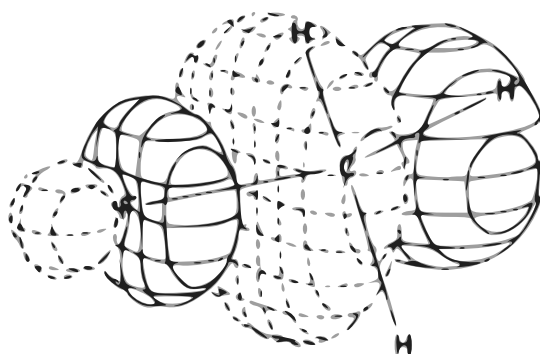
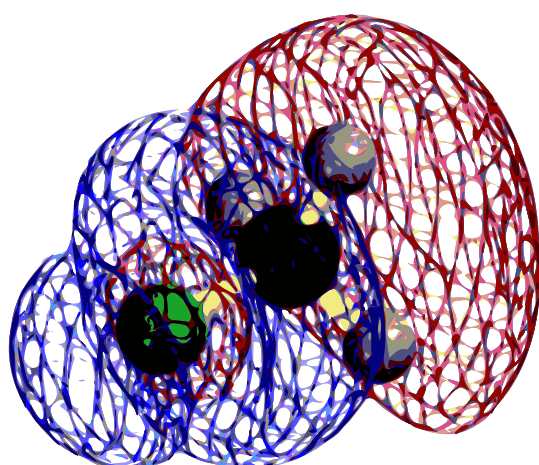




CHIMIE ORBITALAIRE

Théorie de Hückel, Réactivité, Règles de Woodward-Hoffmann, Transpositions

Martin VÉROT

Prix Nobel

- 1950 **Otto Diels, Kurt Alder** Pour avoir découvert et développé la synthèse diénique;
- 1966 **Robert Sanderson Mulliken** Pour son travail fondamental concernant les liaisons chimiques et la structure électronique des molécules par la méthode des orbitales moléculaires;
- 1979 **Herbert C. Brown, Georg Wittig** Pour les progrès apportés, par leurs travaux respectifs, sur les composés du bore et du phosphore, aux méthodes de la synthèse organique;
- 1981 **Ken'ichi Fukui, Roald Hoffmann** Pour leurs théories, développée chacune séparément, sur le cours des réactions chimiques;
- 1998 **Walter Kohn, John A. Pople** Pour ses développements de la théorie de la fonctionnelle de la densité et pour avoir développé des méthodes de calculs informatiques en chimie quantique;
- 2005 **Yves Chauvin, Robert Grubbs, Richard R. Schrock** Pour leurs travaux sur le développement de la méthode de la métathèse en synthèse organique

Table des matières

Introduction	7
1 Modèle quantique de l'atome	9
1.1 L'atome d'hydrogène	9
1.1.1 Représentation des orbitales	10
1.2 Atomes poly-électroniques	12
1.2.1 Approximation orbitalaire	12
1.2.2 Notion d'écrantage et de champ moyen	13
1.2.3 Remplissage électronique	14
1.2.4 Lien avec la classification périodique	14
2 Orbitales moléculaires	17
2.1 Hypothèses	17
2.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer	17
2.1.2 Méthode LCAO	18
2.1.3 Approximation monoélectronique/champ moyen	18
2.1.4 Déterminant séculaire	19
2.1.5 Recouvrement entre orbitales	21
2.2 Cas d'une interaction à deux orbitales de même énergie	22
2.2.1 Cas d'orbitales dissymétriques	25
2.2.2 Analyse du résultat	27
3 Méthode des fragments	29
3.1 Principe	29
3.2 Approche perturbative	29
3.2.1 Calcul général	30
3.2.2 Cas d'orbitales non dégénérées	30
3.2.3 Application à la méthode des fragments	32
3.3 Quelques fragments classique	37
3.3.1 Molécules diatomiques homonucléaires	37
3.3.2 Molécules diatomiques hétéronucléaires	40
3.3.3 Comment faire ses fragments	41
3.4 Diagramme de Walsh et géométrie	41
3.4.1 Règles de construction	42
3.5 Application à quelques molécules et géométries	43
3.5.1 AH ₂ linéaire (fragments)	43
3.5.2 AH ₂ coudé (Walsh)	43
3.5.3 AH ₃ plan (fragments)	45
3.5.4 AH ₃ pyramidal (Walsh)	46
3.5.5 AH ₄ tétraédrique (fragments)	47
3.5.6 AH ₄ plan carré (fragments)	48

4 Paramétrisation et méthode de Hückel	49
4.1 Méthode de Hückel simple	49
4.2 Méthode de Hückel étendue	50
4.2.1 Méthodologie	51
4.3 Applications	51
4.3.1 Éthylène	51
4.3.2 Propylène	52
4.3.3 Butadiène	52
4.3.4 Le benzène	53
4.3.5 Polyènes	53
4.3.6 Hydrocarbures alternants	55
5 Prédiction de la réactivité	57
5.1 Prédiction de réactivité et lien avec les profils d'énergie potentielle	57
5.2 Équation de Klopman-Salem	58
5.3 Hypothèse de Fukui	59
5.4 Exception notable : prédiction de la réactivité relative des dérivés carbonylés	61
6 Approche orbitale des réactions ioniques	63
6.1 Orbitales du groupe carbonyle	63
6.2 Assistance électrophile	63
6.3 Addition 1,2/1,4	63
6.4 Théorie HSAB, les fondements	65
6.5 Attaque non-perpendiculaire de Bürgi-Dunitz	66
7 Réactions péricycliques	67
7.1 Réactions de cycloaddition	68
7.1.1 Règles de Woodward-Hoffmann	68
7.1.2 Réaction de Diels-Alder	73
7.1.3 Cas des réactions de Wittig	74
7.1.4 Réactions chélétropiques	74
7.1.5 Additions 1,3 dipolaires	75
7.2 Réactions électrocycliques	76
7.2.1 Règles de Woodward-Hoffmann	76
7.2.2 Torquosélectivité	81
7.3 Réactions de transposition sigmatropique	81
7.3.1 Règles de Woodward-Hoffmann	82
7.3.2 Stéréosélectivité	83
7.4 Conclusion : les règles de Dewar-Zimmerman	85
8 Réactions radicalaires	87
8.1 Abstraction/addition d'hydrogène ou d'halogène	87
8.2 Addition sur une double liaison	88
8.2.1 Polymérisation alternée	88
8.2.2 Régio/stéréosélectivité	88
9 Complexes des métaux de transition : théorie du champ des ligands	91
9.1 Orbitales et symétrie	91
9.1.1 Orbitales du métal	91
9.1.2 Orbitales des ligands	91
9.2 Ligands σ -donneurs	91
9.3 Ligands σ -donneurs, π -donneurs	95

9.4	Ligands σ -donneurs, π -accepteurs	96
9.5	Explication de la série spectrochimique	98
10	Applications en chimie organométallique	99
10.1	Le formalisme de Green	99
10.1.1	Décompte du nombre d'électrons	99
10.1.2	Grandeurs pertinentes	100
10.2	Analyse d'un cycle catalytique	101
10.2.1	L'échange de ligand	101
10.2.2	Addition oxydante et élimination réductrice	102
10.2.3	L'insertion	103
11	Des géométries et des liaisons variables	105
11.1	Les géométries	105
11.1.1	La géométrie plan carré et l'effet Jhan-Teller	105
11.1.2	La géométrie pyramide à base carrée et l'hémoglobine	106
11.1.3	La géométrie bipyramide trigonale et la pseudo rotation de Berry	108
11.2	Complexes bimétalliques	109
11.2.1	Liaison quadruple	109
11.2.2	Conformation	110
11.2.3	Ligand pontant	110
11.3	Des ligands originaux	111
11.3.1	Ligands d'haptacité 2	111
11.3.2	Ligand d'haptacité 5 : le cyclopentadiényle	114
11.4	Les carbènes	115
11.4.1	Les carbènes de Pettit	116
11.4.2	Les carbènes de Schrock	116
11.4.3	La métathèse	117
12	Le fourre-tout orbitalaire	119
12.1	Les orbitales hybrides, théorie <i>Valence Bond</i> et formes mésomères	119
12.2	Limites de la chimie orbitalaire mono-électronique	120
	Conclusion	121

Introduction

LA THÉORIE des orbitales frontières a réussi à s'imposer (surtout auprès des chimistes organiciens) car elle permet de rationaliser les propriétés spectroscopiques et de réactivité à l'aide d'une vision statique et simplifiée des choses. Son utilisation est encore courante malgré l'évolution des calculs. En effet, la théorie de Hückel étendue est maintenant le domaine des physiciens du solide (approche *tight-binding*) alors que les chimistes utilisent plutôt la DFT et peuvent prendre en compte des effets de solvant (soit en faisant de la réactivité avec des champs de force réactifs ou via des approches statiques de type COSMO). Cependant, les résultats qualitatifs sont encore souvent présentés à l'aide de schémas orbitaux qui suffisent la majeure partie du temps à reproduire des calculs poussés.

Le cours va ici se concentrer sur une approche purement orbitale de la réactivité en chimie organique. Le but est de fournir des éléments simples de compréhension d'ouvrages plus poussés comme l'excellent *Introduction à la chimie quantique* de Philippe Hiberty et Nguyễn Trong Anh [1] ou *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions* de Ian Fleming. [2]

Chapitre 1

Modèle quantique de l'atome

1.1 L'atome d'hydrogène

Pour l'atome d'hydrogène, l'hamiltonien est relativement simple car il est mono-électronique :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M_A}\Delta_A - \frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_H}{r} \quad (1.1)$$

la premier terme correspondant à l'énergie cinétique du noyau, le deuxième à l'énergie cinétique de l'électron et le troisième terme à l'interaction coulombienne.

Pour simplifier, en se plaçant dans le référentiel du noyau, le terme d'énergie cinétique nucléaire est nul. Il est alors possible de résoudre l'équation différentielle sous forme d'une fonction d'onde. La résolution exacte est possible et les solutions sont de la forme :

$$\chi(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi) \quad (1.2)$$

où

- $R_{n,\ell}(r)$ est la partie radiale et décroît de manière exponentielle avec la distance à grande distance;
- $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi)$ sont des harmoniques sphériques.

L'expression de $R(r)$ faisant intervenir deux nombres quantiques appelés :

- **nombre quantique principal**, noté n (ce nombre étant un entier non nul). Il est courant d'associer une lettre à la valeur de n : K correspond à $n = 1$, L à $n = 2$, M pour $n = 3$ et ainsi de suite pour les lettres suivantes de l'alphabet.
- ℓ **nombre quantique secondaire**. La valeur de ℓ étant telle que $\ell < n$ c'est un nombre quantique associé à l'**opérateur moment cinétique**.

Le terme $Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi)$ est un terme purement angulaire qui fait apparaître un nouveau nombre quantique :

- m_ℓ le **nombre quantique tertiaire** – ou magnétique. m_ℓ est un entier relatif tel que $|m_\ell| \leq \ell$. Il donne une information sur la projection du moment angulaire sur l'axe de quantification principal.

Pour caractériser ensuite complètement l'état quantique, il est nécessaire de spécifier le **nombre quantique de spin** m_s qui donne la projection du spin de l'électron. La **règle d'exclusion de Pauli** indique que *des électrons ne peuvent avoir tous leurs nombre quantique égaux*. De plus, les électrons étant des Fermions, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique pour l'échange de deux électrons.

Dans ce cas, la fonction d'onde $\chi(r, \theta, \phi)$ est appelée orbitale atomique et le sens physique associé est que la probabilité de présence d'un électron au point r, θ, ϕ est donné par :

$$\rho(r, \theta, \phi) = \|\chi(r, \theta, \phi)\|^2 \quad (1.3)$$

1.1.1 Représentation des orbitales

Ces orbitales sont en général complexes car les fonctions $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi)$ sont proportionnelles à $\exp(-im_\ell\phi)$. Il est donc courant de se ramener à des expressions réelles en effectuant des combinaisons linéaires de $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \phi)$ et $Y_{\ell, -m_\ell}(\theta, \phi)$. Les orbitales atomiques sont ensuite notées sous une forme plus compacte pour indiquer les valeurs de n, l, m_ℓ (tableau 1.1).

ℓ	Nom
0	1s, 2s, 3s, ...
1	2 p _x , 2 p _y , 2 p _z
2	3 d _{xy} , 3 d _{yz} , d _{xz} , 3 d _{2z²-x²-y²}
3	4 f _{y³-3yx²} , 4 f _{5z³-3zr²} , 4 f _{5yz²-yr²} , 4 f _{5xz²-3xr²} , 4 f _{x³-3xy²} , 4 f _{z²-zy²} , 4 f _{xyz}

Tableau 1.1 – Dénomination des différentes orbitales. $\ell = 0$: s, $\ell = 1$: p, $\ell = 2$: d, $\ell = 3$: f.

Comme $|m_\ell| \leq \ell$, il y a $2\ell + 1$ orbitales associées à une valeur de ℓ .

De plus, le calcul de l'énergie pour un atome hydrogénoïde donne (en électron volt) :

$$E = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (1.4)$$

Densité radiale

La densité radiale correspond à la probabilité d'avoir un électron à la distance r du noyau. Cette grandeur est proportionnelle à :

$$D(r) = r^2 R_{n, \ell}^2(r) \quad (1.5)$$

La tracé de $D(r)$ pour plusieurs valeurs de n permet d'en tirer des tendances générales (figure 1.1) :

- Pour une orbitale s, il y a $n - 1$ annulations de la densité radiale ;
- Plus la valeur de n est grande, plus le maximum de la densité radiale est situé loin du noyau. Les orbitales sont donc de plus en plus **diffuses**.
- Pour de grandes valeurs de r , la décroissance de l'orbitale est dominée par un terme exponentiel décroissant.

Pour les orbitales de ℓ supérieur, il y a $n - \ell - 1$ annulations de la densité radiale.

Distribution angulaire et représentation simplifiée

Plus que la densité radiale, c'est surtout la partie angulaire qui va profondément différencier les différentes orbitales. Il est donc courant de les représenter en ne donnant qu'une forme simplifiée de l'expression réelle de la distribution angulaire. Le signe de celle-ci pouvant être aussi bien positif que négatif, il est indiquée avec une couleur. Le signe n'ayant pas d'importance sur la probabilité de présence de l'électron, il peut être connue à un facteur près. Par contre, les signes relatifs sont importants.

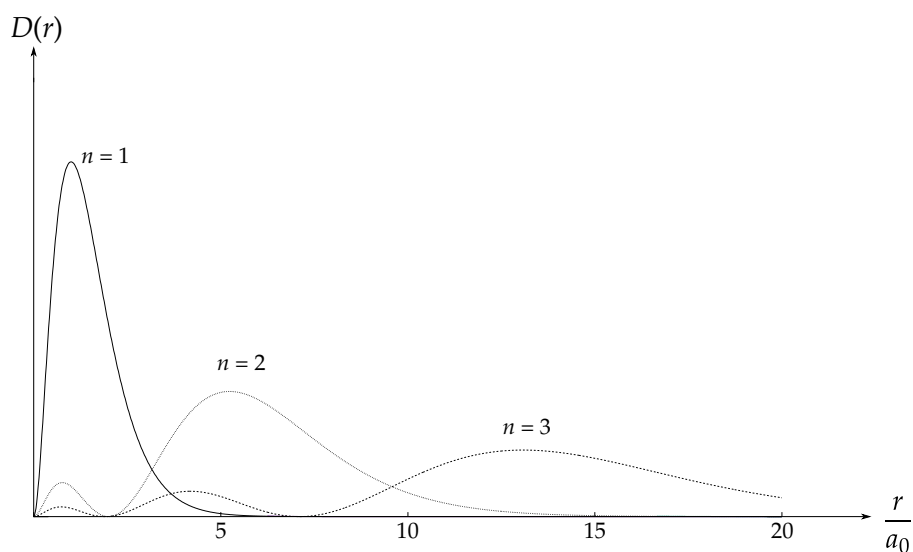


Figure 1.1 – Distribution radiale pour les orbitales s et différentes valeurs de n . L'abscisse est donnée en fonction de r/a_0 où a_0 est le rayon de Böhr.

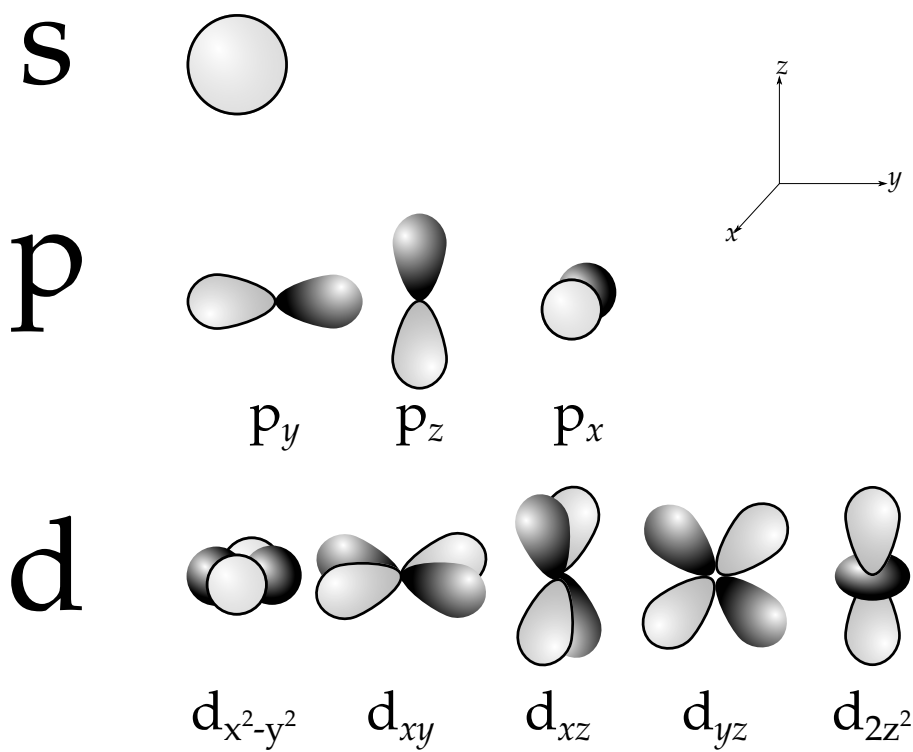


Figure 1.2 – Représentation schématique des orbitales.

Les représentations simplifiées des orbitales sont données figure 1.2. La distribution angulaire permet de voir que les orbitales ont également ℓ plans nodaux, ainsi, une orbitale « s » n'a pas de plan nodal, une orbitale « p » en a un et les orbitales « d » en ont deux.

La représentation des orbitales atomiques réelles (figure 1.3) montre que l'allure de celles-ci pour des valeurs de n élevées peut différer de la représentation classique donnée figure 1.2. Cependant, l'allure globale et surtout la symétrie est conservée.

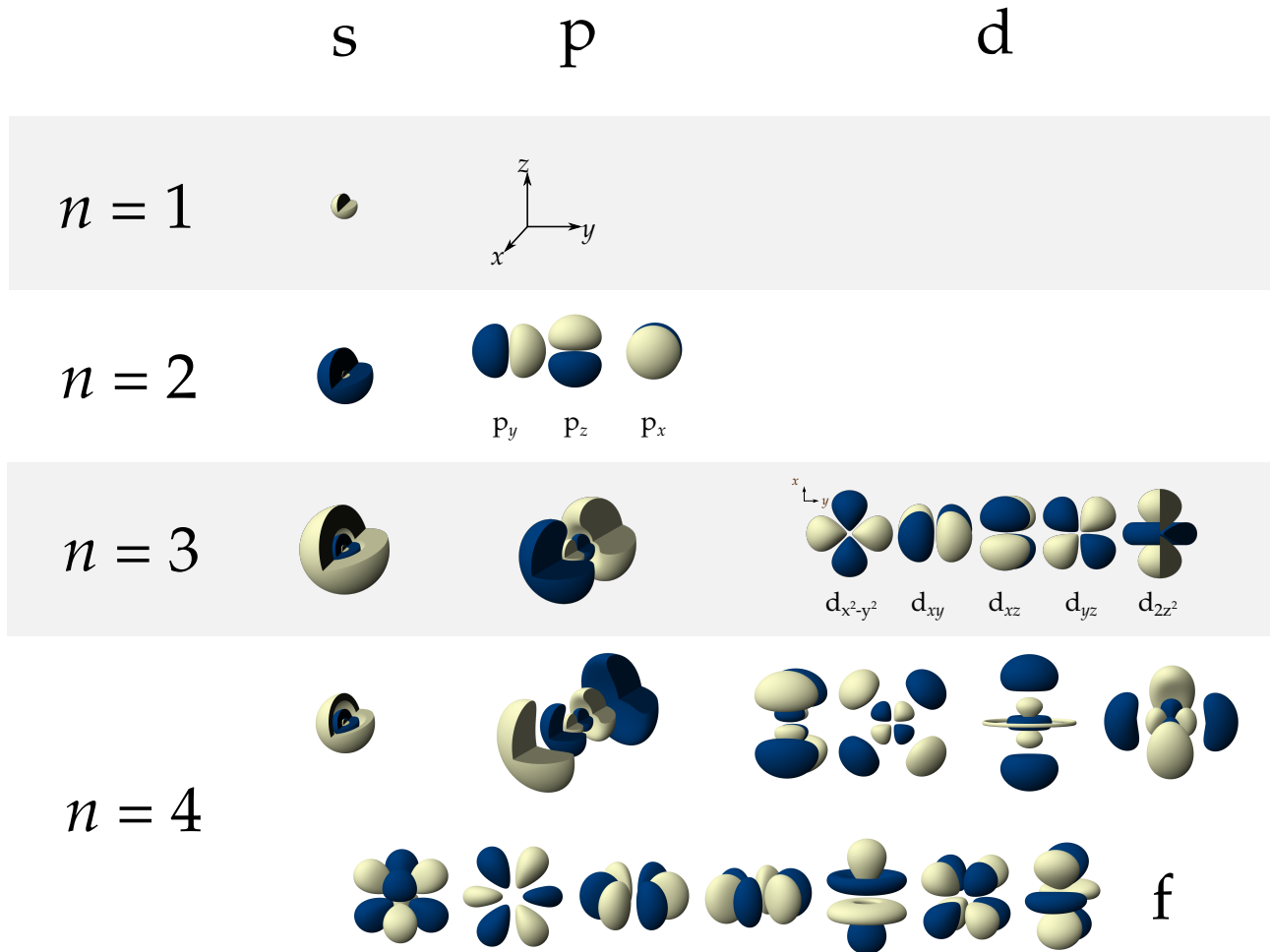


Figure 1.3 – Représentation de différentes orbitales pour des valeurs de n différentes.

1.2 Atomes poly-électroniques

La solution analytique de l'hamiltonien n'est pas connue à partir du moment où il y a plus d'un électron, il faut alors faire des approximations pour avoir une idée de la forme de la fonction d'onde.

1.2.1 Approximation orbitalaire

La première idée est de découpler l'équation de Schrödinger à n inconnues (les positions de chacun des électrons) en n équations à une inconnue. Il s'agit de l'**approximation mono-électronique** (ou approximation orbitalaire).

$$\hat{H}'_e = \hat{T}_e + \sum_{i=1}^n V_i^{\text{eff}}(r_i) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i(r_i) \quad (1.6)$$

L'hamiltonien peut alors se ré-écrire en séparant chacun des électrons. En faisant cet enchaînement, la corrélation électronique est négligée. Cette corrélation correspond au fait qu'à tout moment, les électrons vont se repousser localement.

Après avoir effectué ces approximations, il est alors possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien mono-électronique :

$$\hat{h}\chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (1.7)$$

où χ_i est une *orbitale atomique*.

La fonction d'onde électronique finale s'exprime alors de manière « très simple » à partir de l'expression des différentes orbitales atomiques. Si le choix le plus naturel est de prendre un produit de Hartree :

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \chi_j(r_i) \quad (1.8)$$

Il faut tout de même respecter le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde par échange de deux électrons, il faut donc en fait utiliser un déterminant de Slater :^a

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\chi_1(r_1) \dots \chi_n(r_n)| \quad (1.9)$$

L'énergie totale associée à la fonction d'onde est alors la somme des différentes énergies orbitales :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (1.10)$$

1.2.2 Notion d'écrantage et de champ moyen

En pratique, le découplage se fait à l'aide d'une méthode de **champ moyen**. En effet, les autres électrons sont pris en compte en considérant qu'ils écrantent la charge du noyau. Par exemple, un électron dans l'orbitale 2s est en général plus loin de l'atome qu'un électron dans une orbitale 1s, la charge apparente du noyau est alors réduite. Cette charge est appelée **charge effective** et est notée Z^* . La charge effective vaut :

$$Z^* = Z - \sigma \quad (1.11)$$

où σ est la **constante d'écrantage**. Une paramétrisation courante de la valeur de l'écrantage est celle proposée par Slater (tableau 1.2). Dans ce modèle, chaque électron apporte une contribution à l'écrantage qui est paramétrée en fonction de n et ℓ . Il faut ensuite additionner tous les écrantages des autres électrons.

L'énergie de l'orbitale atomique (en électron volt) avec écrantage est alors égale à :

$$E_{n,\ell}^* = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \text{ eV} \quad (1.12)$$

Cette énergie dépend maintenant des valeurs de n mais aussi de ℓ , ce qui n'était pas le cas pour l'atome d'hydrogène. De plus, la valeur de n est également remplacée par une valeur effective n^* qui diminue d'autant plus que n est grand (tableau 1.3).

De même, le rayon de l'orbitale moléculaire est donné par :

$$r_{n,\ell} = \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0 \quad (1.13)$$

a. Pour aller au-delà de l'approximation monoélectronique, il faudrait rajouter d'autres déterminants de Slater et minimiser l'énergie totale en fonction du développement de la fonction d'onde sur ces différents déterminants. Mais on sort alors *largement* du cadre de ce cours.

ℓ	$< n - 1$	$n - 1$	n				$> n$
			1s	s, p	d	f	
1s			0,3				
s, p	1	0,85		0,35	0	0	0
d	1	1		1	0,35	0	0
f	1	1		1	1	0,35	0

Tableau 1.2 – Paramètres d'écrantage dans le modèle de Slater.

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

Tableau 1.3 – Nombre quantique effectif pour différentes valeur de n .

1.2.3 Remplissage électronique

La configuration électronique correspond au remplissage des orbitales atomiques. Il s'agit donc d'assigner la présence ou non d'un électron dans l'objet associé. Cependant, comme l'objet observé correspond au système complet dans lequel les électrons sont couplés (ce qui n'est pas le cas dans l'approximation orbitale) ce remplissage peut être sujet à caution. Il existe cependant quelques règles empiriques pour donner un ordre de remplissage :

- Le **principe de Pauli** impose de pouvoir placer au plus un électron par spin-orbitale soit deux électrons par orbitale atomique.
- La **règle de Klechkowski** indique que le remplissage se fait par $n + \ell$ croissant. De plus, le remplissage commence par la plus petite valeur de n .

⚠ Cette règle de remplissage ne donne pas d'indication sur la valeur de l'énergie de chacune des orbitales. Par exemple, les orbitales $n + 1$ s sont occupées avant les orbitales n d alors que leur énergie est plus élevée, cette limite vient de l'approximation orbitale.

⚠ La règle de Klechkowski est une règle **empirique**. Lorsqu'il peut y avoir une couche remplie ou à demi-remplie, alors l'ordre de remplissage peut être différent de celui prévu par la règle de Klechkowski.

Le chrome et le molybdène ($nd^5n + 1s^1$) ainsi que le Niobum ($4d^45s^1$) font partie des exceptions pour les couche à demi-remplie ou presque à demi-remplie. Le cuivre, l'argent et l'or ($3d^{10}4s^1$), le ruthénium, le rhodium, le palladium ($4d^{10}$) et le platine (en $d^n s^1$) font partie des exceptions pour les couches presque remplies. De nombreux éléments f présentent également des exceptions.

- La **règle de Hund**, lorsque plusieurs états de spin sont possible, l'état de plus basse énergie est celui correspondant au spin le plus élevé.

⚠ La règle de Hund n'est valable que pour l'état fondamental.

1.2.4 Lien avec la classification périodique

Évolution de la charge effective

Lorsque Z augmente, pour un atome neutre, la charge effective augmente car la constante d'écrantage est toujours inférieure ou égale à 1 pour les électrons de valence. Ainsi, la charge effective augmente en se déplaçant de gauche à droite sur une ligne du tableau périodique ainsi que lorsque le déplacement se fait de haut en bas.

Énergie d'ionisation

✎ Pour le lithium la configuration électronique est $1s^2 2s^1$.

La charge effective pour les électrons vaut :

$$Z_{2s^1}^* = 3 - 2 \times 0,85 = 1,3 \quad (1.14)$$

$$Z_{1s^2}^* = 3 - 1 \times 0,30 = 2,7 \quad (1.15)$$

L'énergie totale est alors égale à :

$$E_{\text{Li}} = -13,6 \left(2 \times \frac{2,7^2}{1^2} + 1 \times \frac{1,3^2}{2^2} \right) = -204,0 \text{ eV} \quad (1.16)$$

Celle du cation est égale à :

$$E_{\text{Li}^+} = -13,6 \left(2 \times \frac{2,7^2}{1^2} \right) = -198,3 \text{ eV} \quad (1.17)$$

L'énergie de première ionisation calculée est alors égale à :

$$IE = 5,7 \text{ eV} \quad (1.18)$$

qui est proche de celle obtenue expérimentalement (5,39 eV).

⚠ Dans le cas le plus général, la charge effective de la couche de valence peut changer lors de l'ionisation si son remplissage est partiel. Il faut alors bien faire attention à tenir compte de cette évolution dans le calcul de l'énergie. Par exemple, l'écrantage pour l'énergie de deuxième ionisation vaut :

$$Z_{1s^1}^* = 3E_{\text{Li}^{2+}} = -13,6 \left(1 \times \frac{3^2}{1^2} \right) = -122,4 \text{ eV} \quad (1.19)$$

L'énergie de deuxième ionisation vaut donc 75,9 eV et celle de troisième ionisation 122,4 eV. (expérimentalement : 75,6 et 122,4 eV respectivement)

⚠ En pratique, plus l'atome est lourd, plus les nombreuses approximations du modèle de Slater engendrent un écart élevé avec les valeurs expérimentales.

Comme l'énergie d'une orbitale est d'autant plus petite que Z^* est grand, l'énergie d'ionisation augmente en allant de gauche à droite sur le tableau périodique.

Lien avec l'électronégativité

L'énergie d'une orbitale est d'autant plus faible que l'atome est électronégatif. En effet, plus les électrons sont proches du noyau, moins ils ressentent l'écrantage par les autres électrons.

Lien avec le rayon atomique

Lorsque la charge effective augmente, le rayon de l'orbitale associée diminue également. C'est ce qui explique la diminution du rayon atomique lorsque la charge augmente sur une ligne (n^* étant constant). De même, le rayon diminue sur une colonne lorsqu'elle est parcourue de bas en haut (n^* diminue). Plus l'atome a un rayon élevé, plus il est **polarisable** car les électrons sont le nuage électronique étant plus éloigné de l'atome, il est plus facile de le déformer.

Pour un cation, la charge effective est plus grande, le rayon est donc plus petit que pour l'atome neutre. À l'inverse, un anion aura tendance à avoir un rayon plus grand.

Chapitre 2

Orbitales moléculaires

Au-delà de la résolution dans le cadre des atomes, la résolution de l'équation de Schrödinger se complexifie lorsqu'il s'agit de molécule, il faut alors traiter simultanément la répulsion électro-nique et la présence de plusieurs atomes.

2.1 Hypothèses

Comme d'habitude, la première étape est d'écrire l'équation de Schrödinger avant de faire des hypothèses pour en simplifier la résolution.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

avec :

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{Ne}} \quad (2.2)$$

où :

- $\hat{T}_N$ est l'énergie cinétique des noyaux;
- $\hat{V}_{NN}$ est la répulsion noyau-noyau;
- $\hat{T}_e$ est l'énergie cinétique des électrons;
- $\hat{V}_{ee}$ est la répulsion électron-électron;
- $\hat{V}_{Ne}$ est l'attraction électron-noyau.

En pratique, la chimie organique se concentre sur des atomes de faible numéro atomique. Le couplage spin-orbite peut alors être légitimement négligé – il est d'autant plus important que le numéro atomique est élevé.

2.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de simplifier l'expression de la fonction d'onde en découplant la partie électronique et nucléaire :

$$\Psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = \Psi_e(r_1, \dots, r_n; R_1, \dots, R_N) \times \Psi_N(R_1, \dots, R_N) \quad (2.3)$$

La position des différents noyaux est alors uniquement considérée comme un ensemble de paramètres.

Au lieu de résoudre l'hamiltonien complet, il est possible de se concentrer sur la résolution de l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.4)$$

Le terme de répulsion électronique $\hat{V}_{ee}$ empêche la résolution analytique au delà de quelques électrons. Il faut alors faire des approximations supplémentaire pour tenter de résoudre l'équation de Schrödinger « électronique ».

2.1.2 Méthode LCAO

Pour l'expression des orbitales moléculaires, n'importe quelle base complète de fonctions peut servir de base. En pratique, les orbitales atomiques χ_j sont très souvent utilisées car elles présentent l'avantage de permettre d'avoir une lecture « chimique » de la fonction d'onde.^a En effet, la contribution d'un atome particulier à l'orbitale moléculaire est directement lisible via les coefficients de ses orbitales atomiques dans l'orbitale moléculaire.

Dans ces conditions, l'orbitale moléculaire est une combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA en français ou *Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO en anglais) :

$$\phi_i = \sum_j c_{i,j} \chi_j \quad (2.5)$$

Cette méthode est rigoureuse si la base utilisée est complète, ce qui est rarement le cas : on se limite en général à un sous-ensemble d'orbitales (ou d'ondes planes) que l'on espère suffisant pour reproduire les propriétés du système. C'est cette troncature qui transforme la méthode (exacte) en approximation (approchée).

2.1.3 Approximation monoélectronique/champ moyen

Pour cela, comme pour l'atome poly-électronique, l'approximation monoélectronique conjuguée à une approche de champ moyen permet de ne pas traiter directement la répulsion inter-électronique. Au lieu d'avoir une unique équation qui couple simultanément les n électrons, on résout n équations en estimant que chaque électron se comporte comme un électron naviguant dans un champ moyen généré par les noyaux ainsi que les autres électrons.

$$\hat{H}'_e = \hat{T}_e + \sum_{i=1}^n V_i^{\text{eff}}(r_i) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i(r_i) \quad (2.6)$$

Après avoir effectué ces approximations, il est alors possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien monoélectronique :

$$\hat{h}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.7)$$

où ϕ_i est maintenant une *orbitale moléculaire*. Objet tridimensionnel que l'on peut représenter et dont le carré donne la probabilité de présence de l'électron. Comme dans le cas des atomes poly-électroniques, la fonction d'onde totale est égale à :

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \phi_j(r_i) \quad (2.8)$$

ou plus rigoureusement :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_1(r_1) \dots \phi_n(r_n)| \quad (2.9)$$

L'énergie totale associée à la fonction d'onde est alors *en première approximation* la somme des différentes énergies orbitales :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (2.10)$$

a. Il est également possible d'utiliser des ondes planes, ce qui est souvent fait en physique du solide.

2.1.4 Déterminant séculaire

Par projection sur les orbitales atomiques

L'équation (2.7) projetée sur une orbitale atomique χ_k donne :

$$\langle \chi_k | \hat{h} | \sum_j c_{i,j} \chi_j \rangle = \epsilon_i \langle \chi_k | \sum_j c_{i,j} \chi_j \rangle \quad (2.11)$$

qui se ré-écrit :

$$\sum_j c_{i,j} \underbrace{\langle \chi_k | \hat{h} | \chi_j \rangle}_{h_{k,j}} = \sum_j c_{i,j} \epsilon_i \underbrace{\langle \chi_k | \chi_j \rangle}_{S_{k,j}} \quad (2.12)$$

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

$$|H - \epsilon_i S| = 0 \quad (2.13)$$

avec :

- $H = \{h_{k,j}\}$ la matrice hamiltonienne;
- $S = \{S_{k,j}\}$ la matrice de recouvrement dont les termes diagonaux sont égaux à 1 par construction;
- ϵ_i la valeur propre associée.

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 $h_{k,j} = \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle$ et celle du recouvrement par $S_{k,j} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle$

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

$$\sum_j \sum_k c_{i,j} c_{i,k} S_{j,k} = 1 \quad (2.14)$$

Toutes ces étapes correspondent à la résolution du système linéaire :

$$HC = \epsilon_i SC \quad (2.15)$$

où H est la matrice du hamiltonien définie par $H_{j,k} = h_{j,k}$, S est la matrice de recouvrement $S_{j,k} = S_{j,k}$. Cette résolution donne l'optimum variationnel des différentes énergies. Pour augmenter la qualité du résultat, il faut soit augmenter la taille de la base (pour diminuer la troncature) ou quitter l'approximation orbitale – la deuxième solution apportant normalement un gain plus grand en améliorant le traitement de la répulsion coulombienne.

