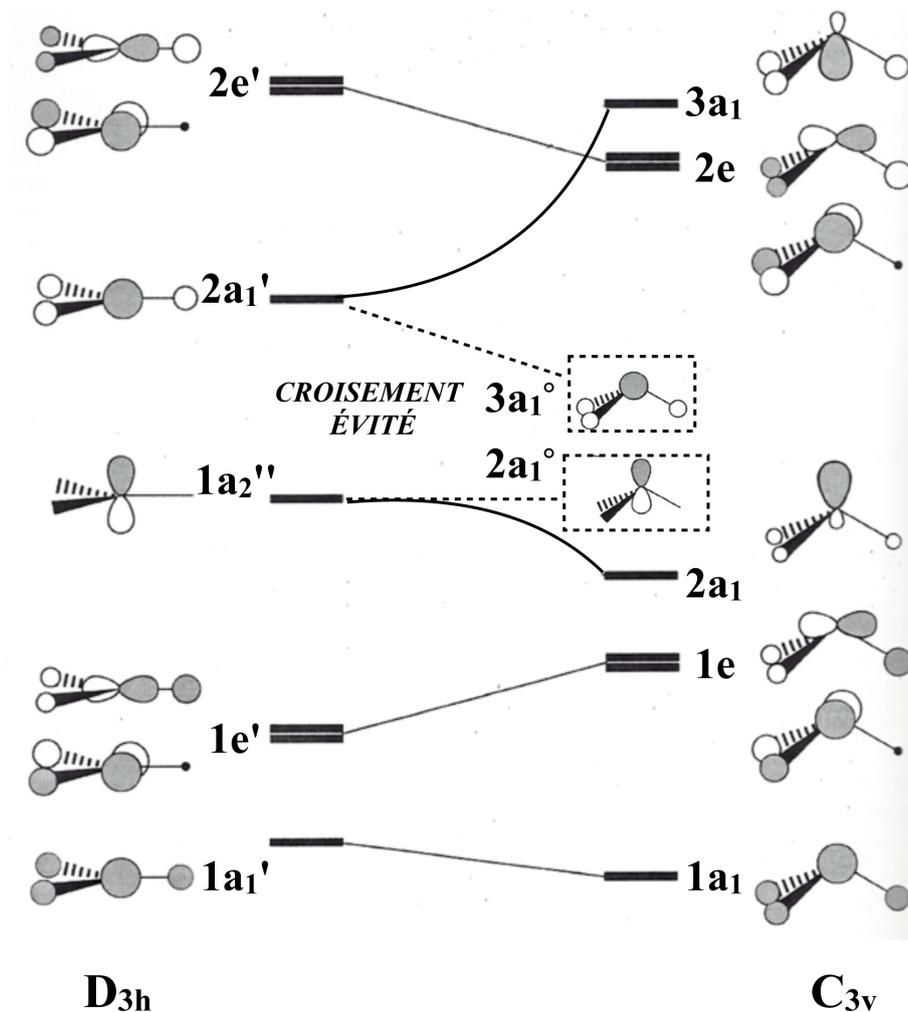


Figure 14 – Étapes 2 et 3 : Établissement d'un diagrammes de corrélation par la théorie des groupes (adapté de *Jean et Volatron*, tome 2 p.100) - analyse des recouvrements avec la déformation et règle de non-croisement.

NB : Pour AH₃ coudée, le niveau énergétique de 2a₁ est placé arbitrairement comme supérieur à celui de 1e en considérant que, en prenant l'exemple de l'ammoniac, avec 8 électrons de valence, on doit avoir un doublet non-liant nucléophile sur l'azote qui doit correspondre à la HO, et donc à 2a₁.

V Prédiction de la réactivité entre entités chimiques

V.1 Outils de prédiction de la réactivité

Prédire la réactivité relative entre deux espèces à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires pourra fournir nombre d'informations, pas uniquement sur le produit majoritaire attendu mais aussi sur la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réaction considérée. On rappellera donc les quelques notions de réactivité chimique suivantes :

🔍 Quelques rappels de réactivité

- Si une réaction est équilibrée, elle est sous **contrôle thermodynamique** : le produit majoritaire est le plus stable et donc le plus faible en énergie. Il suffit de comparer les énergies des différents produits et réactifs pour connaître la composition du mélange réactionnel à l'état final.

- Dans le cas inverse, la réaction est **sous contrôle cinétique** : la réactivité sera gouvernée par le positionnement énergétique des états de transition et leur différence d'énergies d'activation respectives. Il faut donc s'intéresser aux énergies de ces différents états de transition et notamment à ceux de l'étape cinétiquement déterminante de la réaction (cf relation d'Arrhénius et théorie de l'état de transition). On pourra ainsi déterminer le chemin réactionnel majoritairement suivi, et donc le produit majoritairement formé, qui est celui qui se sera formé le plus vite.

Ne connaissant néanmoins et en général pas la structure de l'état de transition, on essaiera donc de plutôt raisonner sur l'évolution énergétique de la réaction à partir soit des réactifs, soit des produits de la réaction.

Le postulat de Hammond^a en ce sens permet d'indiquer que la structure de l'état de transition est semblable au composé qui lui est le plus proche en énergie : pour une réaction exothermique, on raisonnera ainsi sur la réactivité des réactifs de la réaction (la structure de l'état de transition est en effet plus proche en ce cas de la structure des réactifs que de celle des produits : on parle d'**état de transition précoce**) - pour une réaction endothermique, on raisonnera sur la réactivité des produits (**état de transition tardif**).

Le cas d'un état de transition précoce est plus difficile à aborder, dans le sens où l'on doit extrapoler différents états de transition à partir d'un unique état initial (il est plus simple de faire l'inverse, de partir de produits différents et de remonter aux différents états de transition qui y ont conduit, mais ce n'est possible que pour les états de transition tardifs!). On utilisera alors soit des **modèles de l'état de transition** (Cram-chélate, Felkin-Ahn...) soit, le cas échéant, une extrapolation énergétique des premiers instants de l'étape cinétiquement déterminante jusqu'à l'état de transition en s'appuyant sur une **hypothèse de non-croisement des chemins réactionnels**. L'évolution énergétique de ces premiers instants peut alors être modélisée comme l'approche de deux réactifs en interaction vérifiant l'**équation de Klopman-Salem**.

^a. "Lorsque deux états énergétiques se succèdent dans un processus réactionnel, leur interconversion ne nécessite qu'une faible réorganisation des structures moléculaires."

V.2 Équation de Klopman-Salem

Équation de Klopman-Salem

En 1968, Klopman et Salem ont calculé l'évolution énergétique ΔE d'un système constitué de deux molécules s'approchant l'une de l'autre et ainsi en interaction, en utilisant une approche perturbative à l'ordre 2.

$$\Delta E = \left(- \sum_{a,b} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} \right) \} \text{répulsion stérique}$$

$$+ \left(\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} \right) \} \text{interactions électrostatiques}$$

$$+ \left(\sum_r^{occ.} \sum_s^{vac.} - \sum_s^{occ.} \sum_r^{vac.} \frac{2(\sum_{a,b} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s} \right) \} \text{interactions orbitales}$$

avec :

- * q_a et q_b les populations électroniques des OA χ_a et χ_b .
- * β_{ab} l'intégrale de résonance entre les OA χ_a et χ_b .
- * S_{ab} le recouvrement entre OA χ_a et χ_b .
- * Q_k et Q_l les charges partielles sur les atomes k et l.
- * ϵ la constante diélectrique du milieu.
- * R_{kl} la distance entre les atomes k et l.
- * E_r et E_s les énergies entre OM ϕ_r et ϕ_s .
- * c_{ra} et c_{sb} les coefficients des OA χ_a et χ_b dans resp. les OM ϕ_r et ϕ_s .

Le premier terme représente la **répulsion stérique entre nuages électroniques** et correspond aux interactions à 4 électrons entre les orbitales occupées de chacun des réactifs (Fig. 15). Sa valeur est importante et positive. S'il entraîne une destabilisation plutôt modeste, il rend compte de beaucoup de termes répulsifs et il constitue donc souvent le plus important des trois en terme d'amplitude. S'il explique les différences de sélectivités observées, on dira que la réaction est sous **contrôle stérique**.

Si ce n'est pas le cas et en général, on le met de côté car quelque soit l'approche envisagée des réactifs, il est toujours du même ordre de grandeur (il rend compte de terme répulsifs "moyennés" à l'échelle moléculaire) et est donc non crucial pour expliquer la réactivité relative suivant différents chemins d'approche, et donc la régio- ou stéréosélectivité de la réaction.

Le second terme rend compte des **interactions électrostatiques**, qui sont non négligeables pour les composés ioniques ou polaires par exemple. S'il explique les différence de sélectivités observées, on dira que la réaction est sous **contrôle de charge**.

Le dernier terme est celui qui nous intéresse dans ce cours, c'est celui qui rend compte des **interactions orbitales**. On reconnaît d'ailleurs la forme $\frac{P^2}{\Delta E}$ de la perturbation à l'ordre 2. Il correspond aux interactions à 2 orbitales et 2 électrons (Fig. 15). Parmi tous les termes possibles, seuls ceux pour lesquels la différence

d'énergie $E_r - E_s$ est petite vont avoir une contribution importante. Cette différence est d'autant plus petite que l'interaction concerne une orbitale occupée haute en énergie (en général la HO ou HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) et un orbitale vacante basse en énergie (en général la BV ou LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Si c'est ce terme qui différencie les différences de sélectivités observées, on dira que la réaction est sous **contrôle orbitalaire** ou **frontalier**.

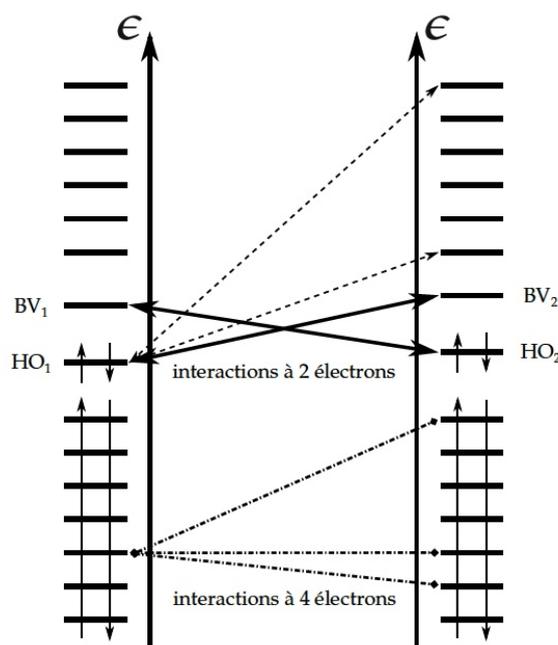


Figure 15 – Interactions électroniques entre deux molécules. Les interactions à 4 électrons correspondent au premier terme de l'équation de Klopman-Salem, tandis que les interactions à deux électrons correspondent au troisième terme. Dans l'hypothèse de Fukui énoncée ci-après, on ne prend en compte que les interactions en trait plein.

L'équation de Klopman-Salem néglige encore de nombreux facteurs expérimentaux qui peuvent jouer un rôle non négligeable comme en particulier les effets entropiques et les effets de solvant. Attention donc à bien connaître les limites de ce modèle ^(a).

V.3 Hypothèse de Fukui

Connaître les diagrammes orbitaires de molécules peut se révéler très utile dans la compréhension de la réactivité entre composés. Fukui a ainsi exprimé en 1952 une hypothèse permettant de prévoir simplement la réactivité entre deux composés en analysant la position énergétique de leurs orbitales HO et BV.

Hypothèse de Fukui (1952)

Dans le cas de réactions sous contrôle orbitalaire, toute la réactivité d'une réaction peut être étudiée à partir de l'examen des interactions entre orbitales hautes occupées HO et orbitales basses vacantes BV des entités chimiques mises en jeu lors de la réaction.

(a). Exemple de la réactivité relative des dérivés carbonylés non prédite, car l'hypothèse de non-croisement ne peut être vérifiée en ce cas...

En effet, les orbitales HO et BV sont les plus proches en énergies et seront donc celles dont l'interaction conduit à la plus grande énergie de stabilisation.

Le réactif réagissant avec sa HO sera un **nucléophile** et modélisé comme une base de Lewis. Celui réagissant avec sa BV sera un **électrophile** et sera modélisé comme un acide de Lewis.

On préférera toujours le produit de réaction issu de l'interaction entre HO et BV pour laquelle **l'écart énergétique est le plus faible** (cf règle du meilleur recouvrement entre orbitales si l'écart énergétique est faible).

En outre, une fois identifié les orbitales à l'origine de la réactivité entre les deux molécules, il est possible de prévoir quel atome de la première molécule interagira avec quel atome de la seconde molécule, en regardant les coefficients portés par chacun des atomes des différentes orbitales frontières mises en jeu : le produit majoritairement formé est alors obtenu en créant une liaison entre les deux atomes présentant **les coefficients les plus forts** (en valeur absolue).

En effet, l'interaction la plus favorable est celle maximisant la stabilisation énergétique dont le comportement est décrit par l'équation de Klopman-Salem simplifiée à son second et troisième terme, et à l'interaction HO/BV uniquement :

$$\Delta E \approx -\frac{Q_{nuc}Q_{elec}}{\epsilon R} + \frac{2(C_{HO,nuc}C_{BV,elec}\beta)^2}{E_{HO,nuc} - E_{BV,elec}}$$

où Q_{nuc} ou Q_{elec} désigne la charge du nucléophile ou de l'électrophile, ϵ la constante diélectrique du milieu, R la distance entre nucléophile et électrophile, $C_{HO,nuc}$ et $C_{BV,elec}$ les plus gros coefficients de la HO du nucléophile et de la BV de l'électrophile, et $E_{HO,nuc}$ et $E_{BV,elec}$ leurs énergies.

Exercice 6 : Prédiction de la réactivité : (Agreg Physique 2018)

44. À l'aide des données regroupées dans le tableau 3, prévoir s'il sera aisé de préparer un sel d'ammonium quaternaire selon une réaction d'alkylation. La HO est l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie de l'espèce considérée, et la BV l'orbitale vacante la plus basse en énergie.

Espèces considérées	CH ₃ I	NH ₃	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N
Énergie de la HO / eV	-10,51	-10,58	-9,76	-9,39	-9,12
Énergie de la BV / eV	0,52	4,19	3,81	3,48	3,19

Tableau 3 : Orbitales frontières de l'iodométhane et de différentes espèces azotées

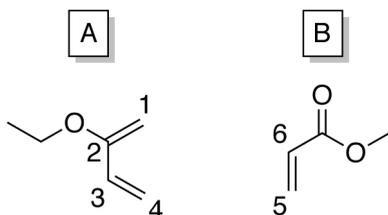
Solution

Voir en annexe.

Donnons un autre exemple centré sur une réaction de Diels-Alder :

Exercice 7 : Comparaison de réactivité entre deux entités :

On considère la réaction de Diels-Alder entre le diène A et le diénophile B représentés ci-dessous



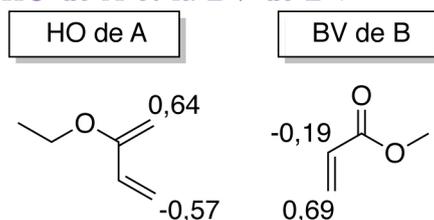
1. Montrer que l'on peut observer deux produits de réaction, isomères de constitution.

2. On donne, pour A et B les niveaux d'énergie des OM HO et BV de chaque molécule :

OM	Molécule A	Molécule B
BV	$\alpha - 0,64\beta$	$\alpha - 0,28\beta$
HO	$\alpha + 0,59\beta$	$\alpha + 1,15\beta$

Quelle est l'interaction entre orbitales frontières apportant la plus grande stabilisation de l'état de transition ? Ce résultat pouvait-il être qualitativement prédit ?

3. On donne les coefficients relatifs aux OA centrées sur C1, C4, C5 et C6 dans la HO de A et la BV de B :



Sachant que le produit majoritairement formé est obtenu en créant une liaison C-C entre les deux atomes présentant les coefficients les plus forts (en valeurs absolue), donner l'isomère de constitution obtenu de façon prépondérante.

Solution

Voir en annexe.

V.4 Théorie HSAB (de Pearson)

L'équation de Klopman-Salem permet de justifier la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) de Pearson, formulée 5 ans plus tôt, et basée sur des observations expérimentales. Ainsi, un réactif est dit :

- **Dur** (ex. H^+ , Li^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} , F^- , HO^- , Cl^-)
 - ★ s'il est densément chargé, peu polarisable et a des orbitales frontières peu réactives (HO basse pour une base, BV haute pour un acide) [Pearson]
 - ★ s'il réagit principalement sous contrôle de charge [Klopman-Salem]. L'écart HO-BV est en effet en ce cas grand, les orbitales petites (car peu polarisables) et on a donc un faible recouvrement : l'interaction électrostatique est forte.

- **Mou** (ex. Cu^+ , I_2 , Ag^+ , RS^- , I^- , R_3P)
 - ★ s'il est peu chargé, très polarisable et a des orbitales frontalières réactives (HO haute pour une base, BV basse pour un acide) [Pearson]
 - ★ s'il réagit principalement sous contrôle frontalier [Klopman-Salem]. L'écart HO-BV est en effet en ce cas faible, les orbitales grandes (car polarisables) et on a donc un fort recouvrement : l'interaction orbitalaire est prépondérante.

On explique aussi la règle empirique de Pearson par l'équation de Klopman-Salem, qui stipule que **un acide et une base aux sens de Pearson et de même type réagissent préférentiellement entre eux**. En effet, si l'on avait un réactif dur et un autre mou, les termes tant électrostatiques que orbitalaire de l'équation de Klopman-Salem seraient faibles et la réaction globalement défavorisée.

V.5 Calculs d'OM par la méthode de Hückel

Nous pouvons désormais nous questionner sur une méthode simple pour calculer facilement les énergies et expressions d'OM d'une molécule.

Dans le cadre de molécules conjuguées présentant un système π comme dans le cas de l'exercice précédent, la **méthode de Hückel** peut s'avérer un outils très facile et efficace pour cela (Fig.17). Si cette méthode n'est plus au programme des classes préparatoires, elle est à la base de logiciels de modélisation et de calculs d'orbitales atomiques et d'énergie, dont l'application **HuLis**, très utile pédagogiquement et qui peut être présentée aux élèves pour satisfaire l'encart "3.2 OM et réactivité - approche numérique" du programme de PC du BO 2013.

On peut ainsi très aisément calculer les expressions et énergies des OM π de la molécule en appliquant une série d'hypothèses supplémentaires sur le déterminant séculaire, pour faciliter la résolution de celui-ci. Ces hypothèses sont les suivantes :

- On nomme $\alpha = H_{ii}$ **l'intégrale coulombienne**, qui représente l'énergie d'un électron occupant l'orbitale considérée de l'atome isolé.
- β , **l'intégrale de résonance**, vaut H_{ij} si les atomes i et j sont adjacents, et 0 sinon. C'est la mesure de la force de la liaison entre deux atomes, reliée au recouvrement par l'approximation de Mulliken $\beta \sim k.S_{ij}$
- α et β sont des valeurs négatives.

- Enfin on prend pour **l'intégrale de recouvrement** $S_{ij}=\delta_{ij}$, où δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($S_{ij}=1$ si $i=j$, 0 sinon)

Pour les hétéro-éléments $X=(O, S, N, F, CH_3, \text{Fig. 16})$, α_X et β_X seront ajustés empiriquement en fonction des valeurs pour l'atome de carbone α_C et β_{C-C} :

$$\alpha_X = \alpha_C + k.\beta_{C-C}$$

$$\beta_{C-X} = m.\beta_{C-C}$$

avec k et m deux nombres réels.

Atome	Nombre d'électrons	Exemple	α_i	β_i
N	1	pyridine	$\alpha + 0,5\beta$	β
	2	pyrole	$\alpha + 1,5\beta$	$0,8\beta$
O	1	acroléine	$\alpha + \beta$	β
	2	énolate	$\alpha + 2\beta$	$0,8\beta$
F	2		$\alpha + 3\beta$	$0,7\beta$
CH ₃	2	éthanal	$\alpha + 2\beta$	$0,7\beta$

Figure 16 – Quelques valeurs des intégrales coulombienne et de résonance pour des hétéroatomes

Appuyons bien sur le fait que formulée ainsi, **la méthode de Hückel ne peut s'appliquer qu'à l'étude d'un système π d'une molécule conjuguée** : on parle de méthode de Hückel simple.

En outre, si les grandes tendances et propriétés d'un système π peut être reflété par la méthode de Hückel simple, plusieurs points et lacunes de cette méthode ont à être pointées du doigt, et entre autres :

- le choix de la même valeur de α et β quelque soit l'environnement électronique du carbone.
- le fait de négliger le recouvrement entre atomes, alors qu'il est en pratique de 0,2 pour un recouvrement π et 0,6 pour un recouvrement σ . En outre, pour décrire les polyène, c'est ce recouvrement entre liaisons adjacentes qui engendre la liaison...

Pour inclure l'étude du système σ (en plus du système π) d'une molécule, il faudra alors modifier la méthode et ne plus considérer les termes de recouvrements S_{ij} comme nul lorsque $i \neq j$. L'approximation de Wolfsberg-Helmholtz est alors utilisée ($h_{ij} = \frac{K}{2}S_{ij}(h_{ii} + h_{jj})$ avec K la constante de Wolfsberg-Helmholtz) et on parle de **méthode de Hückel étendue**.

Enfin, pour plus de précision, on peut pousser la modélisation et les calculs à l'aide d'outils de chimie théorique : c'est ce que propose la base de données d'OM en ligne **Orbimol**, qui utilise la méthode de **Hatree-Fock** pour le calcul d'OM, et on pourra ensuite faire appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) pour plus de précision (inclusion de corrélation électronique).

Pour appliquer la méthode de Hückel, on appliquera la méthodologie suivante :

🔪 Méthode de Hückel simple

1. Dessiner la molécule en numérotant les atomes.
2. Déterminer le nombre d'électrons apportés par chaque éléments.
3. Écrire le déterminant séculaire du système. Si le système ne comporte que des carbones, on pourra effectuer le changement de variable $x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$.
4. Trouver les valeurs propres (soit par diagonalisation directe, soit en utilisant les propriétés de symétrie).
5. À l'aide de l'expression des énergies, en déduire la valeur des différents coefficients.

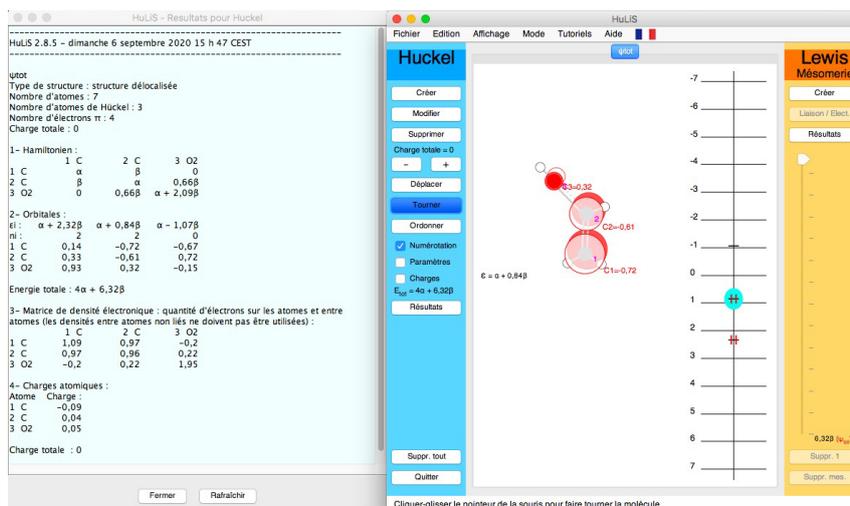


Figure 17 – Utilisation de l'application HuLis pour calculer et visualiser les OM π (ici la HO) de l'éthèn-1-ol.

Exercice 8 : Prédiction de la réactivité de l'éthèn-1-ol :

L'utilisation de l'application HuLis (Fig.17) nous permet d'obtenir le système π de l'énol $C^1H_2=C^2HO^3H$:

$$\psi_1 = 0,14\phi_1 + 0,33\phi_2 + 0,93\phi_3 ; E_1 = \alpha + 2,32 \beta$$

$$\psi_2 = -0,72\phi_1 - 0,61\phi_2 + 0,32\phi_3 ; E_2 = \alpha + 0,84 \beta$$

$$\psi_3 = -0,67\phi_1 + 0,72\phi_2 - 0,15\phi_3 ; E_3 = \alpha - 1,07 \beta$$

Quel est l'atome le plus susceptible d'être attaqué par un électrophile ?