Par approche variationnelle explicite

Il est également possible d'aboutir à l'équation séculaire en partant explicitement de l'expression de l'équation de Schrödinger.

b. En référence aux équations séculaires qui cherchaient à reproduire une perturbation du mouvement des planètes. (Lagrange et Laplace, 1774)

$$\langle \phi_i | h | \phi_i \rangle = \epsilon_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle \quad (2.16)$$

$$\sum_j \sum_k c_{i,j} c_{i,k} \langle \chi_k | h | \chi_j \rangle = \epsilon_i \sum_j \sum_k c_{i,j} c_{i,k} \langle \chi_j | \chi_k \rangle \quad (2.17)$$

$$\sum_j \sum_k c_{i,j} c_{i,k} h_{k,j} = \epsilon_i \sum_j \sum_k c_{i,j} c_{i,k} S_{k,j} \quad (2.18)$$

Minimiser l'énergie de manière variationnelle revient à minimiser l'énergie par rapport à toutes les dérivées de l'équation (2.18).

$$\frac{\partial}{\partial c_m} \left(\sum_j \sum_k c_{i,j} c_{i,k} h_{k,j} - \epsilon_i \sum_j \sum_k c_{i,j} c_{i,k} S_{k,j} \right) = 0 \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial}{\partial c_m} \left(\sum_k c_{i,k}^2 h_{k,k} + \sum_{j \neq k} \sum_k c_{i,j} c_{i,k} h_{k,j} - \epsilon_i \sum_k c_{i,k}^2 - \epsilon_i \sum_{j \neq k} \sum_k c_{i,j} c_{i,k} S_{k,j} \right) = 0 \quad (2.20)$$

$$2c_{i,m} h_{m,m} + \sum_{j \neq m} c_{i,j} h_{m,j} + \sum_{j \neq m} c_{i,j} h_{j,m} - 2\epsilon_i c_{i,m} - \epsilon_i \sum_{j \neq m} c_{i,j} S_{m,j} - \epsilon_i \sum_{j \neq m} c_{i,j} S_{j,m} = 0 \quad (2.21)$$

Les matrices $H = h_{k,j}$ et $S = S_{k,j}$ étant symétrique (si on travaille avec une base d'orbitales atomiques réelles). Les termes croisés sont égaux. Le système d'équation obtenu est alors :

$$\sum_k (h_{m,k} - \epsilon_i S_{m,k}) c_{i,k} = 0 \quad (2.22)$$

qui mène ensuite à l'équation (2.13) pour avoir les valeurs propres et vecteurs propre (avec la même condition de normalisation qu'en (2.14)).

2.1.5 Recouvrement entre orbitales

Il est possible d'avoir accès à l'évolution du recouvrement des différentes orbitales en fonction de différents paramètres (figure 2.1). Le calcul exact de cette intégrale est relativement technique et demande de passer par le calcul d'une intégrale sextuple en coordonnées elliptiques. [3]

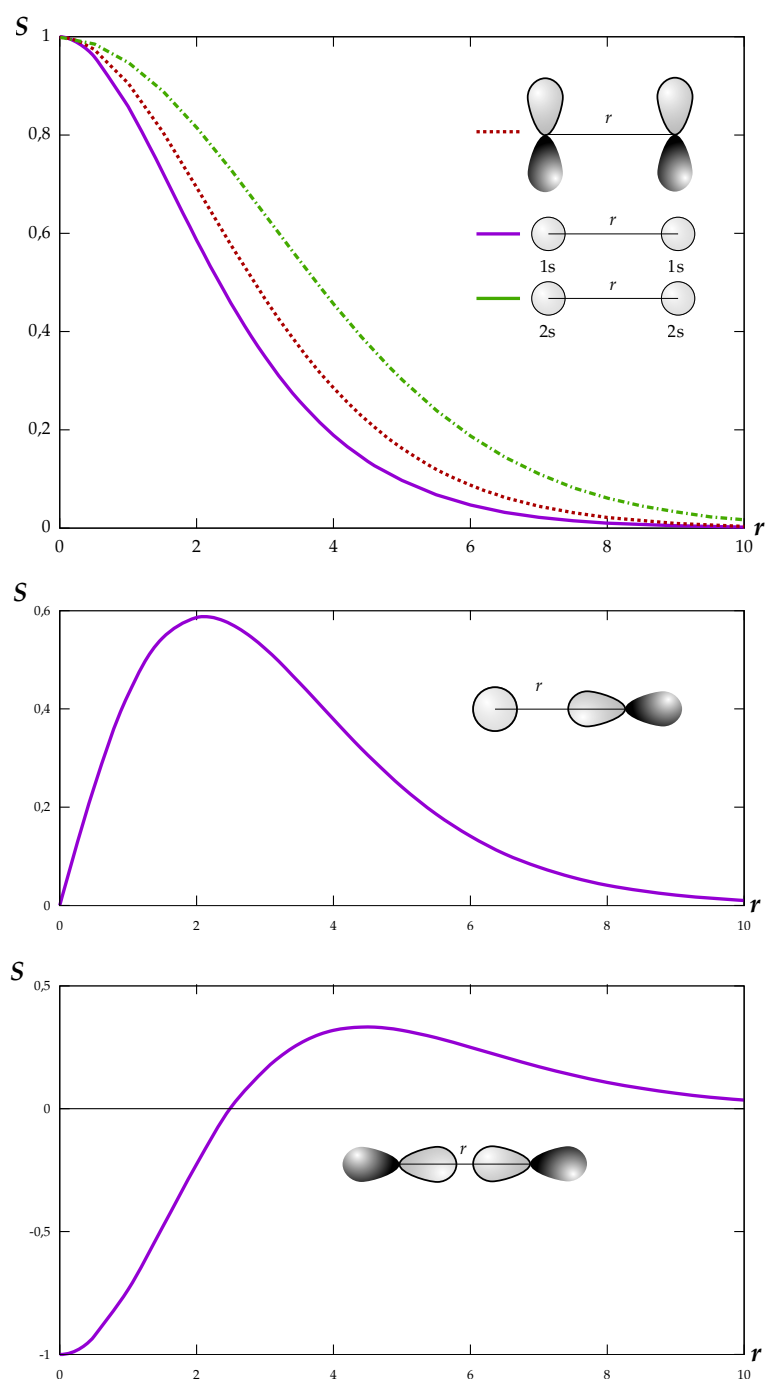


Figure 2.1 – Recouvrement entre orbitales en fonction de la distance internucléaire exprimée en rayon de Bohr ($a_0 \approx 0,529 \text{ \AA}$).

2.2 Cas d'une interaction à deux orbitales de même énergie

Ce cas, le plus simple correspond au dihydrogène, dihélium ou H-He en base minimale (1s). Pour chacun des atomes, seules deux orbitales sont à considérer les orbitales 1s sur chaque atome notées χ_A et χ_B . Il faut former autant d'orbitales moléculaires que d'orbitales atomiques. Chaque orbitale est donc de la forme :

$$\phi_i = c_{i,A}\chi_A + c_{i,B}\chi_B \quad (2.23)$$

Les différentes matrices ont la forme suivante :

$$H = \begin{pmatrix} h_{AA} & h_{AB} \\ h_{BA} & h_{BB} \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

donc le déterminant séculaire a la forme suivante :

$$\begin{vmatrix} h_{AA} - \epsilon_i & h_{AB} - \epsilon_i S \\ h_{AB} - \epsilon_i S & h_{BB} - \epsilon_i \end{vmatrix} \quad (2.25)$$

Dans un cas symétrique (dihydrogène ou dihélium), l'équation à résoudre se simplifie en :

$$(h_{AA} - \epsilon_i)^2 - (h_{AB} - \epsilon_i S)^2 = 0 \quad (2.26)$$

$$h_{AA} - \epsilon_i = \pm (h_{AB} - \epsilon_i S) \quad (2.27)$$

$$\epsilon_1 = \frac{h_{AA} + h_{AB}}{1 + S} \quad \epsilon_2 = \frac{h_{AA} - h_{AB}}{1 - S} \quad (2.28)$$

Une fois les énergies trouvées, il est possible d'en déduire l'expression des orbitales :

$$(h_{AA} - \epsilon_i)c_{i,A} + (h_{AB} - \epsilon_i S)c_{i,B} = 0 \quad (2.29)$$

ce qui avec l'équation (2.27) donne :

$$c_{1,A} = c_{1,B} \quad c_{2,A} = -c_{2,B} \quad (2.30)$$

Il faut ensuite normaliser les deux orbitales :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_A + \chi_B) \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_A - \chi_B) \quad (2.31)$$

Il est alors possible de rassembler l'ensemble de ces résultats sous la forme d'un diagramme. Il faut pour cela s'intéresser aux signes des différents termes :

- Le signe du recouvrement est ici forcément positif et inférieur ou égal à 1 (pour la distance d'équilibre du dihydrogène, le terme est proche de 0,7). Le fait qu'il soit non nul implique que les coefficients dans l'orbitale ϕ_2 sont plus grands en valeur absolue que dans l'orbitale ϕ_1 .
- Les termes diagonaux de l'hamiltonien (h_{jj}) sont appelés **intégrales coulombiennes**. Ils correspondent en première approximation aux énergies des électrons placés dans ces orbitales lorsqu'il n'y a pas d'interaction et sont donc négatifs (les électrons sont liés aux atomes).
- Les termes restants peuvent être calculés numériquement, mais il est plus simple de se ramener à l'**expression de Wolfsberg-Helmholtz** pour en connaître le signe et en comprendre le sens physique :

$$h_{ij} = K S_{ij} \frac{h_{ii} + h_{jj}}{2} \quad (2.32)$$

où K est un paramètre souvent pris égal à 1,75, $S_{i,j}$ est le recouvrement entre les deux orbitales, et h_{ii} les intégrales coulombiennes vues précédemment. L'expression de Wolfberg-Helmholtz permet de voir que ce terme croisé a le même signe de les h_{ii} et est donc *négatif*.

Comme attendu, il y a deux orbitales moléculaires formées à partir des deux orbitales atomiques. De plus, l'énergie de l'orbitale ϕ_1 est plus petite que l'énergie de l'orbitale avant interaction. À l'inverse, l'orbitale ϕ_2 a une énergie plus grande. De plus, la déstabilisation est plus importante que la stabilisation (figure 2.2). En pratique, pour le dihydrogène :

$$\epsilon_{1s} = -13,6 \text{ eV} \quad \epsilon_1 = -14,532 \text{ eV} \quad \epsilon_2 = 4,587 \text{ eV} \quad (2.33)$$

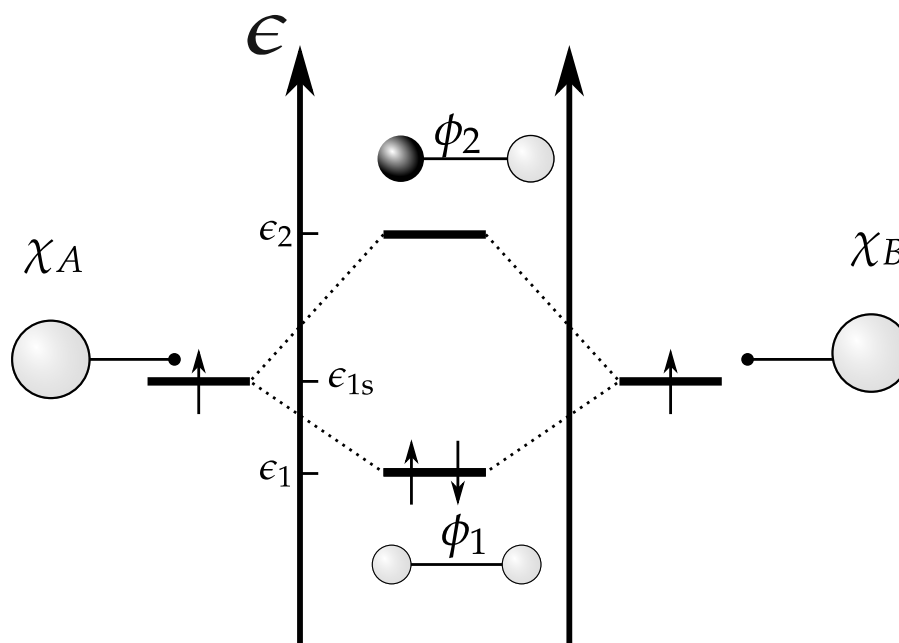


Figure 2.2 – Représentation schématic de la résolution du déterminant séculaire.

Symétrie des orbitales Pour une **molécule linéaire**, il est possible de donner des informations supplémentaires sur les orbitales en fonction de la symétrie :

- Si l'orbitale possède la symétrie de révolution autour de l'axe de la liaison, alors l'orbitale est dite de type σ ;
- Si l'orbitale possède un plan nodal (annulation de la fonction d'onde) qui contient l'axe de la liaison, alors l'orbitale est dite de type π ;
- Si l'orbitale possède deux plans nodaux, alors elle est de type δ .

Pour une molécule qui possède un centre d'inversion :

- si l'orbitale est symétrique par rapport au centre d'inversion, l'orbitale est de symétrie « g » (*gerade* en allemand);
- si l'orbitale est antisymétrique par rapport au centre d'inversion, elle est de symétrie « u » (*ungerade* en allemand);

Si l'orbitale est plus basse en énergie après interaction qu'avant interaction, l'orbitale est dite **liante**, dans le cas contraire l'orbitale est dite **antiliante**, si son énergie ne bouge pas, alors l'orbitale est *non liante*.

Ainsi, pour le dihydrogène, l'orbitale ϕ_1 est une orbitale liante de type σ_g tandis que l'orbitale ϕ_2 est une orbitale antiliante de type σ_u^* (le * indiquant usuellement le caractère antiliant).

Remplissage, énergie totale et stabilité En **première approximation** (qui peut très simplement être mise en défaut), l'énergie globale du système est approximativement égale à la somme des énergie de chacun des électrons dans les différentes orbitales. Cette approximation ne traite pas correctement la répulsion électronique puisque la répulsion coulombienne qui est un problème

à n -corps a été transformé en n problèmes à 1 corps lors de l'approximation orbitalaire. Ainsi, l'énergie obtenue n'est bien **qu'une première approximation** de l'énergie totale du système. Cette hypothèse est généralement extrêmement mal vérifiée dans les cas quelques cas suivants (non exhaustif) :

- Pour des molécules n'étant pas dans leur état d'équilibre;
- Pour des molécules contenant des éléments du bloc d ou f;
- Pour des molécules ayant des liaisons faibles intramoléculaires (interactions de Van der Waals);

De plus, la seule observable est l'état correspondant à la fonction d'onde totale Ψ (qui est dans notre cas un unique déterminant de Slater). Cet état a une énergie E vue équation (2.10).

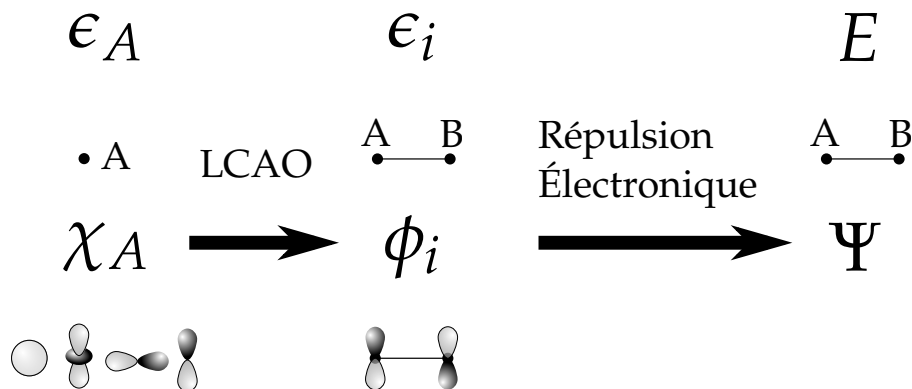


Figure 2.3 – Les différentes étapes pour arriver à la fonction d'onde et son énergie, seule observable.

L'orbitale σ_g étant plus basse en énergie, c'est elle qui va être remplie en premier (principe *Aufbau*). Pour indiquer la configuration électronique et donc le déterminant de Slater correspondant (qui prend en compte non seulement les orbitales moléculaires mais qui indique aussi leur occupation), on indique généralement les différentes orbitales occupées ainsi que le nombre d'électrons qui y sont placés. Ainsi, pour indiquer qu'il y a deux électrons dans l'orbitale σ_g , la fonction d'onde est notée $(\sigma_g)^2$ qui est une notation compacte pour le déterminant de Slater suivant :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(1) & \sigma_g(2) \\ \bar{\sigma}_g(1) & \bar{\sigma}_g(2) \end{vmatrix} \quad (2.34)$$

La notation $\bar{\sigma}$ indiquant que l'électron dans l'orbitale σ_g a un spin $-1/2$.

Comme les orbitales ne sont pas des observables, il n'est pas possible d'accéder directement à la valeur expérimentale de ϵ_1 . Cependant, il est possible de faire le spectre de photoélectron de la molécule (figure 2.4) qui correspond au processus suivant :



L'énergie cinétique de l'électron est alors environ égale à :

$$E(\text{H}_2^+) - E(\text{H}_2) \approx \epsilon_1 - 2 \times \epsilon \approx -\epsilon_1 \quad (2.36)$$

Le spectre fait apparaître une suite de raies commençant à 15,426 eV. Cette valeur est approximativement l'opposé de la valeur calculée en (2.33). Le fait que la première énergie d'ionisation soit approximativement égale à l'opposé de l'énergie de l'orbitale à partir de laquelle un électron est arraché s'appelle le **théorème de Koopmans**. Ainsi, il est possible d'avoir un lien (qualitatif) entre une grandeur mesurable expérimentalement et l'énergie d'une orbitale moléculaire (grandeur purement théorique sauf pour l'atome d'hydrogène).

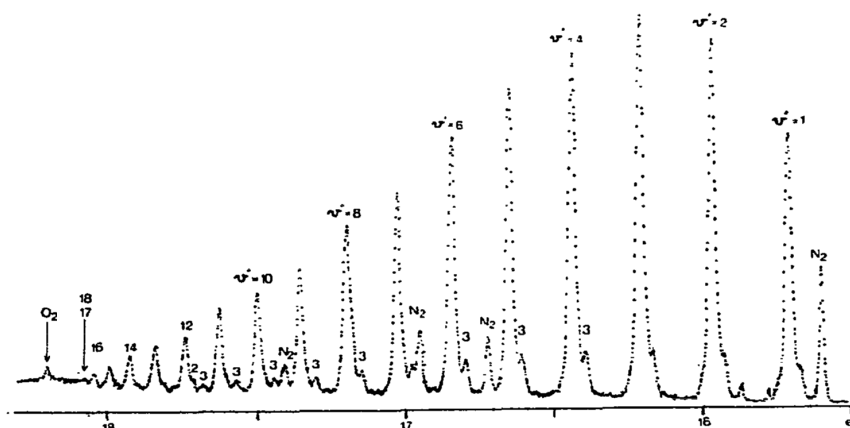


Figure 2.4 – Spectre de photoélectron du dihydrogène. [4] L'apparition de plusieurs bandes est due à l'existence de transitions vibrationnelles en plus de la transition électronique.

De manière générale, pour une interaction entre deux orbitales, il est possible d'avoir quatre remplissages différents :

- un unique électron, il y a une stabilisation due à une liaison partielle mais relativement faible;
- deux électrons, la stabilisation due à la liaison est maximale car les deux électrons sont placés dans une orbitale plus basse en énergie (la répulsion électronique n'étant en général pas suffisante pour contrebalancer la stabilisation obtenue);
- trois électrons, comme la déstabilisation est toujours plus grande que la stabilisation, le résultat n'est pas prévisible de manière générale. Dans le cas du dihydrogène, le monoanion n'est pas stable.
- quatre électrons, ce cas est toujours défavorable sur le plan purement orbitalaire.^c

Il est possible de suivre certaines grandeurs en fonction du nombre d'électron pour le dihydrogène (tableau 2.1)

Molécule	H ₂	H ₂ ⁺	H ₂ ⁻
Énergie de liaison (kJ · mol ⁻¹)	421,5	269,4	instable
Longueur de liaison (Å)	0,74	1,06	

Tableau 2.1 – Évolution de grandeurs en fonction du nombre d'électrons pour le dihydrogène.

Le tableau 2.1 montre qu'avoir un seul électron liant est nettement moins stabilisant qu'en avoir deux pour la liaison. Dans tous les cas, la nature liante de l'interaction est qualitativement liée au fait de pouvoir délocaliser les électrons dans des zones de l'espace entre les deux atomes alors que l'interaction antiliante réduit les portions de l'espace accessibles aux électrons.^d

2.2.1 Cas d'orbitales dissymétriques

Lorsque les deux orbitales sont dissymétriques, les résultats sont globalement peu changés (figure 2.5) :

c. Il est cependant possible d'observer un dimère d'hélium grâce aux forces de Van der Waals (non calculables avec une approche orbitale), mais la distance d'équilibre est alors de ... 52 Å pour une liaison 5000 fois plus faible que la liaison H-H au sein du dihydrogène.

d. <https://www.youtube.com/watch?v=hR0cFZDgKak> pour voir l'évolution de la densité de l'orbitale σ_g et <https://www.youtube.com/watch?v=NyVYUV7MykU> pour l'orbitale antiliante.

- Il y a toujours une orbitale liante et une orbitale antiliante;
- L'orbitale liante correspond à une combinaison en phase des deux orbitales et celle antiliante à une combinaison avec un signe opposé.

Cependant, la dissymétrie est reflétée par le fait que :

- l'orbitale symétrique est plus proche en énergie de l'orbitale la plus basse en énergie avant interaction. De plus le coefficient est plus important pour l'orbitale atomique la plus proche en énergie;
- l'orbitale antisymétrique est plus proche en énergie de l'orbitale la plus haute en énergie avant interaction et porte le coefficient le plus important.
- la molécule possède un moment dipolaire puisque les électrons ne sont plus répartis de manière symétrique.

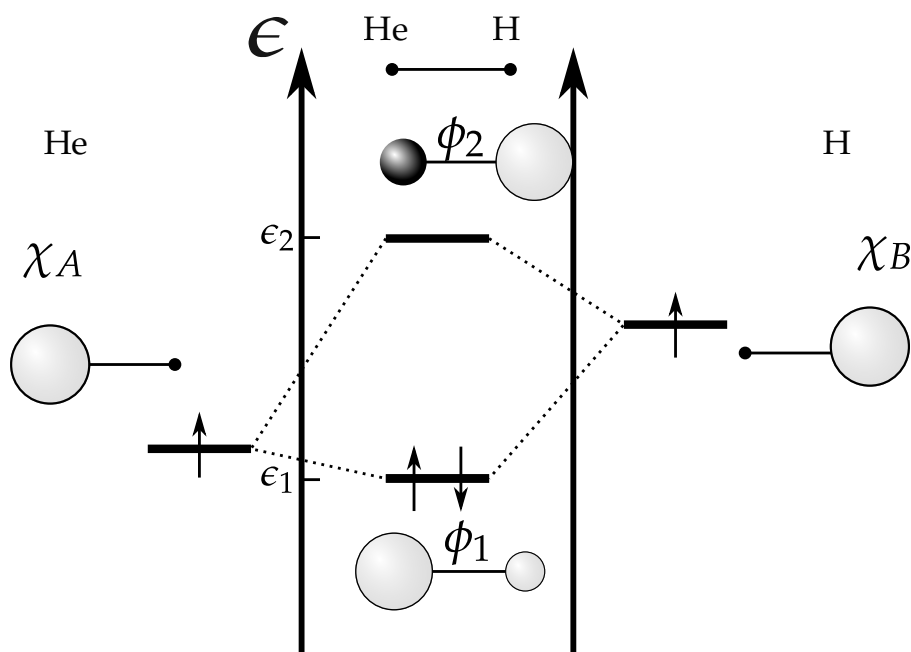


Figure 2.5 – Diagramme d'orbitale pour HHe^+ .

Ainsi, pour la molécule HeH^+ :

$$\phi_1 = 0,87656\chi_{\text{He}} + 0,20249\chi_{\text{H}} \quad \epsilon_1 = -44,44 \text{ eV} \quad (2.37)$$

$$\phi_2 = -0,79806\chi_{\text{He}} + 1,16802\chi_{\text{H}} \quad \epsilon_2 = -4,69 \text{ eV} \quad (2.38)$$

et la charge partielle est de 0,73 pour l'atome d'hydrogène pour seulement 0,27 sur l'hélium.

2.2.2 Analyse du résultat

Au-delà de la vision des orbitales et de la lecture des coefficients, il est possible de calculer différentes grandeurs qui caractérisent certaines propriétés de la molécule.

Indice de liaison entre deux atomes i et j

$$D_{i,j} = \sum_p n_p c_{p,i} c_{p,j} \quad (2.39)$$

La sommation est faite sur l'ensemble des orbitales occupées. n_p est le nombre d'occupation de l'orbitale moléculaire ϕ_p (égal à 2 si on a une molécule à couche fermée).

Cela permet de voir qualitativement le nombre de liaison entre les deux atomes.

Population de recouvrement De manière analogue, on définit :

$$P_{i,j} = \sum_p n_p c_{p,i} c_{p,j} S_{i,j} \quad (2.40)$$

Qui est une extension de l'indice de liaison.

Population nette d'une orbitale atomique

$$P_i = P_{i,i} = \sum_p n_p c_{p,i}^2 \quad (2.41)$$

Qui quantifie l'occupation d'une orbitale atomique.

Qui peut être généralisée sous la forme d'une population brute de l'orbitale :

$$P'_i = P_i + \sum_{j \neq i} P_{i,j} \quad (2.42)$$

Charge nette d'un atome

$$Q_A = Z'_A - \sum_{\phi_p \in A} q_i \quad (2.43)$$

où Z'_A est le nombre d'électrons π impliqués dans le système π avant interaction (en général, $Z'_A = 1$ ou 2).

Chapitre 3

Méthode des fragments

Très souvent, il est nécessaire d'étudier des molécules de complexité croissante. Plutôt que de repartir de zéro à chaque fois, il peut être plus facile de connaître quelques orbitales de certains fragments qui vont servir de briques élémentaires. Ces briques vont ensuite permettre de construire progressivement des édifices moléculaires beaucoup plus complexes. Sur le fond, cette méthode repose simultanément sur la théorie des perturbations et la symétrie des molécules (ou théorie des groupes qui sera vue en détail au semestre 6). L'avantage est de pouvoir construire de manière qualitative des orbitales d'édifices complexes sans aucun calculs, uniquement avec des règles de construction simples.

Il n'est pas forcément nécessaire de connaître par cœur tous les fragments, mais il faut être capable de les reconstruire de manière qualitative en 5 à 10 minutes *maximum*.

3.1 Principe

Dans tous les cas, le but est de faire un découpage entre deux fragments *qui respectent la symétrie de la molécule finale*. Il est alors possible de construire des orbitales de symétrie pour chacun des fragments, puis mettre en place l'interaction. Le plus simple est d'utiliser au maximum la symétrie des différentes molécules pour savoir si l'interaction entre les différentes orbitales est nulle ou non. Le but final étant de se ramener idéalement soit au cas simple d'interaction entre 2 orbitales (dégénérées ou non) ou 3 orbitales en interaction. En effet, dans ces cas, les règles de construction permettent de s'en sortir de manière qualitative.

Il faut garder à l'esprit que lors de la mise en place des interactions, il est possible de savoir qui interagit avec qui, mais *il n'est pas possible d'être quantitatif avec une approche « avec les mains »*. Il faut donc se laisser guider par l'énoncé si jamais le placement des orbitales est litigieux. De même, il peut y avoir quelques inversions pour les énergies orbitales sans que ce soit forcément dramatique pour le résultat final. Vu que ce sont souvent uniquement la HO et/ou la BV qui sont intéressantes, l'essentiel généralement que ces deux orbitales soient correctement placées.

3.2 Approche perturbative

Souvent, la méthode perturbative permet de prédire l'évolution qualitative des énergies orbitales ainsi que leur allure. Pour un résultat exact, il faudrait utiliser une approche variationnelle qui consiste à calculer l'hamiltonien et le diagonaliser pour trouver les énergies propres du système avec les orbitales associées. Comme le calcul exact est souvent hors de portée si le calcul est mené à la main, la méthode perturbative présente l'avantage d'être plus facilement applicable.

3.2.1 Calcul général

Ce calcul est un peu technique. Ici, le développement est fait de manière « approchée », vous pouvez aller lire le Messiah ou le Cohen-Tannoudji pour un développement rigoureux et détaillé.

Le point de départ est la résolution d'un hamiltonien de référence $\hat{H}^0$. Pour cet hamiltonien, le jeu d'orbitales atomiques/moléculaire et leurs énergies $\{\Psi_i^0, E_i^0\}$ – qui vérifie l'équation de Schrödinger – sont supposés connus. Les Ψ_i^0 sont supposés orthonormées.

$$\hat{H}^0 \Psi_i^0 = E_i^0 \Psi_i^0 \quad (3.1)$$

La nouvelle équation de Schrödinger fait apparaître un nouveau terme :

$$\hat{H}' = \hat{H}^0 + \hat{W} \quad (3.2)$$

Avec $\hat{W}$ l'hamiltonien de perturbation qui peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{W} = \lambda \hat{V} \quad (3.3)$$

Quand $\lambda = 1$, $\hat{W} = \hat{V}$. L'utilisation de λ permet de décomposer l'effet de la perturbation $\hat{V}$.

Pour résoudre la nouvelle équation de Schrödinger, la fonction d'onde est exprimée comme un développement polynomial de Ψ_i et E_i :

$$\Psi_i = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \Psi_i^{(k)} \quad E_i = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_i^{(k)} \quad (3.4)$$

Les termes $\Psi_i^{(k)}$ sont les corrections d'ordre k de la fonction d'onde et $E_i^{(k)}$ les corrections d'ordre k de l'énergie. Comme la base de Ψ_i^0 peut servir de décomposition des $\Psi_i^{(k)}$, ces termes se ré-écrivent sous la forme :

$$\Psi_i^{(k)} = \sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 \quad (3.5)$$

3.2.2 Cas d'orbitales non dégénérées

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, il faut procéder par identification des différents termes apparaissant dans le polynôme.

$$\hat{H}' \Psi = E_i \Psi \quad (3.6)$$

En utilisant les équations (3.3), (3.4) et (3.5), on obtient :

$$\underbrace{(\hat{H}^0 + \lambda \hat{V})}_{\hat{H}'} \underbrace{\left[\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left(\sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 \right) \right]}_{\Psi_i} = \underbrace{\sum_{k=0}^{\infty} \left(\lambda^k E_i^{(k)} \right)}_{E_i} \underbrace{\left[\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left(\sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 \right) \right]}_{\Psi_i} \quad (3.7)$$

Ces différents termes peuvent se réordonner selon les puissances successive de λ :

$$\sum_{k=0}^{\infty} \hat{H}^0 \lambda^k \sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 + \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^{k+1} \hat{V} \sum_j c_{i,j}^{(k)} \Psi_j^0 = \sum_{k=0, l+m=k}^{\infty} \lambda^m E_i^{(m)} \lambda^l \sum_j c_{i,j}^{(l)} \Psi_j^0 \quad (3.8)$$

$$= \sum_{k=0, l+m=k}^{\infty} \lambda^k E_i^{(m)} \sum_j c_{i,j}^{(l)} \Psi_j^0 \quad (3.9)$$

$$\hat{H}^0 \sum_j c_{i,j}^{(0)} \Psi_j^0 + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_j \lambda^k \left(c_{i,j}^{(k)} \hat{H}^0 + c_{i,j}^{(k-1)} \hat{V} \right) \Psi_j^0 = \sum_{k=0, l+m=k}^{\infty} \sum_j \lambda^k E_i^{(m)} c_{i,j}^{(l)} \Psi_j^0 \quad (3.10)$$

Pour que cette équation soit vérifiée pour toutes les valeurs de λ , il faut que les deux polynômes soient égaux à gauche et à droite de l'équation.

Ordre 0

Pour les termes pour lesquels $k = 0$ dans l'équation (3.10) :

$$\hat{H}^0 \sum_j c_{i,j}^{(0)} \Psi_j^0 = E_i^{(0)} \sum_j c_{i,j}^{(0)} \Psi_j^0 \quad (3.11)$$

La projection de l'équation (3.11) sur les différents Ψ_j^0 donne :

$$c_{i,j}^{(0)} = \delta_{i,j} \iff \Psi_i^{(0)} = \Psi_i^0 \quad \text{et} \quad E_i^{(0)} = E_i^0 \quad (3.12)$$

Si la perturbation tend vers zéro, alors les fonctions d'ondes et les énergie initiales sont bien solution du problème.

Ordre 1

Pour les termes pour lesquels $k = 1$ dans l'équation (3.10) :

$$\sum_j c_{i,j}^{(1)} E_j^0 \Psi_j^0 + \hat{V} \Psi_i^0 = E_i^0 \sum_j c_{i,j}^{(1)} \Psi_j^0 + E_i^{(1)} \Psi_i^0 \quad (3.13)$$

La projection de l'équation (3.13) sur les différents Ψ_l^0 donne :

$$\begin{cases} c_{i,i}^{(1)} E_i^0 + \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle = E_i^0 c_{i,i}^{(1)} + E_i^{(1)} & \text{si } l = i \\ c_{i,l}^{(1)} E_l^0 + \langle \Psi_l^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle = E_i^0 c_{i,l}^{(1)} & \text{si } l \neq i \end{cases} \iff \begin{cases} E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle = V_{ii} \\ c_{i,l}^{(1)} = \frac{\langle \Psi_l^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle}{E_i^0 - E_l^0} = \frac{V_{i,j}}{E_i^0 - E_l^0} \end{cases} \quad (3.14)$$

Il manque la valeur de $c_{i,i}^{(1)}$ qui est nul à cause de la normalisation. En se limitant à l'ordre 1, l'énergie et la fonction d'onde ont les expressions suivantes :

$$E_i = E_i^0 + \lambda V_{i,i} + O(\lambda^2) \quad (3.15)$$

$$\Psi_i = \Psi_i^0 + \lambda \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{E_i^0 - E_j^0} \Psi_j^0 + O(\lambda^2) \quad (3.16)$$

Il faut ici remarquer que l'énergie à l'ordre 1 s'exprime uniquement en fonction de la fonction d'onde à l'ordre 0. De même, la correction de la fonction d'onde fait intervenir le rapport $\frac{V_{ij}}{E_i^0 - E_j^0}$, elle n'est valable que si $V_{i,j}$ est petit devant toutes les différences $E_i^0 - E_j^0$.

Si les états étaient dégénérés, le terme $E_i^0 - E_j^0$ créerait une divergence dans l'expression des coefficients.

Ordre 2

Il faudrait écrire le terme pour lequel $k = 2$ dans l'équation (3.10), pour arriver aux résultats suivants :

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Psi_j^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad c_{i,l}^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{V_{lj} V_{ji}}{(E_i^0 - E_j^0)(E_i^0 - E_l^0)} - \frac{V_{ii} V_{li}}{(E_i^0 - E_l^0)^2} \quad \text{si } l \neq i \quad (3.17)$$

3.2.3 Application à la méthode des fragments

On va supposer que l'on a deux fragments A et B pour lesquels les hamiltoniens $\hat{H}_A$ et $\hat{H}_B$ sont connus. À très grande distance les deux fragments sont sans interaction et l'hamiltonien $\hat{H}^0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B$. Les fonctions d'ondes initiales ainsi que les énergies sont les orbitales moléculaires et les énergies des fragments A et B. L'hamiltonien d'interaction entre les fragments A et B sera le hamiltonien de perturbation.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + W_{A-B} \quad (3.18)$$

On peut prendre deux exemples différents :

1. deux fragments initialement sans interaction qui se mettent à interagir;

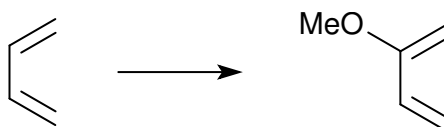


Figure 3.1 – Passage du butadiène au 2-méthoxybuta-1,3-diène.

2. la substitution d'un atome par un autre au sein d'une molécule.

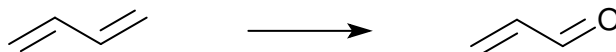


Figure 3.2 – Passage du butadiène à l'acroléine.

On va utiliser les mêmes formules, seule la forme de l'hamiltonien change.

Cas de deux orbitales dégénérées en interaction

Si les états ou les orbitales sont dégénérés, il faut alors diagonaliser le sous-espace dégénéré. Il faut alors diagonaliser $\hat{W}$ dans le sous-espace correspondant. Le gain vient alors de la dimension de l'espace à diagonaliser : au lieu de le faire sur l'ensemble des fonctions d'onde, il est possible de se restreindre au sous-espace des niveaux dégénérés. Pour le cas simple de deux orbitales centrées sur différents centres en interaction, dans l'approximation de Hückel :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \beta \\ \beta & 0 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

La diagonalisation exacte donne :

$$\epsilon_1 = \alpha + \beta \quad \epsilon_2 = \alpha - \beta \quad (3.20)$$

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_A + \chi_B) \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_A - \chi_B) \quad (3.21)$$

L'orbitale la plus liante est stabilisée de β , ce qui correspond à la grandeur aussi notée P_{AB} : $P_{AB} = \langle \chi_A | \hat{V} | \chi_B \rangle = \beta$

L'expression de ϕ_1 et ϕ_2 montre que l'on ne peut pas utiliser d'approche perturbative sur χ_A pour arriver à l'expression finale de l'orbitale moléculaire : le poids final est également réparti sur les deux orbitales atomiques.

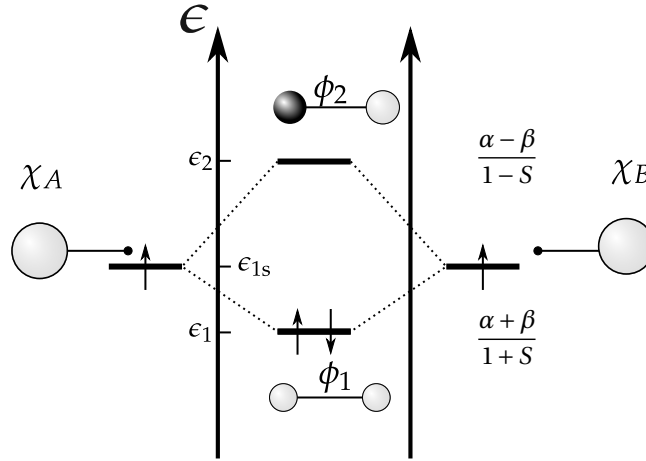


Figure 3.3 – Résultat d’une interaction entre orbitales dégénérées dans le cadre de la méthode de Hückel simple à gauche et dans celle de Hückel étendu à droite.

Cas de deux orbitales non dégénérées en interaction

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V} = \begin{pmatrix} \epsilon_A & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_B \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \beta_{AB} \\ \beta_{AB} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

avec $\beta_{AB} = P_{AB}$, on prend $\epsilon_A < \epsilon_B$ et pour être dans le cadre de la théorie des perturbations :

On va développer les fonctions d’onde jusqu’au premier ordre des perturbations et les énergies au deuxième ordre :

$$E_A = \underbrace{\epsilon_A^{(0)}}_{\text{Ordre 0}} + \underbrace{P_{AA}}_{\text{Ordre 1}} + \underbrace{\frac{P_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B}}_{\text{Ordre 2}} \quad (3.23)$$

$$E_B = \epsilon_B^{(0)} + P_{BB} + \frac{P_{AB}^2}{\epsilon_B - \epsilon_A} \quad (3.24)$$

Dans le cas de la figure 3.2, le terme P_{AA} est non négligeable. Alors qu’il est nul dans le cas de la figure 3.1.

Le terme P_{AA} décrit la polarisation de l’orbitale sous l’influence de l’orbitale localisée sur B. Dans le cas le plus général, ce terme peut être négligé. Mais l’idée qui se cache derrière, c’est que l’approche du fragment B va modifier les propriétés du fragment A, en partie car la délocalisation électronique peut être plus importante. En général, P_{AA} (P_{BB}) est négligeable devant $\frac{P_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B}$ mais positif.

Les équations 3.23 et 3.24 montrent que la stabilisation de ϵ_A est de l’ordre de $\frac{P_{AB}^2}{\Delta\epsilon}$.

Cas à deux électrons La stabilisation est égale à

$$\Delta E = 2(E_A - \epsilon_A) = 2 \left(\cancel{P_{AA}} + \frac{P_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B} \right) < 0 \quad (3.25)$$

En utilisant la relation de Wolfsberg/Helmholz :

$$h_{AB} = P_{AB} = K S_{AB} \frac{h_{AA} + h_{BB}}{2} = K S_{AB} \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2} \quad (3.26)$$

On trouve :

$$\Delta E \propto \frac{S^2}{\Delta \epsilon} \quad (3.27)$$

Cas à quatre électrons Dans le cadre de la théorie de Hückel simple, la (dé)stabilisation vaut alors :

$$\Delta E = 2(E_A - \epsilon_A + E_B - \epsilon_B) = 2(\cancel{P_{AA}} + \cancel{P_{BB}}) = 0 \quad (3.28)$$

Dans le cadre de la théorie de Hückel étendue, on peut montrer que

$$\Delta E \propto S^2 > 0 \quad (3.29)$$

c'est pourquoi une interaction à 2 orbitales et 4 électrons sera toujours déstabilisante.

Discussion sur le recouvrement Dans la démonstration des formules sur la théorie des perturbations, la base utilisée était une base orthonormées de fonction d'onde. Ici, lorsque l'on fait interagir des fragments, les orbitales de départ ne sont pas orthonormées. Cependant, dans les hypothèses de la théorie de Hückel, les formules vues pour une base orthonormée restent valables. En effet le recouvrement entre atomes voisins est négligé dans la théorie de Hückel simple, il est donc légitime de le faire aussi entre atomes distants pour la méthode des perturbations.

De plus, pour l'étude de la réactivité, seule l'évolution énergétique lorsque les deux fragments sont faiblement en interaction est considérée, il est légitime de négliger le recouvrement entre les deux orbitales (ce qui serait moins valable à l'état de transition).

Discussion sur les orbitales L'application des formules à l'ordre 1 donne :

$$\phi_A = \chi_A + \frac{P_{AB}}{\epsilon_A - \epsilon_B} \chi_B \quad (3.30)$$

$$\phi_B = \chi_B + \frac{P_{AB}}{\epsilon_B - \epsilon_A} \chi_A \quad (3.31)$$

On retrouve le schéma classique avec l'orbitale ϕ_A développée majoritairement sur χ_A et ϕ_B développée majoritairement sur χ_B .

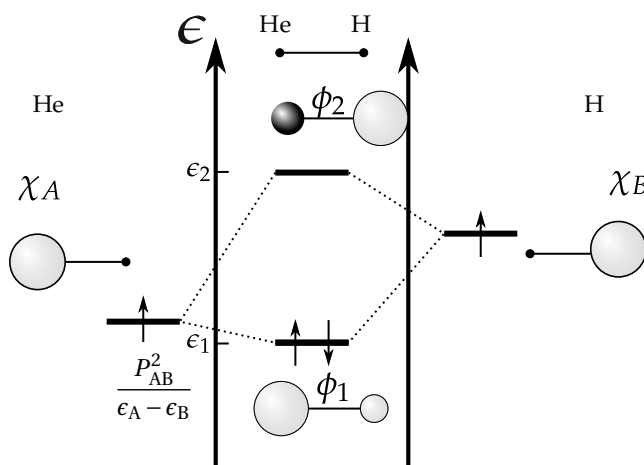


Figure 3.4 – Schéma d'interaction à deux orbitales non dégénérées en théorie des perturbations.

Cas de trois orbitales en interaction

Encore une fois, la perturbation est appliquée à l'ordre deux sur les énergies et à l'ordre 1 sur les fonctions d'onde. On va étudier le cas où le centre A a deux orbitales de fragment χ_A^1 et χ_A^2 le centre B a une orbitale de fragment χ_B et on prend comme ordre énergétique $\epsilon_A^1 < \epsilon_B < \epsilon_A^2$.

Comme dans le cas précédent, les termes $P_{A^1A^1}$, $P_{A^2A^2}$ et P_{BB} sont supposés négligeables. Pour finir, $P_{A^1A^2} = 0$ car les deux orbitales sont initialement orthogonales. Cela donne :

$$E_{A^1} = \epsilon_A^1 + \frac{P_{A^1B}^2}{\epsilon_A^1 - \epsilon_B} \quad (3.32)$$

$$E_B = \epsilon_B + \underbrace{\frac{P_{BA^1}^2}{\epsilon_B - \epsilon_A^1}}_{>0} + \underbrace{\frac{P_{BA^2}^2}{\epsilon_B - \epsilon_A^2}}_{<0} \quad (3.33)$$

$$E_{A^2} = \epsilon_A^2 + \frac{P_{A^2B}^2}{\epsilon_A^2 - \epsilon_B} \quad (3.34)$$

Ici, ce qui est le plus important à retenir, c'est que le dénominateur contrôle le fait de stabiliser ou déstabiliser l'édifice moléculaire.

Orbitales à l'ordre 1 Les équations développées précédemment donnent :

$$\phi_A^1 = \chi_A^1 + \frac{P_{A^1B}}{\epsilon_A^1 - \epsilon_B} \chi_B \quad (3.35)$$

$$\phi_B = \chi_B + \frac{P_{BA^1}}{\epsilon_B - \epsilon_A^1} \chi_A^1 + \frac{P_{BA^2}}{\epsilon_B - \epsilon_A^2} \chi_A^2 \quad (3.36)$$

$$\phi_A^2 = \chi_A^2 + \frac{P_{A^2B}}{\epsilon_A^2 - \epsilon_B} \chi_B \quad (3.37)$$

On retrouve :

- qu'il y a une interaction liante entre χ_A^1 et χ_B dans ϕ_A^1 ;
- qu'il y a une interaction antiliante entre χ_B et χ_A^1 et liante entre χ_B et χ_A^2 dans ϕ_A^1 ;
- qu'il y a une interaction antiliante entre χ_A^2 et χ_B dans ϕ_A^2 .

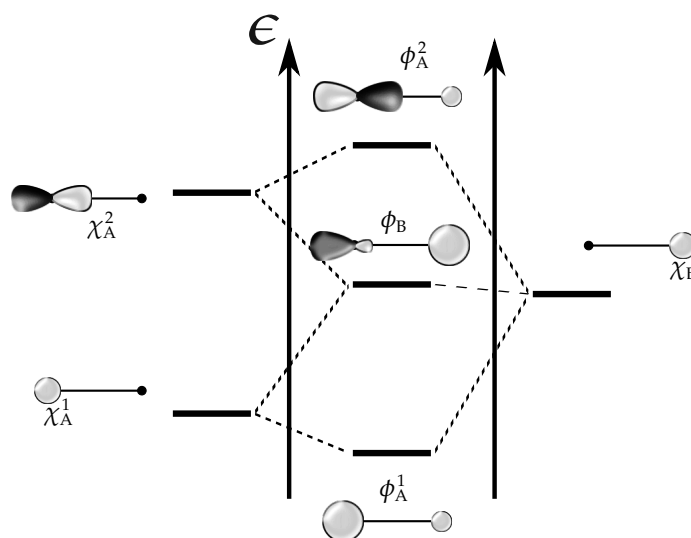


Figure 3.5 – Schéma d'interaction à trois orbitales à l'ordre 1.

À l'ordre 1, seule l'orbitale ϕ_B résulte d'un mélange de trois orbitales. Les orbitales centrées sur le fragment A n'interagissent pas à l'ordre 1.

Orbitales à l'ordre 2 Les équations développées précédemment à l'ordre 2 donnent :

$$\phi_A'^1 = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{P_{A^1B}^2}{(\epsilon_A^1 - \epsilon_B)^2}\right) \chi_A^1 + \frac{P_{A^1B}}{\epsilon_A^1 - \epsilon_B} \chi_B + \frac{P_{A^1B} P_{BA^2}}{(\epsilon_A^1 - \epsilon_B)(\epsilon_A^1 - \epsilon_A^2)} \chi_A^2 \quad (3.38)$$

$$\phi_A'^2 = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{P_{A^2B}^2}{(\epsilon_A^2 - \epsilon_B)^2}\right) \chi_A^2 + \frac{P_{A^2B}}{\epsilon_A^2 - \epsilon_B} \chi_B + \frac{P_{A^2B} P_{BA^1}}{(\epsilon_A^2 - \epsilon_B)(\epsilon_A^2 - \epsilon_A^1)} \chi_A^1 \quad (3.39)$$

Qualitativement, l'ajout de l'ordre 2 permet de voir que l'orbitale la plus basse en énergie χ_A^1 développe également une interaction liante avec l'orbitale χ_A^2 alors que l'orbitale la plus haute χ_A^2 développe une interaction antiliante avec χ_A^1 .

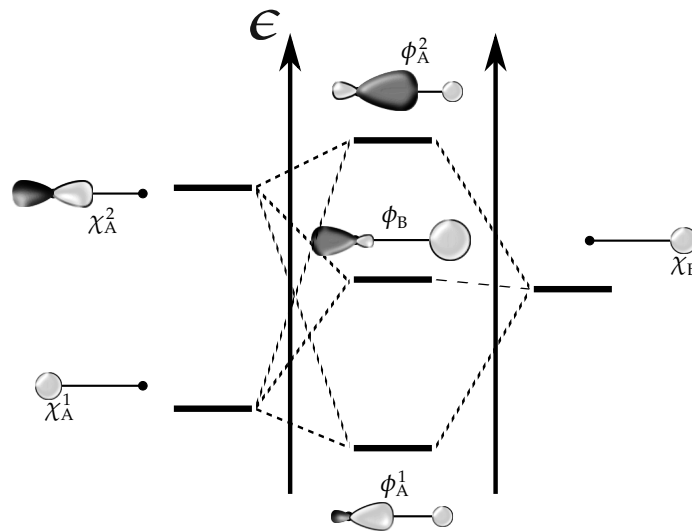


Figure 3.6 – Schéma d'interaction à trois orbitales à l'ordre 2.

3.3 Quelques fragments classique

3.3.1 Molécules diatomiques homonucléaires

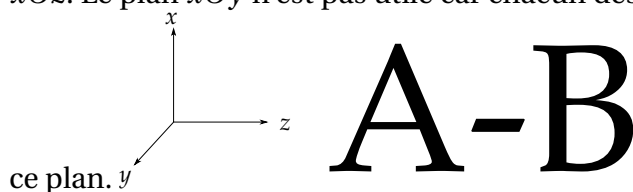
Le cas de H_2 a déjà été traité puisqu'il correspond au cas où il y a uniquement deux orbitales dégénérées en interaction.

À partir du moment où il y a plus de deux orbitales, le nombre d'interactions à considérer devient beaucoup plus grand, cependant, la symétrie et quelques règles qualitatives permettent de simplifier l'analyse pour prévoir quelles vont être les orbitales qui vont interagir entre elles.

1. Seules les orbitales de valence se recouvrent entre elles. Les orbitales de cœur étant plus contractées, l'interaction est négligeable.
2. Il faut construire autant d'orbitales moléculaires qu'il y a d'orbitales atomiques.
3. Il faut regarder les éléments de symétrie existants pour chacun des deux fragments et lister les propriétés de symétrie par rapport à cet élément. (et se donner un repère)
4. Seules les orbitales **de même symétrie** suffisamment proches en énergie interagissent entre elles.
5. Pour les interactions à deux orbitales, il se forme une combinaison liante, l'autre antiliante. L'interaction déstabilisante est toujours plus importante que l'interaction stabilisante. L'interaction est proportionnelle à $S^2/\Delta E$ et la contribution majoritaire à l'orbitale moléculaire vient de l'orbitale atomique la plus proche en énergie.
6. Un recouvrement axial est plus important qu'un recouvrement latéral.
7. Dans le cas des complexes, les orbitales occupées des ligands se placent en dessous du bloc d, les orbitales vacantes se placent au dessus.

Ainsi, pour la construction des diatomiques homonucléaires du bloc p :

1. Seules les orbitales ns et np sont à considérer;
2. Il doit y avoir 8 orbitales moléculaires;
3. Il y a une infinité de plan de symétrie (ceux contenant l'axe Oz), nous allons utiliser yOz et xOz. Le plan xOy n'est pas utile car chacun des atomes n'est pas symétrique par rapport à



4. Il faut lister les symétries de chaque orbitale atomique par rapport à ces deux plans :

Élément de symétrie	2s	2p _x	2p _y	2p _z
yOz	S	A	S	S
xOz	S	S	A	S

Tableau 3.1 – Symétrie des orbitales atomiques par rapport à chaque élément de symétrie.

5. À ce stade, les orbitales p_x et p_y sont seules dans leur symétrie, il est donc possible de les faire interagir selon un schéma à 2 orbitales. (interactions 1 et 2 sur la figure 3.7) Les orbitales s et p_z ont les même symétrie, il faut donc les faire interagir selon un schéma à 4 orbitales. Il y a alors deux cas limites. Un cas non corrélé où il est possible de se ramener à

deux interactions à 2 orbitales (interactions 3 et 3' sur la figure 3.7) car l'écart énergétique entre les orbitales s et p est trop grand. Lorsque l'écart énergétique est plus petit, il faut alors réellement prendre en compte l'interaction à 4 orbitales (interaction 4 sur la figure 3.7). Il y a alors **d'hybridation** sp car il y a un mélange dans l'orbitale moléculaire de ces deux types d'orbitales.

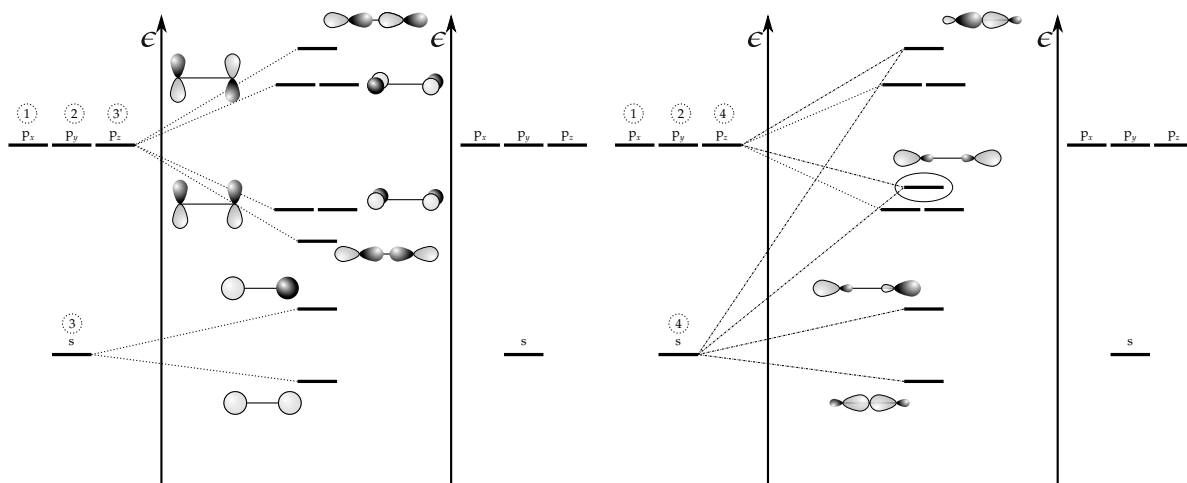


Figure 3.7 – Diagramme non corrélé (à gauche) et corrélé (à droite).

- Comme un recouvrement axial est plus important qu'un recouvrement latéral, la levée de dégénérescence est plus importante dans le cas des orbitales p_z que pour les orbitales p_x et p_y .

Évolution et analyse

Les orbitales ayant la **symétrie de révolution** autour de l'axe internucléaire sont appelées orbitales σ . Les orbitales ayant un **plan nodal** incluant l'axe internucléaire sont appelées orbitales π . (δ pour deux plans nodaux comprenant l'axe internucléaire.)

Le remplissage se fait avec les électrons de valence et il est possible de donner un indice de liaison qui est égal à la moitié des électrons placés dans une orbitale liante moins ceux placés dans une orbitale antiliante. (voir figure 3.9)

Dans le cas du diagramme corrélé, les lobes de l'orbitale corrélée correspondent à des électrons pointant en dehors de l'axe de la liaison internucléaire. Ces lobes correspondent à des paires libres dans le formalisme de Lewis.

La transition entre diagramme corrélé et non corrélé se fait entre l'azote et l'oxygène (figure 3.9). En effet, plus l'élément est électronégatif, plus l'écart énergétique entre orbitales s et p est grand (figure 3.8).

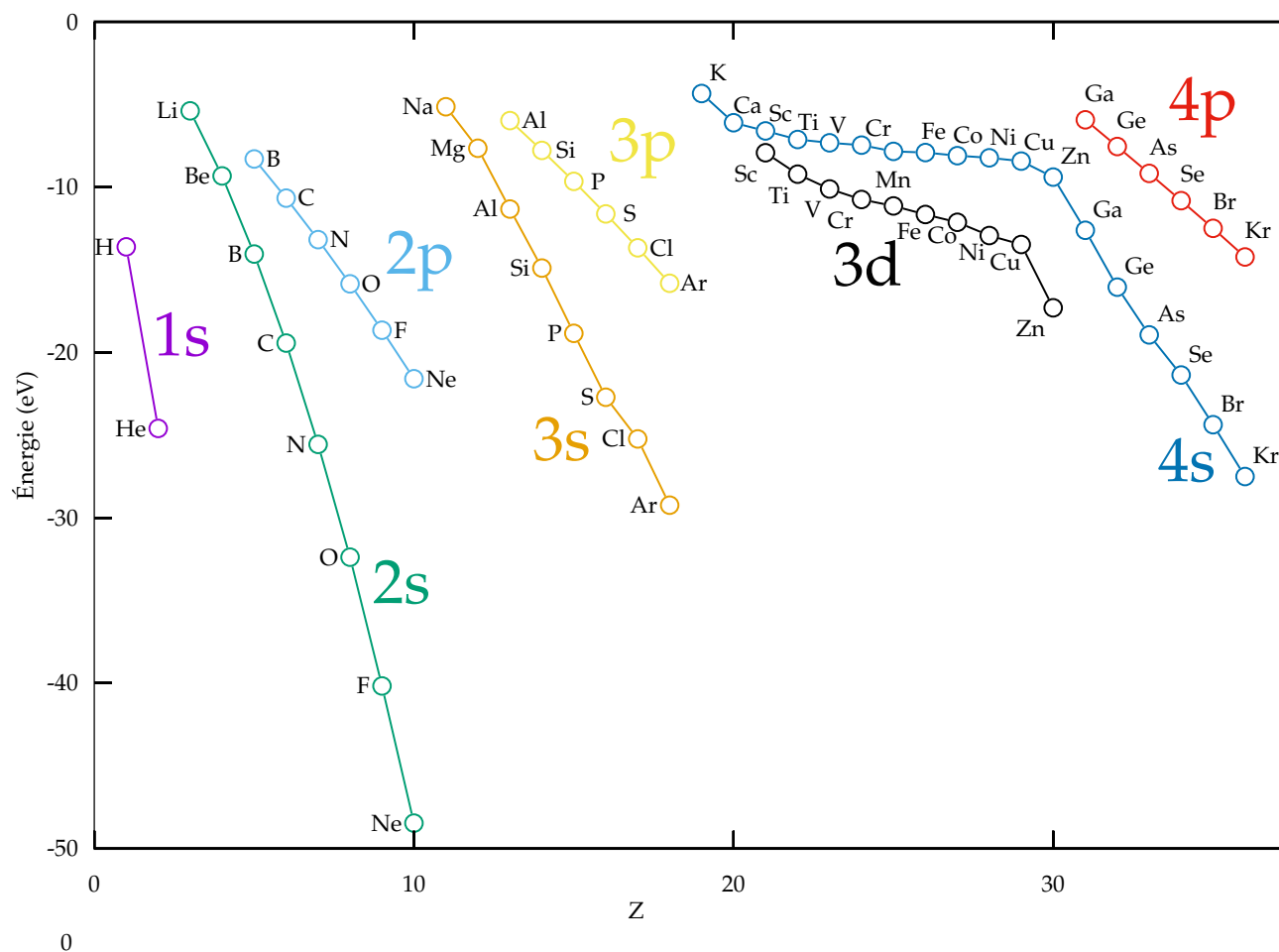


Figure 3.8 – Évolution de l'énergie pour les orbitales de valence en fonction du numéro atomique. [5, 6]

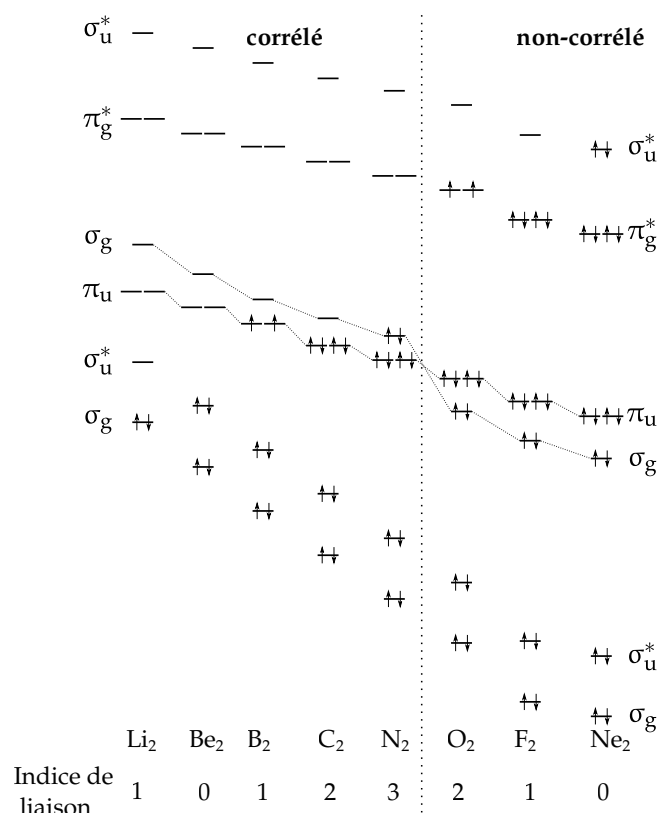


Figure 3.9 – Évolution du diagramme sur la deuxième période.

3.3.2 Molécules diatomiques hétéronucléaires

Le diagramme de HF peut être construit de manière similaire (figure 3.10). L'interaction s/s n'est pas présente car l'écart énergétique entre les orbitales 2s(F) et 1s(H) est trop élevé. De plus, les deux orbitales p n'interagissant pas sont des orbitales **non liantes** : elles ne participent pas à la liaison. La principale différence étant que les orbitales étant non dégénérées, elles ont un poids plus fort sur un des deux atomes.

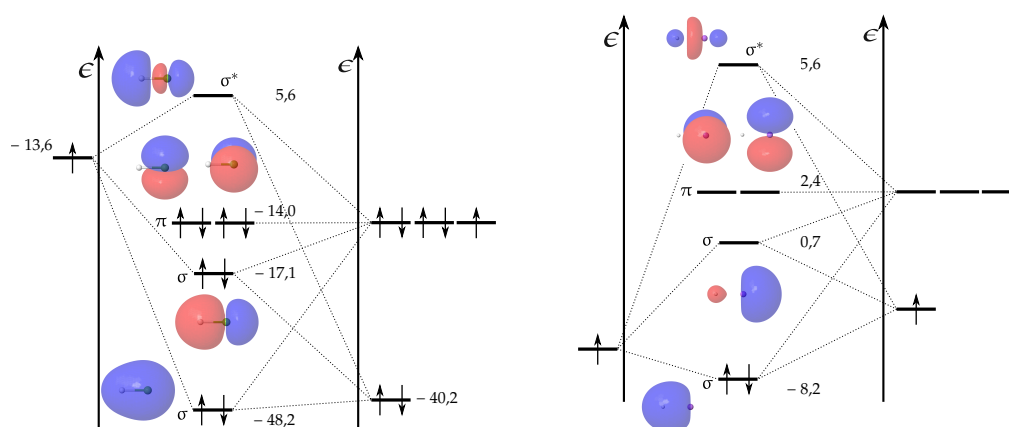


Figure 3.10 – Orbitales de HF et LiH, plus l'écart énergétique est grand, plus l'interaction est petite. Les énergies sont données en eV.

La différence entre HF et LiH peut se voir à l'aide du peuplement des différentes orbitales : pour HF, il y a un transfert électronique entre l'orbitale 1s de l'hydrogène et les orbitales 2p du fluor. La liaison est donc polaire avec un acide donneur de proton tandis que pour l'hydruure de lithium, c'est l'effet inverse : l'électron est transféré du lithium à une orbitale ayant un poids très

élevé sur l'atome d'hydrogène. Il y a donc également une liaison polaire mais cette fois-ci avec un hydruire et donc une inversion de la polarité de la liaison.

Dans le cas du monoxyde de carbone, il est délicat de savoir si le diagramme est corrélé ou non, en pratique, un calcul permet de savoir que le diagramme l'est (figure 6.1), tout comme le spectre de photoélectron vient le confirmer.

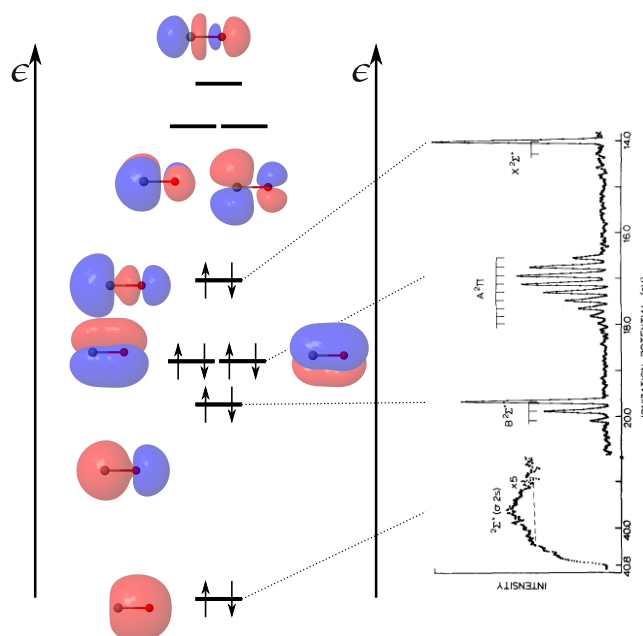


Figure 3.11 – Orbitales de CO et spectre de photo-électron mesuré en 1975. [7].

3.3.3 Comment faire ses fragments

Si dans le cas de molécules diatomique le choix de la fragmentation reste très limité, il peut être plus compliqué pour des molécules plus complexes. Ainsi, il est bon de suivre quelques conseils généraux :

- Il faut que les fragments aient le plus de symétries correspondant à celles de la molécule finale;
- Il faut minimiser le nombre maximal de liaisons créées;
- Il faut adapter la fragmentation aux liaisons que l'on souhaite étudier plus précisément;
- Il faut minimiser le nombre d'orbitales en interaction directe pour se ramener aux cas simples de deux ou trois orbitales en interaction.

3.4 Diagramme de Walsh et géométrie

Une fois un fragment étudié, il est possible de chercher à comparer différentes géométries pour savoir celle qui sera adoptée par la molécule. Il y a alors plusieurs manières de procéder :

- soit il est possible d'utiliser la méthode des fragments dans les deux géométries extrêmes que l'on souhaite comparer;
- soit il est possible de construire un fragment dans une géométrie puis de regarder si le caractère liant ou antiliant des orbitales augmente ou diminue et donc si leur énergie augmente ou diminue par la même occasion pour arriver jusqu'à l'autre géométrie.

Ensuite, l'évolution de l'énergie de chacune des orbitales est tracée de manière continue en fonction d'une coordonnée géométrique (angle, distance, angle dièdre, etc).

3.4.1 Règles de construction

Lors de la déformation, le nombre d'orbitales respectant la symétrie la plus faible des différentes géométries considérées doit être conservée. De plus, lors de la déformation, il y a deux principes essentiels à respecter :

- **Seules les orbitales de même symétrie corrélient entre elles.** Les traits indiquant la corrélation se limitent donc à ces groupes d'orbitales;
- Les orbitales de même symétrie ne se croisent jamais (hypothèse de non croisement). En effet, il est possible de montrer que pour des orbitales de même symétrie, il peut y avoir un couplage non nul qui amène à un mélange des différentes orbitales. Le point de non croisement est siège d'une levée de dégénérescence d'autant plus forte que le couplage entre les deux orbitales en ce point est grand.

Pour conclure sur la géométrie préférentielle, il faut ensuite appliquer la règle de Walsh :

Les molécules cherchent à minimiser l'énergie de leur plus haute orbitale occupée (HO), ou l'orbitale juste en dessous si l'énergie de la HO ne dépend pas de la géométrie.

En réalité, cette règle s'avère trop simpliste car il faut prendre en compte la totalité des interactions :

- attraction électron noyau;
- répulsion électronique;
- répulsion noyau noyau;

En effet, en changeant la géométrie, la gêne stérique fait varier l'énergie totale du système.

3.5 Application à quelques molécules et géométries

3.5.1 AH_2 linéaire (fragments)

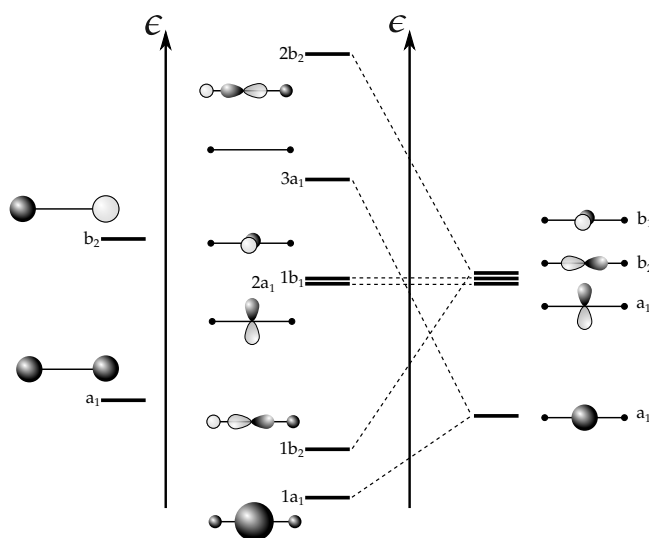


Figure 3.12 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_2 linéaire.

Pour une conformation linéaire, les symétries permettent de discriminer un grand nombre d'interactions, ce qui simplifie fortement l'établissement du diagramme.

3.5.2 AH_2 coudé (Walsh)

Ici, il est plus simple d'opérer par distorsion du fragment AH_2 linéaire. Il faut alors étudier l'évolution énergétique des orbitales en fonction de l'augmentation ou la diminution du recouvrement.

À partir du diagramme de Walsh, il est possible de prédire la géométrie favorisée pour quelques molécules (tableau 3.2). Plus l'orbitale $2a_1$ a une occupation élevée, plus l'angle entre les atomes est faible.

Molécule	$\text{BeH}_2, \text{MgH}_2$	BH_2	$^3\text{CH}_2$	$^1\text{CH}_2$	H_2O
HO	$1b_2^2$	$(2a_1)^1$	$(2a_1)^1(1b_1)^1$	$(2a_1)^2$	$(2b_1)^2$
Angle	180	131	130	102	104,5

Tableau 3.2 – Évolution de quelques angles en fonction de l'occupation des différentes orbitales.

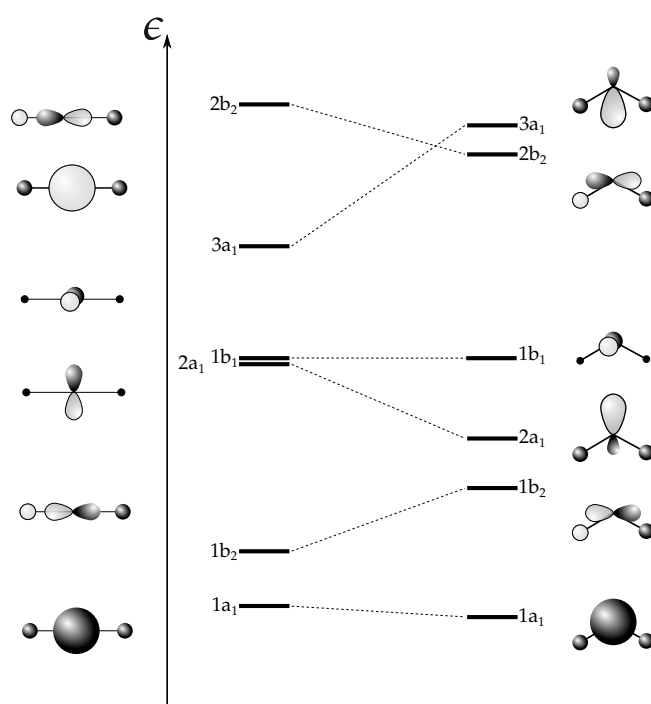


Figure 3.13 – Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires d'une molécule AH_2 (page 91 du tome 2 du Jean et Volatron)

3.5.3 AH_3 plan (fragments)

Bien qu'il y ait 6 orbitales, tout se ramène ici au maximum à deux orbitales en interaction.