Solution

Voir en annexe.

Exercice 9 : Prédiction de la réactivité du formaldéhyde : Agreg 1994C

1.a. 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 $\beta < 0$.

1.b. En déduire leurs expressions sur la base des orbitales atomiques χ_p .

1.c. Préciser quelle est l'orbitale liante et l'orbitale antiliante.

2. 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 ?

3. Justifier en utilisant les résultats des calculs précédents que le carbone du carbonyle soit le site d'attaque du nucléophile.

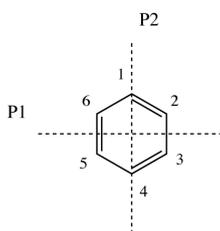
4. On s'intéresse maintenant à la directionalité, c'est-à-dire à la direction préférentielle d'approche du réactif. Soit θ l'angle d'attaque d'un réactif nucléophile, représenté par un ion hydrure, sur le site électrophile du groupe carbonyle. En analysant la nature des interactions entre les orbitales 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° .

Solution

Voir en annexe.

Apports de la symétrie

On peut simplifier les choses en considérant la symétrie. Prenons l'exemple du benzène :



On numérote les atomes participant au système π et on identifie les éléments de symétrie intéressants du système (les plans de symétrie P_1 et P_2), qui sont aussi éléments de symétrie des OM par application du principe de Curie. On écrit ensuite le système d'équation séculaire du système, en utilisant le changement de variable présenté précédemment :

$$\begin{array}{rcl}
 xc_1 + c_2 & & + c_6 = 0 \\
 c_1 + xc_2 + c_3 & & = 0 \\
 c_2 + xc_3 + c_4 & & = 0 \\
 c_3 + xc_4 + c_5 & & = 0 \\
 c_4 + xc_5 + c_6 & & = 0 \\
 c_1 & + c_5 + xc_6 & = 0
 \end{array}$$

On simplifie ensuite le système pour chaque symétrie. Par exemple, on prend d'abord les OM symétriques par rapport à P_1 et P_2 , qui abouti à dire que $c_1=c_4$ et $c_2=c_3=c_5=c_6$, soit finalement :

$$\begin{aligned} xc_1 + 2c_2 &= 0 \\ c_1 + (x+1)c_2 &= 0 \end{aligned}$$

On obtient alors un système facilement soluble, et l'expression et énergie de l'OM recherchée si l'on applique la méthode précédemment exposée. On fait ensuite de même avec les autres symétrie :

- antisymétrie par rapport à P_1 et P_2 : $c_1=c_4 = 0$ et $c_2=-c_3=c_5=-c_6$.
- symétrie par rapport à P_1 et antisymétrie par rapport à P_2 : $c_1=c_4 = 0$ et $c_2=c_3=-c_5=-c_6$.
- antisymétrie par rapport à P_1 et symétrie par P_2 : $c_1=-c_4 = 0$ et $c_2=-c_3=-c_5=c_6$.

Polyènes conjugués : formule de Coulson

• Pour un polyène cyclique (annulène) à n carbones, la formule de Coulson permet de trouver directement les valeurs des énergies des orbitales moléculaires du système π :

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos \frac{2i\pi}{n}$$

avec i un nombre entier relatif tel que $-\frac{n}{2} \leq i < \frac{n}{2}$ si n est pair, $-\frac{n-1}{2} \leq i < \frac{n-1}{2}$ si n est impair. Ce résultat est graphiquement réobtenable à l'aide des cercles de Frost (Fig. 18). On inscrit en fait l'annulène dans un cercle de centre α et de rayon 2β , avec sa pointe vers le bas.

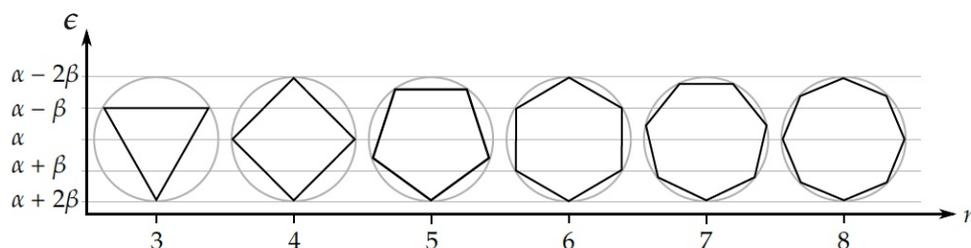


Figure 18 – Cercles de Frost pour plusieurs polyènes cycliques

• Pour un polyène linéaire à n carbones, la formule de Coulson est la suivante :

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos \frac{i\pi}{n+1}$$

avec $i \in [1, n]$.

De la même manière on peut retrouver les résultats graphiquement, en inscrivant cette fois le polyène linéaire dans un demi-cercle de centre α et de rayon 2β , avec ses extrémités positionnées en haut et en bas du demi-cercle (Fig. 19).

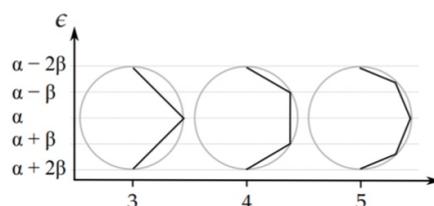


Figure 19 – Cercles de Frost pour plusieurs polyènes linéaires

Par ces formules, on remarque que plus un système est conjugué, plus les niveaux des HO et BV sont proches, et donc plus l'absorption se fait dans le visible (**effet bathochrome**).

Enfin, on définira les différents critères d'aromaticité des polyènes (Fig. 20), qui pourront intervenir dans l'étude des réactions péricycliques entre autres :

- Le **critère d'aromaticité de Hückel** (qui n'est pas celui retenu par l'IUPAC) est qu'un annulène sans demi-tour est aromatique s'il possède $4n+2$ électrons, et est antiaromatique s'il en possède $4n$.
- Le **critère d'aromaticité de Möbius** est qu'un annulène présentant 1 demi-tour est aromatique s'il possède $4n$ électrons, et est antiaromatique s'il en possède $4n+2$.

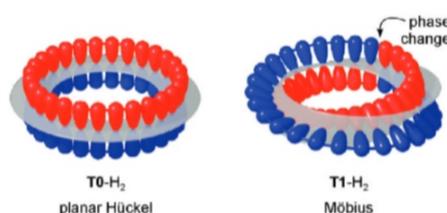


Figure 20 – Aromaticité suivant Hückel ou Möbius : anneaux de Hückel ou de Möbius.

Ce qu'il faut retenir - Orbitales moléculaires et réactivité

- **Règle de la HO** : Une molécule adopte en général la géométrie pour laquelle l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée (HO) est la plus basse.
- **Hypothèse de Fukui** : Dans le cas de réactions sous contrôle orbitalaire, toute la réactivité d'une réaction peut être étudiée à partir de l'examen des interactions entre orbitales hautes occupées HO et orbitales basses vacantes BV des entités chimiques mises en jeu lors de la réaction.
- Connaître les **coefficients** portés par chaque atome (càd la contribution de chaque OA) au sein d'une orbitale frontière permet de "localiser" la réactivité de la molécule : pour deux molécules réagissant ensemble, les interactions se font entre les atomes portant les plus forts coefficients (en valeur absolue) au sein des orbitales frontières mises en jeu. Ces orbitales frontières sont choisies de sorte que l'écart énergétique entre elles soit minimal).
- **La méthode de Hückel simple** permet de trouver facilement les énergies et expression des orbitales moléculaires d'un système π d'une molécule conjuguée.

VI Réactions péricycliques

Cette partie sur les réactions péricycliques est extraite du cours de Martin Vérot, sur son autorisation de reproduction. Nous en aurons recopié les passages nous semblants essentiels et vous retrouverez plus de détails sur le polycopié original à cette adresse-ci (chapitre 7) : <http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-orbitale-L3.pdf> Toute réutilisation des ressources en découlant est soumise à son autorisation.

Réaction péricyclique

Une réaction péricyclique est une réaction concertée (càd en une seule étape, dans laquelle les liaisons formées ou rompues le sont de manière synchrone ou quasi-synchrone), dont l'état de transition est cyclique, et sur lequel sont délocalisés tous les électrons des liaisons affectées par le mécanisme réactionnel.

On peut distinguer différentes grandes classes de réactions péricycliques.

- La classe la plus courante est celle des **cycloadditions**. Deux réactifs insaturés distincts réagissent pour former deux liaisons σ . Cela se traduit par une diminution du nombre d'insaturations. Elles sont notées en fonction du nombre d'électrons impliqués par chacun des réactifs entre crochets. Par exemple, une réaction de Diels-Alder pourra être notée $[\pi 4_s + \pi 2_s]$.^(b) La réaction inverse est une cycloélimination.^(c)

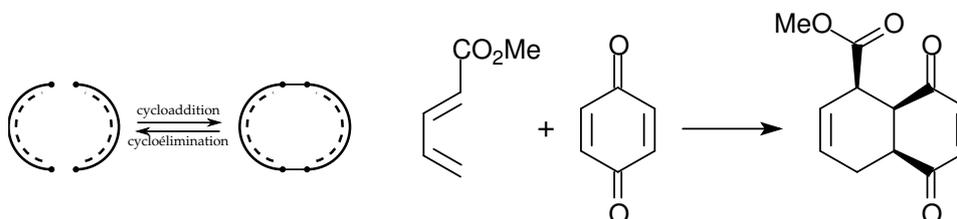


Figure 21 – Exemple de réaction de Diels-Alder au cours de laquelle il y a création simultanée de trois centres chiraux.

- Il y a également les **réactions électrocycliques** qui sont des réactions *unimoléculaires* pour lesquelles il y a formation d'une liaison σ entre deux atomes placés aux extrémités d'un système π . Ces réactions sont réversibles. Cependant, la formation d'une liaison σ à la place d'une liaison π favorise généralement le sens correspondant à la création du cycle, sauf en cas de contrainte stérique forte pour la création du cycle.

(b). Les notations s et a font référence au mode d'attaque.

(c). Le terme de rétrocyclisation est désuet.

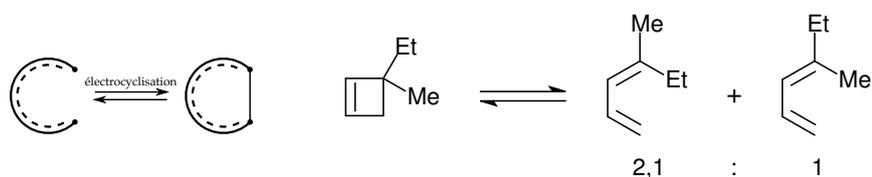


Figure 22 – Ouverture stéréosélective d'un cyclobutane. Le composé *Z* est obtenu majoritairement malgré la gêne stérique.

- La troisième classe est constituée des **transpositions sigmatropiques**. Pour ces réactions, il y a formation et rupture d'une liaison σ et réarrangement du système π suite à cette réorganisation moléculaire.

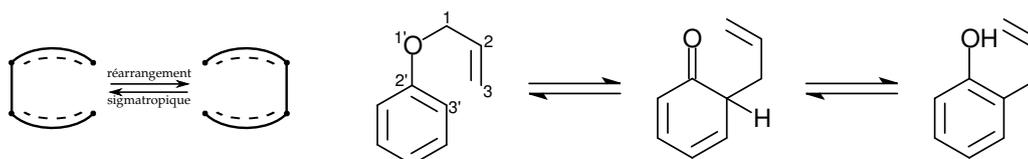


Figure 23 – Transposition de Claisen pour lequel la première étape est une transposition sigmatropique.

- **Les réactions de transfert de groupe** dont on ne parlera pas ici. Les curieux pour s'intéresser aux « *ene reactions* » qui forment la catégorie de réactions la plus représentative de cette classe..

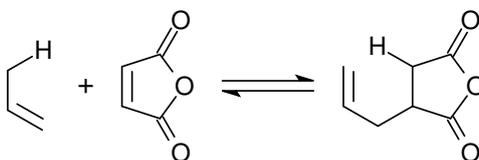


Figure 24 – Exemple de « *ene reaction* ».

VI.1 Réactions de cycloaddition

Cycloaddition

Réaction inter- ou intra- moléculaire de formation de cycle dans laquelle les électrons des liaisons σ qui se forment proviennent d'électrons π ou n des réactifs.

Les réactions de cycloaddition sont notées $[n + m]$ avec n et m le nombre d'électrons impliqués dans la réaction. Il est possible d'ajouter un indice après n et m pour indiquer le type d'attaque : a pour *antarafacial* et s pour *suprafacial* (figure 25). L'indice avant n et m indique le type d'électrons concernés : σ ou π . La réaction de Diels-Alder correspond à une cycloaddition $[\pi 4_s + \pi 2_s]$

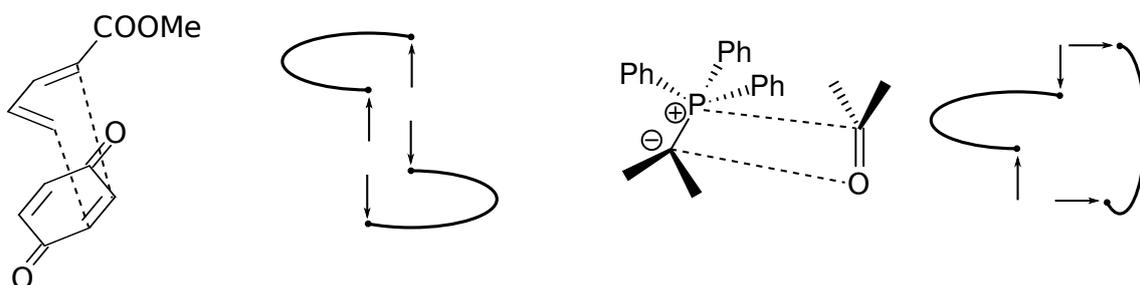


Figure 25 – Exemples de cycloadditions. À gauche, une approche supra-supra pour une réaction de Diels-Alder. À droite, une approche supra-antara pour une réaction de Wittig. Il est également possible d'avoir des approches antara-antara mais elles sont rares.

VI.1.1 Règles de Woodward-Hoffmann

Énoncé

Woodward et Hoffmann ont pu faire le lien entre les modes d'attaques favorisés et le nombre total d'électrons impliqués. Les règles de Woodward-Hoffmann permettent de prédire la stéréosélectivité de la réaction qui est contrôlée par le mode d'attaque.

	Processus thermique	Processus photochimique
$n + m = 4p$	s-a, a-s	s-s (a-a)
$n + m = 4p + 2$	s-s (a-a)	s-a, a-s

Table 1 – Règles de Woodward-Hoffmann donnant les modes d'attaque favorisés pour les cycloadditions.

Le plus simple est de retenir qu'une réaction de Diels-Alder est s-s. Tout le reste du tableau peut ensuite être déduit car en changeant « de parité d'électrons », le mode d'attaque préférentiel est changé. De même lors du passage d'un processus thermique à un processus photochimique.

Démonstration avec les diagrammes de corrélation

La justification la plus courante se fait avec les diagrammes de corrélation. Le principe est de regarder l'évolution énergétique de certaines orbitales pour prédire l'existence de barrières énergétiques selon le mode de réaction considéré. Il faut en général procéder par étapes :

Méthode : Etablir un diagramme de corrélation

1. Regarder quels sont les éléments de symétrie conservés au cours de la réaction ;
2. Classifier les orbitales des réactifs et des produits par rapport à leur propriété de symétrie ou d'antisymétrie pour les éléments de symétrie conservés ;
3. Tracer un diagramme de corrélation entre les orbitales moléculaires des réactifs et des produits ;
4. À partir de ce diagramme, tracer un diagramme de corrélation entre états électroniques ;
5. Conclure sur l'existence d'une barrière énergétique ou non.

Ces étapes peuvent être illustrées pour la réaction théorique entre le butadiène et l'éthylène.^(d) Toutes les démonstrations utilisant les diagrammes de corrélation reposent très fortement sur les propriétés de symétrie. La présence de substituant ne modifie pas trop les résultats car les tendances générales sont conservées. Cependant, dans le cas des réactions de Wittig ou la dissymétrie de la liaison P=O est très forte, les règles de Woodward-Hoffmann peuvent ne pas être tout le temps vérifiées.^(e)

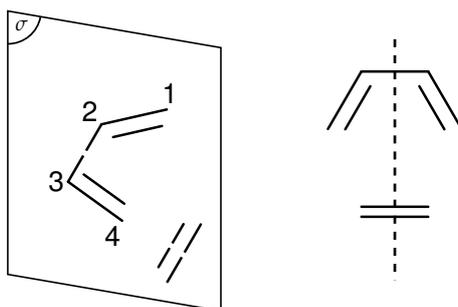


Figure 26 – Élément de symétrie conservé : le plan médiateur des deux molécules.

Étape 1 Le seul élément de symétrie conservé est le plan médiateur des deux molécules. (figure 26)

Étape 2 Les énergies du butadiène et de l'éthylène sont celles vues précédemment. On utilise les diagrammes du butadiène et de l'éthylène précédemment établis pour le placement énergétique des orbitales des réactifs. Pour les produits, les orbitales correspondent aux orbitales σ et σ^* pour chacune des liaisons *respectant la symétrie de la molécule*. L'ordre énergétique des orbitales pour les réactifs est plus qualitatif. Cependant, il y a quelques principes directeurs : le recouvrement σ est toujours plus fort que le recouvrement π . Ensuite, les orbitales sont classées en fonction du nombre d'interactions liantes et antiliantes. Les interactions selon les liaisons formées étant plus fortes qu'entre les liaisons de part et d'autre du plan de symétrie.

(d). En pratique, la réaction la plus favorable est une réaction [4+2] entre deux molécules de butadiène. Le mélange final est donc une combinaison des différents produits et réactifs dans le milieu.

(e). On représente souvent une approche supra-antara pour justifier la sélectivité alors qu'en pratique ce n'est pas forcément le cas.

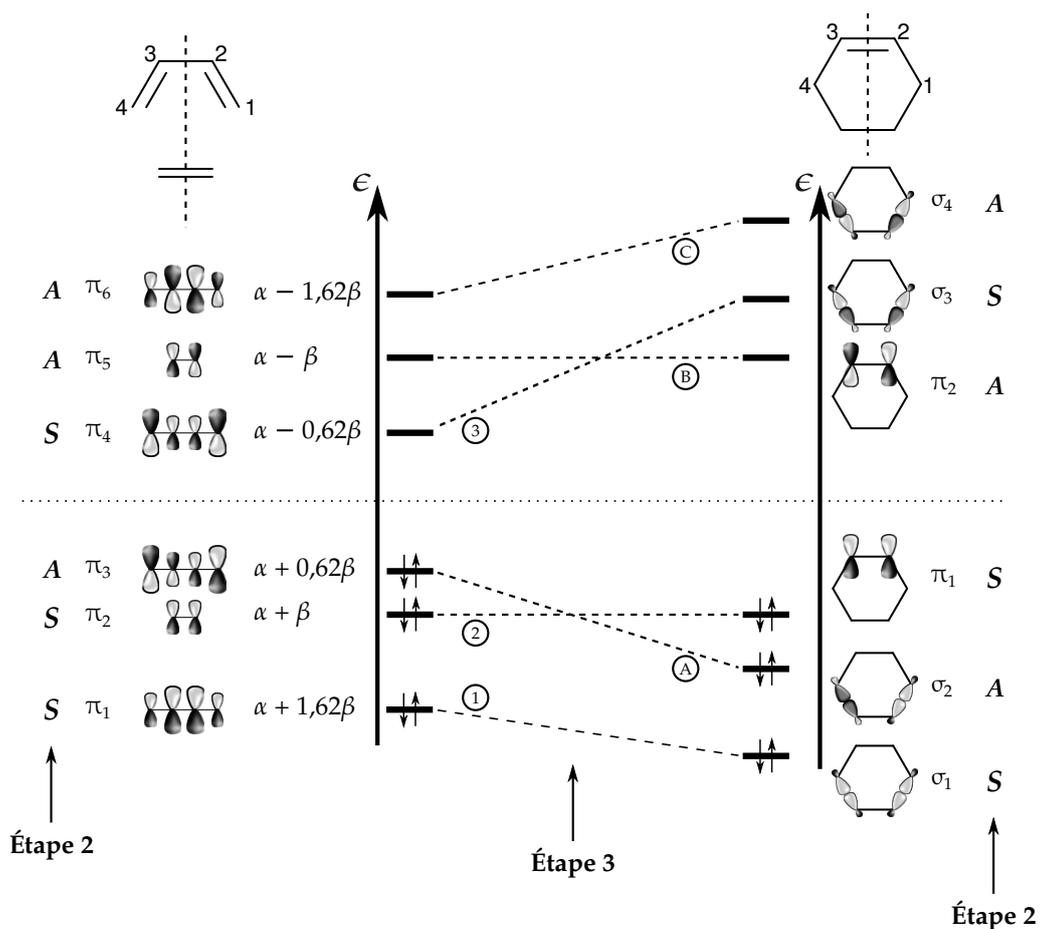


Figure 27 – Diagramme de corrélation orbitaire obtenu après avoir effectué les étapes 2 et 3.

Étape 3 Pour simplifier, l'évolution entre les énergies des orbitales moléculaires entre les réactifs et les produits est supposée linéaire. Il faut éviter tout croisement entre orbitales de même symétrie lors de la corrélation. Pour cela, le plus simple est de corréler les orbitales ayant la même symétrie de plus basse énergie entre elles puis de réitérer l'opération jusqu'à avoir corrélié toutes les orbitales. (Ce qui correspond au tracé des traits ①, ②, ③ puis ④, ⑤, ⑥)

Étape 4 Il est ensuite possible de tracer un diagramme de corrélation entre états électroniques à partir du diagramme 27. Pour cela, il est possible de se limiter uniquement au fondamental et l'état mono-excité de plus basse énergie ainsi que les états avec lesquels ils corrélient pour le réactif et le produit (soit au plus 8 états). Le premier tracé en pointillé correspond aux corrélation entre état (traits pointillés de la figure 28). Le tracé définitif (en traits pleins) corrige le premier tracé de manière à empêcher les croisements entre états de même symétrie.

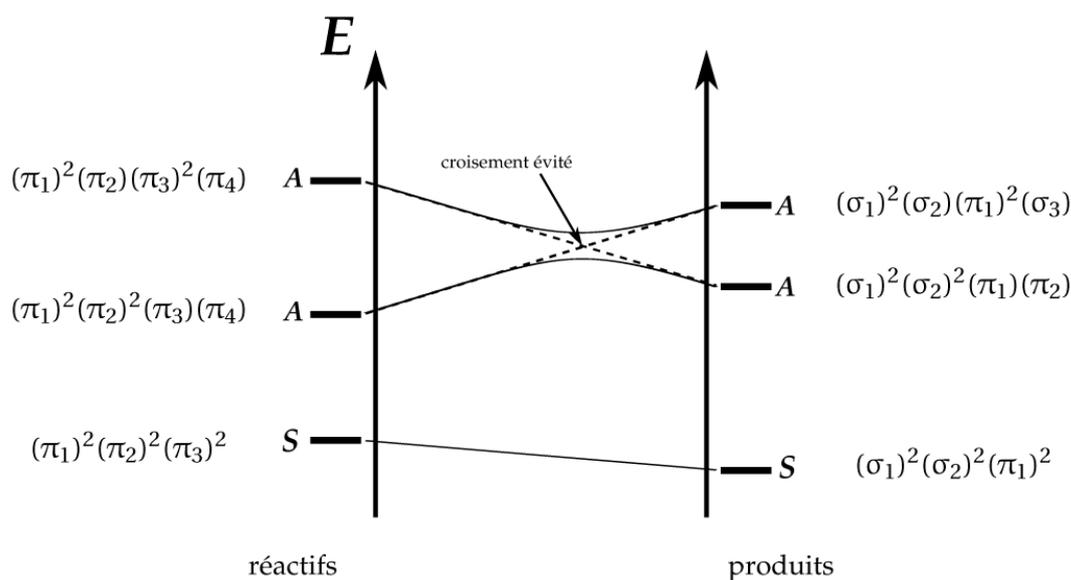


Figure 28 – Diagramme de corrélation d'états pour une cycloaddition [4 + 2].

Étape 5 La figure 28 montre qu'il n'y a pas de barrière à l'état fondamental mais qu'il y en a une à l'état excité. La réaction thermique (qui suit l'état fondamental) est donc autorisée pour une approche s-s à $4p + 2$ électrons alors qu'elle ne l'est pas par voie photochimique. En effet, il y a une barrière énergétique à franchir pour passer des réactifs aux produits pour les états mono-excités.