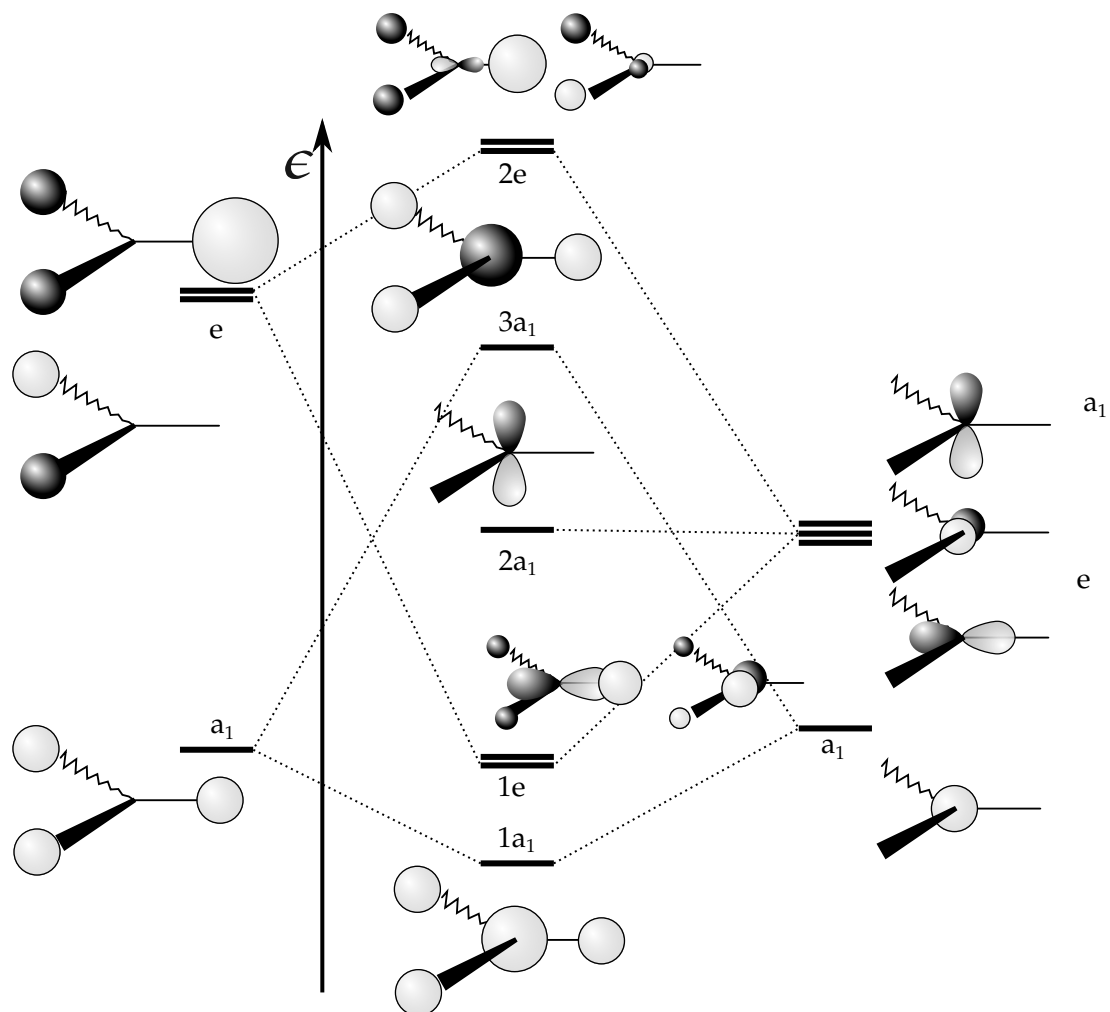


Figure 3.14 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_2 linéaire.

3.5.4 AH_3 pyramidal (Walsh)

Ici, on peut opérer par distorsion du fragment AH_3 plan.

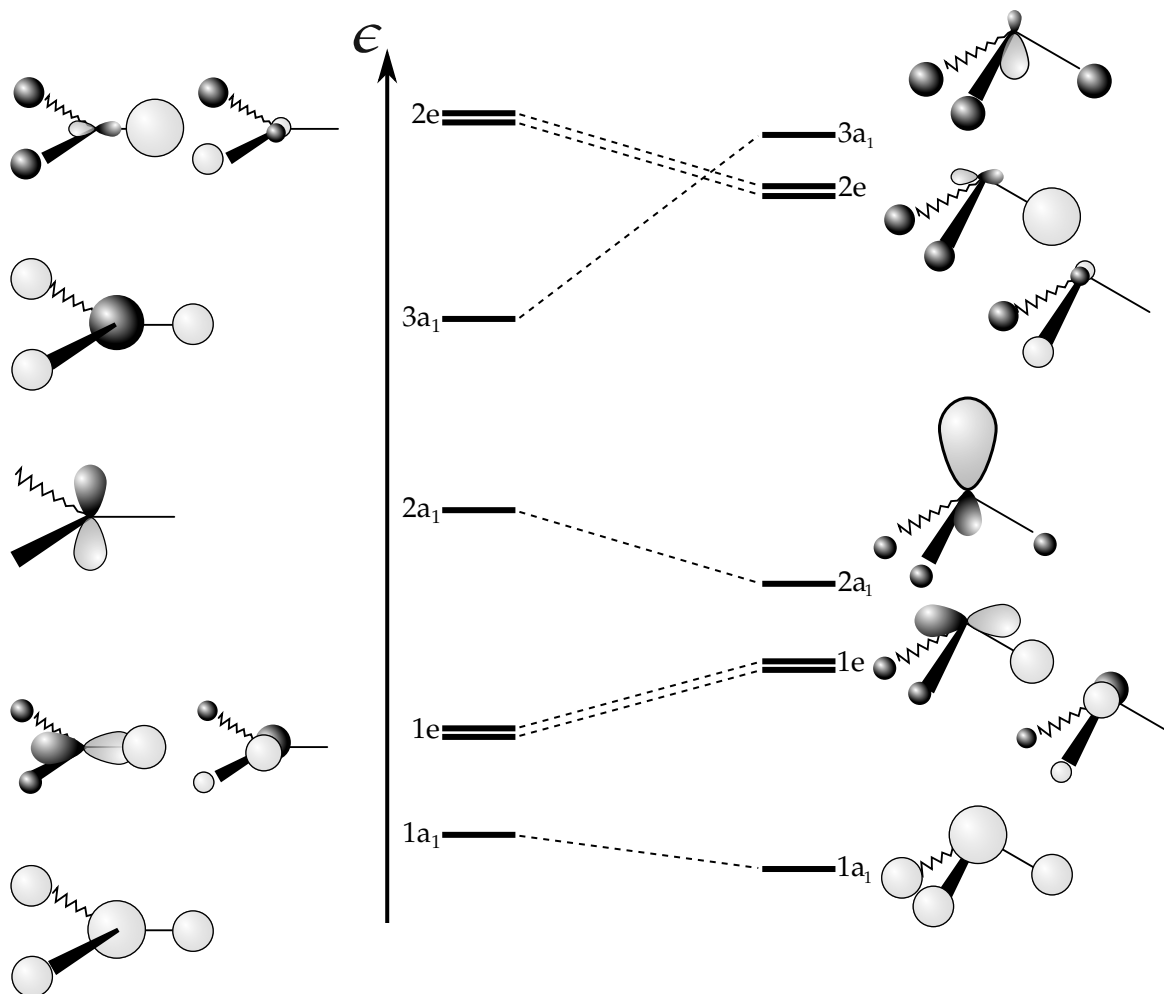


Figure 3.15 – Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires d'une molécule AH_3 . (page 98 du tome 2 du Jean et Volatron)

Pour l'ammoniac, la HO est l'orbitale $2a_1$, la géométrie anticipée (et observée) est donc pyramidale tandis que pour BH_3 il s'agit des orbitales $1e$, la molécule est donc plane.

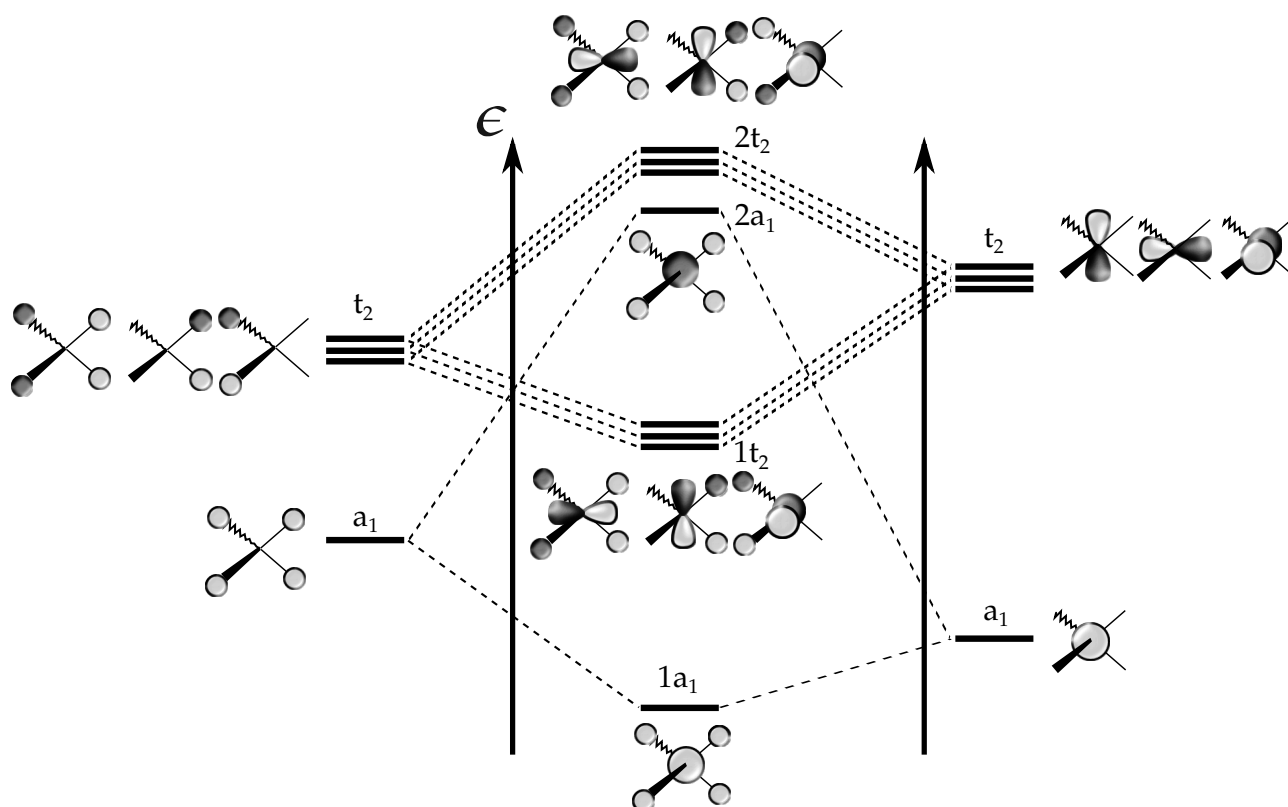
3.5.5 AH_4 tétraédrique (fragments)

Figure 3.16 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_4 tétraédrique. (page 41 du tome 2 du Jean et Volatron)

3.5.6 AH_4 plan carré (fragments)

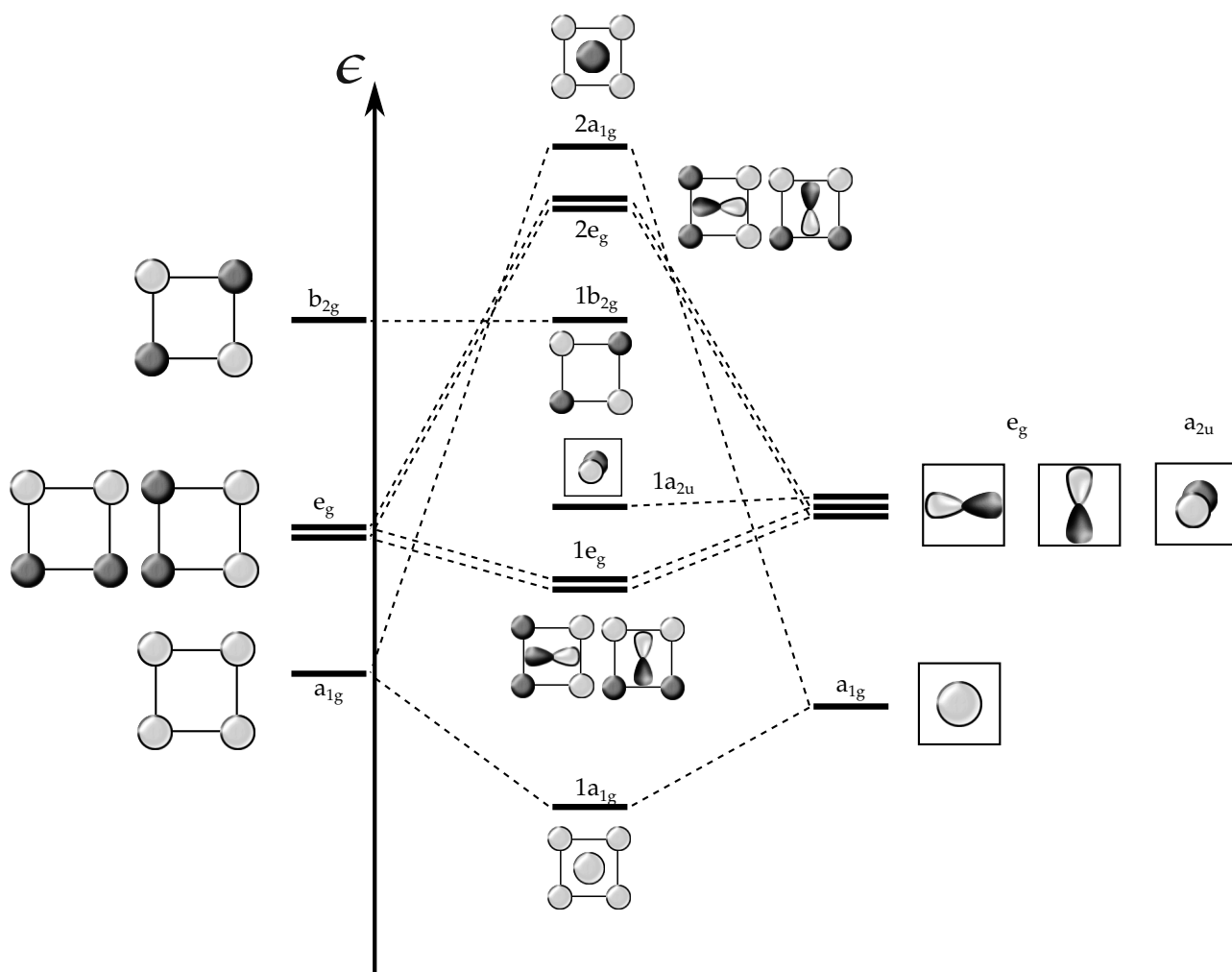


Figure 3.17 – Diagramme de construction des orbitales moléculaires de AH_4 plan carré. (page 214 du tome 2 du Jean et Volatron)

Chapitre 4

Paramétrisation et méthode de Hückel

La difficulté pour la résolution de l'équation de Schrödinger passe par la paramétrisation des intégrales $h_{j,k}$ et $S_{j,k}$. Bien que cette problématique soit un pan entier de la chimie computationnelle actuelle, les méthodes de Hückel ont encore une utilité qualitative pour comprendre certaines réactions et quantitatives dans le cas de sa version « étendue » en physique.

4.1 Méthode de Hückel simple

La méthode de Hückel simple s'applique généralement à la compréhension du système π de molécules conjuguées. Elle est encore couramment enseignée car elle a l'avantage d'utiliser très peu de paramètres tout en reproduisant qualitativement de nombreuses constatations expérimentales.

Nous avons vu dans la partie 2.2 que les différents paramètres étaient les termes $h_{j,k}$ ainsi que les $S_{j,k}$. Dans le cas le plus général, la résolution ne peut être que numérique. L'intérêt de la méthode de Hückel est de ne garder que quelques valeurs non nulles pour ces différents coefficients.

Pour les coefficients $h_{j,k}$, la convention suivante est retenue :

$$\begin{cases} h_{i,i} = \alpha_i \\ h_{j,i} = \beta_i \\ h_{j,i} = 0 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Si } i \text{ et } j \text{ sont adjacents.} \\ \text{Sinon.} \end{array} \quad (4.1)$$

Pour les coefficients $S_{j,k}$, la convention suivante est retenue :

$$\begin{cases} S_{i,i} = 1 \\ S_{j,i} = 0 \end{cases} \quad \text{Si } i \neq j \quad (4.2)$$

En pratique, pour les valeurs de α_i et β_i , les valeurs pour le carbone sont prises comme référence :

$$\alpha_C = \langle p_z | \hat{h} | p_z \rangle \quad \text{Intégrale coulombienne} \quad (4.3)$$

L'intégrale coulombienne est en première approximation égale à l'énergie qu'a un électron dans une orbitale p du carbone (environ $-11,6$ eV). De même, l'intégrale de résonance est un autre paramètre au cœur du modèle :

$$\beta_{C-C} = \langle p_{z,1} | \hat{h} | p_{z,2} \rangle \quad \text{Intégrale de résonance} \quad (4.4)$$

La valeur de β est pour sa part plus controversée, en fonction des propriétés observées, sa valeur peut être amenée à changer pour coller le mieux possible à l'expérience.

β est négatif, $\beta < 0$

Dans l'approximation de Mulliken, la valeur de β est proportionnelle au recouvrement :

$$\beta = kS \quad (4.5)$$

Ce choix d'hypothèses et de paramétrisation doit vous amener à de nombreuses questions :

- Pourquoi choisir le même β pour une chaîne de carbone alors qu'il y a alternance des liaisons?
- Pourquoi la valeur de α est la même quel que soit l'environnement électronique du carbone?
- Pourquoi le recouvrement est-il négligé alors qu'en pratique il vaut environ 0,2 pour un recouvrement π et 0,6 pour un recouvrement σ ?
- Pourquoi n'utilise-t-on pas la méthode Hückel simple sur le système σ ?
- Comment peut-on décrire un polyène en négligeant le recouvrement entre atomes adjacents alors que c'est ce qui engendre la liaison?

Pour les hétéro-éléments $X = (\text{O}, \text{S}, \text{N}, \text{F}, \text{CH}_3)$, α_i et β_i sont exprimés en fonction de α_C et β_{C-C} :

$$\alpha_X = \alpha_C + k\beta_{C-C} \quad (4.6)$$

$$\beta_{C-X} = p\beta_{C-C} \quad (4.7)$$

$$(4.8)$$

Quelques valeurs sont données dans le tableau 4.1. Comme les molécules étudiées sont généralement carbonées, la valeur de β_i caractérise une liaison C-X.

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	$\alpha + 2\beta$	$0,7\beta$

Tableau 4.1 – Valeurs des coefficients α_i et β_i pour quelques hétéroatomes.

Comme toute méthode paramétrée, le choix des paramètres est (très) discutable. Cependant, il permet tout de même de reproduire correctement certaines tendances générales.

4.2 Méthode de Hückel étendue

Dans l'approche Hückel étendue, les systèmes σ peuvent également être traités et les termes de recouvrements $S_{j,k}$ ne sont plus nuls. Si l'aspect calculatoire est renforcé, en pratique, la méthode des fragments fait « avec les mains » ce que fait la méthode de Hückel de manière « rigoureuse ».

Une des approximations généralement utilisée est celle de Wolfsberg-Helmholz qui lie les termes $h_{j,k}$ au recouvrement et aux termes diagonaux $h_{j,j}$:

$$h_{i,j} = \frac{K}{2} S_{i,j} (h_{i,i} + h_{j,j}) \quad (4.9)$$

où K est un paramètre souvent pris égal à 1,75.

4.2.1 Méthodologie

En pratique, il suffit de suivre ces différentes étapes pour appliquer la méthode de Hückel :

1. Dessiner la molécule en numérotant les atomes;
2. Déterminer le nombre d'électrons apportés par chaque élément;
3. Écrire le déterminant séculaire correspondant. Si le système ne comporte que des carbones, il est courant d'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.

En pratique l'étape 2 est la plus délicate.

Pour le côté pratique, je vous recommande vivement d'utiliser le programme HuLis [8] qui permet de faire les calculs de type Hückel simple en quelques clics tout en offrant le calcul des orbitales moléculaires, des charges partielles, etc. Il est multi-plateforme.

4.3 Applications

4.3.1 Éthylène

Dans le cas de l'éthylène, il y a deux atomes de carbones qui sont tous les deux reliés, le déterminant séculaire a donc la forme suivante :

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (4.10)$$

Dont les deux valeurs propres sont $\epsilon_1 = \alpha + \beta$ et $\epsilon_2 = \alpha - \beta$. Les vecteurs propres correspondants sont $\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A + \chi_B)$ et $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_A - \chi_B)$ (figure 4.1). Le résultat montre que la résolution de type Hückel simple, en négligeant le recouvrement entre atome fait perdre l'asymétrie qui découle du calcul complet vu en partie 2.2.

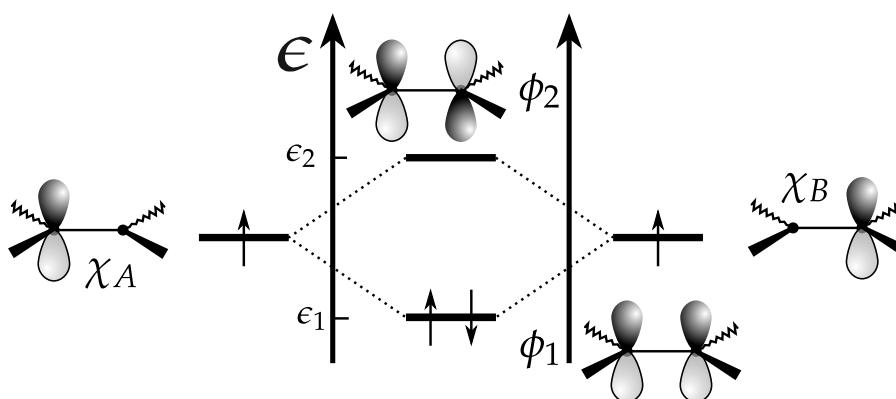


Figure 4.1 – Résultat pour l'éthylène dans le cadre de la théorie de Hückel.

4.3.2 Propylène

Dans ce cas, seule la taille de la matrice change mais pas sa forme. Un argument de symétrie permet d'avoir facilement l'expression de l'orbitale intermédiaire ainsi que son énergie. Il est possible de retrouver qualitativement la forme des orbitales avec la méthode des fragments. (figure 4.2)

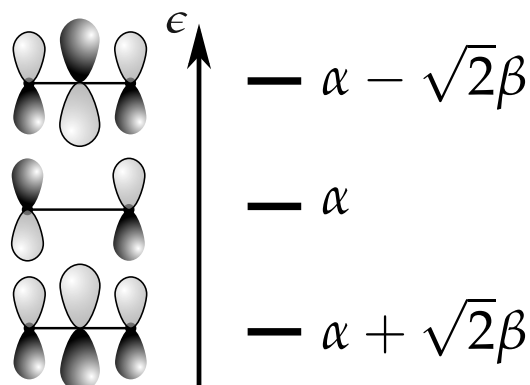


Figure 4.2 – Orbitales du système π du propène selon la méthode de Hückel.

4.3.3 Butadiène

Encore une fois, les résultats peuvent se retrouver à l'aide de la méthode des fragments. En effet, la symétrie de la molécule laisse présager des similitudes entre les carbones extrémaux et les carbones centraux. Il est également possible de séparer les orbitales obtenues en deux sous-groupe ayant une symétrie particulière par rapport au plan de la molécule. (figure 4.3) La simplicité des hypothèses dans le formalisme de Hückel ne permet pas de distinguer les coformères *cis* et *trans* du butadiène.

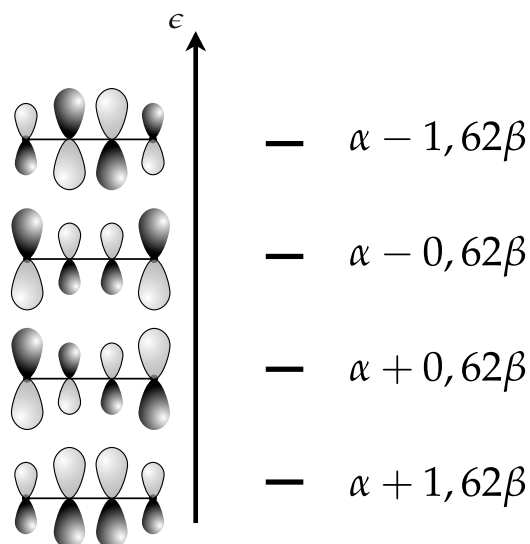


Figure 4.3 – Orbitales du système π du butadiène selon la méthode de Hückel.

4.3.4 Le benzène

Le benzène peut être vu comme la combinaison de deux fragments propènes. (figure 4.4)

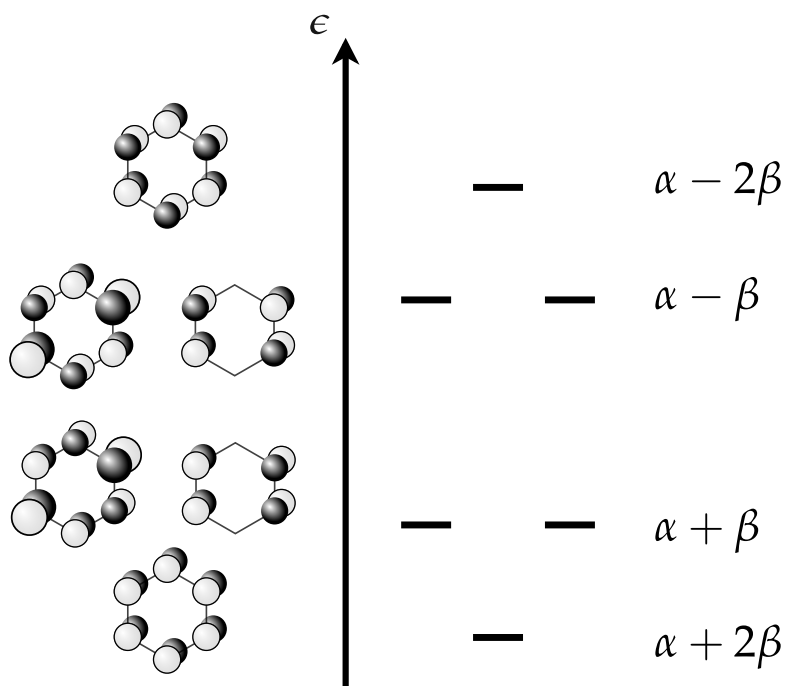


Figure 4.4 – Orbitales du système π du benzène selon la méthode de Hückel.

4.3.5 Polyènes

Il est possible de généraliser les différents cas vus ci-dessus pour une chaîne de longueur donnée. Les formules énumérées ci-dessous sont plus connues sous le nom de **formules de Coulson**.

Polyènes linéaires Pour des polyènes linéaires de formule C_nH_{n+2} le déterminant séculaire a une structure prédéterminée :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & x & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 1 & x & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 1 \\ 0 & \cdots & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (4.11)$$

L'expression des énergies et des coefficients dans les différentes orbitales a été effectué par Coulson :

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i}{n+1}\pi\right) \quad i \in [1, n] \quad (4.12)$$

Pour l'orbitale ϕ_i , la décomposition sur les orbitales atomiques χ_j est la suivante :

$$c_{i,j} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(j \frac{i}{n+1}\pi\right) \quad (4.13)$$

Cela indique que les coefficients suivent une évolution sinusoïdale avec un nombre d'oscillations le long de la chaîne de plus en plus grand au fur et à mesure que l'orbitale est haute en énergie. Ainsi, l'orbitale la plus liante aura toujours tous les coefficients en phase d'un atome à son

voisin alors que l'interaction sera toujours antiliante pour l'orbitale la plus antiliante. De même, il est intéressant de regarder le signe sur les carbones extrémaux pour les polyènes pairs. Pour des polyènes de longueur multiples de $4n + 2$, la HO a des signes en phase et la BV des signes en antiphase alors que c'est l'inverse pour les polyènes de longueur $4n$.

Polyènes cycliques De même, il est possible de résoudre l'équation pour un polyène linéaire. Le déterminant correspondant a la forme :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 1 & x & \ddots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (4.14)$$

On a alors :

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i}{n}2\pi\right) \quad \begin{cases} -\frac{n-1}{2} \leq i \leq \frac{n-1}{2} & \text{si } n \text{ est impair} \\ -\frac{n}{2} \leq i \leq \frac{n}{2} & \text{si } n \text{ est pair} \end{cases} \quad (4.15)$$

Ces énergies peuvent être représentées de manière graphique à l'aide d'un cercle de Frost (figure 4.5)

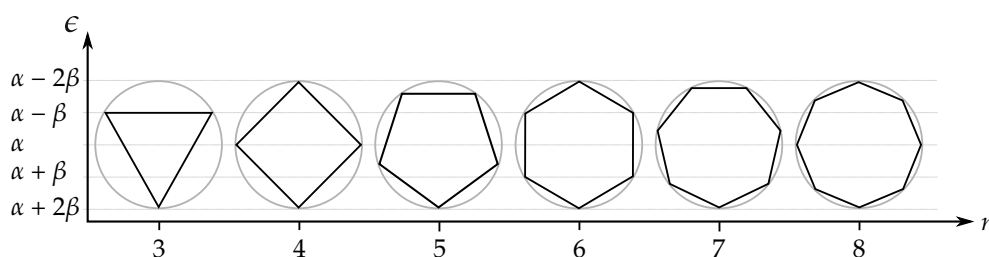


Figure 4.5 – Cercles de Frost pour plusieurs polyènes cycliques.

Pour l'orbitale ϕ_i , la décomposition sur les orbitales atomiques χ_j est la suivante :

$$c_{i,j} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{n}} \sin\left(j \frac{i}{n} 2\pi\right) & \text{pour } j > 0 \\ \sqrt{\frac{2}{n}} \cos\left(j \frac{i}{n} 2\pi\right) & \text{pour } j \leq 0 \end{cases} \quad (4.16)$$

Dans le cas des polyènes cycliques, il est possible d'avoir un maximum d'orbitales liantes occupées comme pour le benzène. Dans ce cas, les molécules sont dites aromatiques avec toutes les orbitales liantes ou non liantes doublement occupées. Cela implique de nombreuses conséquences pour les molécules correspondantes :

- stabilité thermodynamique,
- réactivité particulière,
- courant de cycle déblindant en RMN,
- non alternance des longueurs de liaison,
- une structure généralement plane pour les cycles simples.

La règle de Hückel permet de prédire si les composés sont aromatiques ou non.

Les polyènes cycliques ayant $4n + 2$ électrons dans leur système π sont aromatiques tandis que les polyènes cycliques à $4n$ électrons sont anti-aromatiques.

Cette règle n'est pas forcément respectée pour les polycycles ayant des carbones appartenant à 3 cycles conjugués différents.

4.3.6 Hydrocarbures alternants

La topologie de certaine molécules permet d'effectuer des simplifications liées à des propriétés sous-jacentes. Les hydrocarbures alternants en font partie : pour ces molécules, il est possible d'« étoiler » un atome sur deux liés par le squelette σ . Si un atome étoilé n'est jamais entouré d'un autre atome étoilé, alors il est alternant (figure 4.6). Cette propriété permet de dégager certaines règles sur les énergies et les orbitales associées.

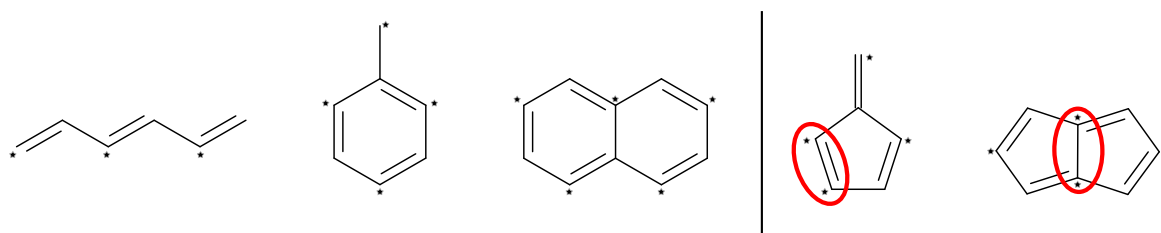


Figure 4.6 – Exemples d'hydrocarbures alternants ou non.

1. Toutes les énergies des orbitales sont symétriques par rapport à α . De plus, si une orbitale ϕ_j a l'énergie ϵ_j par rapport à α , alors l'orbitale ϕ_{-j} d'énergie $-\epsilon_j$ a les mêmes coefficients sur les orbitales χ_k des atomes étoilés et le signe est opposé pour les atomes non-étoilés.

$$\begin{cases} c_{-j,k} = c_{j,k} & \text{si } k \text{ est étoilé} \\ c_{-j,k} = -c_{j,k} & \text{si } k \text{ n'est pas étoilé} \end{cases} \quad (4.17)$$

2. Si le système a un nombre de centres pair la charge totale de la molécule est nulle.

Chapitre 5

Prévision de la réactivité

Au delà des problèmes purement énergétiques, il peut être intéressant d'être capable de prédire la réactivité.^a Au-delà de la réactivité absolue qui demande de gros efforts de calculs, la chimie orbitale permet de prévoir certaines caractéristiques fondamentales de certaines réactions.

1. Pour deux réactifs en compétition qui peuvent réagir avec une même molécule, quel sera le plus réactif des deux ? (réactivité relative)
2. Quelle sera la régiosélectivité d'une réaction ?
3. Quelle sera la stéréosélectivité d'une réaction ?

Nous allons nous intéresser à quelques concepts pour les appliquer à différentes réactions. Pour une description très détaillée et complète, je vous recommande très vivement la lecture du livre *Orbitales frontières* de Trong Anh Nguyễn aux éditions CNRS (couverture violette). [9]

5.1 Prévision de réactivité et lien avec les profils d'énergie potentielle

Si la réaction est sous contrôle thermodynamique, quel que soit le profil d'énergie potentielle, c'est le produit le plus stable qui sera formé. Il faut donc être capable de mener un calcul le plus quantitatif sur les énergies des produits. Cela peut être un peu technique, mais comme la structure des réactifs est généralement bien connue, il est possible de le faire avec une précision suffisante.

Cependant, si la réaction a lieu sous contrôle cinétique, c'est le positionnement énergétique des états de transition qui va gouverner la réactivité. Le calcul est alors beaucoup plus difficile car cela suppose d'être capable d'identifier le ou les différents états de transition successifs. De plus, comme les états de transitions correspondent à des situations hors-équilibre, il est difficile d'avoir un jeu de paramètres transférable.

L'idée est alors de raisonner sur les réactifs (ou les produits) de la réaction pour prévoir ce qui va se passer ensuite à l'aide de l'évolution énergétique des réactifs (ou des produits). La barrière d'activation est alors d'autant plus faible que la pente à l'origine est petite. (*hypothèse de non croisement*)

De même, le postulat de Hammond indique que la structure de l'état de transition est semblable au composé qui lui est le plus proche en énergie. Pour une réaction exothermique, il faut raisonner sur la réactivité des réactifs alors que pour une réaction endothermique, ce sera la réactivité des produits qui dictera l'évolution.

a. Un chimiste qui ne crée pas ou ne rompt pas de liaison est un chimiste triste ... ou pas.

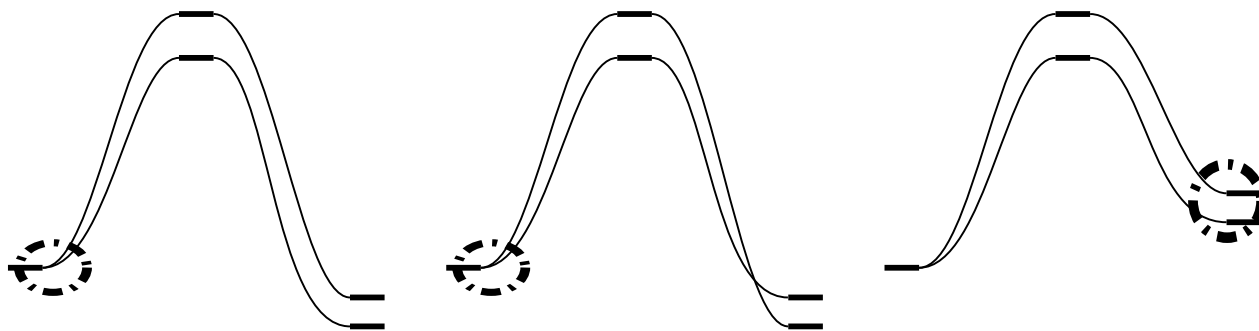


Figure 5.1 – Profil énergétique pour une réaction. Le postulat de Hammond indique qu'il faut mieux prévoir la réactivité à partir des composés les plus proche en énergie de l'état de transition.

Sous contrôle cinétique : le composé majoritairement obtenu découle du chemin ayant la plus basse énergie d'activation. Le principe de non croisement est également important : le chemin le plus réactif sera celui de plus basse énergie.

Pour cela, il est nécessaire de faire appel à de nombreux outils comme le postulat de Hammond, l'hypothèse de non-croisement, l'équation de Klopman-Salem, l'approximation de Fukui, etc. Il ne faut donc pas s'étonner que bien que prédictive dans certains cas, les résultats puissent également être contredits par l'expérience dans plusieurs cas.

5.2 Équation de Klopman-Salem

Klopman et Salem ont étudiés indépendamment l'évolution énergétique lors de l'approche de deux molécules en interaction.^b Pour cela, ils ont utilisé une approche perturbative à l'ordre 2 qui n'est valable que lorsque le recouvrement est plutôt faible. La forme trouvée pour l'évolution énergétique est la suivante :

$$\Delta E = \underbrace{-\sum_{a,b} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{\text{Premier terme}} + \underbrace{\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{\text{Deuxième terme}} + \underbrace{\sum_r^{\text{occupées}} \sum_s^{\text{vacantes}} - \sum_s^{\text{occupées}} \sum_r^{\text{vacantes}} \frac{2 \left(\sum_{a,b} c_{r,a} c_{s,b} \beta_{ab} \right)^2}{\epsilon_r - \epsilon_s}}_{\text{Troisième terme}} \quad (5.1)$$

où :

- q_a et q_b sont les populations électroniques des orbitales atomiques χ_a et χ_b ;
- β_{ab} est l'intégrale de résonance entre les orbitales atomiques χ_a et χ_b ;
- S_{ab} est le recouvrement entre les orbitales atomiques χ_a et χ_b ;
- Q_k et Q_l sont les charges partielles sur les atomes k et l ;
- ϵ est la constante diélectrique du milieu ;
- R_{kl} est la distance entre les atomes k et l ;
- ϵ_r et ϵ_s sont les énergies des orbitales moléculaires ϕ_r et ϕ_s ;
- $c_{r,a}$ ($c_{s,b}$) est le coefficient de l'orbitale atomique χ_a (χ_b) dans l'orbitale moléculaires ϕ_r (ϕ_s).