Ici, tous les états énergétiques ne sont pas traités (il y en a beaucoup trop à prendre en compte). Mais qualitativement, le résultat reste tout de même bon en se limitant à ces états là car ils portent l'essentiel de la physique du problème : il y a un croisement évité qui engendre une barrière énergétique à l'état excité.

L'énergie d'activation prédite est nulle pour passer des réactifs aux produits. En pratique, il faut ajouter le premier terme répulsif de l'équation de Klopman-Salem qui fait que les réactions de cycloaddition passent tout de même par un état de transition.

La démonstration pour montrer qu'une approche s-a est interdite pour une cycloaddition à $4p + 2$ électrons est strictement identique : le diagramme anticipe alors

une barrière d'énergie à l'état fondamental alors qu'il n'y en a pas pour l'état mono-excité. ^(f)

VI.1.2 Réaction de Diels-Alder

Les réactions de Diels-Alder sont les cyclo-additions de type $[\pi 4_s + \pi 2_s]$. 4 centres stéréogènes sont formés lors de la réaction de manière contrôlée en une seule étape. C'est cette forte sélectivité qui explique le Nobel attribué en 1950 à Diels et Alder. Le réactif intervenant via 2 électrons π est appelé diène et le réactif faisant intervenir 4 électrons π est appelé diénophile.

Régiosélectivité Les réactions péryclicques sont toutes concertées, cependant, elles peuvent être asynchrones. C'est à dire que dans l'état de transition, les deux liaisons σ formées n'ont pas forcément des géométries proches. C'est le cas s'il y a des substituants électro-actifs qui brisent la symétrie et qui influent sur la position de la HO ou de la BV.

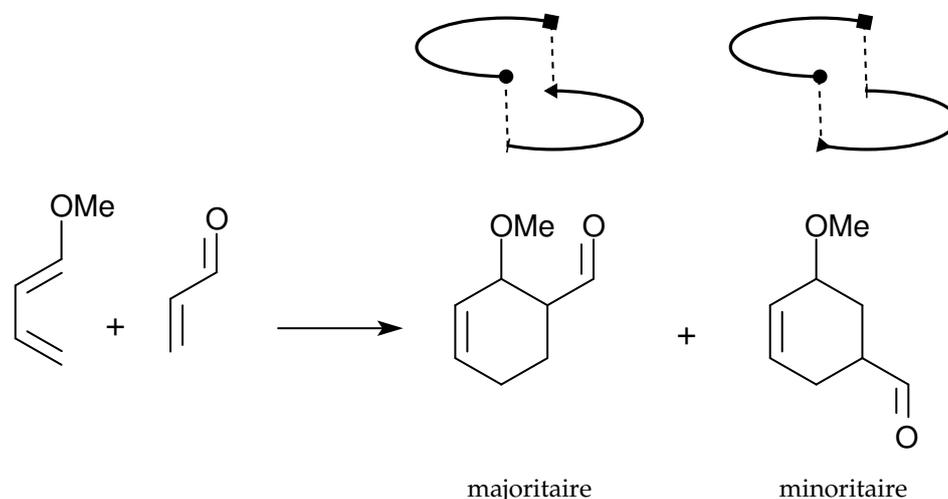


Figure 29 – Représentation schématique des deux régiosélectivité possibles. En fonction des groupes électro-actifs placés sur le diène et sur le diénophile, l'une ou l'autre des régiosélectivité peut être favorisée.

Pour maximiser la valeur de ΔE dans l'équation de Klopman-Salem, il faut maximiser le recouvrement entre gros coefficients. En présence de substituants donneurs ou accepteurs, il faut donc faire un calcul rapide pour obtenir les coefficients et trancher sur la régiosélectivité favorisée. ^(g) L'évolution qualitative des positions énergétique est prévisible mais l'obtention des coefficients nécessite d'aller au minimum à l'ordre deux de la théorie des perturbations, ce qui n'est pas beaucoup plus rapide que d'utiliser HuLiS. De plus, il faut faire attention : l'utilisation des formes mésomères ne marche pas toujours pour avoir une idée qualitative de la position des gros coefficients dans la HO et la BV. ^(h)

(f). Voir Hiberty page 108.

(g). Voir le Fleming page 225 qui donne tous les cas en fonction de la position du donneur ou de l'accepteur sur le diène et/ou sur le diénophile.

(h). Encore une fois, voir le Fleming page 229 pour un contre-exemple.

Stéréosélectivité Pour l'approche s-s, il reste deux modes d'approches : l'approche *endo* et l'approche *exo*.

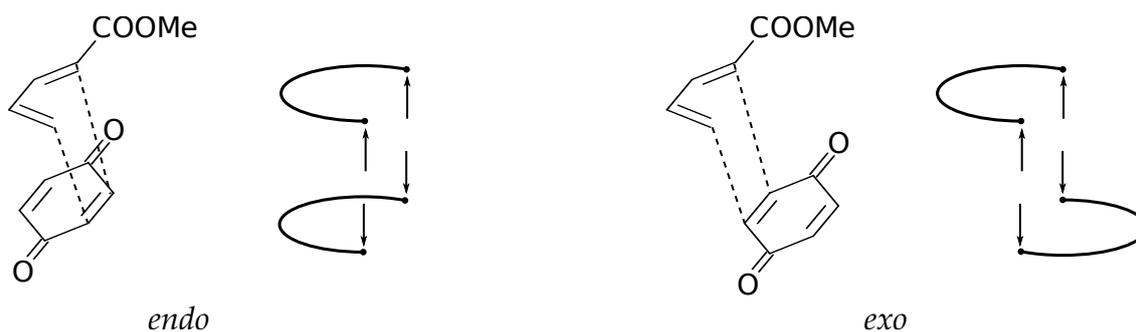


Figure 30 – Orientation *endo* ou *exo* pour une approche s-s.

En général, c'est le produit issu de l'orientation *endo* qui est majoritairement observé. Ceci ne peut pas être expliqué avec la gêne stérique qui est plus importante dans le cas de l'approche *endo*. La justification la plus utilisée est d'invoquer des interactions orbitales secondaires entre atomes non terminaux du diène substitué et du diénophile. Cependant, cette justification n'est pas très convaincante car plusieurs faits expérimentaux ne confirment pas cette hypothèse.⁽ⁱ⁾ Il faudra vous contenter de cette justification dans le cadre de l'agrégation !

⊙ A retenir : règle de l'endo

Le composé *endo* est en général majoritaire, du fait d'interactions orbitales secondaires stabilisantes).

Règle d'Alder Il est possible de faire un lien entre la hauteur de la barrière d'activation et la valeur du terme perturbatif issu du troisième terme de l'équation de Klopman-Salem : plus l'interaction orbitale sera forte, plus la barrière d'activation sera faible. Dans le cas du butadiène et de l'éthylène, il y a une stricte symétrie pour l'écart énergétique HO/BV du diène et du diénophile. Cependant, pour maximiser l'interaction, il peut être préférable de baisser autant que possible la BV de l'un des deux réactifs et d'augmenter l'énergie de la HO de l'autre. *La règle d'Alder* indique qu'il est plus favorable sur le plan cinétique d'avoir une HO haute sur le diène et une BV basse sur le diénophile. Il est possible de faire l'inverse, (on parle alors de réaction de Diels-Alder à demande inverse) mais c'est cinétiquement moins favorable sans que l'on puisse l'expliquer simplement.

⊙ A retenir : règle d'Alder

Un diène est d'autant plus réactif lors d'une cycloaddition qu'il possède des groupements électrodonneurs.

Un diénophile est d'autant plus réactif qu'il possède des groupements électroattracteurs.

(i). Voir Fleming pages 235 à 238.

💡 Autres réactions de cycloadditions à connaître

Parmi les réactions de cycloadditions, on pourra mettre en lumière les réactions classiques suivantes :

- **RÉACTION DE WITTIG** : Bien qu'il s'agisse d'une cycloaddition [2+2], l'absence de symétrie permet tout de même une approche s-s.
- **RÉACTIONS CHÉLÉTROPIQUES** : ce sont des cycloadditions où un des deux réactifs n'intervient que par un seul atome. L'orientation et le décompte électronique est alors un peu plus technique et les règles de Woodward-Hoffmann ne s'appliquent pas directement.
- **ADDITIONS 1,3 DIPOLAIRES** : ce sont également des réactions de cycloaddition qui font intervenir des 1,3 dipôles comme l'ozone, le diazométhane ou les azotures. Plutôt que de parler de diénophile, on parle alors de dipolarophile. L'intérêt de ces réactions est de pouvoir avoir des dipôles et/ou des dipolarophiles qui peuvent se comporter comme des électrophiles ou comme des nucléophiles. La stéréosélectivité est beaucoup plus faible que pour la réaction de Diels-Alder. L'ozonolyse des alcènes passe par une addition 1,3 dipolaire.

VI.2 Réactions électrocycliques

Pour les réactions électrocycliques, il existe deux modes d'ouverture et de fermeture. Ces deux modes sont appelés conrotatoire (ou antara) et disrotatoire (ou supra). La distinction se fait en regardant le sens de rotation des orbitales π formant la liaison σ dans le sens de la fermeture. Si les deux orbitales ont le même sens de rotation, c'est conrotatoire (disrotatoire sinon).

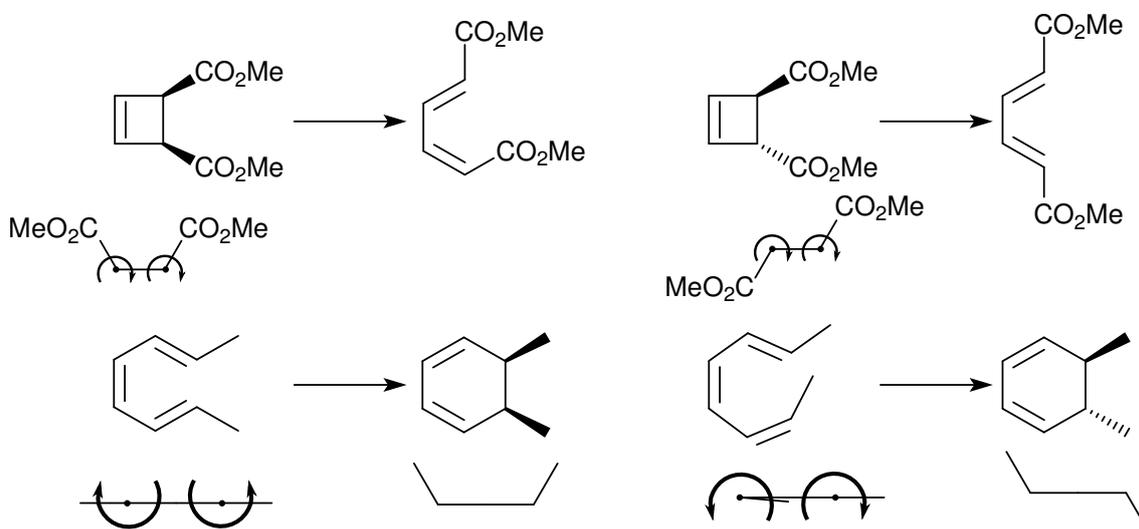


Figure 31 – Quelques exemples de réaction électrocyclique effectuées par voie thermique. Le mode de rotation des groupement favorisé dépend du nombre d'électrons impliqués. Le mode conrotatoire est favorisé pour $4p$ électrons et le mode disrotatoire pour $4p + 2$ électrons.

Il y a deux modes conrotatoires et disrotatoires qui sont possibles. Pour des molécules très symétriques, la gêne stérique va permettre de prévoir si l'un des deux isomères sera obtenu majoritairement.

VI.2.1 Règles de Woodward-Hoffmann

Énoncé

	Processus thermique	Processus photochimique
$n = 4p$	conrotatoire	disrotatoire
$n = 4p + 2$	disrotatoire	conrotatoire

Table 2 – Règles de Woodward-Hoffmann donnant les modes d'ouverture et de fermeture en fonction du nombre d'électrons impliqué dans la réaction électrocyclique.

Démonstration avec les diagrammes de corrélation

Il faut effectuer de la même manière que pour les cycloadditions. Les diagrammes de corrélation d'orbitale pour l'électrocyclisation du butadiène sont tracés pour le mode conrotatoire et disrotatoire. La seule différence entre les deux diagramme vient de l'élément de symétrie conservé qui est différent : dans un cas c'est un axe C_2 , dans l'autre, c'est un plan de symétrie σ .

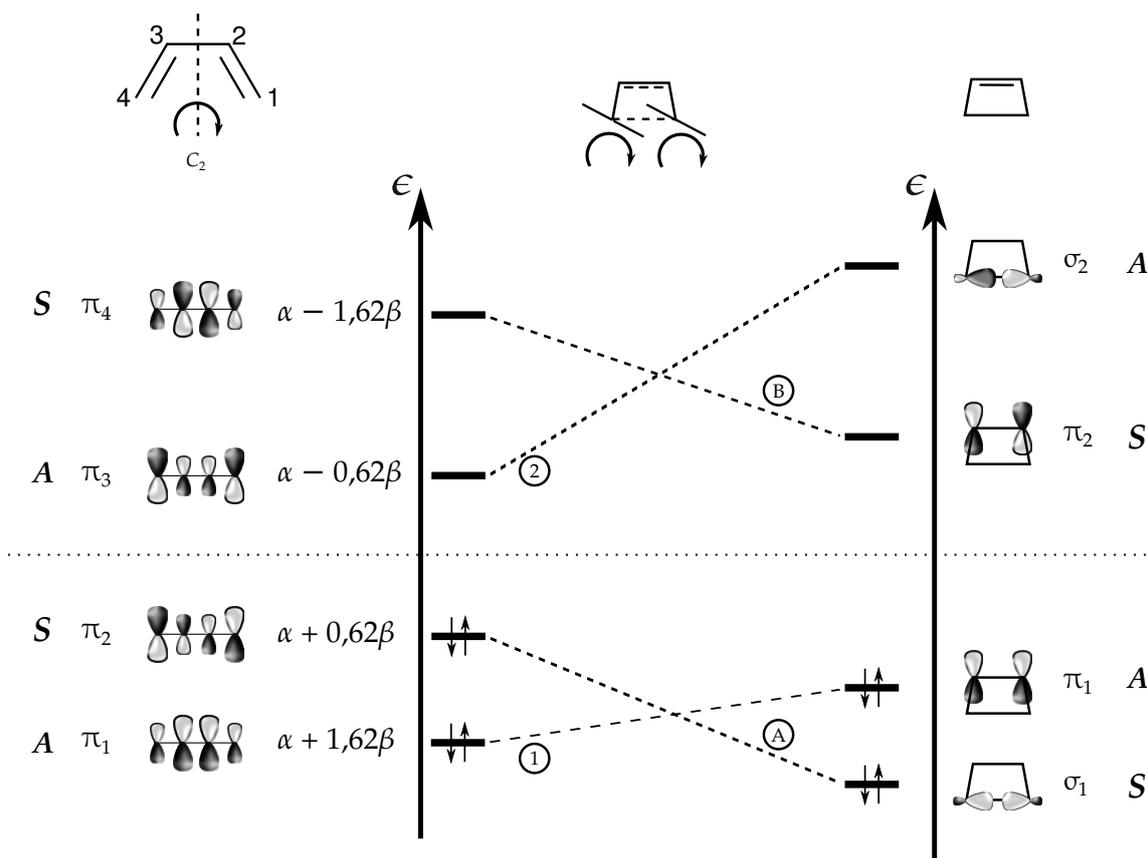


Figure 32 – Diagramme de corrélation orbitalaire pour une électrocyclisation conrotatoire du butadiène.

La figure 33 montre qu'il n'y a pas de barrière énergétique pour une électrocyclisation conrotatoire par voie thermique. Ce sera donc le processus favorisé pour $n = 4p$ électrons.

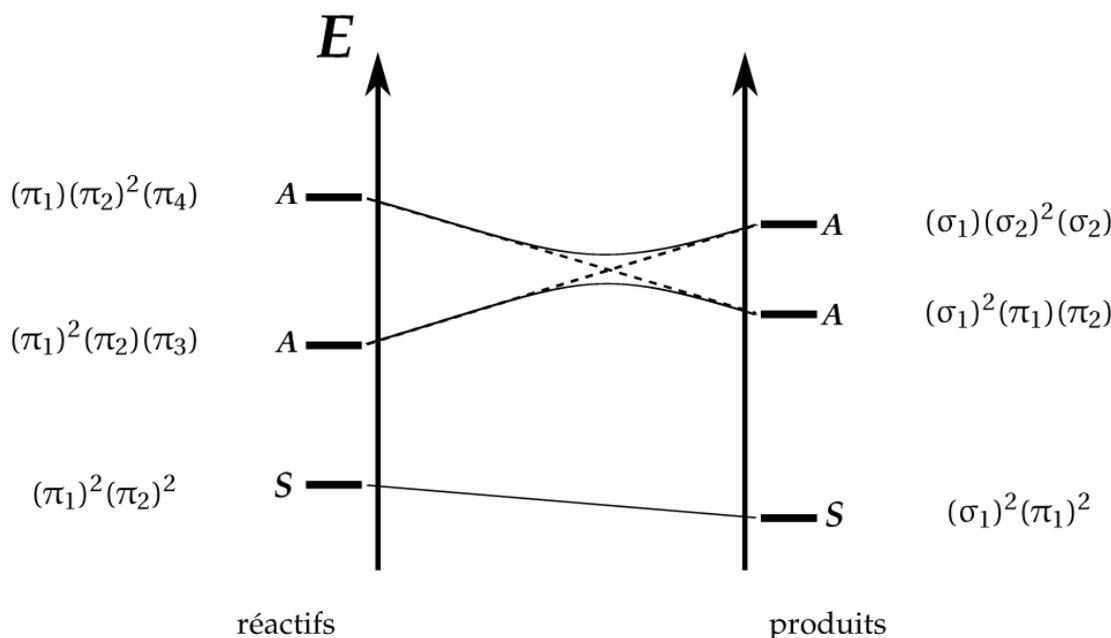


Figure 33 – Diagramme de corrélation d'états pour une électrocyclisation conrotatoire du butadiène.

Pour un processus photochimique, c'est une électrocyclisation disrotatoire qui va être favorisée car il n'y a pas de barrière à l'état excité alors qu'il y en a une pour le mode disrotatoire. En pratique, l'évolution du système est un peu plus complexe par voie photochimique :

1. La molécule est excitée avec une lampe UV. En pratique, même s'il n'y a pas de barrière à franchir à l'état excité par voie photochimique, il faut tout de même payer le coût énergétique pour passer à l'état excité.
2. La molécule évolue librement sur la surface d'énergie potentielle.
3. Lorsqu'elle arrive proche du point 3, le couplage entre la surface d'énergie potentielle du fondamental et du premier état excité est le plus fort, il est alors possible de passer de l'état excité au fondamental par voie non radiative ;
4. Une fois sur la surface d'énergie potentiel du fondamental, la réaction évolue vers les produits.

C'est une vision très simplifiée du processus réel mais qui permet de comprendre le passage des réactifs aux produits. La position des états antisymétrique peut être sujet à débat : intersection avec la surface d'énergie potentielle du fondamental, de l'état excité ou aucun des deux ^(j) ? Peu importe, le résultat qualitatif est inchangé. Par exemple, le Hiberty représente un diagramme avec un autre ordre énergétique page 98 pour la cyclisation disrotatoire, mais le résultat final est le même.

De manière plus générale, la prédiction d'une interdiction ou non par voie thermique peut se faire dès le tracé du diagramme de corrélation orbitalaire :

- s'il n'y a pas de corrélation entre la HO d'un réactif et une orbitale vacante du produit et s'il n'y a pas de corrélation entre la BV du réactif et une orbitale occupée du produit, alors la réaction est permise thermiquement. En pratique,

(j). C'est le cas représenté sur la figure 35

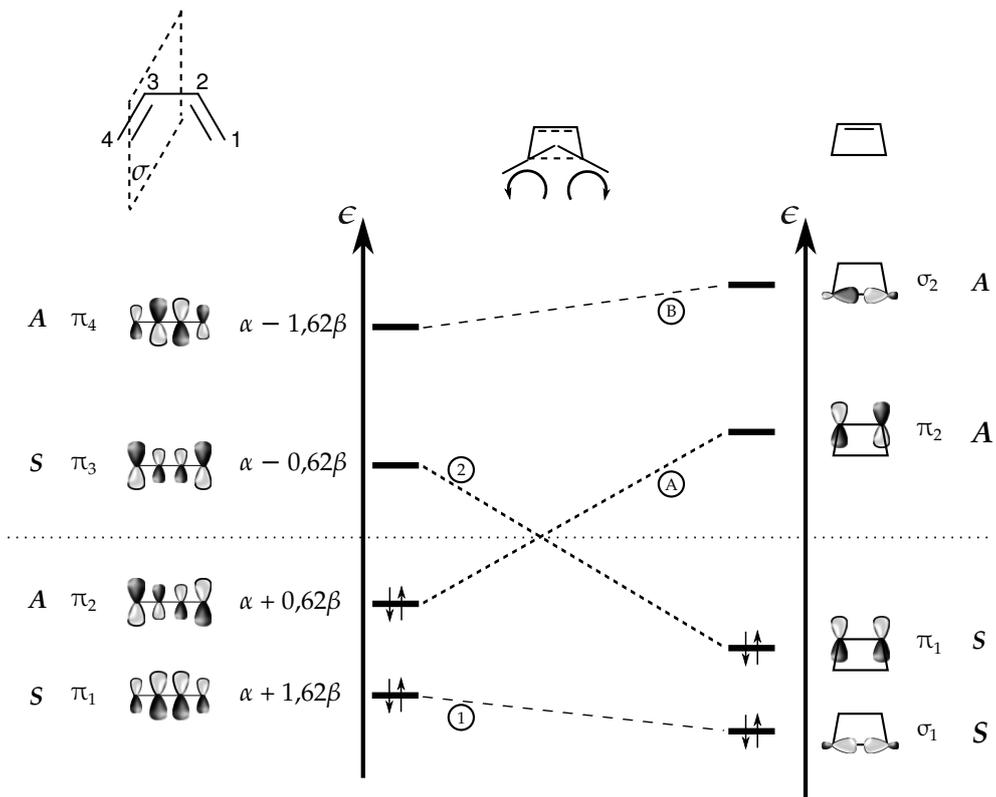


Figure 34 – Diagramme de corrélation orbitaire pour une électrocyclisation disrotatoire du butadiène.

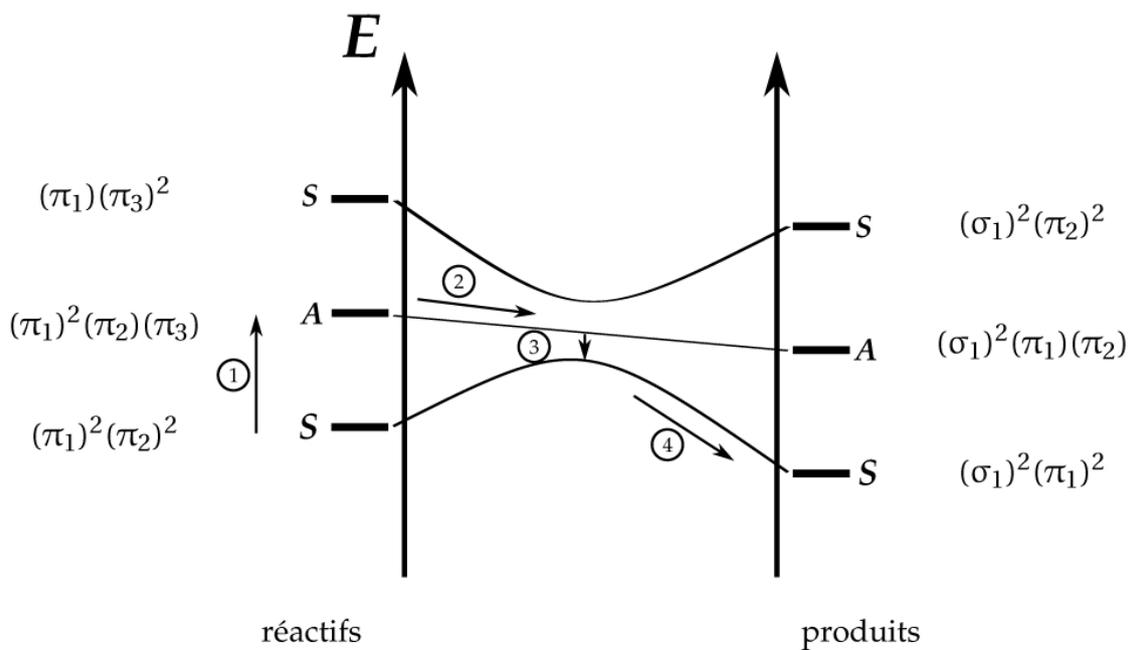


Figure 35 – Diagramme de corrélation d'états pour une électrocyclisation disrotatoire du butadiène.