On peut essayer de comprendre la signification physique de chacun de ces termes :

1. Le premier terme correspond aux interactions à 4 électrons entre les orbitales occupées de chacun des réactifs. La théorie de Hückel étendue permet de montrer que ces contributions

^b. Bien que travaillant indépendamment, ils ont publié à moins de 15 jours d'écart et dans le même journal leurs résultats. [10, 11]

sont toutes positives. De plus, il y a en général un grand nombre d'orbitales occupées dans les différents réactifs. Ainsi, bien que la déstabilisation soit plutôt modeste, il y a beaucoup de termes répulsifs. Le premier terme sera donc souvent le plus important des trois considérés en terme d'amplitude. Bien qu'il soit non négligeable, il est généralement mis de côté car quelle que soit la régio- ou stéréosélectivité, ce terme correspond à des termes répulsifs « moyennés » à l'échelle moléculaire. Quelle que soit l'approche envisagée pour les réactifs, le premier terme restera toujours globalement du même ordre de grandeur. Il n'est donc pas crucial pour comparer la réactivité *relative* selon différents chemins d'approche.

Cependant, il faut garder à l'esprit que cette simplification n'est « légitime » que lorsque les deux réactifs sont similaires. Pour une réactivité relative où les deux molécules comparées ont une structure chimique très différente, il n'y a à priori aucune raison de pouvoir négliger le premier terme.

2. Le deuxième terme correspond à un terme purement électrostatique et cherche à diminuer la répulsion entre charge de même signe. Ce terme sera non négligeable uniquement pour des composés ioniques ou polaires.
3. Le troisième terme est un terme purement orbitalaire et correspond à un terme d'ordre 2 de la théorie des perturbations en $\frac{P_{AB}^2}{\epsilon_A - \epsilon_B}$. La sommation d'une part sur les orbitales occupées et d'autre part sur les orbitales vacantes indique que ce terme correspond aux interactions à 2 orbitales et deux électrons. Parmi tous les termes possibles dans la sommation, seuls ceux pour lesquels la différence d'énergie $\epsilon_r - \epsilon_s$ est petite vont avoir une contribution importante. Cette différence est d'autant plus petite que l'interaction concerne une orbitale occupée haute en énergie et une orbitale vacante basse en énergie. Cela fait de nouveau ressortir deux orbitales particulières pour chacun des réactifs : l'orbitale plus haute occupée (HO ou HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) et l'orbitale plus basse vacante (BV ou LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

L'équation de Klopman-Salem néglige encore de nombreux facteurs expérimentaux qui peuvent jouer un rôle non négligeable, en particulier, les effets entropiques et les effets de solvant ne sont pas considérés. Il convient donc de savoir s'en servir tout en étant capable de s'en détacher si nécessaire.

5.3 Hypothèse de Fukui

En 1952, (antérieurement à l'équation de Klopman-Salem développée en 1968), Ken'ichi Fukui a eu l'idée de limiter l'étude de la réactivité uniquement aux deux interactions HO-BV indiqués avec des flèches en trait plein sur la figure 5.2. En effet, comme nous l'avons déjà vu au paragraphe précédent, les interactions à deux électrons seront d'autant plus importantes que la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires initiales est faible. La HO et la BV sont alors réunies sous le terme d'orbitales frontières : elles font la séparation entre les orbitales occupées et les orbitales vacantes.^c

En général, un des deux écart énergétique HO/BV est plus petit que l'autre. Par conséquent, une des deux interactions sera plus importante que l'autre. Deux grandes catégories de réactifs se distinguent :

- Les nucléophiles qui correspondent aux réactifs ayant une HO particulièrement haute en énergie. Ils vont agir comme des donneurs d'électrons. (Ce sont plutôt des bases de Lewis.) En général, cela correspond à des composés ayant des groupements électro-donneurs.

c. Pour des composés radicalaires, l'orbitale simplement occupée (SOMO pour *Simply Occupied Molecular Orbital*) est considérée simultanément comme la HO et la BV.

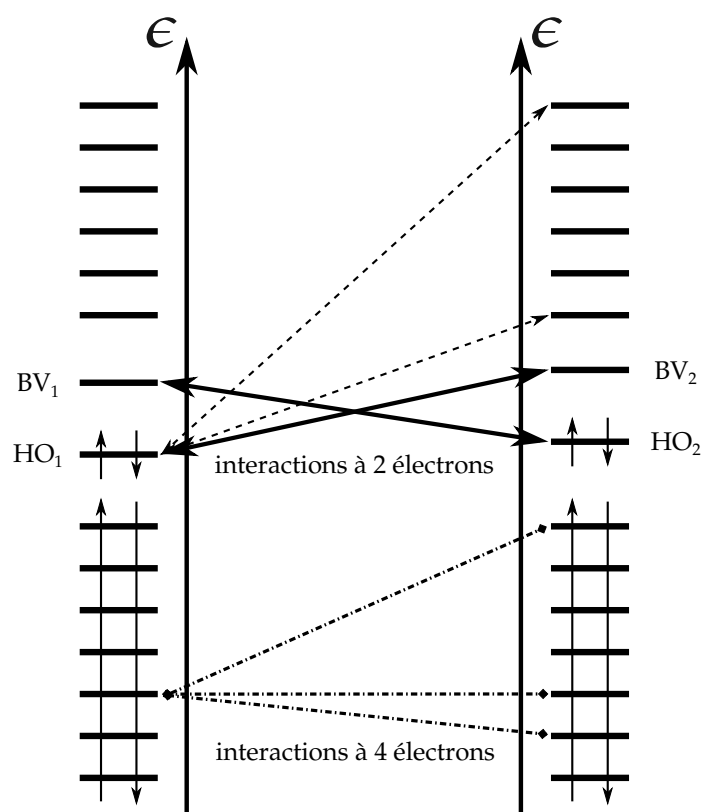


Figure 5.2 – Interactions électroniques entre deux molécules. Les interactions à 4 électrons correspondent au premier terme de l'équation de Klopman-Salem. Les interactions à deux électrons correspondent au troisième terme de l'équation de Klopman-Salem. Dans l'hypothèse de Fukui, seules les deux interactions indiquées avec un trait plein sont conservées. Toutes les autres interactions à deux électrons sont négligées.

- Les électrophiles qui correspondent aux réactifs ayant une BV particulièrement basse en énergie. Ils vont agir comme des accepteurs d'électrons. (Ce sont plutôt des acides de Lewis.) En général, cela correspond à des composés ayant des groupement électro-attracteurs.

Pour les réactions ioniques, l'équation de Klopman-Salem peut alors s'écrire sous la forme (très) simplifiée suivante :

$$\Delta E = -\frac{Q_A Q_B}{\epsilon R} + \frac{2(C_A \times C_B \times \beta)^2}{\epsilon_{HO,A} - \epsilon_{BV,B}} \quad (5.2)$$

où :

- A est le nucléophile et B est l'électrophile;
- Q_i est la charge de la molécule i (à longue distance, on peut considérer que les charges sont ponctuelles);
- R est la distance entre le nucléophile et l'électrophile;
- ϵ est la constante diélectrique du milieu;
- C_A est le plus gros coefficient de la HO du nucléophile et C_B est le plus gros coefficient de la BV de l'électrophile;
- $\epsilon_{HO,A}$ est l'énergie de la HO du nucléophile et $\epsilon_{BV,B}$ est l'énergie de la BV de l'électrophile.

On peut ainsi remarquer qu'il est plus favorable de se faire recouvrir les plus gros coefficients entre eux pour que l'interaction soit la plus favorable possible. De plus, pour que la réaction soit possible, il faut soit que les composés soient chargés, soit que le recouvrement entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile soit non nul.

5.4 Exception notable : prédiction de la réactivité relative des dérivés carbonylés

La réactivité des dérivés carbonylés vis à vis d'un nucléophile n'est pas correctement prédite avec la théorie des orbitales frontières. Comme ces composés sont des électrophiles, ils interviennent essentiellement par leur BV. L'équation de Klopman-Salem laisse donc présager une réactivité d'autant plus importante que la BV est basse en énergie.

La figure 5.3 indique que l'aldéhyde ou l'anhydride devrait être plus réactifs que le chlorure d'acide, ce qui ne correspond pas à l'observation expérimentale. L'utilisation de la formule de Klopman-Salem ne permet pas de prédire correctement la réactivité relative. Cette inversion de réactivité a lieu car l'hypothèse de non croisement n'est pas respectée. Il faudrait alors travailler avec les orbitales frontières de l'état de transition et pas celles des réactifs.

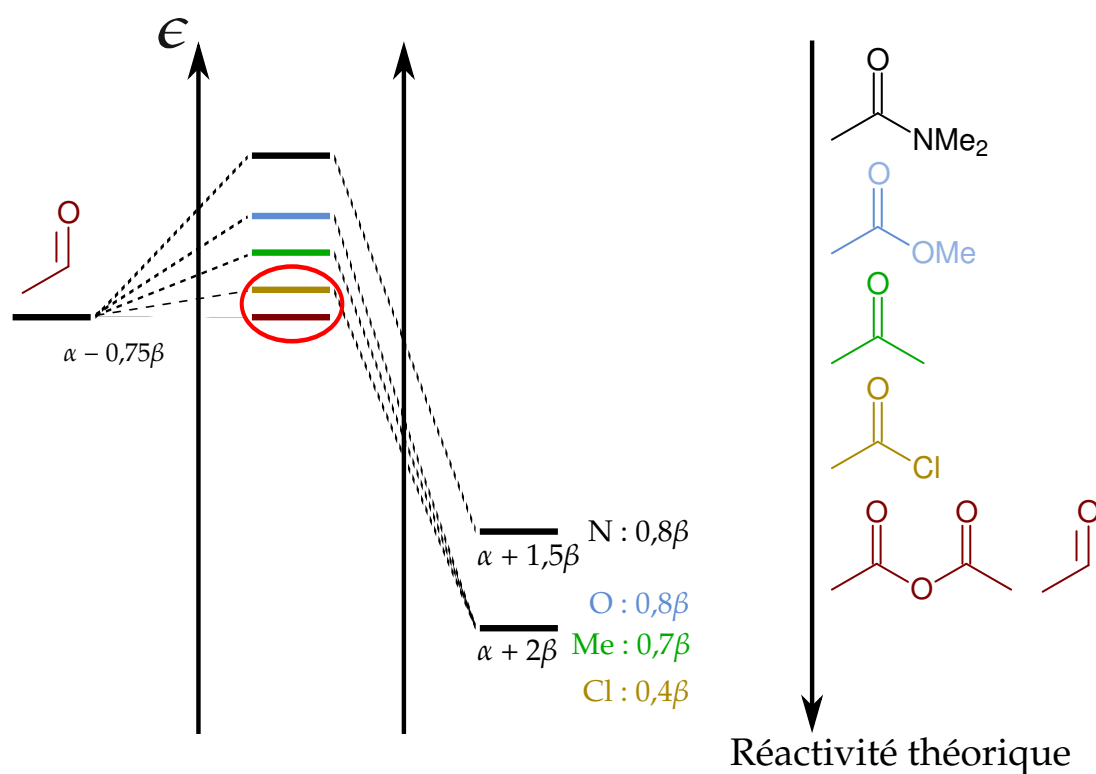


Figure 5.3 – Prédiction de la réactivité des dérivés carbonyles vis à vis d'un nucléophile à partir de l'énergie de l'orbitale π^* (CO) qui est la BV du système.

Chapitre 6

Approche orbitale des réactions ioniques

Pour les réactions ioniques, il faut prendre simultanément en compte les différents termes de l'équation de Klopman-Salem pour être capable de voir les approches qui sont favorisées. Le sujet est traité en détail dans les chapitres 4 et 5 du Fleming. [2] Le sujet est également extrêmement bien traité dans la référence [12]. Seulement quelques aspects de la réactivité du groupe carbonyle seront traités ici.

6.1 Orbitales du groupe carbonyle

La molécule modèle pour le groupement carbonyle est le méthanal. Ici, la théorie de Hückel ne suffit pas pour déterminer la HO. La BV est bien l'orbitale π^* (CO) mais la HO est une orbitale non liante qui correspond à un fort caractère p sur l'oxygène. Comme cette orbitale ne fait partie du système π , elle n'est pas considérée dans la méthode Hückel simple.

6.2 Assistance électrophile

Lorsqu'un composé électrophile réagit avec un groupement carbonyle, (par exemple, addition d'un ion hydronium ou d'un ion métallique comme Li^+), cela va changer la réactivité du carbonyle vis à vis d'un nucléophile via la modification du diagramme énergétique.

La coordination de l'électrophile se fait de manière à maximiser l'interaction avec les deux paires libres de l'oxygène. Cela est possible en interagissant avec la paire non liante qui est la HO, mais également avec l'autre paire libre qui est la $\text{HO}-2$.

La coordination de l'atome métallique va encore abaisser l'énergie de la BV, ce qui va augmenter la réactivité du groupement carbonyle (ou encore, l'électrophile rend l'oxygène plus électro-négatif ce qui abaisse l'énergie des orbitales p). De plus, l'asymétrie carbone-oxygène est encore exaltée, cela va donc favoriser l'attaque d'un nucléophile sur le carbone. Cet effet est suffisamment important pour que l'addition d'un nucléophile puisse avoir lieu sans assistance électrophile. [1, p 145] C'est également pour cette raison que l'on commence en général par effectuer l'addition d'un électrophile sur l'oxygène lors de l'écriture de mécanismes réactionnels d'addition nucléophile sur les carbonyles.

6.3 Addition 1,2/1,4

L'addition sur une α -énone peut engendrer une addition 1,2 ou 1,4 en fonction du réactif et de l'énone considérée. L'équation de Klopman permet de comprendre les facteurs qui vont favoriser un site d'addition par rapport à l'autre. (Figure 6.3)

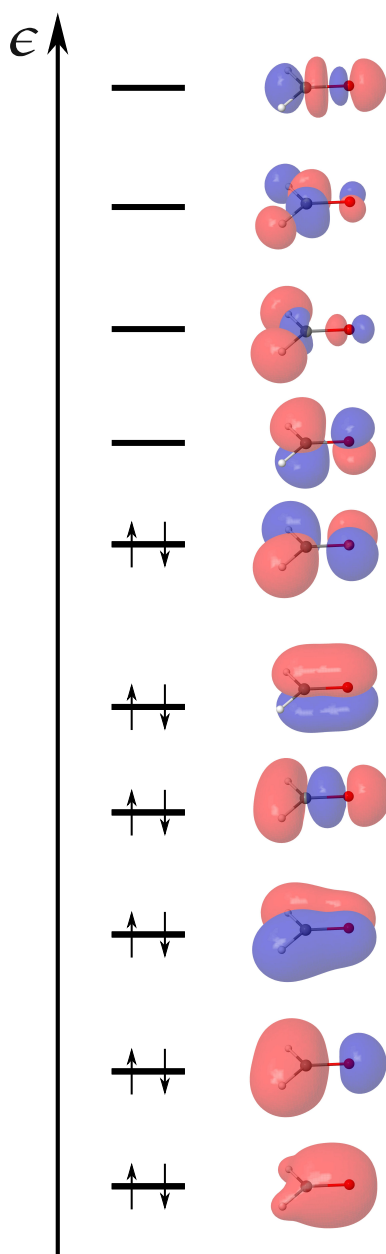


Figure 6.1 – Orbitales du méthanol. La HO est une des deux orbitales non liante sur l'atome d'oxygène et la BV est l'orbitale π^* (CO). [1, p 145] Les énergies ne sont pas respectées.

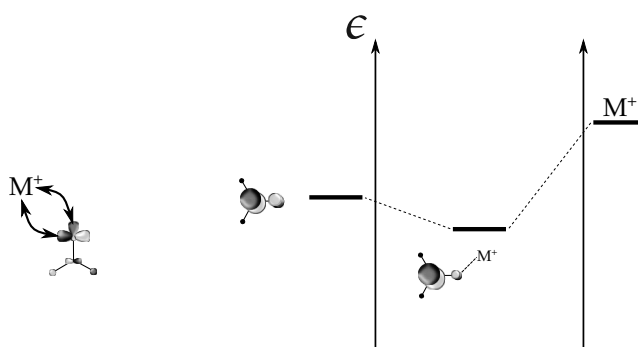


Figure 6.2 – Évolution énergétique de l'orbitale BV sous l'action d'un électrophile se coordonnant sur l'oxygène

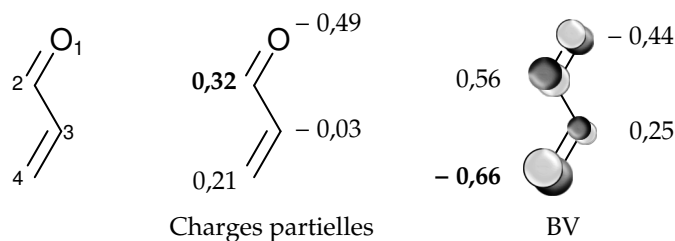


Figure 6.3 – Charges partielles et BV calculées avec Hulis.

L'équation de Klopman Salem permet de comprendre la possibilité des deux additions : l'addition 1,2 correspond à une interaction électrostatique prépondérante et aura lieu avec des composés ayant des charges partielles élevées. L'addition 1,4 va à l'inverse se faire pour des composés carbonylés ayant une BV basse en énergie et des nucléophiles ayant une HO haute en énergie. Pour les deux additions, le premier terme est encore une fois supposé du même ordre de grandeur pour les deux additions.

6.4 Théorie HSAB, les fondements

Plutôt que l'utilisation de Klopman-Salem, Pearson a créé la théorie HSAB (pour *Hard and Soft Acids and Bases*) basée sur des observations expérimentales afin de prévoir de manière rapide et efficace la régiosélectivité d'une réaction ionique. Cela revient à classer les acides et les bases entre elles.

Pour cela, Pearson distingue les réactifs « mous » des réactifs « durs » :

— Acides

- acide dur : molécule ou site ayant une faible polarisabilité, une charge nette élevée et positive et une BV haute en énergie ;
exemples : H^+ , Li^+ , Al^{3+} , Mg^{2+}
- acide mou : molécule ou site ayant une forte polarisabilité, une charge nette positive faible et une BV basse en énergie.
exemples : Cu^+ , I_2 , Ag^+

— Bases

- base dure : molécule ou site ayant une faible polarisabilité, une charge nette négative élevée et une HO basse en énergie ;
exemples : F^- , HO^- , Cl^-
- base molle : molécule ou site ayant une forte polarisabilité, une charge nette négative faible et une HO haute en énergie.
exemples : RS^- , I^- , R_3P

Une liste des acides et bases classés par dureté est disponible dans le Fleming pages 99 à 102. La réactivité est ensuite dictée par le principe suivant :

Un acide et une base de même type réagissent préférentiellement entre eux.

Cette règle peut s'expliquer grâce à l'équation de Klopman-Salem :

- dans le cas de réactifs durs, le terme d'interaction électrostatique va être fortement stabilisant ce qui va favoriser la réaction ;
- pour des réactifs mous, l'écart HO/BV va être faible donc c'est le terme orbitalaire qui va être important cette fois.
- pour des réactifs croisés, aucun des deux termes ne sera prépondérant, la réaction ne sera donc pas fortement favorisée.

Si initialement la théorie de Pearson était empirique, la DFT conceptuelle a permis de rationaliser la définition de la dureté afin de donner une échelle quantitative pour classer les molécules entre elles. En première approximation, la dureté absolue peut se définir comme :

$$\eta = I - A \quad (6.1)$$

où

- I est le potentiel d'ionisation ;
- A est l'affinité électronique.

Ainsi, bien qu'originellement empirique, cette théorie peut maintenant être quantitative et la dureté ainsi que d'autres grandeurs définies grâce à la DFT conceptuelle permet d'avoir des bases solides pour prédire la réactivité.

La théorie HSAB permet d'expliquer

6.5 Attaque non-perpendiculaire de Bürgi-Dunitz

L'attaque d'un nucléophile sur la fonction carbonyle se fait par une approche intermédiaire entre 90 et 180 ° par rapport à la liaison C=O. [13] L'équation de Klopman-Salme permet de rationaliser cette observation expérimentale. Dans l'équation, le premier terme indique que pour minimiser la répulsion stérique, il est préférable d'attaquer perpendiculairement par rapport à la liaison. Le second terme indique qu'il est favorable d'attaquer en opposition à la liaison pour minimiser la répulsion coulombienne et pour le troisième terme, il est préférable d'attaquer perpendiculairement pour maximiser le recouvrement avec l'orbitale π^* (CO) qui est essentiellement développée sur le carbone. Cela sera vu plus en détail en TD.

alors le choix entre addition 1,2 ou 1,4 sur les énolates.

Chapitre 7

Réactions péricycliques

Les réactions péricycliques sont les réactions pour lesquelles la réaction passe par un état de transition cyclique dans lequel il y a un réarrangement *concerté* des liaisons. Je vous recommande vivement de lire le livre de Ian Fleming intitulé *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions* qui traite de manière très détaillée cette famille de réaction. [2]

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 $[\pi 4_s + \pi 2_s]$.^a La réaction inverse est une cycloélimination.^b

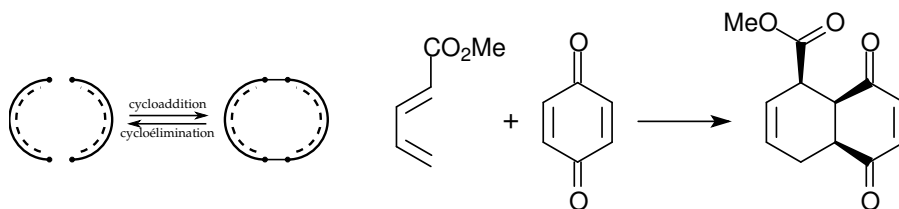


Figure 7.1 – Exemple de réaction de Diels-Alder au cours de laquelle il y a création simultanée de trois centres chiraux.

- 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.

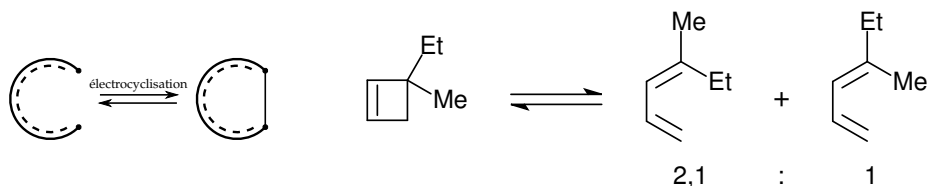


Figure 7.2 – Ouverture stéréosélective d'un cyclobutane. Le composé *Z* est obtenu majoritairement malgré la gêne stérique.

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

b. Le terme de rétrocyclisation est désuet.

- 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.

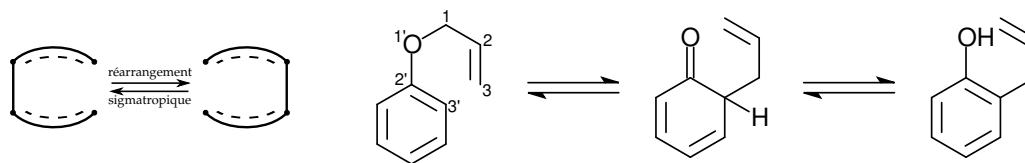


Figure 7.3 – Transposition de Claisen pour lequel la première étape est une transposition sigmatropique.

- **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..

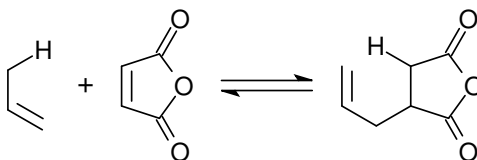


Figure 7.4 – Exemple de « *ene reaction* ».

7.1 Réactions de cycloaddition

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 7.5). L'indice avant n et m indique le type d'électrons concernés : σ ou π . La réaction de Diels-Alder correspond à une cycloaddition $[\pi 4_s + \pi 2_s]$

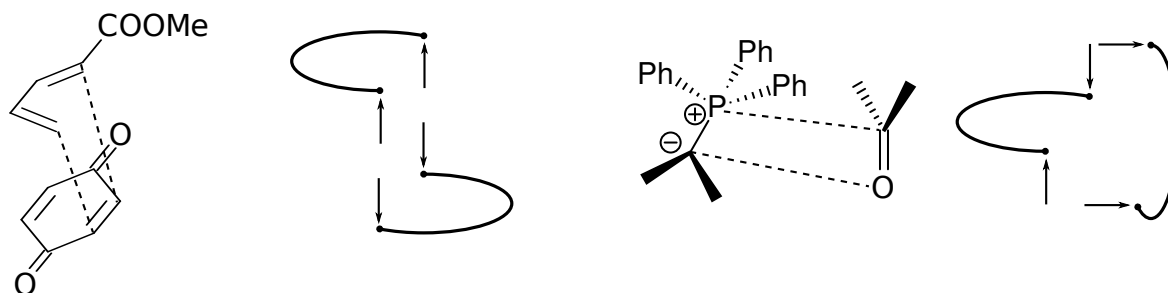


Figure 7.5 – Exemples de cycloadditions. À gauche, une approche supra-supra pour une réaction de Diels-Alder. À droite, une approche supra-antara pour une réaction de Wittig. Il est également possible d'avoir des approches antara-antara mais elles sont rares.

7.1.1 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

Tableau 7.1 – Règles de Woodward-Hoffmann donnant les modes d'attaque favorisés pour les cycloadditions.

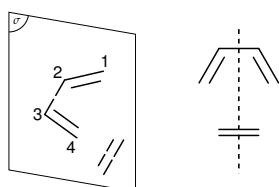
Le plus simple est de retenir qu'une réaction de Diels-Alder est s-s. Tout le reste du tableau peut ensuite être déduit car en changeant « de parité d'électrons », le mode d'attaque préférentiel est changé. De même lors du passage d'un processus thermique à un processus photochimique.

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 énergétique selon le mode de réaction considéré. Il faut en général procéder par étapes :

1. Regarder quels sont les éléments de symétrie conservés au cours de la réaction;
2. Classer 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.^c 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.^d



Étape 1 Le seul élément de symétrie conservé est la plan médiateur des deux molécules. (figure 7.6)

Figure 7.6 – Élément de symétrie conservé : le plan médiateur des deux molécules.

c. 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.

d. On représente souvent une approche supra-antara pour justifier la sélectivité alors qu'en pratique ce n'est pas forcément le cas. [?]

Étape 2 Les énergies du butadiène et de l'éthylène sont celles vues au chapitre 4. On utilise les diagrammes du butadiène et de l'éthylène (paragraphe 4.3.1 et figure 4.3) 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.

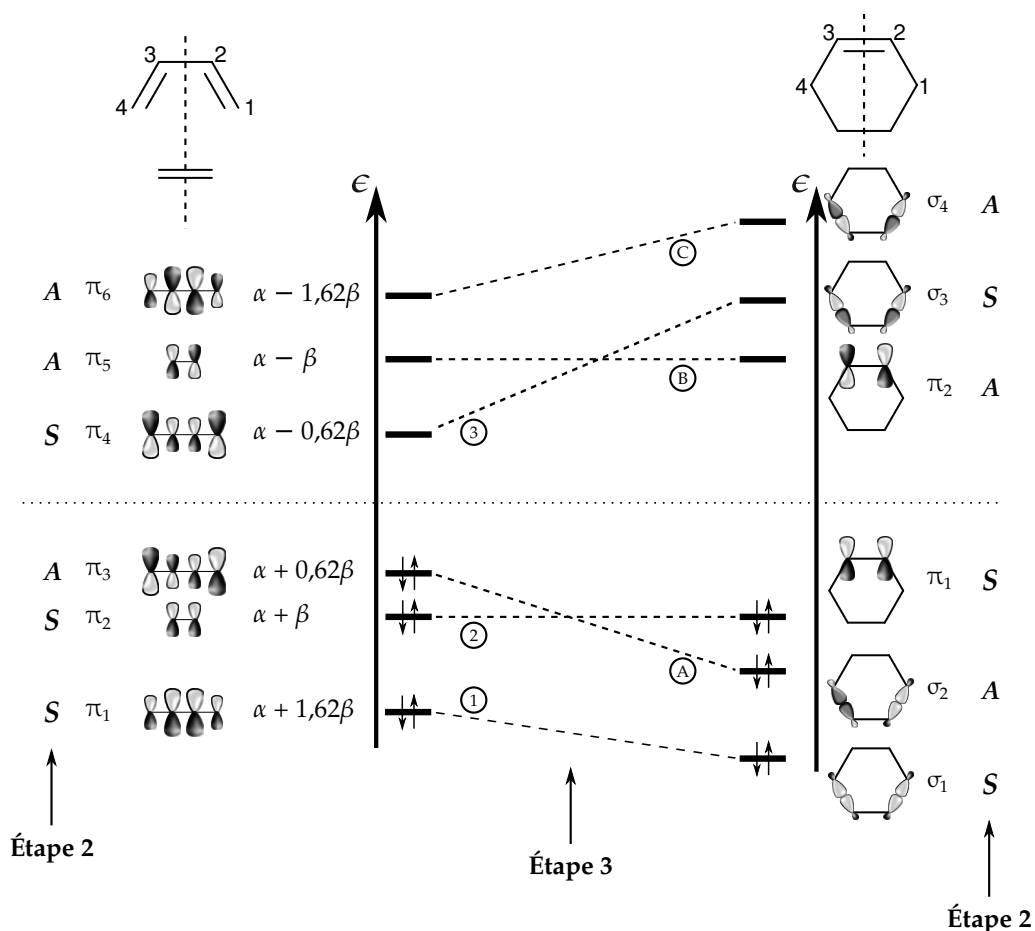


Figure 7.7 – Diagramme de corrélation orbitaire obtenu après avoir effectué les étapes 2 et 3.

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 A, B, C)

Étape 4 Il est ensuite possible de tracer un diagramme de corrélation entre états électroniques à partir du diagramme 7.7. 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 corréleront 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 7.8). Le tracé définitif (en traits pleins) corrige le premier tracé de manière à empêcher les croisements entre états de même symétrie.

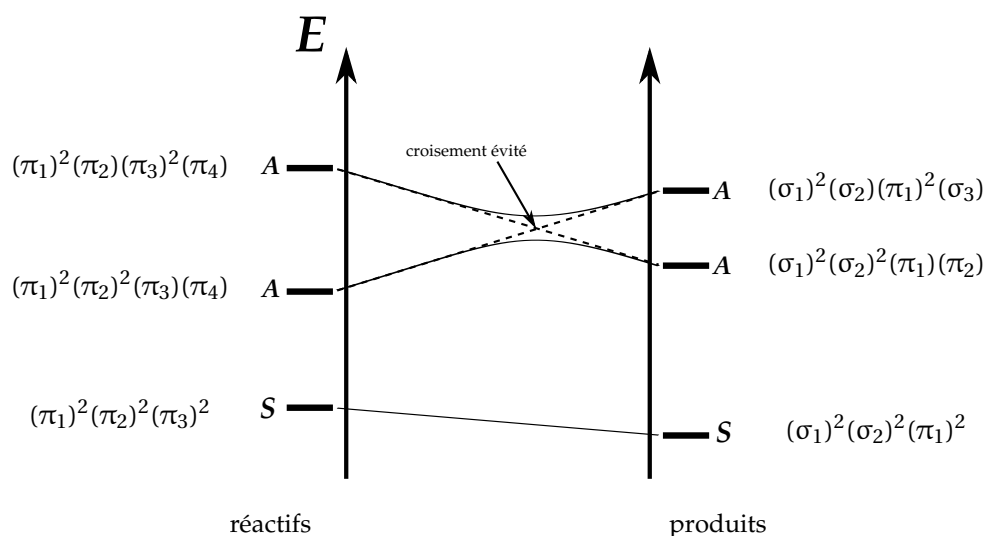


Figure 7.8 – Diagramme de corrélation d'états pour une cycloaddition $[4 + 2]$.

Étape 5 La figure 7.8 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.^e

Démonstration avec la formule des perturbations

La démonstration passe par l'étude des interactions entre deux molécules neutres constituées d'atomes de carbone conjugués. Pour une cycloaddition $[n + m]$, il y a interaction entre les atomes numérotés 1 pour chaque constituant et entre les carbones n et m . (figure 7.9)

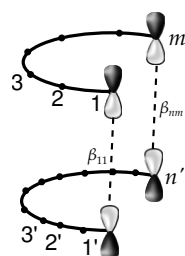


Figure 7.9 – Vision perturbative d'une cycloaddition.

^e. Voir Hiberty [1] page 108.

Le seul terme à prendre en compte dans l'équation de Klopman-Salem simplifiée est celui qui prend en compte le recouvrement entre les atomes en bout de chaîne des HO et des BV des deux fragments. Pour une interaction symétrique les recouvrement entre atomes en bout de chaîne sont identiques : $\beta_{11} = \beta_{nm}$.

$$\Delta E = 2 \left(\frac{V_{\text{HO,A/BV,B}}^2}{\epsilon_{\text{HO,A}} - \epsilon_{\text{BV,B}}} + \frac{V_{\text{HO,B/BV,A}}^2}{\epsilon_{\text{HO,B}} - \epsilon_{\text{BV,A}}} \right) \quad (7.1)$$

Dans le terme perturbatif, il est possible de ne conserver que les deux termes dus au recouvrement entre atomes initiaux et terminaux (en première approximation) :

$$V_{\text{HO,A/BV,B}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m c_i^{\text{HO,A}} c_j^{\text{BV,B}} \beta_{ij} \approx c_1^{\text{HO,A}} c_1^{\text{BV,B}} \beta_{11} + c_n^{\text{HO,A}} c_m^{\text{BV,B}} \beta_{nm} \quad (7.2)$$

$$\approx \beta_{11} \left(c_1^{\text{HO,A}} c_1^{\text{BV,B}} + c_n^{\text{HO,A}} c_m^{\text{BV,B}} \right) \quad (7.3)$$

L'autre terme perturbatif est obtenu en intervertissant les indices A et B.

Il faut maintenant estimer l'amplitude des deux termes perturbatifs pour une approche supra-supra. Pour cela, les formules de Coulson permettent de connaître le signe sur les carbones aux extrémités pour la HO et la BV en fonction de la longueur de la chaîne. Les formules de Coulson sont valables si n et m sont pairs. Pour un composé à $m, n = 4p$ électrons π (comme le butadiène), les coefficients terminaux dans la HO sont en opposition de signe alors que dans la BV ils sont égaux. Pour un composé à $m, n = 4p + 2$ électrons π (comme l'éthylène), c'est l'inverse (figure 7.10).

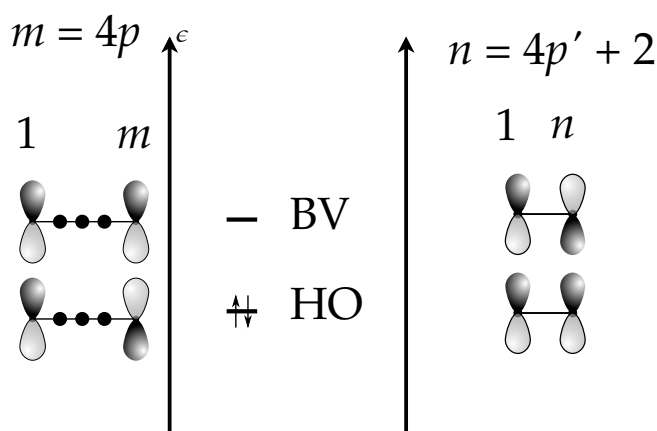


Figure 7.10 – Allures des HO et BV en fonction du nombre d'électrons impliqués.

Si par convention $c_1 > 0$ et $c_{1'} > 0$, alors le signe de $c_n^{\text{HO,A}} \times c_m^{\text{BV,B}}$ peut être prédit dans les différents cas en fonction de la valeur de $n + m$:

	$n = 4p'$	$n = 4p' + 2$
$m = 4p$	$-c_1 \times c_{1'}$	$+c_1 \times c_{1'}$
$m = 4p + 2$	$+c_1 \times c_{1'}$	$-c_1 \times c_{1'}$

Tableau 7.2

Il est possible d'en déduire le signe de $V_{\text{HO,A/BV,B}}$ et $V_{\text{HO,B/BV,A}}$. La somme des deux termes donne ΔE (équation (7.1)) – tableau 7.3. Si ΔE est nul, alors il ne peut pas y avoir de réaction par voie thermique. On voit alors que $\Delta E \neq 0$ si $n + m = 4p'' + 2$.

	$n = 4p'$	$n = 4p' + 2$
$m = 4p$	0	$\neq 0$
$m = 4p + 2$	$\neq 0$	0

Tableau 7.3 – Valeur de ΔE en fonction de la parité de n et m .