c'est le cas sur les figures 27 et 32 où n'y a pas d'intersection avec la ligne en pointillés qui sépare la HO de la BV ;

- sinon, elle est permise par voie photochimique. Cela correspond à l'intersection avec la ligne pointillée matérialisant la séparation HO/BV sur la figure 34 ;

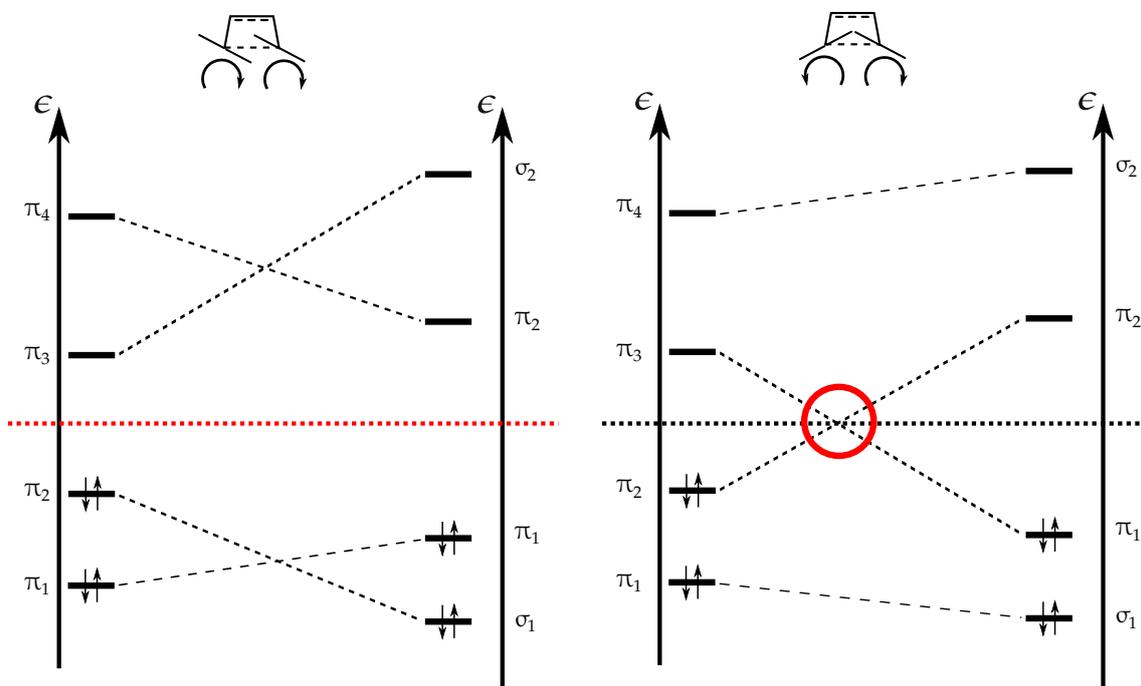


Figure 36 – La présence d'un croisement entre la HO et la BV pour le mode disrotatoire indique la présence d'une barrière par voie thermique (à droite). À l'inverse, l'absence de croisement indique qu'il n'y aura pas de barrière à franchir en mode conrotatoire (à gauche).

VI.2.2 Torquosélectivité

Lorsque la molécule est dissymétrique, un des deux modes conrotatoires ou disrotatoire est favorisé par rapport à l'autre. L'isomère pour lequel la gêne stérique est plus importante peut être obtenu de manière majoritaire, cela peut être expliqué avec des interactions orbitales secondaires. Pour en savoir plus, je vous recommande de lire le Fleming page 267 à 270 et le Nguyên pages 124 à 132.

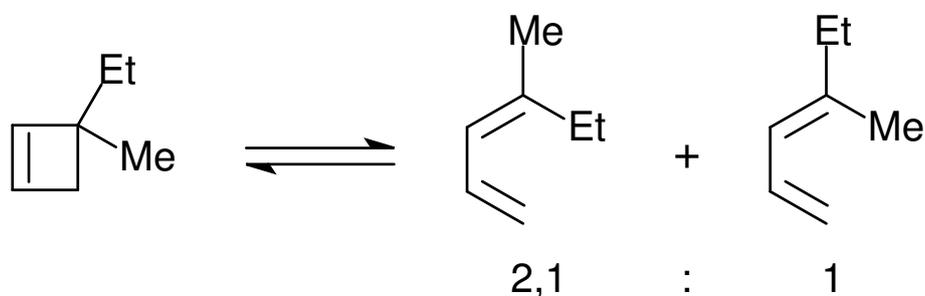


Figure 37 – Exemple de torquosélectivité. Le composé Z le plus encombré est majoritairement obtenu.

VI.3 Réactions de transposition sigmatropique

Les transpositions sigmatropiques sont notées en fonction de la position de la liaison σ rompue puis reformée ailleurs. Les atomes sont numérotés en partant de chaque côté de la liaison rompue et en donnant le numéro 1 à l'atome le plus proche de cette liaison ($1, \dots, n$) et ($1', 2', \dots, m$). La transposition est notée $[n, m]$.

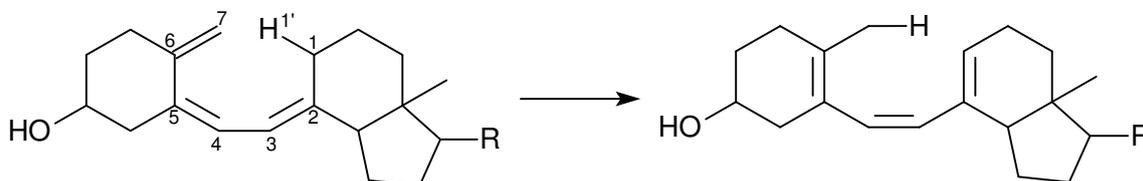


Figure 38 – Transposition sigmatropique par processus thermique pour la vitamine D. Il s'agit d'une transposition $[1,7]$

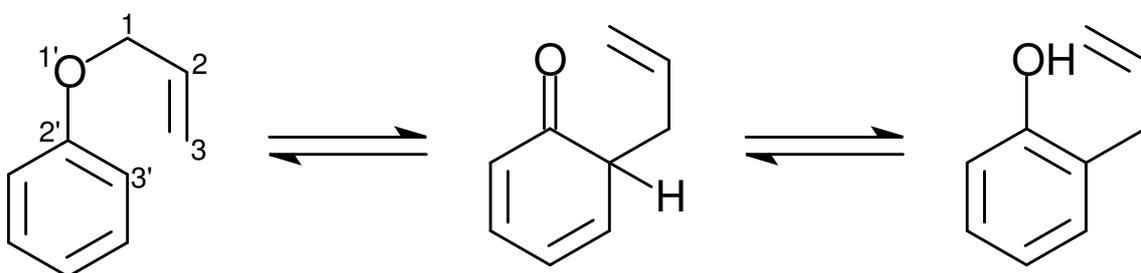


Figure 39 – Transposition de Claisen. La première étape est une transposition $[3,3]$.

Les transpositions ne peuvent avoir lieu que pour des liaisons vinyliques : ce sont les liaisons σ au contact du système π . Les liaisons plus éloignées du système π sont appelées liaisons allyliques. (figure 40)

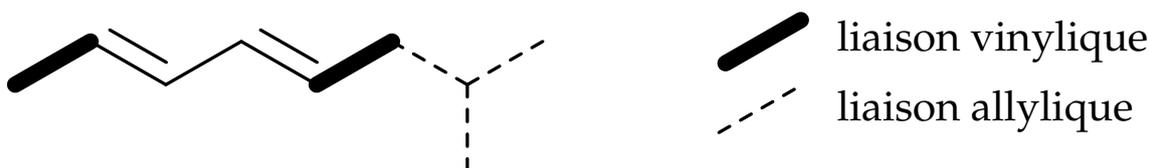


Figure 40 – Exemples de liaison allyliques et vinyliques.

Les transpositions ont également une sélectivité via un processus antarafacial ou suprafacial. Cela se traduit par le changement de place du groupement par rapport au plan délimité par les atomes formant le système π . Si l'atome qui migre est un hydrogène, les deux approches sont possible. Si le groupement qui migre est plus gros, la migration sera le plus souvent supra-supra pour éviter des contraintes stériques trop fortes.

VI.3.1 Règles de Woodward-Hoffmann

Énoncé

Le décompte du nombre d'électrons impliqué se fait de la manière suivante :

- Pour une transposition non ionique : on compte la totalité des électrons du système π impliqué plus les deux électrons impliqués dans la formation de la liaison σ vinylique ;
- Pour une transposition ionique :

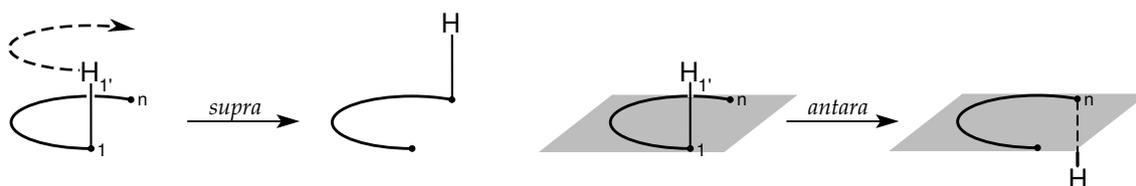


Figure 41 – Représentation schématique de migration *supra* et *antara* pour la migration d'un atome d'hydrogène.

	Processus thermique	Processus photochimique
$n = 4p$	s-a	s-s
$n = 4p + 2$	s-s	s-a

Table 3 – Règles de Woodward-Hoffmann donnant les modes de migration des liaisons allyliques pour les transpositions sigmatropiques.

- Si on a un anion, il faut alors prendre en compte le doublet non liant s'il participe au système π ;
- Si on a un cation, on procède comme pour une transposition non ionique.

Démonstration

On va ici supposer le cas d'une transposition non ionique. Dans ce cas, la transposition $[n,m]$ a lieu avec n et m impairs. L'état de transition dans lequel la liaison 1-1' est rompue est supposé précoce et la liaison $n-m$ n'est pas encore formée. Les

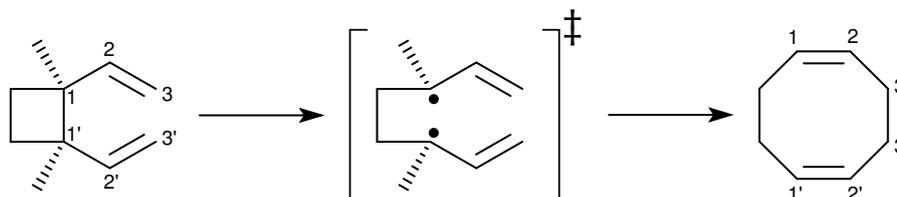


Figure 42 – Transposition de Cope ($[3,3]$). Le raisonnement porte sur l'état de transition précoce présenté au milieu de la figure.

deux fragments ont un nombre d'atomes n et m impairs et le même nombre d'électrons. Chaque fragment a alors un électron dans une orbitale simplement occupée (SOMO). Cette orbitale est strictement non liante et a la forme présentée à la figure 43. L'interaction entre les deux SOMO est supposée prépondérante.

Le recouvrement peut être étudié pour les orbitales portées par les atomes n et m :

- si $\frac{n+1}{2}$ et $\frac{m+1}{2}$ sont pairs, alors le recouvrement est non nul pour une approche supra-supra (cas à gauche de la figure 43). Cette approche est donc favorisée si $m + n = 4p + 2$.
- si $\frac{n+1}{2}$ est pair et $\frac{m+1}{2}$ est impair, alors le recouvrement est non nul pour une approche supra-antara (cas à droite de la figure 43). L'approche supra-antara est donc favorisée si $m + n = 4p$.

Les autres cas sont équivalents et aboutissent aux mêmes conclusions.