Une analyse semblable pour les autres approches permet alors de retrouver les règles de Woodward-Hoffmann pour les cycloadditions par voie thermique.^f

7.1.2 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 péricycliques 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.

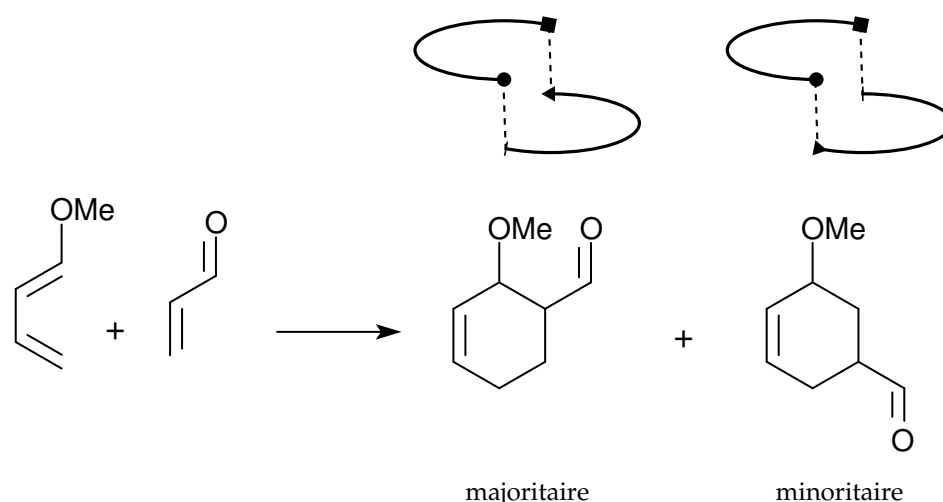


Figure 7.11 – Représentation schématique des deux régiosélectivité possibles. En fonction des groupes électro-actifs placés sur le diène et sur le diénophile, l'une ou l'autre des régiosélectivité peut être favorisée.

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 coefficient 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. [8] De plus, il faut faire attention : l'utilisation des

f. Pour une approche supra-antara, il suffit de voir que $\beta_{nm} = -\beta_{11}$, les résultats sont donc strictement opposés aux résultats de l'approche supra-supra.

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.

formes mésomères ne marche pas toujours pour avoir une idée qualitative de la position des gros coefficients dans la HO et la BV.^h

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

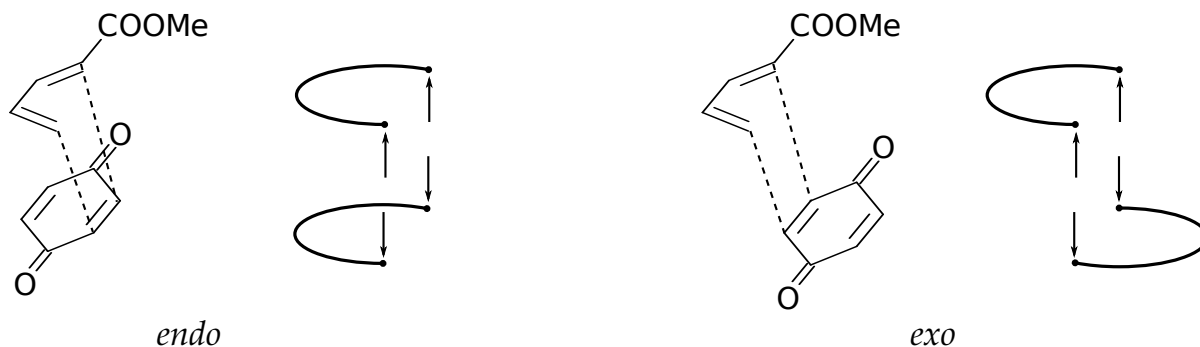


Figure 7.12 – Orientation *endo* ou *exo* pour une approche s-s.

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. Ces interactions correspondent au fait de ne pas se limiter aux atomes terminaux comme nous l'avons fait au paragraphe 7.1.1 équation 7.2 dans l'équation de Klopman-Salem. 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.

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.

7.1.3 Cas des réactions de Wittig

Bien qu'il s'agisse d'une cycloaddition [2+2], l'absence de symétrie permet tout de même une approche s-s. Pour le reste, je vous renvoie à un bon livre de chimie organique comme le Brückner pour approfondir vos connaissances. [14]

7.1.4 Réactions chélotropiques

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-

h. Encore une fois, voir le Fleming [?] page 229 pour un contre-exemple.

i. Voir Fleming [?] pages 235 à 238.

Hoffmann ne s'appliquent pas directement. Pour en savoir plus, je vous recommande de lire le Nguyễn Trong Anh [9] pages 71 à 73.

7.1.5 Additions 1,3 dipolaires

Ce sont également des réactions de cycloaddition qui font intervenir des 1,3 dipôle 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.

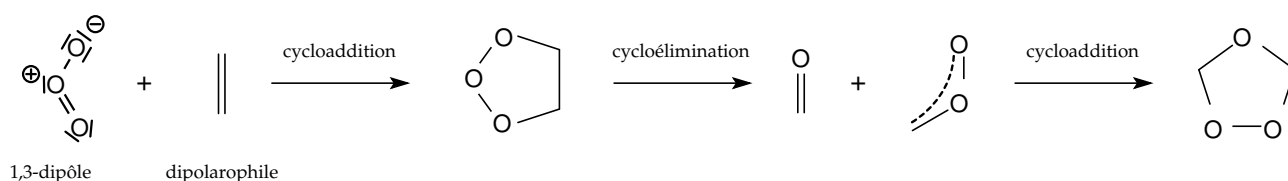


Figure 7.13 – L'ozonolyse commence par une addition 1,3 dipolaire pour former le molozonure. Ensuite, il y a une succession de cycloadditions et de cycloéliminations.

Pour une lecture plus complète, je vous recommande la lecture du Fleming pages 242 à 252. [2]

7.2 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).

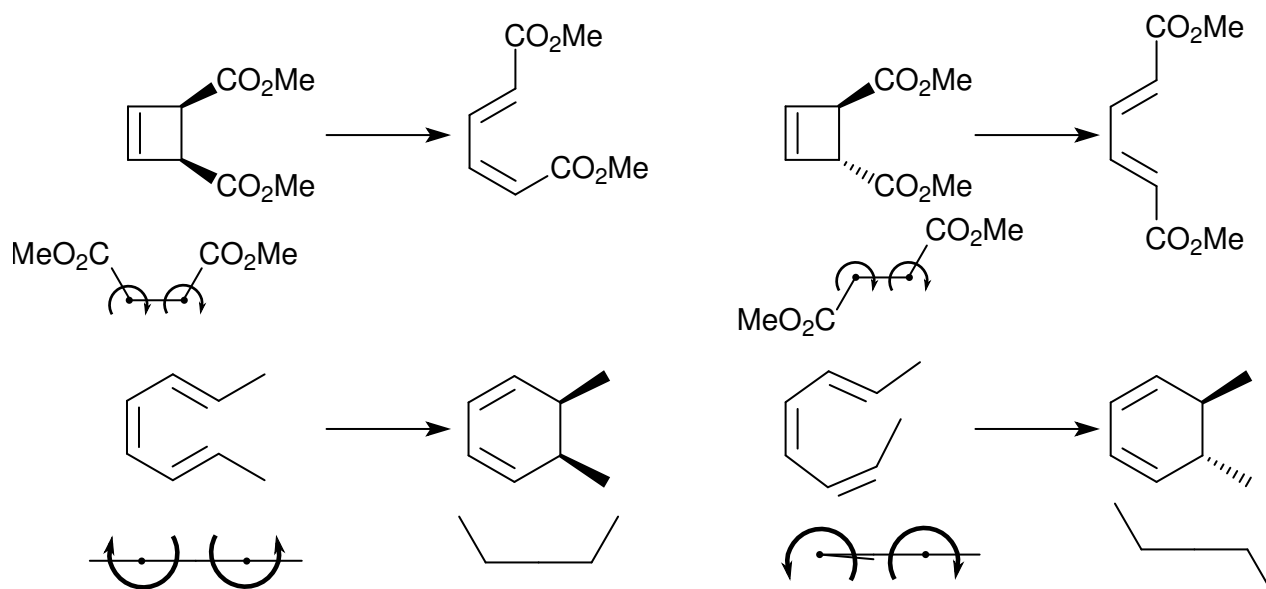


Figure 7.14 – Quelques exemples de réaction électrocyclique effectuées par voie thermique. Le mode de rotation des groupement favorisé dépend du nombre d'électrons impliqués. Le mode conrotatoire est favorisé pour $4p$ électrons et le mode disrotatoire pour $4p + 2$ électrons.

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.

7.2.1 Règles de Woodward-Hoffmann

Énoncé

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

Tableau 7.4 – 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 .

La figure 7.16 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.

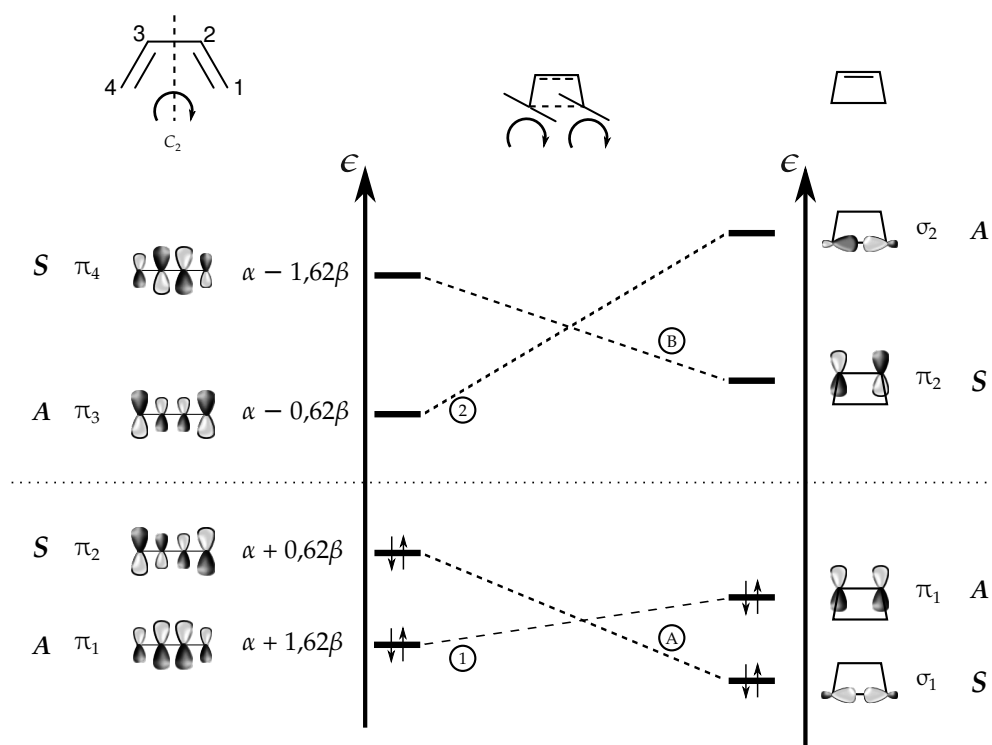


Figure 7.15 – Diagramme de corrélation orbitale pour une électrocyclisation conrotatoire du butadiène.

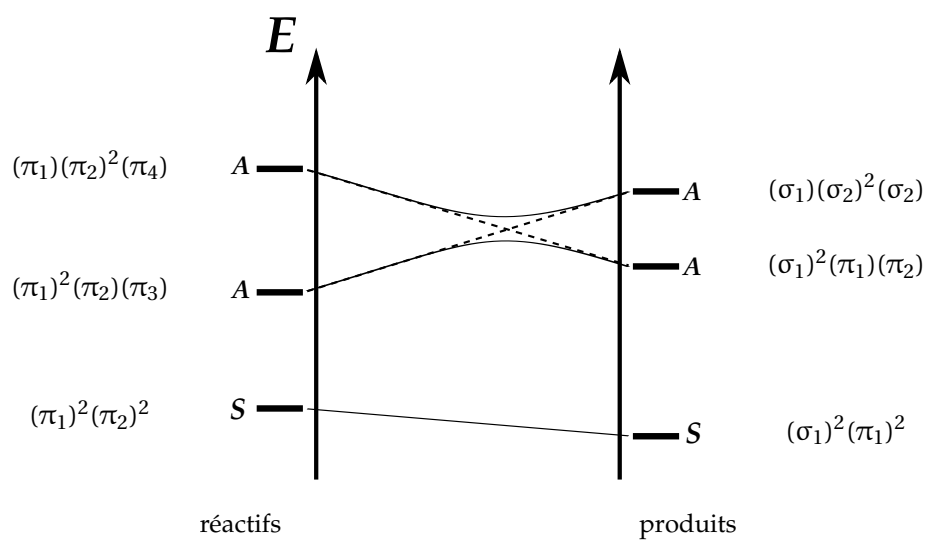


Figure 7.16 – Diagramme de corrélation d'états pour une électrocyclisation conrotatoire du butadiène.

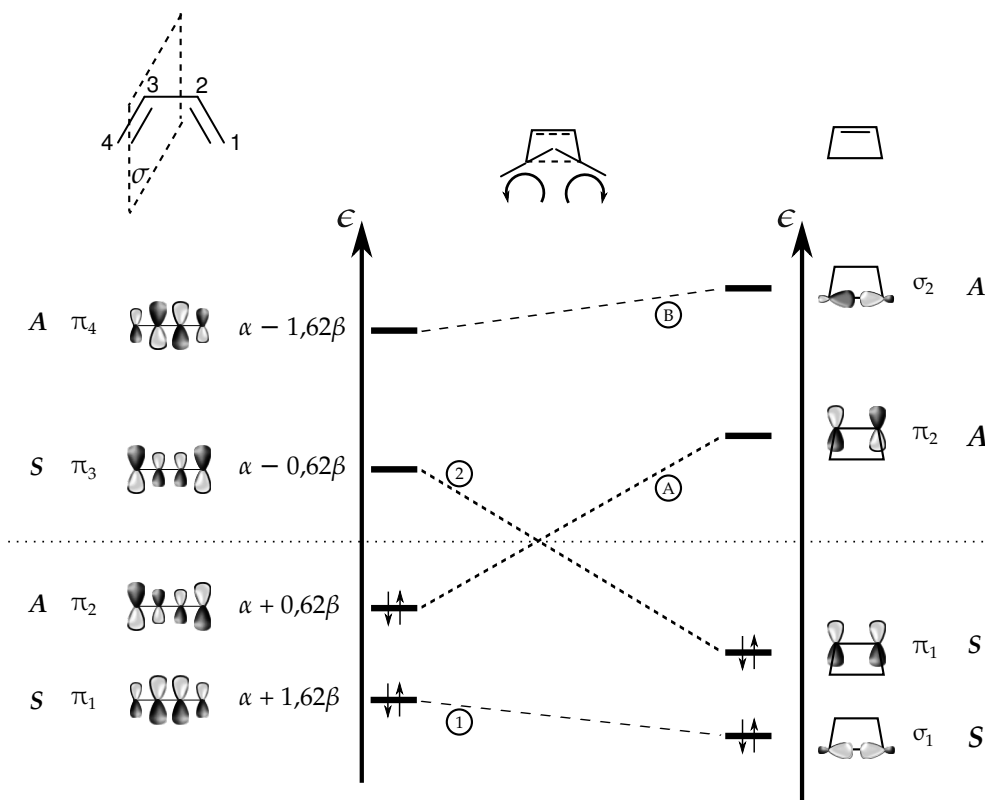


Figure 7.17 – Diagramme de corrélation orbitale pour une électrocyclisation disrotatoire du butadiène.

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 [1] 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 orbitale :

- 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

j. C'est le cas représenté sur la figure 7.18

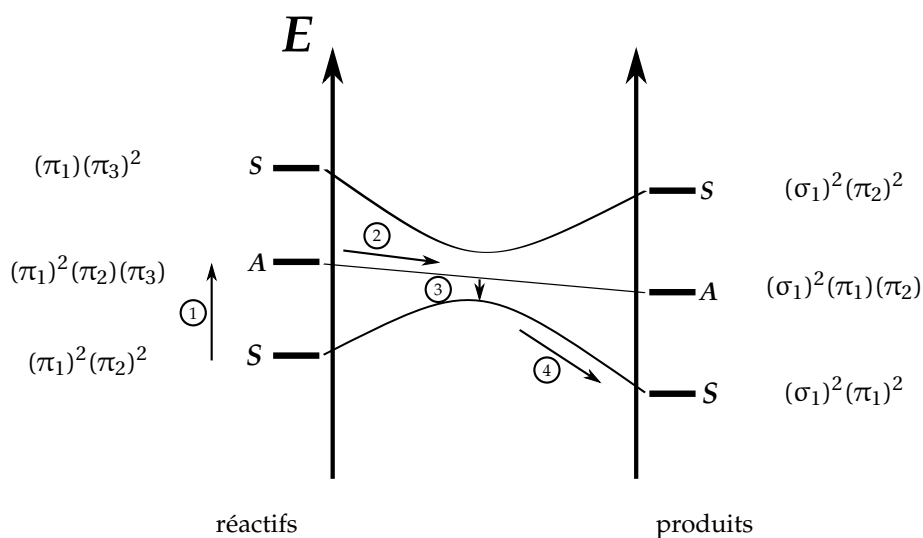


Figure 7.18 – Diagramme de corrélation d'états pour une électrocyclisation disrotatoire du butadiène.

réaction est permise thermiquement. En pratique, c'est le cas sur les figures 7.7 et 7.15 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 7.17;

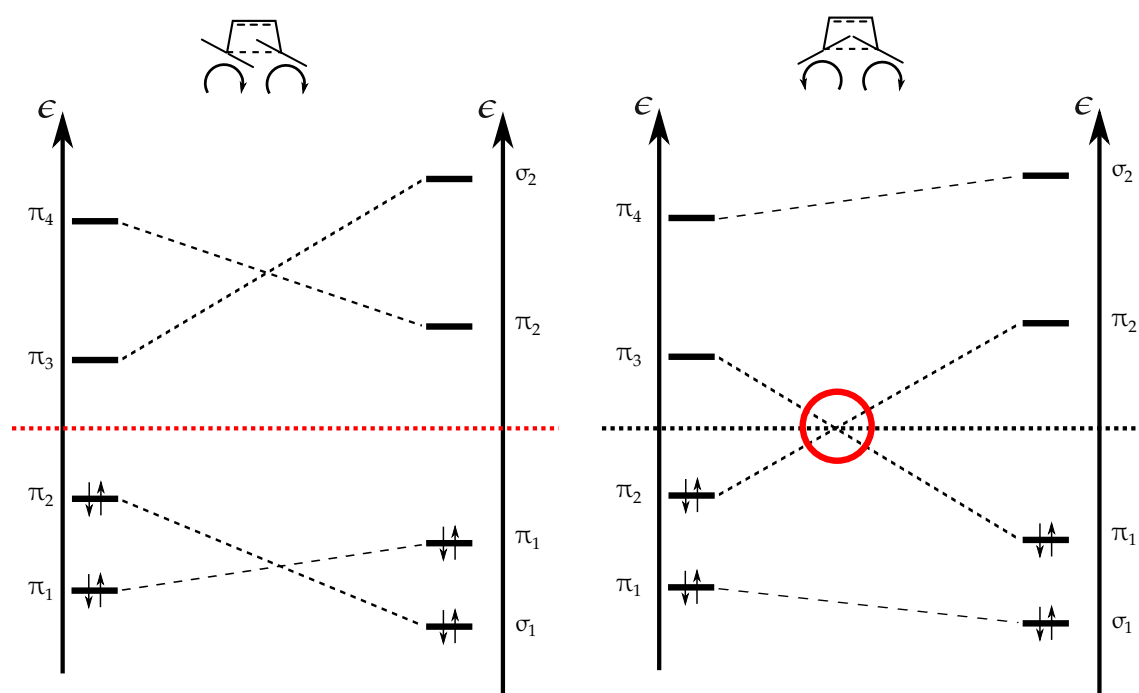


Figure 7.19 – La présence d'un croisement entre la HO et la BV pour le mode disrotatoire indique la présence d'une barrière par voie thermique (à droite). À l'inverse, l'absence de croisement indique qu'il n'y aura pas de barrière à franchir en mode conrotatoire (à gauche).

7.2.2 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 [2] page 267 à 270 et le Nguyễn [9] pages 124 à 132.

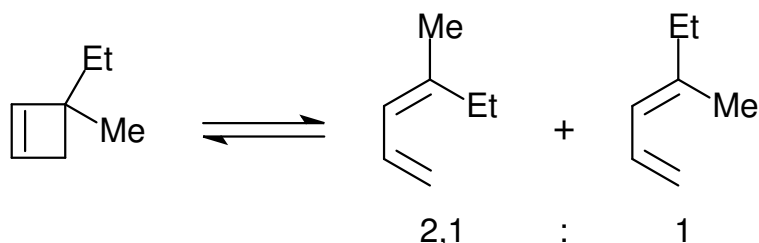


Figure 7.20 – Exemple de torquosélectivité. Le composé Z le plus encombré est majoritairement obtenu.

7.3 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,...,n) et (1',2',...,m). La transposition est notée $[n, m]$.

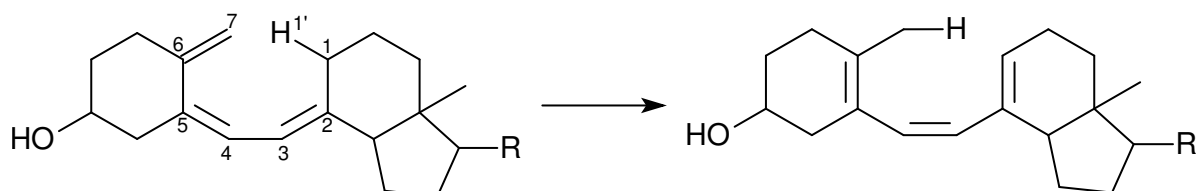


Figure 7.21 – Transposition sigmatropique par processus thermique pour la vitamine D. Il s'agit d'une transposition $[1,7]$

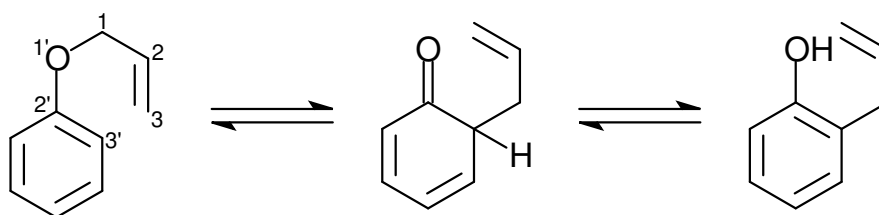


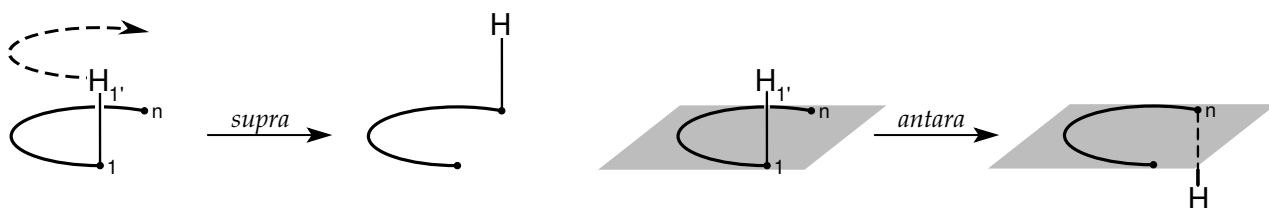
Figure 7.22 – Transposition de Claisen. La première étape est une transposition $[3,3]$.

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 7.23)

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.



Figure 7.23 – Exemples de liaison allyliques et vinyliques.

Figure 7.24 – Représentation schématique de migration *supra* et *antara* pour la migration d'un atome d'hydrogène.

7.3.1 Règles de Woodward-Hoffmann

Énoncé

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

Tableau 7.5 – Règles de Woodward-Hoffmann donnant les modes de migration des liaisons allyliques pour les transpositions sigmatropiques.

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 :
 - 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 deux fragments ont un nombre d'atome 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 7.26. 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 7.26). 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 7.26). 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

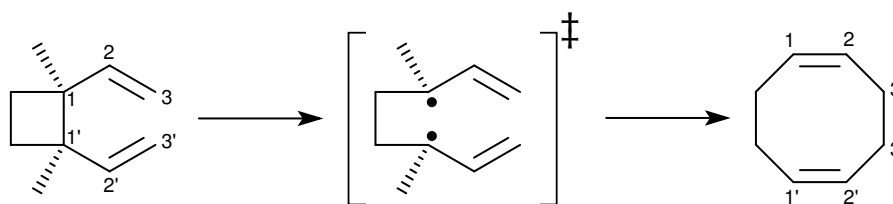


Figure 7.25 – Transposition de Cope ([3,3]). Le raisonnement porte sur l'état de transition précoce présenté au milieu de la figure.

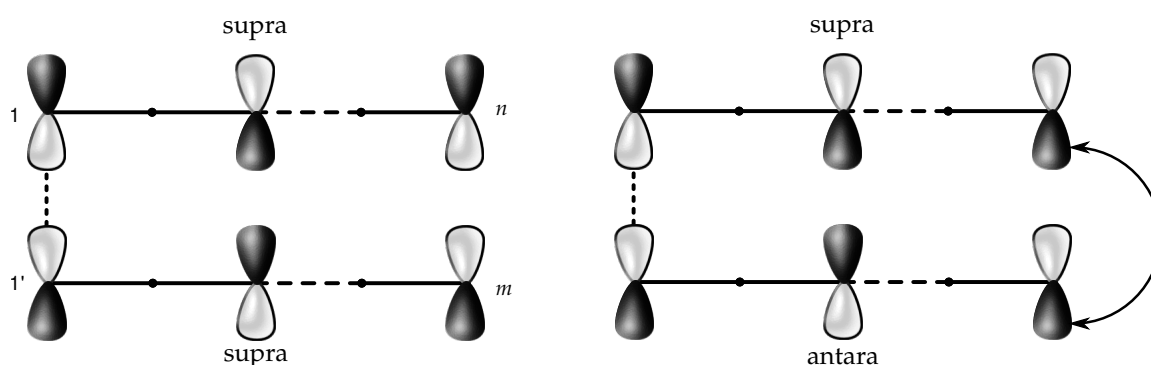


Figure 7.26 – Orbitale simplement occupées.

ces atomes. Cependant, dans le cas de transpositions 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.

7.3.2 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.

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) il y a une rétention de configuration.

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

Pour vous entraîner sur les transpositions sigmatropiques, je vous recommande de lire et faire les exercices du Hiberty [1] pages 183 à 202.

k. voir page 189 du Hiberty. [1]

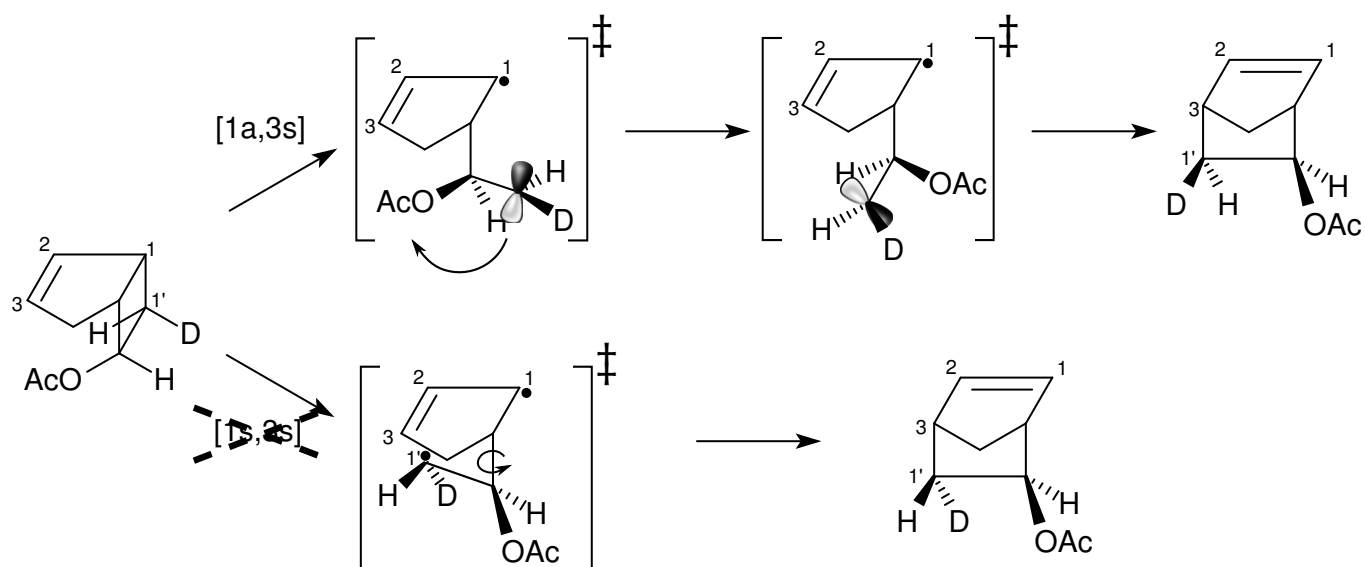


Figure 7.27 – Transposition d'un dérivé du bicyclo[3,2,0]heptène impliquant $4n$ électrons. Seul le produit issu de la transposition [1a,3s] est observé. Cela correspond à une inversion de configuration autour du carbone portant le groupement acétate. Le produit d'une transposition [1s,3s] qui découlerait d'une simple rotation autour de la liaison C-C n'est pas observé.

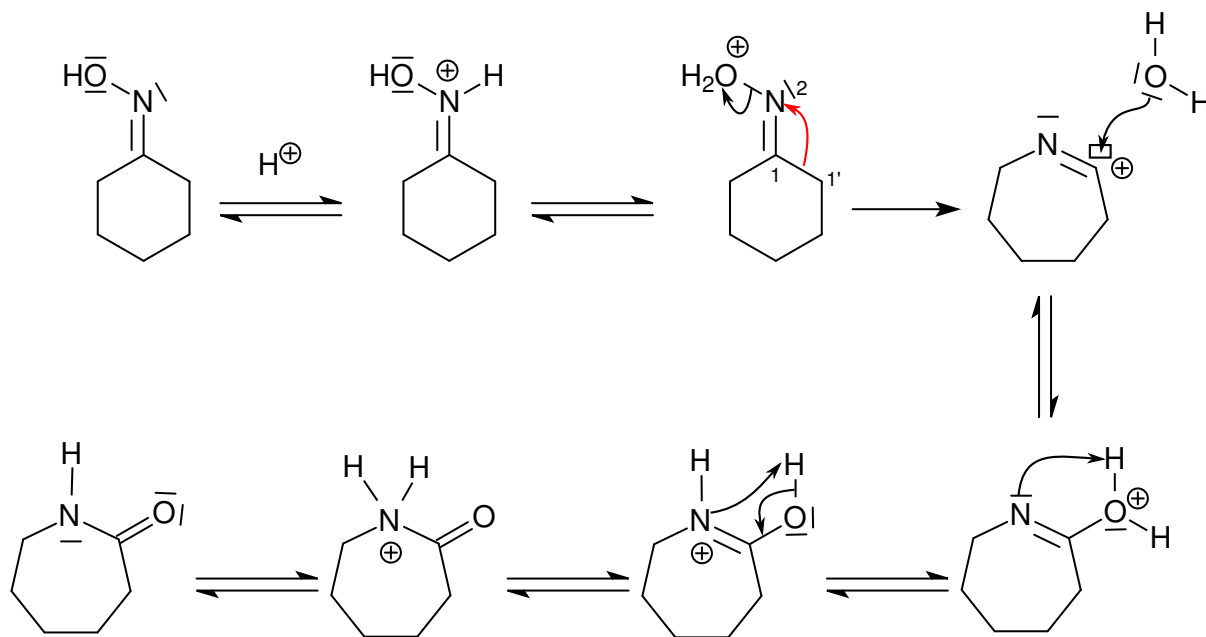


Figure 7.28 – Transposition de Beckman utilisée pour la production industrielle de l' ϵ -caprolactame. Il s'agit d'une transposition [1,2].

7.4 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	$n = 4p$	conrotatoire	disrotatoire
électrocycliques	$n = 4p + 2$	disrotatoire	conrotatoire
Transpositions	$n = 4p$	s-a	s-s
	$n = 4p + 2$	s-s	s-a

Tableau 7.6 – 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.

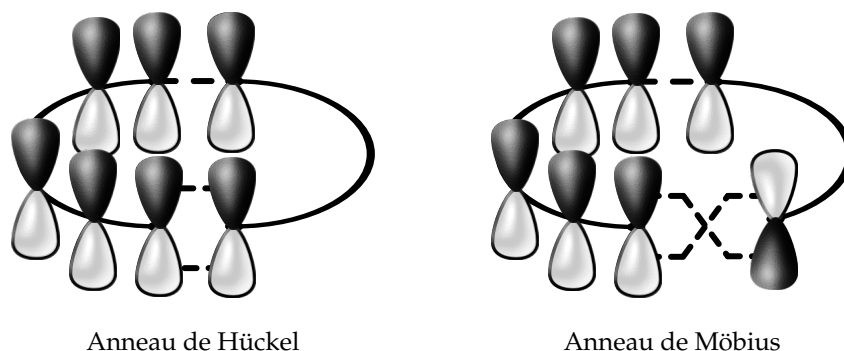


Figure 7.29 – Deux types de fermeture d'annulène : soit les extrémités se ferment en phase (anneau de Hückel) soit en antiphase (anneau de Möbius).

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 autrement¹ :

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 [2] page 201 et suivantes.

Chapitre 8

Réactions radicalaires^a

Les radicaux ont la particularité d'avoir une orbitale simplement occupée (ou SOMO pour *Simply Occupied Molecular Orbital*). Dans la formule de Klopman-Salem, il y alors plusieurs interactions à considérer pour comprendre la réactivité vis à vis d'une molécule à couche fermée. À priori, il faudrait également prendre en compte la SOMO-1 et la SOMO+1 pour le radical mais se restreindre à la SOMO pour comprendre leur réactivité suffit généralement. C'est alors la position de la SOMO par rapport à celle de la HO et la BV du partenaire qui va dicter le caractère électrophile ou nucléophile du radical.

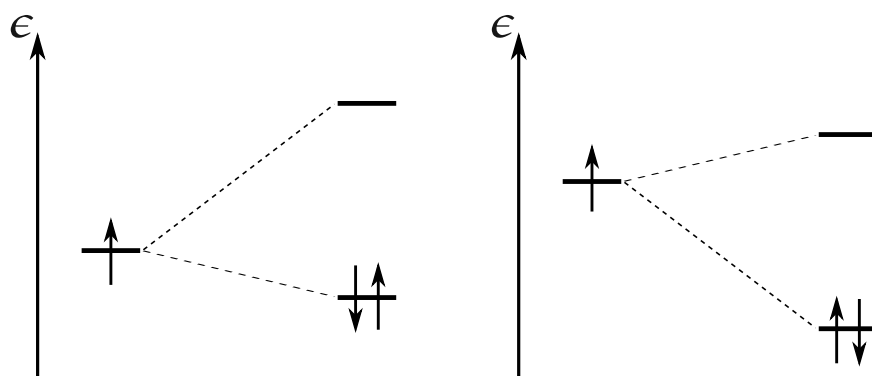


Figure 8.1 – La position de la SOMO du radical vis à vis du partenaire à couche fermée dicte les propriétés du radical. À gauche, c'est l'interaction avec la HO qui domine, le radical est donc électrophile. À droite, c'est l'interaction avec la BV qui domine, le radical a donc un comportement nucléophile. Dans le cas intermédiaire où les deux interactions sont non négligeables, le radical est ambident.

Les trois types de réactions les plus courantes sont :

- les substitutions, qui correspondent souvent à une abstraction d'hydrogène ou d'halogène ;
- les additions sur une double liaison (utilisé en polymérisation ou pour les additions anti-Markovnikov) ;
- les recombinaisons.

8.1 Abstraction/addition d'hydrogène ou d'halogène

Pour la réactivité dictée par les propriétés thermodynamiques, je vous recommande la lecture du Fleming page 278 et du Brückner [14] pages 18 à 30.

a. Voir Fleming [?] chapitre 7, le Fossey [15] et le Gnanou pour la polymérisation radicalaire.

8.2 Addition sur une double liaison

8.2.1 Polymérisation alternée

Un bel exemple de la dualité des radicaux est la polymérisation alternée du fumarate et de l'acétate de vinyl.

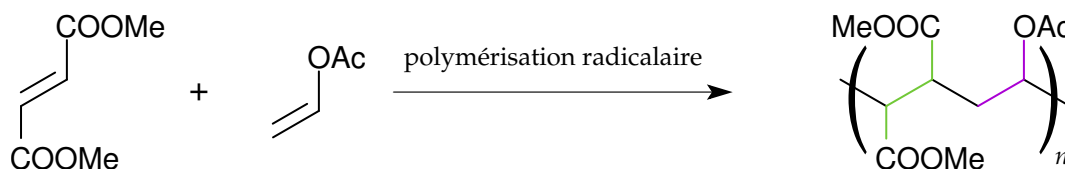


Figure 8.2 – La polymérisation radicalaire du fumarate et de l'acétate de vinyl donne un polymère pour lequel il y a une alternance des deux motifs.

Cette observation peut s'expliquer par la modification du caractère électrophile ou nucléophile du radical en fonction de la nature des substituants.

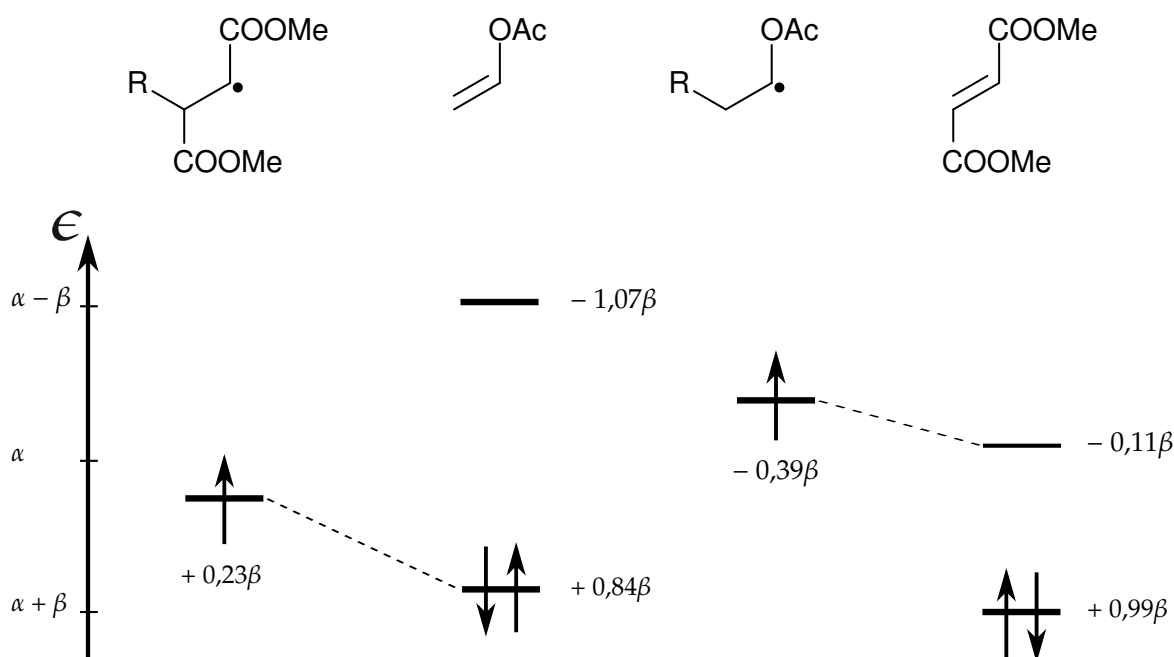


Figure 8.3 – Calcul des énergies pour les différents réactifs avec la méthode de Hückel simple. La nature électrophile ou nucléophile du radical est retrouvée mais pas le caractère alterné : la réactivité devrait être plus importante entre le radical fumarate et le fumarate (écart d'énergie plus faible qu'avec l'acétate de vinyle).

8.2.2 Régio/stéréosélectivité

En général, l'addition sur un alcène se fait sur l'atome le moins substitué pour former le radical le plus stable. Le plus souvent, les exceptions ont lieu pour des fermentures intra-moléculaires.

Pour les aromatiques, l'addition majoritaire a le plus souvent lieu sur l'atome ayant le plus gros coefficient en valeur absolue (en général, c'est le même pour la HO ou la BV).

Pour la stéréosélectivité, il peut y avoir attaque sur la face la moins encombrée comme dans la synthèse de la prostaglandine. Pour la réduction de Birch, en fonction du type de substituants

sur le cycle aromatique, c'est soit un contrôle orbitalaire, soit un contrôle frontalier qui dicte la position finale des doubles liaisons.^b

b. Fleming page 294.

Chapitre 9

Complexes des métaux de transition : théorie du champ des ligands

Dans la théorie du champ des ligands, les ligands ainsi que le métal sont décrits à l'aide de leurs différentes orbitales moléculaires/atomiques. Comme précédemment, seules les orbitales de même symétrie vont interagir entre elles. La différence principale par rapport à précédemment vient de la possibilité de faire des recouvrements avec des orbitales d qui ont une symétrie particulière. Dans un premier temps, la géométrie considérée sera la géométrie octaédrique qui est celle adoptée par de très nombreux complexes et dont découle plusieurs autres géométries .

9.1 Orbitales et symétrie

9.1.1 Orbitales du métal

Pour le métal, seules les orbitales de valence sont gardées : les orbitales nd , $(n+1)s$ et $(n+1)p$. Les orbitales de cœur du métal sont trop basses en énergie pour avoir un recouvrement suffisant avec les ligands.

9.1.2 Orbitales des ligands

En toute rigueur, toutes les orbitales des ligands devraient être considérées. En pratique, il est souvent possible de se restreindre à quelques orbitales frontières (HOMO-1, HOMO, BV, BV+1). Il y a généralement trois grands types de ligands en fonction des orbitales frontières à considérer.

9.2 Ligands σ -donneurs

Dans (presque) tous les cas, il y a une orbitale de type σ responsable de la liaison. Les orbitales σ sont en général les HOMO des ligands et correspondent souvent à un doublet non liant.^a La construction du diagramme d'interaction est simple et se fait en étudiant les orbitales du ligand ayant un recouvrement non nul avec le métal.



Figure 9.1 – Orbitales ayant un recouvrement de type σ pour l'eau et l'ammoniac.

a. Il faut tout de même vérifier que ces orbitales sont développées sur l'atome coordonnant.

La figure 9.2 donne un schéma simplifié d'interaction entre le métal et le ligand. L'orbitale liante est développée sur le ligand alors que l'orbitale antiliante est développée sur le métal. Ce type de ligand est appelé σ -donneur car c'est le ligand qui fournit les électrons pour former la liaison σ . Cela correspond à la vision du ligand en tant que base de Lewis en interaction avec l'acide de Lewis qu'est le métal.

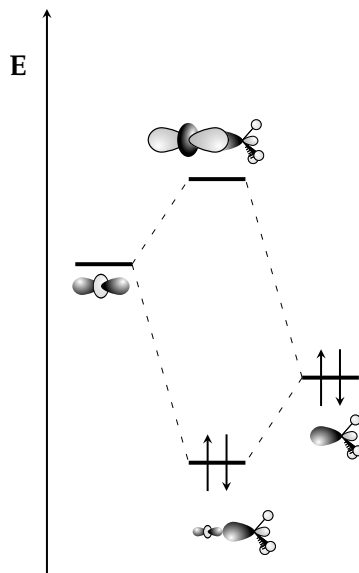


Figure 9.2 – Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand σ -donneur. Presque tous les ligands coordonnés via un unique atome sont σ -donneurs.

Pour construire le diagramme complet, il faut faire interagir les orbitales du fragment métallique M avec le fragment des ligands L_6 . Pour cela, il est possible de construire le fragment L_6 pas à pas (par exemple en partant du fragment H_4 plan en ajoutant deux atomes apicaux). Cela donne les orbitales indiquées à droite de la figure 9.3. Il faut ensuite faire interagir les deux fragments en faisant interagir les orbitales de même symétrie pour obtenir le résultat de la figure 9.3. Une analyse fondée sur les différentes symétrie montre rapidement que les orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ne sont pas affectées par les ligands qui sont placés dans leurs plans nodaux. Cependant, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ peuvent se recouvrir avec deux orbitales du fragment L_6 .

La figure 9.3 montre que plus les orbitales des ligands sont hautes en énergie, plus les orbitales e_g sont déstabilisées. Plus le ligand est σ -donneur, plus l'écart entre le groupe d'orbitales noté t_g et e_g , appelé champ cristallin ou Δ_o – sera grand.

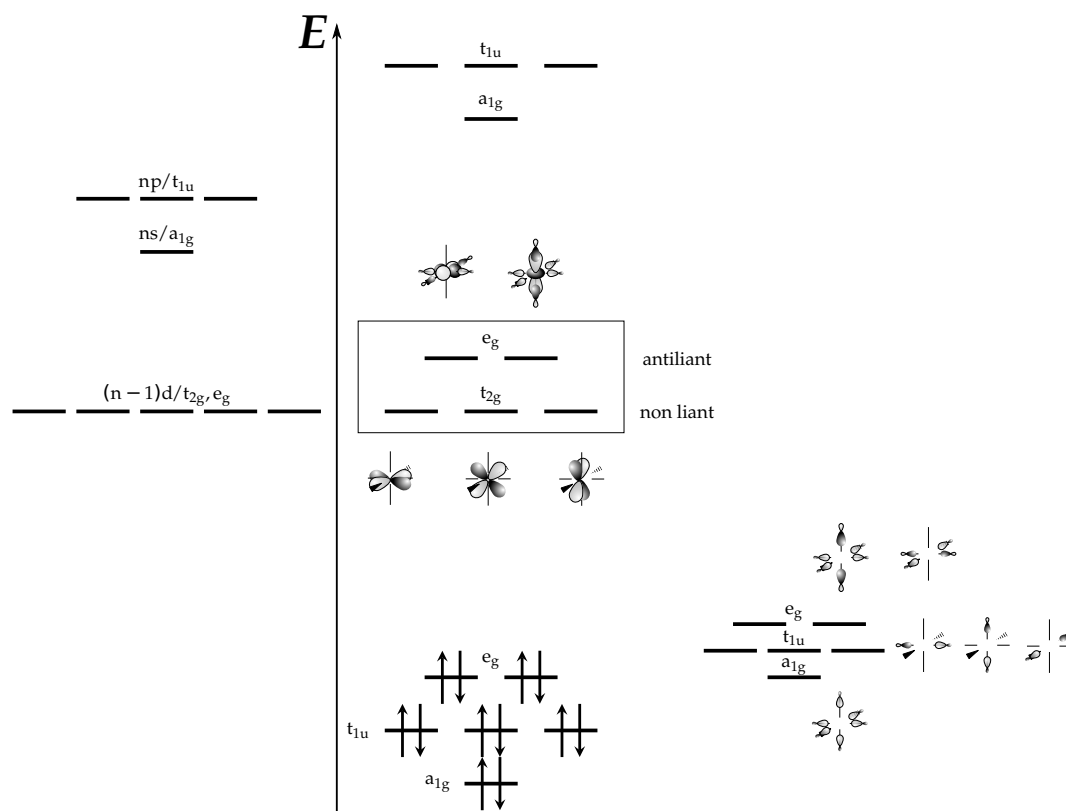


Figure 9.3 – Diagramme complet pour des ligands σ -donneurs en géométrie octaédrique.

Géométrie tétraédrique

En géométrie tétraédrique, la situation entre les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} et les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ est inversée car ce sont maintenant les orbitales t_2 qui pointent vers les ligands. Les charges étant moins proches des lobes des orbitales, le champ cristallin est plus faible en géométrie tétraédrique et $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_O$. De plus, il n'y a plus d'étiquette «g» pour les deux groupes d'orbitales car le complexe n'est plus centrosymétrique.

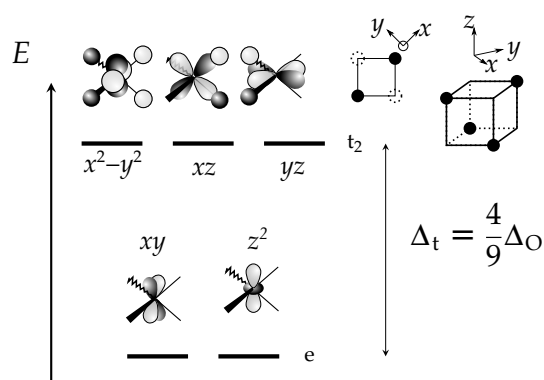


Figure 9.4 – Levée de dégénérescence en géométrie tétraédrique.

Spin vs. Ligand : fort ou faible?

Maintenant que la théorie a permis d'établir le diagramme énergétique, il reste à placer les électrons dans les orbitales. Pour les configurations d^1 - d^3 et d^8 - d^{10} , il n'y a qu'une manière de placer les électrons donc pas d'ambiguïté.

Cependant, pour les configurations d^4 à d^7 , différentes configurations sont possibles.

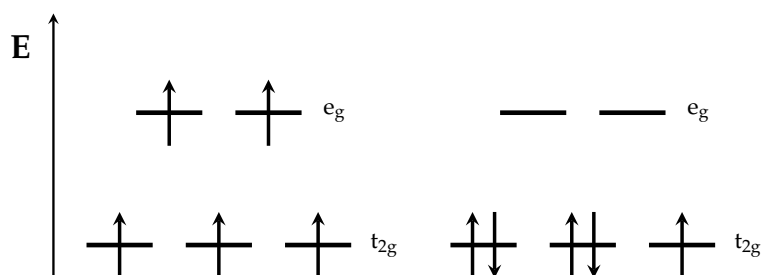


Figure 9.5 – Configurations possibles pour un métal d^5 , à gauche la configuration haut spin, à droite la configuration bas spin.

Deux effets vont permettre de trancher entre les deux situations :

- Soit le coût à payer pour aller peupler les orbitales e_g est compensé par une interaction d'échange plus élevée – qui est liée à la règle de Hund. C'est la situation **spin fort** ou **champ faible**.
- Soit le coût énergétique pour appairer des électrons dans une orbitale t_{2g} est plus faible que celui nécessaire pour aller peupler une orbitale e_g . C'est la situation **spin faible** ou **champ fort**.

Les deux paramètres qui permettent de faire la balance entre ces configurations sont P , l'énergie d'appariement ($P > 0$) et Δ_O .

- Si $P > \Delta_O$ le champ est faible ou le spin est fort.
- Si $\Delta_O > P$ le champ est fort ou le spin est faible.

La théorie du champ cristallin ne permet pas de calculer ces paramètres qui permettent pourtant de prédire la valeur du spin pour le métal. Cette incapacité est une des faiblesses du modèle, cependant, certains arguments chimiques permettent de rationaliser les tendances observées.

Facteurs influençant Δ_O

- **Nature du ligand** : Il existe une série empirique qui permet de classer les ligands par valeurs de Δ_O croissantes. C'est la série spectrochimique.

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- , F^- < O^{2-} < H_2O < NCS^- < py, NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < CN^- < CO$$
- **Degré d'oxydation du métal** : Plus le métal est chargé positivement, plus les ligands seront proches. Δ_O sera donc plus grand car les orbitales e_g seront encore plus déstabilisées.

Complexe	$\Delta_O(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11 000
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20 500

- **Nature de l'ion central** : Δ_O diminue quand on monte dans une colonne et diminue sur une ligne. Les métaux 4 d et 5 d sont donc en général bas spin.

Complexe	$\Delta_O(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11 000
$[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	20 500
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 000

- **La géométrie** : Le champ des ligands est plus faible en géométrie tétraédrique qu'en géométrie octaédrique. Le comportement haut spin est donc généralement observé en géométrie tétraédrique.

Facteurs influençant P

L'énergie d'appariement diminue en descendant une colonne. En effet, les orbitales d sont de plus en plus diffuses ce qui diminue la répulsion électrostatique. Cela favorise également le fait que les métaux d^4 et d^5 soient bas spin.

9.3 Ligands σ -donneurs, π -donneurs

Dans certains cas, l'approche est trop restrictive en se limitant à la HOMO de type σ pour le ligand. Le recouvrement de type π de la HOMO-1 avec les orbitales du métal est également non négligeable et doit être pris en compte.

Si en plus de l'orbitale σ les orbitales π doublement occupées entrent en compte, le ligand est dit π -donneur. C'est le cas pour les halogénures : chaque ligand intervient via trois orbitales p avec le métal. Pour ces trois orbitales, il y a un recouvrement σ et deux recouvrement π avec les orbitales du métal. Les orbitales p des halogénures sont en dessous des orbitales du métal car ils sont plus électronégatifs que les métaux.

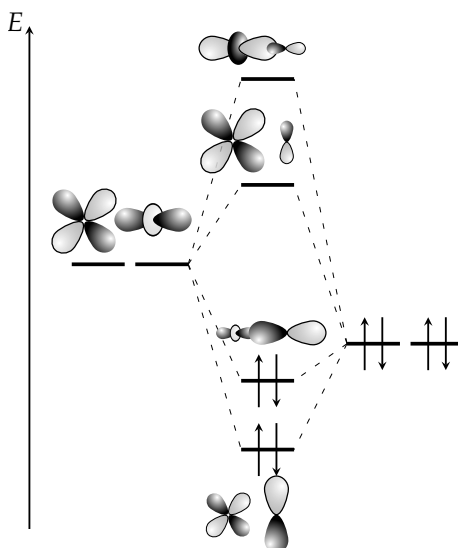
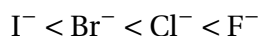


Figure 9.6 – Diagramme simplifié pour un ligand σ , π -donneur.

Comme précédemment, le diagramme complet se construit en faisant interagir les orbitales de même symétrie (figure 9.7).

Maintenant, les orbitales t_{2g} sont antiliantes, le champ cristallin Δ_O est donc plus faible que pour les ligands σ -donneurs. Il faut faire attention au placement relatif des orbitales : les orbitales occupées des ligands sont en dessous du métal. Si ce n'était pas le cas, le ligand serait immédiatement oxydé.

Cela explique qualitativement l'ordre des halogénures dans la série spectrochimique : plus le ligand est électronégatif, plus ses orbitales p sont basses en énergie. Δ_O est donc d'autant plus élevé que le ligand est électronégatif. L'ordre relatif des halogénures dans la série spectrochimique est retrouvé :



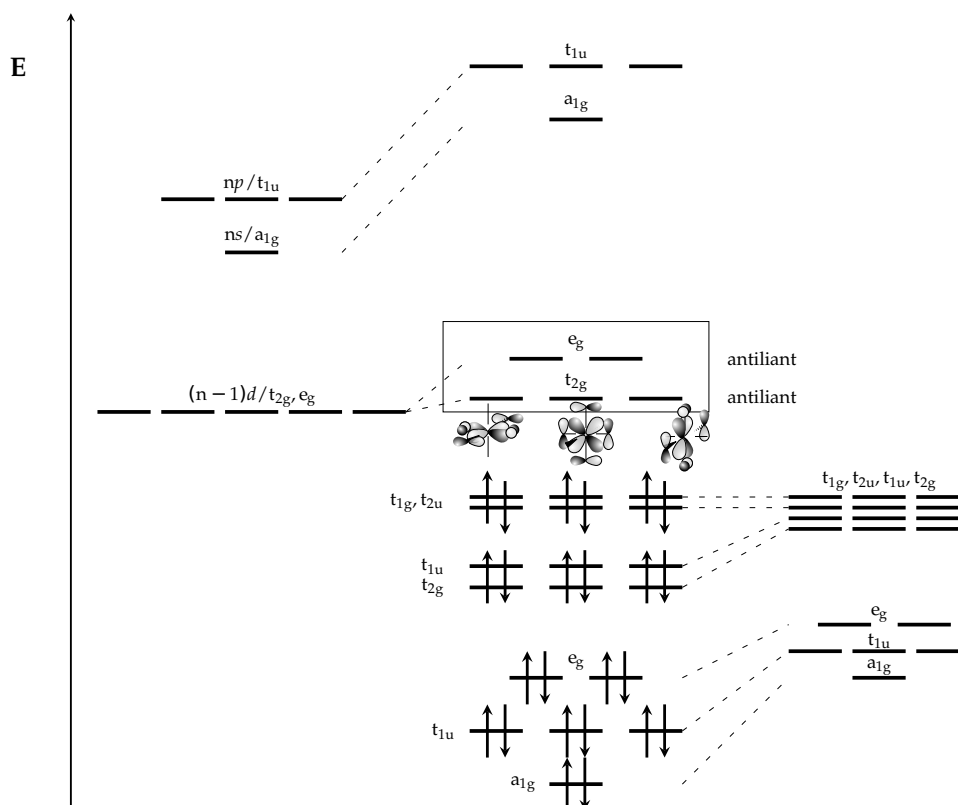


Figure 9.7 – Diagramme complet pour des ligands σ, π -donneurs en géométrie octaédrique.

9.4 Ligands σ -donneurs, π -accepteurs

La dernière catégorie de ligand possible est celle des ligands σ -donneurs, π -accepteurs. Cette fois, les orbitales du ligand ayant un fort recouvrement avec le métal sont des orbitales π vacantes – comme pour CO et CN^- .

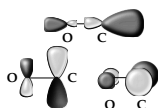


Figure 9.8 – Les orbitales intervenant pour CO

Le schéma d'interaction simplifié est donné figure 9.9, la principale différence par rapport aux ligands π -donneurs est le placement relatif des orbitales du métal et du ligand.

La figure 9.9 fait apparaître un nouveau type d'interaction : le ligand donne des électrons au métal via son orbitale σ , mais il récupère de la densité électronique via l'orbitale π^* . Le peuplement de l'orbitale antiliante peut se voir en spectroscopie infrarouge : le nombre d'ordre de la vibration d'élongation de CO est abaissé.

Il faut faire attention au placement relatif des orbitales entre elles. Les orbitales occupées du ligand sont en dessous du métal, celles vacantes au dessus. Si ce n'était pas le cas, les ligands seraient immédiatement réduits.

Pour le diagramme complet, il faut procéder comme précédemment. Maintenant les orbitales π sont placées *au dessus* des orbitales du métal alors qu'elles étaient placées *en-dessous* pour les ligands π -donneurs.

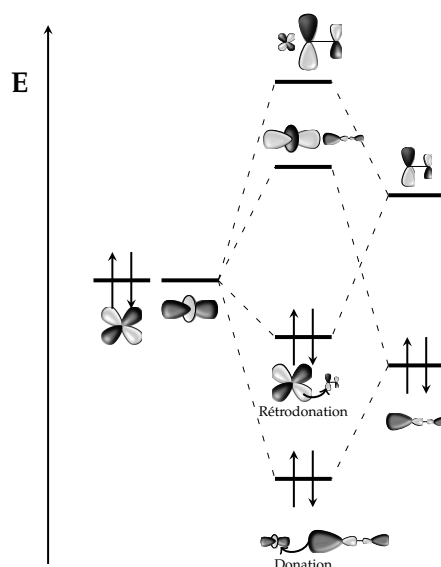


Figure 9.9 – Schéma d'interaction simplifié pour un ligand π -accepteur comme CO.

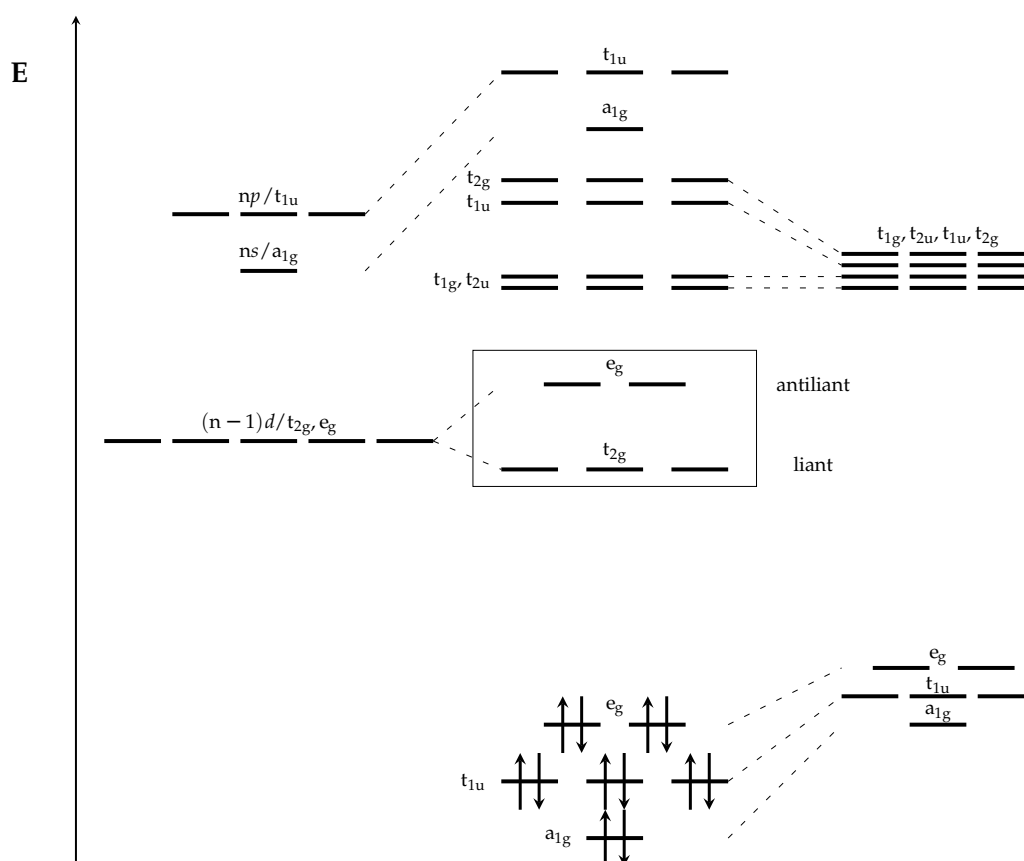
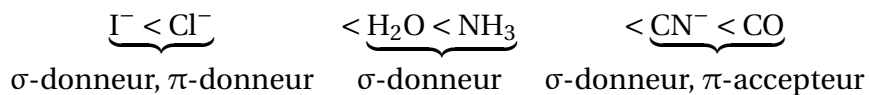


Figure 9.10 – Diagramme d'interaction complet pour un ligand π -accepteur en géométrie octaédrique.

Contrairement aux ligands π -donneurs, les orbitales t_{2g} sont liantes ce qui va augmenter la valeur du champ cristallin Δ_O . Expérimentalement, les ligands π -accepteurs favorisent effectivement les champs forts.

9.5 Explication de la série spectrochimique

La théorie du champ des ligands explique ainsi la série spectrochimique : les ligands σ, π -donneurs favorisent les champs faibles, les ligands σ -donneurs sont intermédiaires et les ligands σ -donneurs, π -accepteurs favorisent les champs forts.



Chapitre 10

Applications en chimie organométallique

La chimie organométallique est l'étude des transformations de composés organique à l'aide de composés possédant un centre métallique. Dans notre cas, les complexes peuvent intervenir en tant que réactif aussi bien qu'en tant que catalyseur. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants. Le procédé Monsanto permet de produire l'acide acétique à l'échelle de la tonne et le procédé de Ziegler-Natta est également utilisé pour produire des polymères à grande échelle. Les complexes sont couramment utilisés en phase homogène à l'échelle industrielle.

10.1 Le formalisme de Green

Il faut garder à l'esprit que tout ce qui suit est étroitement lié au comportement électronique des complexes. La chimie théorique est actuellement utilisée pour comprendre les mécanismes réactionnels et accéder à des intermédiaires de réaction difficilement isolables expérimentalement. On va ici longuement développer le formalisme de Green, c'est un outil qui permet d'instaurer un dialogue entre la vision du chimiste quanticien et celle de l'expérimentateur. Ce formalisme permet de donner des informations sur le nombre d'électrons de valence du complexe et/ou le degré d'oxydation du métal. La simple donnée de ces grandeurs permet généralement de décrire qualitativement quelques étapes élémentaires de cycles catalytiques complexes.

10.1.1 Décompte du nombre d'électrons

Le formalisme sépare distinctement le métal et les ligands. Chacune des entités apporte un nombre d'électrons à l'édifice qui va influencer directement sur l'état d'oxydation du métal et son environnement électronique.

- **Le métal** : On considère que le métal apporte tous ses électrons de valence en phase gaz (sous forme atomique).
- **Les ligands** : Dans le formalisme de Green, les ligands ne sont pas chargés, cependant, on les différencie en fonction du nombre d'électrons qu'ils apportent à la liaison, on a ainsi :
 - **Les ligands radicalaires** : Ils n'apportent qu'un électron à la liaison. Le deuxième électron étant apporté par le métal. La liaison est donc considérée comme covalente. On parle de ligand X . $Cl^\bullet$ est un ligand X .
 - **Les ligands anioniques** : Ils apportent les deux électrons de la liaison. La liaison est dite dative. On parle alors de ligand L . H_2O est un ligand L .
 - **Les ligands «cationiques»** : Ils n'apportent aucun électron à la liaison. On parle de ligands Z . Ils sont plus rares.

Tableau 10.1 – Quelques ligands et leur nature dans le formalisme de Green.

Notation de Green	Ligands correspondant
X	$H^\bullet, F^\bullet, Cl^\bullet, Br^\bullet, I^\bullet, OH^\bullet, NO$ coudé
X_2	carbène de Schrock, oxo
L	$H_2O, NH_3, alcools, \eta^2-C_2H_4, \eta^2-H_2, CO$
LX	NO linéaire, η^3 -allyles
L_2X	η^5 -cyclopentadiényl

Le formalisme soulève une certaine confusion sur la nature des ligands X . Dans la théorie du champ des ligands, on considère le ligand Cl^- et non $Cl^\bullet$. On prend le ligand tel qu'il est dans le complexe, sans regarder d'où viennent les électrons. On a donc une liaison $M-Cl$ qui est en fait $M^+ - Cl^-$. Dans le formalisme de Green, c'est le fait de former le complexe qui oxyde le métal en M^+ et réduit $Cl^\bullet$ en Cl^- (il est plus électronégatif).

10.1.2 Grandeurs pertinentes

Le formalisme de Green permet ensuite de caractériser facilement l'évolution de certains paramètres au cours d'un cycle catalytique.

- **Nombre d'électrons de valence** (NEV) : nombre d'électrons responsables de la formation du complexe (et de sa chimie). Il s'agit de la somme des électrons apportés par le métal et de ceux apportés par les ligands en corrigeant de la charge.

$$NEV = n_M + 2n_L + n_X - q$$

- n_M est le nombre d'électrons apporté par le métal atomique,
- n_L est le nombre de ligands L ,
- n_X est le nombre de ligands X ,
- q est la charge totale du complexe.

Il est fréquent d'avoir $NEV = 18$. C'est ce que l'on appelle la **règle des 18 électrons**. Cette règle empirique s'explique simplement avec la théorie du champ des ligands : dans le cas de ligands σ -donneurs, π -accepteurs, les orbitales t_{2g} du métal sont liantes, les orbitales du ligands sont liantes également.

En peuplant toutes les orbitales liantes – ce qui correspond à 18 électrons – la stabilité est maximale. En théorie, ce n'est valable que lorsque les orbitales t_{2g} sont liantes. En pratique, ça marche souvent mais il y a de très nombreuses exceptions : le décompte peut aller de 12 à 24 sans trop de difficulté. ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ a 17 électrons alors que $[Cu(NH_3)_4]^+$ en a 18.)

- **Nombre d'électrons non liants** (NENL) : nombre d'électrons qui ne sont pas impliqués dans une liaison métal-ligand. C'est donc le nombre d'électrons d dans la théorie du champ cristallin ou la théorie du champ des ligands.

$$NENL = n_M - n_X - q$$

- **Nombre d'oxydation** (NO) :

$$NO = n_X + q$$

- **Coordinnence** (C) : nombre de ligands autour du métal. $C = n_X + n_L$

10.2 Analyse d'un cycle catalytique

Un nombre limité de réactions connues permet de décrire un très grand nombre de cycles catalytiques faisant intervenir un complexe. La connaissance de ces étapes simples permet de décrire la plupart des cycles à l'aide d'un vocabulaire commun. Le cycle catalytique de l'hydrogénation de Wilkinson permet d'illustrer un grand nombre de ces étapes élémentaires.

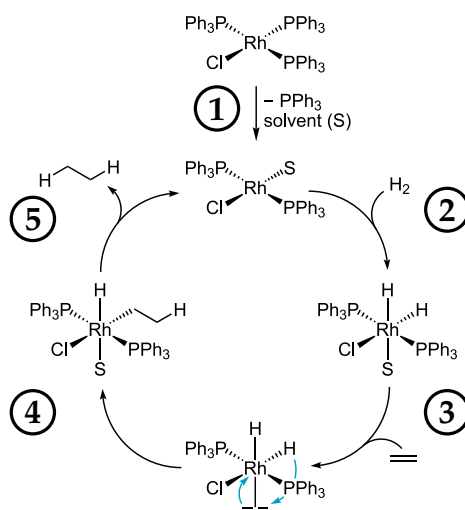


Figure 10.1 – Cycle catalytique de l'hydrogénation de Wilkinson.

10.2.1 L'échange de ligand

Sur le cycle de Wilkinson, la première étape est l'échange d'un ligand triphénylphosphine avec une molécule de solvant (comme l'étape 3). Pour cette substitution, trois grands types de mécanismes sont envisageables :

- **Le mécanisme associatif** : $X - M + Y \rightarrow X - M - Y \rightarrow X + M - Y$;
- **Le mécanisme dissociatif** : $X - M + Y \rightarrow X + M + Y \rightarrow X + M - Y$;
- **Le mécanisme concerté** : $X - M + Y \rightarrow [X - \cdots M - \cdots Y]^{\ddagger} \rightarrow X + M - Y$.

Une étude cinétique permet de différencier chacun de ces mécanismes grâce aux ordres partiels. S'il y a un ordre 1 par rapport Y et 0 par rapport au complexe, le mécanisme est de type dissociatif comme pour une S_N1 . Par contre, si il y a un ordre 1 par rapport au complexe et à Y , le mécanisme peut être concerté ou associatif – comme pour une S_N2 .

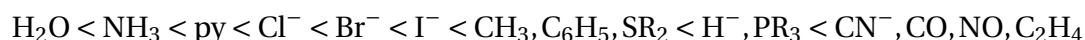
La plupart du temps, l'échange de ligand se fait avec une molécule de solvant, la dégénérescence ne permet plus d'attribuer le bon mécanisme. La mesure du volume d'activation va alors permettre de trancher.

- Si $\Delta^{\ddagger}V > 0$, l'état de transition a un volume plus élevé que les réactifs, le mécanisme est de type dissociatif.
- Si $\Delta^{\ddagger}V < 0$, l'état de transition est plus compact que les réactifs, le mécanisme est de type associatif.
- Si $\Delta^{\ddagger}V \simeq 0$, l'état de transition a un volume proche de celui des réactifs, le mécanisme est de type concerté.

Les complexes à haute coordination suivent généralement un mécanisme dissociatif : ajouter un ligand sur un complexe octaédrique est plus difficile que de libérer de la place. Pour les ligands

à basse coordinence le mécanisme est généralement associatif : la perte d'un ligand ferait perdre en stabilisation alors qu'il y a de la place pour ajouter des ligands.

S'il y a plusieurs ligands, il n'est pas évident de savoir qui va subir le premier la substitution de ligand. Le ligand en *trans* a un effet crucial sur la capacité d'un ligand à quitter la sphère de coordination. **L'effet *trans*** est la labilisation des ligands en *trans* par rapport à d'autres ligands. C'est un effet cinétique car lié à la labilité. Il existe une série qui classe les ligands en fonction de l'effet *trans* :



En partant du tétrachloroplatinate en milieu ammoniacal, seul le *cis*-platine est obtenu. Cl^- ayant un effet *trans* plus important que l'ammoniac, cela correspond bien à la formation du *cis*-platine.

L'influence *trans* est liée à la capacité du ligand à déstabiliser le complexe initial – donc la liaison métal ligand – et stabiliser l'état de transition. Il s'agit de l'**influence *trans***. L'influence *trans* est thermodynamique alors que l'effet *trans* est cinétique.

Les ligands σ -donneurs sont classés dans l'ordre inverse de la série spectrochimique : moins le ligand est σ -donneur plus il déstabilise la liaison métal ligand. À l'inverse, les ligands σ -donneurs, π -accepteurs – comme CO et CN^- – ont un effet *trans* élevé car la rétrodonation stabilise fortement l'état de transition en acceptant de la densité électronique.

La labilité est un effet cinétique alors que la stabilité est thermodynamique. Mais les deux sont dissociés, le complexe peut être très stable avec malgré tout des ligands très labiles.

10.2.2 Addition oxydante et élimination réductrice

Sur le cycle de Wilkinson, l'étape 2 est une addition oxydante et l'étape 5 une élimination réductrice. Chaque étape étant formellement l'opposé l'une de l'autre. Au cours de ces deux étapes, le degré d'oxydation du métal varie de deux, la coordinence évolue également de deux unités. (figure 10.2)

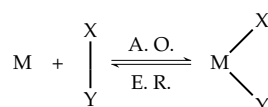


Figure 10.2 – Réaction d'addition oxydante (A. O.) et d'élimination réductrice (E. R.).

Lors de l'addition oxydante il y a ajout de deux ligands X qui vont chacun prendre un électron au métal pour former la liaison. Les conditions favorables pour avoir une addition oxydante sont les suivantes :

- le complexe doit avoir au plus 16 électrons afin de ne pas dépasser 18 électrons;
- le complexe doit avoir au moins deux électrons *d* non liants pour former les deux liaisons avec les ligands X ;
- le complexe doit avoir une faible coordinence pour accepter deux ligands supplémentaires ;
- le métal doit avoir un faible D.O. pour que l'oxydation soit facile.