Ceci explique que seules les transpositions avec m et n impairs aient lieu : les coefficients sur les atomes paires sont tous nuls, il ne peut donc y avoir de transposition impliquant directement ces atomes. Cependant, dans le cas de transpositions

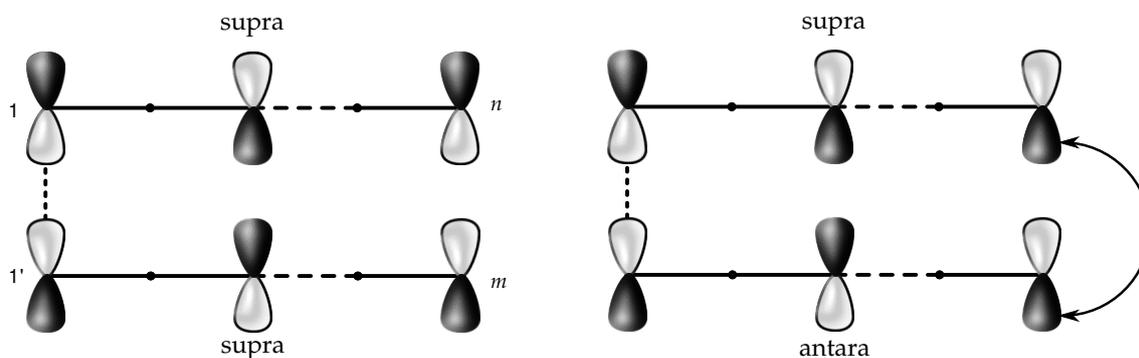


Figure 43 – Orbitale simplement occupées.

ioniques, il peut exister des transpositions [2,3] car les hypothèses utilisées ci-dessus ne s'appliquent plus.

Dans le cas où un des atomes est un atome d'hydrogène, la transposition est alors de type [1, n]. Comme une transposition [1,3] devrait être supra-antara, en pratique, la contrainte stérique est trop élevée et l'hydrogène ne peut pas changer de face.

VI.3.2 Stéréosélectivité

Si le groupe qui migre est un centre stéréogène porté par un carbone, il peut aussi bien y avoir rétention qu'inversion de configuration au niveau de ce centre. En pratique, il y a une rétention de configuration si la transposition implique $4n + 2$ électrons et une inversion de configuration si elle implique $4n$ électrons.

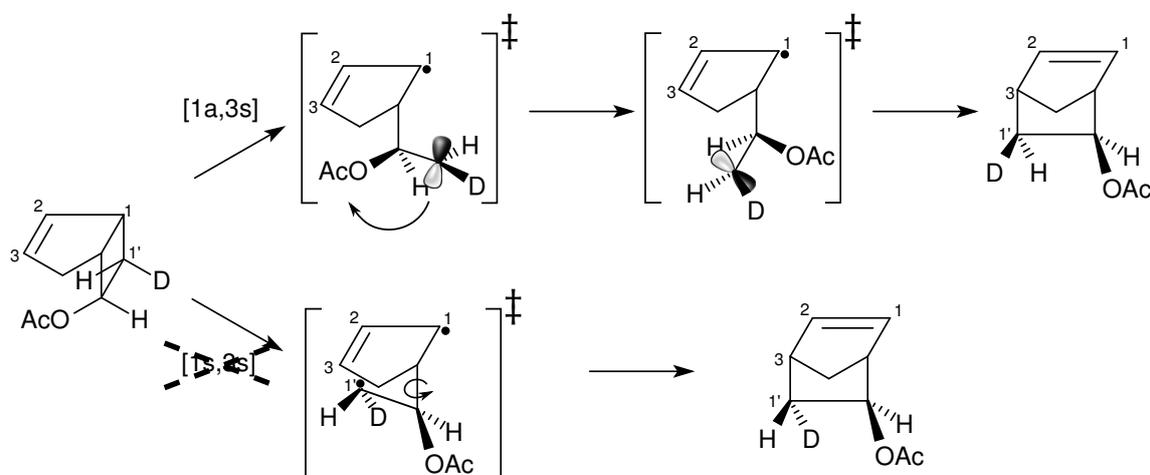


Figure 44 – Transposition d'un dérivé du bicyclo[3,2,0]heptène impliquant $4n$ électrons. Seul le produit issu de la transposition [1a,3s] est observé. Cela correspond à une inversion de configuration autour du carbone portant le groupement acétate. Le produit d'une transposition [1s,3s] qui découlerait d'une simple rotation autour de la liaison C-C n'est pas observé.

De même, pour les transpositions [3,3] (type Claisen, Cope, oxy-Cope), la possibilité d'avoir une transposition supra-supra avec potentiellement 4 centres stéréogènes peut compliquer l'analyse. En pratique, il faut représenter les 4 états de transition possibles et voir celui qui est le plus stabilisé en fonction des substituants. ^(k)

Pour les transpositions cationiques avec une transposition [1,2] (type Wagner-Meerwein (C-C), Beckman ou Curtius (C-N), Baeyer-Williger (C-O), pinacolique)

(k). voir page 189 du Hiberty.

il y a rétention de configuration.

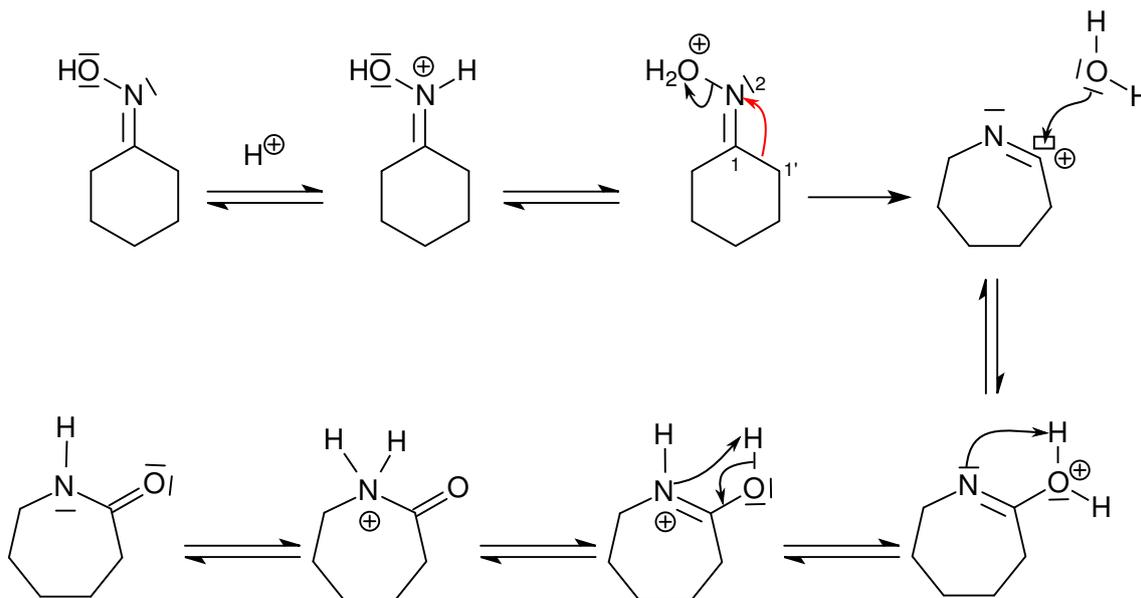


Figure 45 – Transposition de Beckman utilisée pour la production industrielle de l' ϵ -caprolactame. Il s'agit d'une transposition [1,2].

Les transpositions sur les molécules zwitterioniques peuvent être comprise avec le simple formalisme des flèches.

Pour vous entraîner sur les transpositions sigmatropiques, je vous recommande de lire et faire les exercices du Hiberty pages 183 à 202.

VI.4 Conclusion : les règles de Dewar-Zimmerman

Les différentes règles de Woodward-Hoffmann sont les suivantes :

		Processus thermique	Processus photochimique
Cycloadditions	$n + m = 4p$	s-a, a-s	s-s (a-a)
	$n + m = 4p + 2$	s-s (a-a)	s-a, a-s
Réactions électrocycliques	$n = 4p$	conrotatoire	disrotatoire
	$n = 4p + 2$	disrotatoire	conrotatoire
Transpositions	$n = 4p$	s-a	s-s
	$n = 4p + 2$	s-s	s-a

Table 4 – Règles de Woodward-Hoffmann.

Ces règles se résument sous une forme très compacte mais un peu plus « obscure ». Pour cela, il faut distinguer deux manières de refermer une chaîne d'atomes :

- soit en formant un cylindre, il s'agit d'un anneau de Hückel ;
- soit en retournant l'atome final, il s'agit d'un anneau de Möbius. Les formules de Coulson sont alors valables, il faut alors remplacer β par $\beta' = \beta \cos \frac{\pi}{n}$ dans le déterminant séculaire.

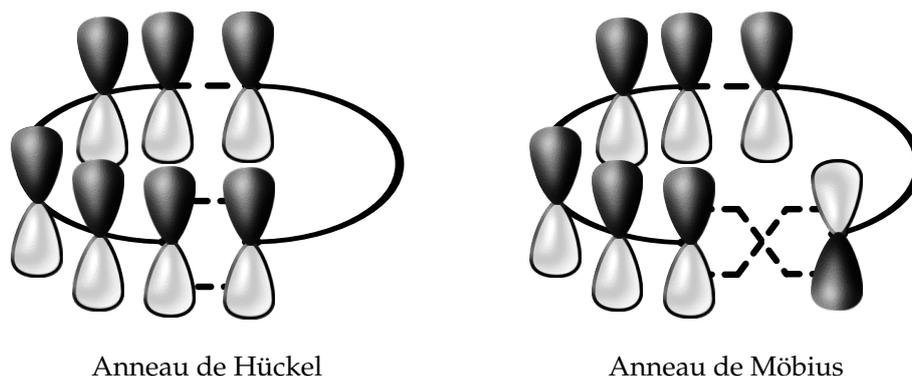


Figure 46 – Deux types de fermeture d'annulène : soit les extrémités se ferment en phase (anneau de Hückel) soit en antiphase (anneau de Möbius).

Un anneau de Hückel est aromatique s'il a $4n + 2$ électrons π alors qu'il est antiaromatique pour $4n$ électrons π . C'est l'inverse pour un anneau de Möbius.

L'ensemble des règles se résume alors sous la forme suivante :

Une réaction péricyclique est permise par voie thermique si l'état de transition correspondant est aromatique. Elle est sinon interdite.

où encore dit autrement ⁽¹⁾ :

Une réaction péricyclique est permise par voie thermique si la somme des composants intervenant par $(4n + 2)_s$ électrons ou $(4r)_a$ électrons est impaire.

(1). Voir Fleming page 201 et suivantes.

Exercice 10 : L'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 :

$$\alpha_O = \alpha + 2\beta \qquad \beta_{CO} = \beta_{OO} = \beta$$

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.

Exercice 10 : L'ozonolyse (suite) :

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 molozone 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.

Exercice 10 : L'ozonolyse (suite) :

Solution

Voir en annexe.

Exercice 11 : 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.)

Exercice 11 : Cyclisation de l'hexatriène :

Solution

Voir en annexe.

VII Autres applications de la chimie orbitale

Nous citerons dans cette partie quelques autres réactions chimiques ou systèmes chimiques où la théorie des orbitales moléculaires s'avère d'un grand secours dans la description des phénomènes mis en jeu.

VII.1 Les réactions polaires et radicalaires

Bon nombre d'exemples ont attiré à ce genre de réactions. Pour en savoir plus et si la curiosité vous titille, allez voir le livre "*Chimie organique : une approche orbitale*" de **Chaquin et Volatron**. Des informations sont aussi disponibles au chapitre 8 du cours de Martin Vérot : <http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-orbitale-L3.pdf>

VII.2 Les complexes de métaux de transition

Cette partie représente une dernière application importante à la chimie orbitale. Néanmoins, vous aurez très prochainement un cours entier à ce sujet et nous ne l'aborderons donc pas ici directement.

En attendant, je peux tout de même vous proposer la lecture (recommandée) de cette partie de cours que j'ai réalisée pour les agrégatifs de physique, disponible en ligne et qui reprend l'essentiel sur le sujet :

<http://perso.ens-lyon.fr/lilian.guillemeney/enseignements/>.

N'hésitez pas à me contacter pour toute question, je reste à votre disposition.
Bon courage!

Lilian Guillemeney
lilian.guillemeney@ens-lyon.fr
lilian.guillemeney@gmail.com

Bases de chimie théorique
Cours dispensé à l'ENS de Lyon
M2 Féadep - préparation à l'agrégation de Chimie
Septembre 2021