Il y a plusieurs mécanismes pour l'addition oxydante :

- **Un mécanisme concerté à trois centres** (comme pour C_2H_4) Pour le fragment ML_2 en géométrie C_{2v} , il y a quatre électrons dans les quatre orbitales suivantes : la σ_{CC} et la σ_{CC}^* du

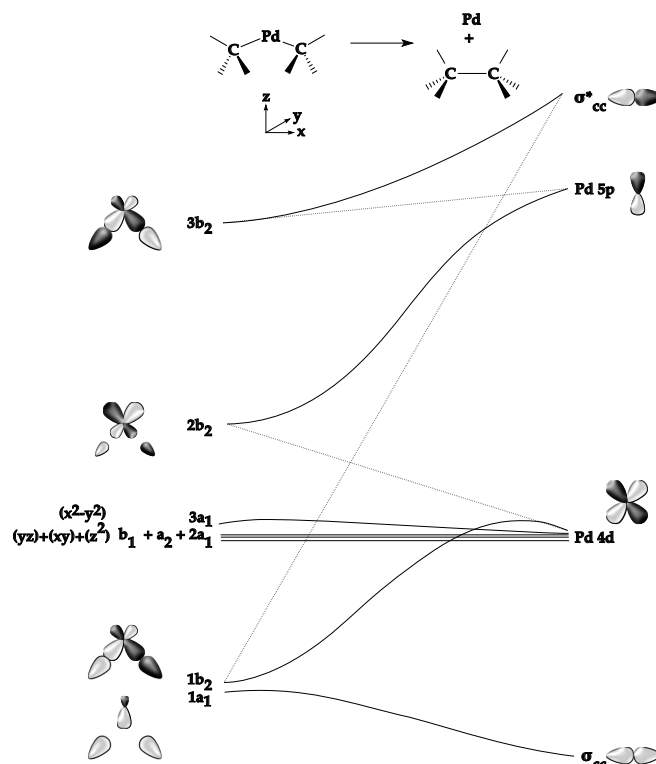


Figure 10.3 – Diagramme de corrélation de l'addition oxydante/l'élimination réductrice. Il y a entre autre des croisements évité résultant d'interactions à trois orbitales.

ligand, les orbitales d_{xz} et $5p$ du métal. L'addition oxydante stabilise fortement la σ_{CC}^* et les orbitales du métal alors qu'elle déstabilise la σ_{CC} (figure 10.3).

Les orbitales $1a_1$ et $1b_2$ sont responsables de la création de la liaison au cours de l'addition oxydante. Lors de la coordination, l'orbitale d du métal va peupler l'orbitale antiliante jusqu'à ce que la liaison soit rompue.

Lors de l'élimination réductrice, on retrouve bien les orbitales des deux fragments. Cependant, il y a un mélange entre les orbitales p et d du métal pour éviter les croisements.

La figure 10.3 montre que l'addition oxydante a lieu avec une faible barrière d'activation alors que pour l'élimination réductrice la barrière énergétique est plus élevée car il faut briser les interactions liantes dans l'orbitale $1b_2$.

— **Un mécanisme ionique analogue à une S_N1** :

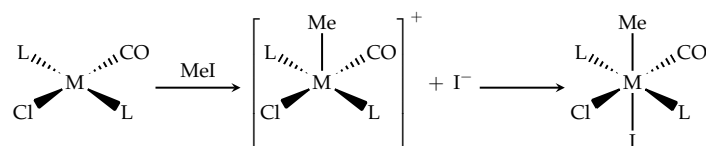


Figure 10.4 – Addition oxydante ionique.

Les deux mécanismes sont possibles pour l'addition oxydante. Cependant c'est généralement le mécanisme concerté qui a lieu pour l'élimination réductrice.

10.2.3 L'insertion

L'insertion correspond à la migration d'un petit groupement – comme CO ou C_2H_4 – entre un ligand et le métal. Le groupement et le ligand doivent être en *cis* pour que la réaction ait lieu. For-

mellement, NEV diminue de 2, C diminue de 1, NENL et le D.O. restent inchangés. Les insertions sont favorisées par des ligands qui peuvent combler la vacance de coordination.

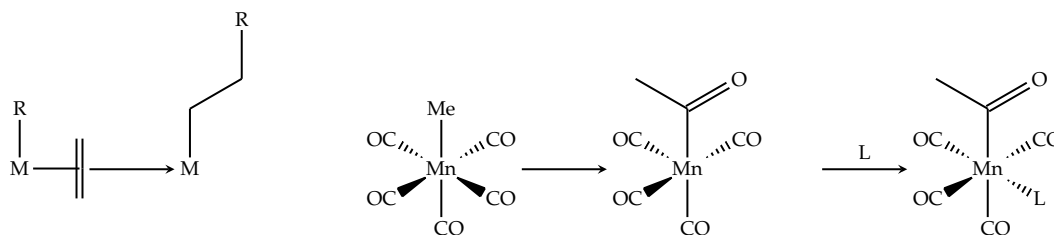


Figure 10.5 – Insertion de l'éthylène et de CO.

Dans le cas de l'éthylène (figure 10.5), l'insertion (1,2) passe par un métallacycle intermédiaire. Une liaison particulière appelée **interaction agostique** se forme entre le métal et le ligand.

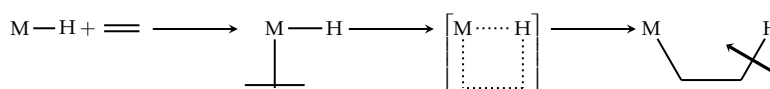


Figure 10.6 – Formation d'une liaison agostique.

Le ligand apporte les deux électrons de la liaison CH pour former une liaison faible métal-ligand. Ce type de liaison joue un rôle important lors de la polymérisation car elle rigidifie le complexe. La réaction inverse de l'insertion (1,2) est la β -élimination.

Chapitre 11

Des géométries et des liaisons variables

La grande variété des modes de coordination et des types d'interactions entre orbitales métalliques et orbitales des ligands se reflète dans la richesse des distributions électroniques possibles. C'est cette diversité qui va apporter tout l'intérêt de la chimie de coordination : en changeant de métal ou de ligand, les propriétés chimiques peuvent être bouleversées ou à l'inverse finement ajustées.

11.1 Les géométries

11.1.1 La géométrie plan carré et l'effet Jahn-Teller

Cette géométrie est l'une des plus rencontrées après la géométrie octaédrique. La géométrie plan-carré découle de la géométrie octaédrique en allongeant ou en comprimant la liaison métal-ligand sur l'axe z . Comme pour le cyclobutadiène, **l'effet Jahn-Teller** permet d'abaisser l'énergie du système avec un abaissement de symétrie.

La levée de dégénérescence permet non seulement de diminuer l'énergie mais aussi d'augmenter le nombre de transitions possibles. Cela peut engendrer des épaulements dans le spectre de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et dans de nombreux complexes de cuivre qui ont la géométrie plan-carré.

La théorie du champ de ligand permet de comprendre simplement l'effet de cette distorsion. En partant de la situation octaédrique et en éloignant les ligands sur l'axe z , l'orbitale d_{z^2} est fortement stabilisée ce qui donne le diagramme de la figure 11.1

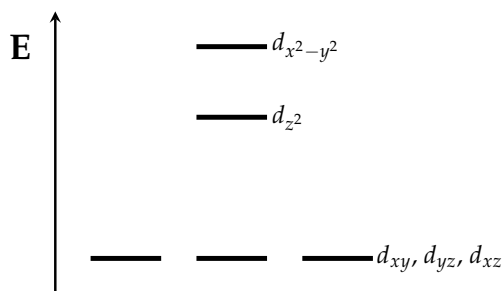


Figure 11.1 – Levée de dégénérescence en géométrie plan carré.

11.1.2 La géométrie pyramide à base carrée et l'hémoglobine

La géométrie pyramide à base carrée pour un complexe ML_5 correspond à une unique liaison supprimée par rapport à la géométrie plan-carrée. La stabilisation de l'orbitale d_{z^2} est donc moins importante.

Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie pyramide à base carrée se fait en enlevant un ligand sur l'axe z . Pour des ligands purement σ -donneurs, enlever un ligand n'affecte pas les orbitales t_{2g} – autrement que par leur nom. Par contre, la situation change selon l'orbitale e_g considérée :

- L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ n'est pas affectée car le ligand retiré est sur l'axe z .
- L'orbitale d_{z^2} est stabilisée car le caractère antiliant y est réduit.

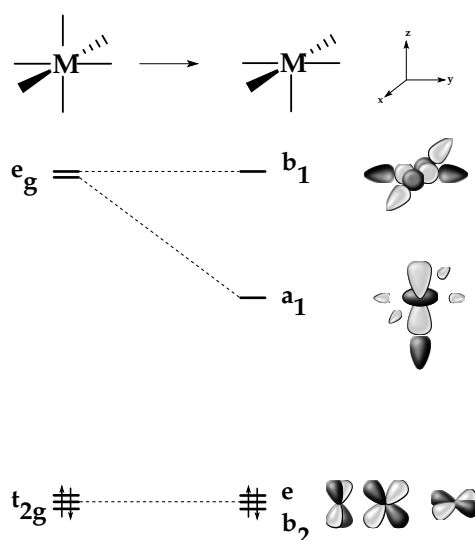


Figure 11.2 – Diagramme de corrélation entre la géométrie octaédrique et la géométrie plan carré.

La situation électronique est analogue à celle de la géométrie plan carré. Mais en brisant la centrosymétrie, il y a un mélange entre les orbitales d et p du métal pour diminuer la répulsion électronique dans l'orbitale a_1 .

La géométrie pyramidale à base carrée est celle rencontrée dans l'hémoglobine : le fer est à la verticale d'une porphyrine et la sphère de coordination est complétée par l'imidazole d'une histidine (figure 11.3).

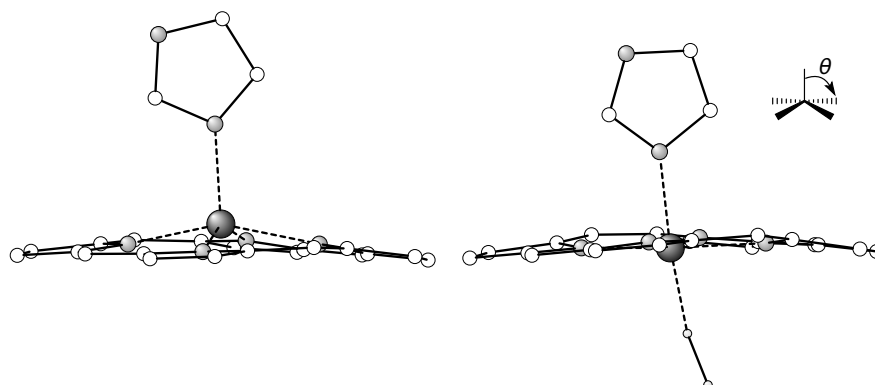


Figure 11.3 – Structure de l'hème de la déoxyhémoglobine et angle θ .

Le fer est dans le plan de l'hème lorsqu'il est coordonné au dioxygène alors qu'il est hors du plan dans la déoxyhémoglobine – l'angle θ entre l'imidazole et la porphyrine est de 110° . Le déplace-

ment du fer entraîne une réorganisation structurale de la protéine à l'origine du phénomène de coopérativité observé lors de l'adsorption du dioxygène dans le sang. L'étude de la structure électronique permet de comprendre l'évolution de la géométrie en fonction de la présence d'oxygène ou non.

Il faut maintenant voir l'effet de l'augmentation de θ sur les différentes orbitales.

- L'orbitale d_{xy} n'est pas affectée, le recouvrement est toujours nul.
- Les orbitales d_{xz} et d_{yz} sont déstabilisées. L'interaction est antiliante alors qu'elle était non liante auparavant car le recouvrement est défavorable avec les orbitales du ligand.
- L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est stabilisée car le caractère antiliant diminue en éloignant les ligands.
- L'orbitale d_{z^2} est stabilisée car en sortant du plan, il y a un recouvrement stabilisant avec l'orbitale a_1 du fragment L_4 .

Le diagramme de Walsh complet est donnée figure 11.4

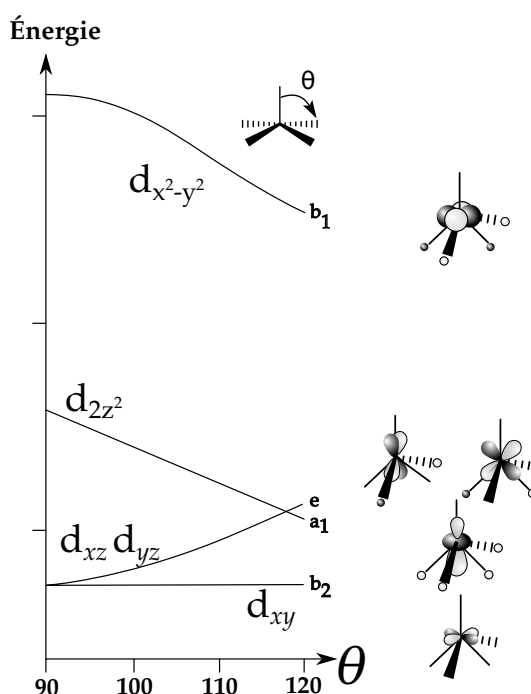


Figure 11.4 – Diagramme de Walsh indiquant l'influence de θ sur l'énergie des orbitales d . [16]

Pour finir, il faut étudier l'évolution énergétique du complexe en présence ou en absence de fer. Il faut utiliser la règle de Walsh vue section 3.4.1.

Dans la déoxyhémoglobine, le fer est au degré II haut spin (d^6). Il a donc la configuration électronique $(b_2)^2(e)^2(a_1)^1(b_1)^1$. L'angle de 110° correspond à l'optimum entre la stabilisation des orbitales e , b_1 et a_1 et la déstabilisation des orbitales e . Cette analyse permet bien de retrouver la structure constatée de la déoxyhémoglobine.

Dans l'oxyhémoglobine, le fer est toujours au degré II mais cette fois, il est bas spin – $(b_2)^2(e)^4$. C'est donc lorsque θ vaut 90° qu'il y a la plus forte stabilisation du complexe. Encore une fois, cela correspond à ce qui est observé.^a

a. En pratique, tout n'est pas si simple et le sujet n'est pas définitivement tranché : en 2017 des chercheurs ont proposé un modèle de spin intermédiaire pour la structure oxy. voir Effective intermediate-spin iron in O₂-transporting heme proteins

11.1.3 La géométrie bipyramide trigonale et la pseudo rotation de Berry

Pour un complexe de type ML_5 il existe deux conformations possibles : la conformation pyramide à base carrée et la conformation bipyramide trigonale (figure 11.2). Le diagramme de corrélation donné figure 11.5 permet de voir l'évolution énergétique entre la géométrie bipyramide à base trigonale et pyramide à base carré.

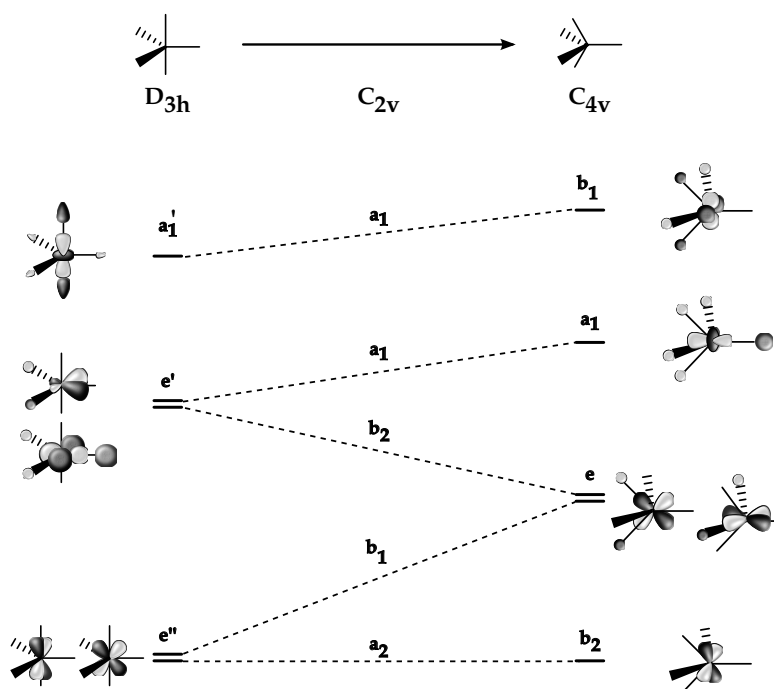


Figure 11.5 – Diagramme de corrélation entre la géométrie pyramide plan carré et bipyramide trigonale.

Comme précédemment, l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute en énergie indique la conformation qu'adoptera le complexe. Pour $Fe(CO)_5$ qui a 8 électrons d la conformation bipyramide trigonale est correctement anticipée.

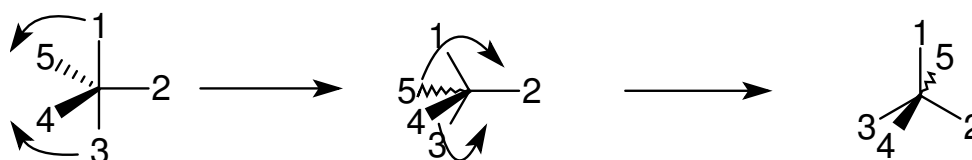


Figure 11.6 – Mécanisme de la pseudo rotation de Berry, l'intermédiaire a une structure C_{4v} .

Ce diagramme permet également de prévoir l'énergie d'activation pour la **pseudo rotation de Berry** qui échange ligands axiaux et apicaux. La pseudo-rotation passe par un état de transition de géométrie pyramide à base carrée. Cette pseudo rotation empêche généralement de pouvoir faire un dédoublement de deux complexes bipyramide trigonaux isomères.

Plus généralement, lorsque des ligands échangent rapidement leurs positions entre structures équivalentes, on parle de **fluxionalité**.

11.2 Complexes bimétalliques

Un complexe classique permet déjà d'accéder à des propriétés originales mais l'association de deux métaux au sein d'un complexe élargit encore les possibilités d'interaction – et donc leurs propriétés physico-chimiques (magnétisme, dichroïsme, catalyseurs).

La symétrie des orbitales permet d'avoir un nouveau type de liaison au sein de complexes bimétalliques (figure 11.7) : la liaison δ pour laquelle l'orbitale a deux plans nodaux perpendiculaires à l'axe de la liaison. Le recouvrement étant peu élevé, la liaison δ est relativement faible et l'écart énergétique entre orbitale δ et δ^* est faible.

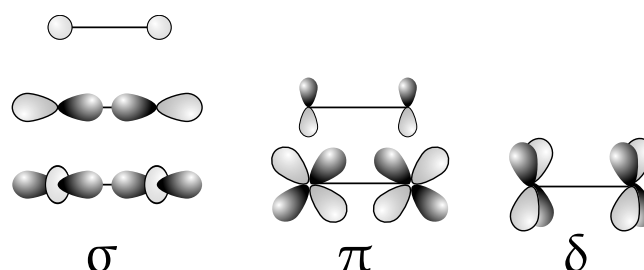


Figure 11.7 – Types de recouvrements possibles entre orbitales en fonction de la valeur de ℓ .

11.2.1 Liaison quadruple

La liaison δ permet d'expliquer la formation de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ou $[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ grâce à une liaison qui est formellement quadruple. Pour ces deux complexes, deux fragment ML_5 en géométrie pyramide à base carré interagissent. Il faut ensuite faire interagir les orbitales de même symétrie.

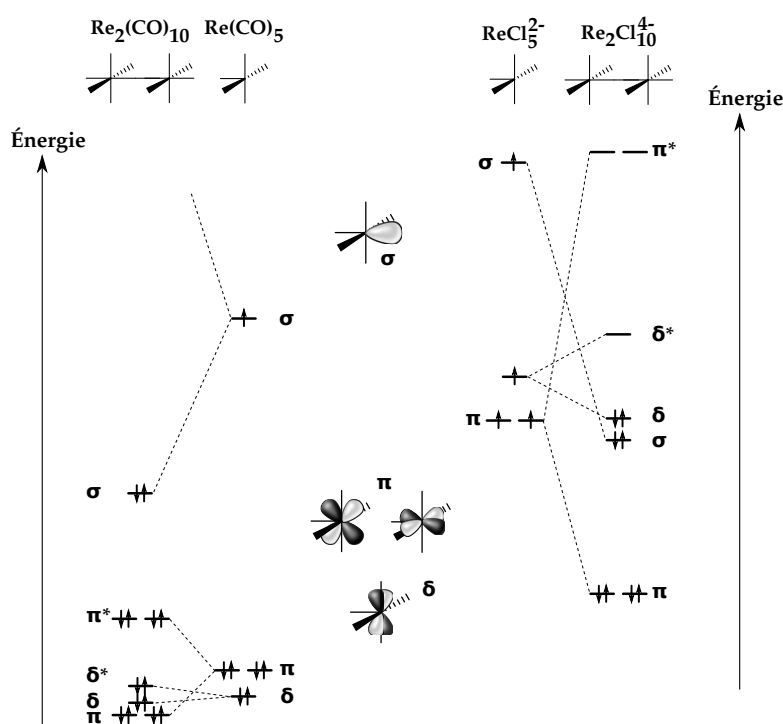


Figure 11.8 – Interactions entre les deux fragments ML_5 dans $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ à gauche et $[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ à droite. [16]

Dans $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, il y a 7 électrons par métal, il faut placer 14 électrons au total. En se restreignant aux orbitales d de symétrie b_2 , e et a_1 , la configuration électronique est $(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^4(\sigma)^2$. L'indice de liaison vaut alors 1.

Dans $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}^{4-}$, vu que $\text{Cl}^\bullet$ est un ligand X , il y a maintenant seulement 8 électrons à placer. La configuration électronique est $(\pi)^4(\sigma)^2(\delta)^2$. La liaison est formellement quadruple car il y a une liaison σ , deux liaisons π et une liaison δ .^b

11.2.2 Conformation

Le complexe $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ adopte une conformation éclipsée –contrairement à ce que laisserait prévoir la gêne stérique. L'analyse de la figure 11.9 montre que la conformation éclipsée vient de la liaison δ possible. Au lieu d'avoir deux électrons non liants, il y a une liaison formée.

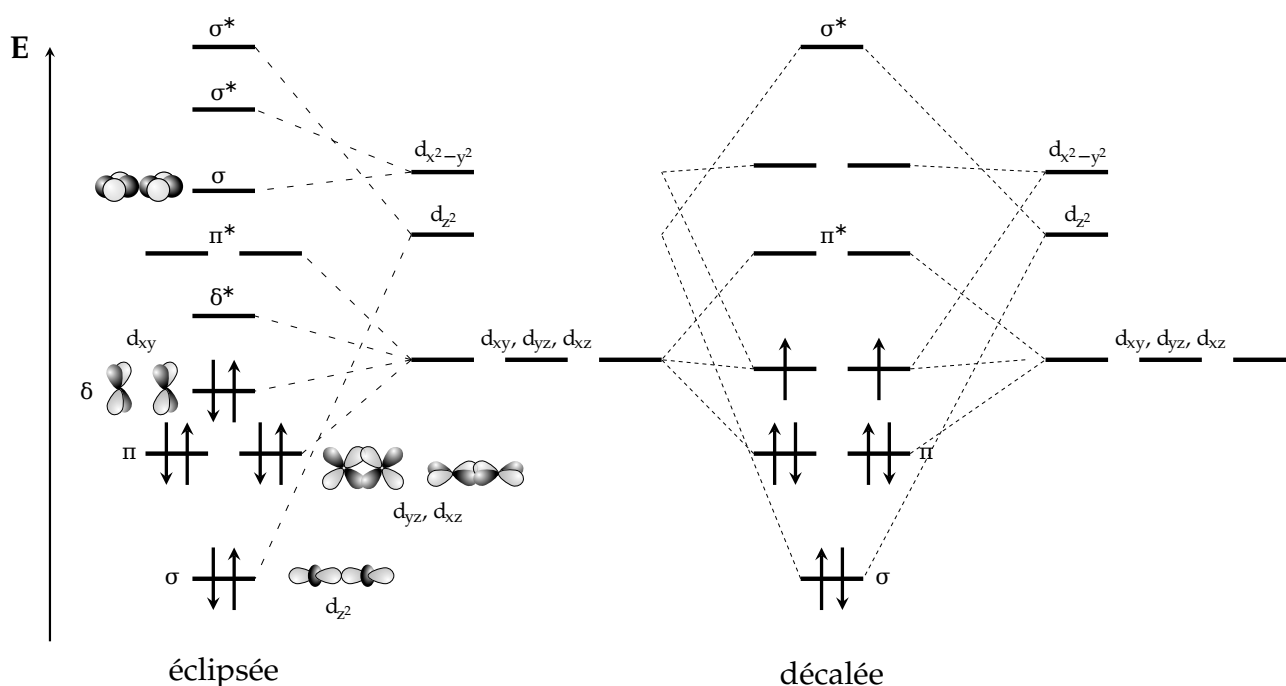


Figure 11.9 – Diagramme orbitalaire pour $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ en conformation éclipsée et décalée.

11.2.3 Ligand pontant

Certains ligands ont deux acidités de Lewis capables de complexer les métaux, le ligand fait alors le lien entre deux centres métalliques. Pour obtenir le diagramme, il faut partir du fragment

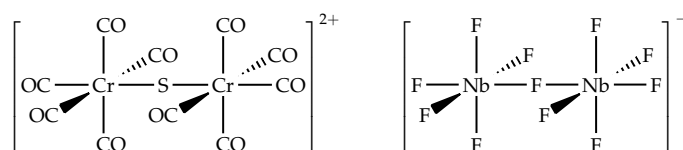


Figure 11.10 – Deux complexes à ligand pontant : le μ -sulfuro-bis[pentacarbonylchrome](2+) et le μ -fluoro-bis[pentafluoroniobium](-).

b. En cherchant bien, il est possible d'aller jusqu'à une liaison quintuple, mais il faut alors ruser sur les ligands utilisés.

M_2L_{10} étudié en 11.2.1 (en prenant un recouvrement faible entre les deux fragments ML_5) et les orbitales du ligand pontant.

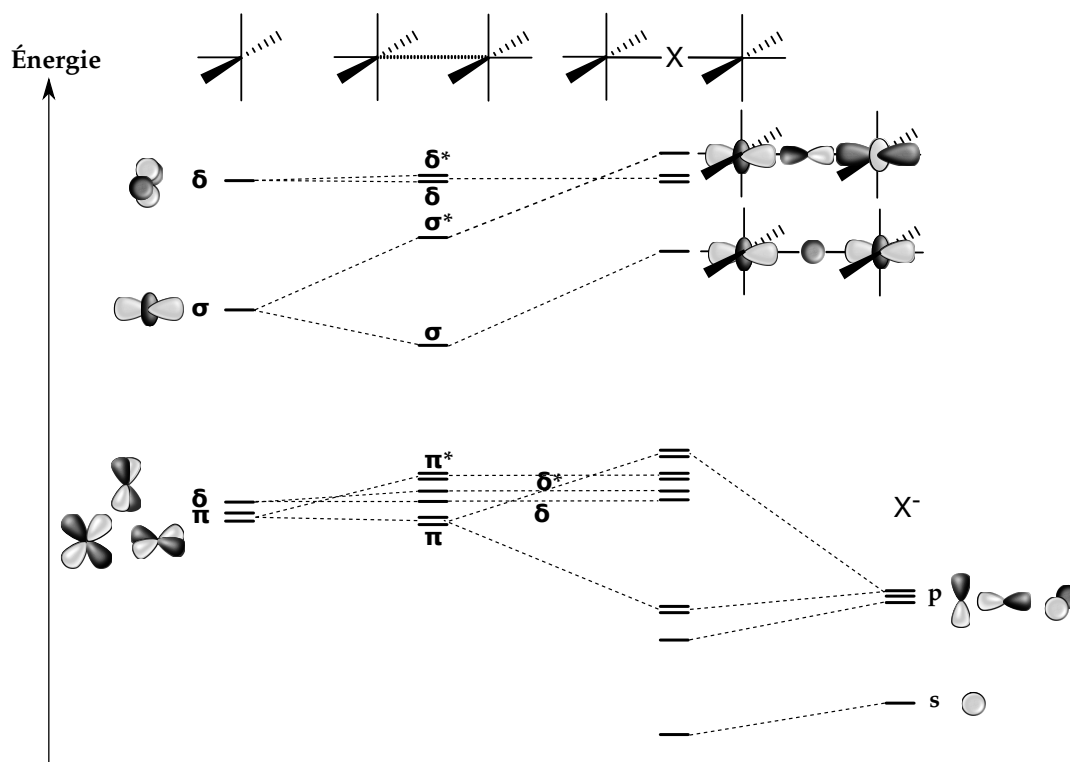


Figure 11.11 – Diagramme orbitalaire pour un ligand pontant.

La figure 11.11 montre que le ligand pontant forme au total 4 liaisons dans le cas présenté. Par exemple, la molécule $(CO)_5Cr-S-Cr(CO)_5$ possède 8 électrons $d-S^{2-}$ est un ligand $2X$. La molécule est donc diamagnétique car la présence du ligand pontant ouvre un gap électronique fort entre la HOMO et la LUMO.

11.3 Des ligands originaux

Si les ligands les plus simple ne se coordonnent que via un unique atome, ils ont un hapticité de 1. Cependant, les modes de coordinations possibles sont également nombreux. C'est non seulement la richesse des orbitales d mais aussi celle des ligands qui permet d'avoir une foule d'interactions possibles au sein des complexes.

11.3.1 Ligands d'hapticité 2

Le sel de Zeise découvert au début du XIX^e siècle a longtemps intrigué les chimistes organiciens. En plus d'être un des premier complexes organo-métallique synthétisé, il a fallu attendre sa structure aux rayons X et l'avènement de la théorie des orbitales moléculaires au cours de la seconde moitié du XX^e siècle pour comprendre l'origine la liaison métal-éthylène. L'éthylène, au lieu d'être coordonné par un unique carbone est en fait lié au métal par ses deux carbones. Ce mode de coordination original a été expliqué à l'aide du modèle de **Chatt-Dewar-Duncanson** dans les années 50.

Dans ce modèle, les orbitales d du métal interagissent avec les orbitales π et π^* de l'éthylène.

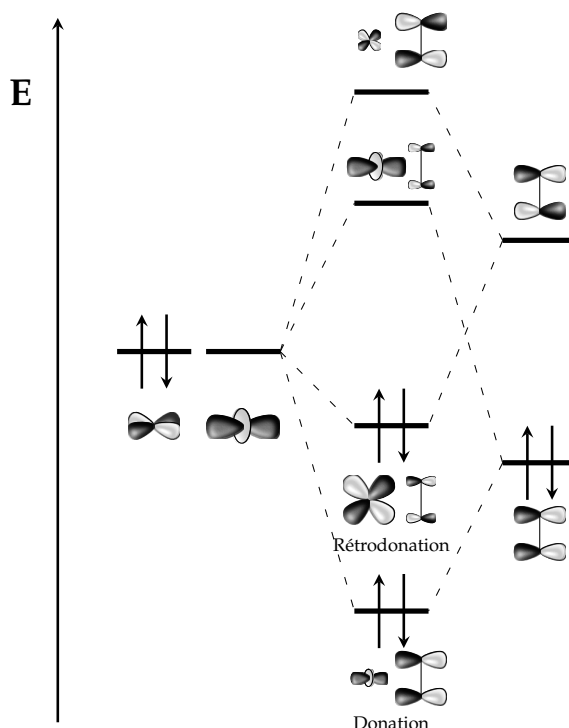


Figure 11.12 – Modèle de Chatt-Dewar-Duncanson pour expliquer la coordination de l'éthylène.

La situation est très proche de celle d'un ligand σ -donneur, π -accepteur. Il y a donation via la liaison σ et rétro-donation via la liaison π . Le fait de peupler l'orbitale antiliante de l'éthylène se traduit par un allongement de la liaison de 1 à 10 pm.

Une fois la liaison comprise, il est possible d'étudier la conformation la plus stable pour un complexe $ML_5(\eta^2-C_2H_4)$. Bien que le problème semble trivial, il est crucial lors d'une polymérisation Ziegler-Natta pour obtenir du polyéthylène de tacticité contrôlée.

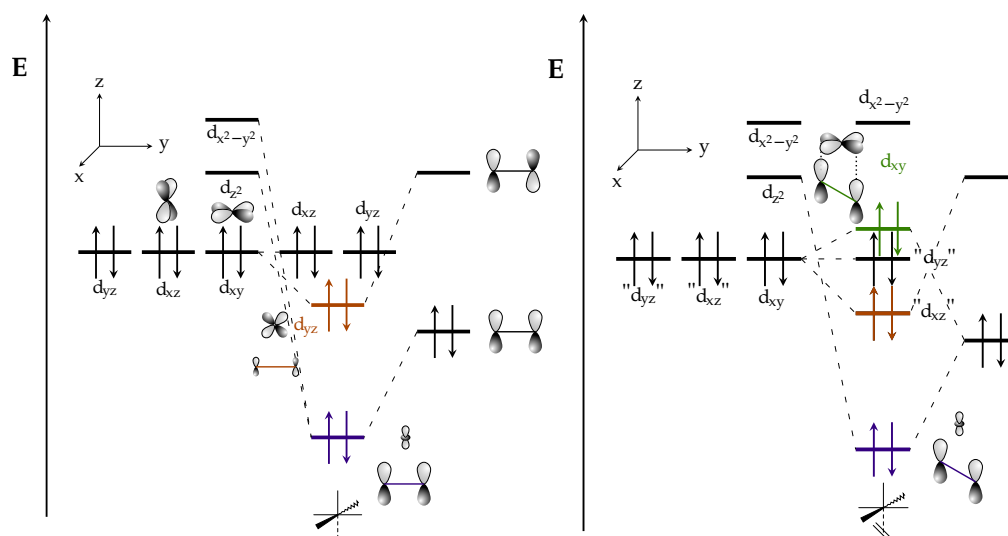


Figure 11.13 – Diagramme simplifié de l'interaction en conformation éclipsée à gauche et décalée à droite.

En conformation éclipsée, le schéma d'interaction principal est le même que celui donné précédemment. Les orbitales d_{xz} et d_{yz} ont un recouvrement nul avec les orbitales de l'éthylène. L'or-

bitale $d_{x^2-y^2}$ a un faible recouvrement liant.

Pour la conformation décalée, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ a un recouvrement fort avec l'orbitale de l'éthylène alors que les orbitales d_{xz} et d_{xy} ont un recouvrement nul.

Remarque : Ici, on a fait tourner la molécule d'éthylène pour simplifier les choses. Il est également possible de faire tourner le fragment métallique pour éviter d'avoir à étudier l'influence du changement d'axe, cela aurait changé le nom des orbitales mais le système d'axe aurait alors été plus adapté.

Ce diagramme simplifié montre que pour un métal de configuration d^6 la conformation éclipsée est plus stable.

Come-back de H_2 : le cycle de Wilkinson

Le complexe de Wilkinson permet d'hydrogéner une liaison en passant par un hydruire obtenu au cours d'une addition oxydante. Comme au paragraphe précédent H_2 intervient par ses orbitales σ et σ^* . De même, la rétrodonation dans la σ^* est suffisamment forte pour casser la liaison H_2 .

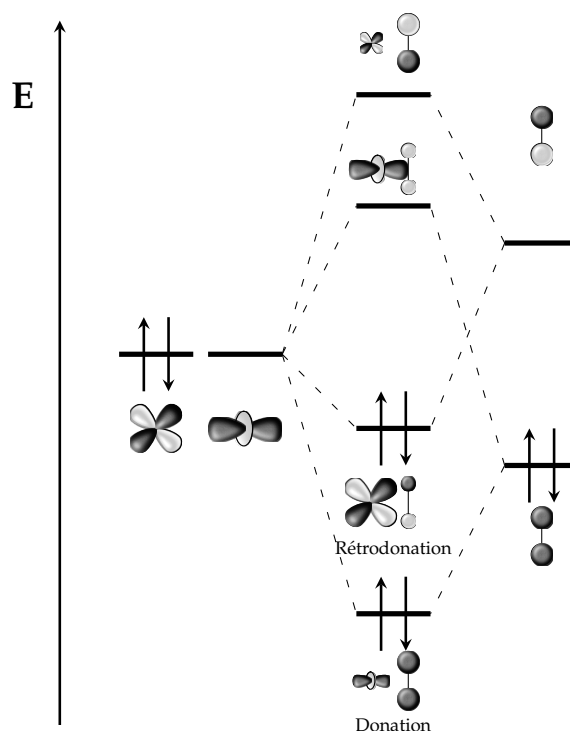


Figure 11.14 – Diagramme d'interaction entre le métal et H_2 au cours d'une addition oxydante.

11.3.2 Ligand d'hapticité 5 : le cyclopentadiényle

Les métallocènes ont joué un rôle important dans le développement de la chimie inorganique, leur rôle déterminant a été récompensé par le prix Nobel de 1973. Il faut savoir que le ferrocène sert de référence en électrochimie grâce à son potentiel d'oxydoréduction. De plus, lorsqu'il est coordonné à un métal, le cyclopentadiène peut subir une substitution électrophile aromatique.

Pauson a initialement proposé une structure pseudo-linéaire au niveau du fer. Le diagramme correspondant était alors celui donnée figure 11.15. Quel que soit le remplissage proposé – haut ou bas spin – il aurait dû être paramagnétique. Hors expérimentalement il est diamagnétique.

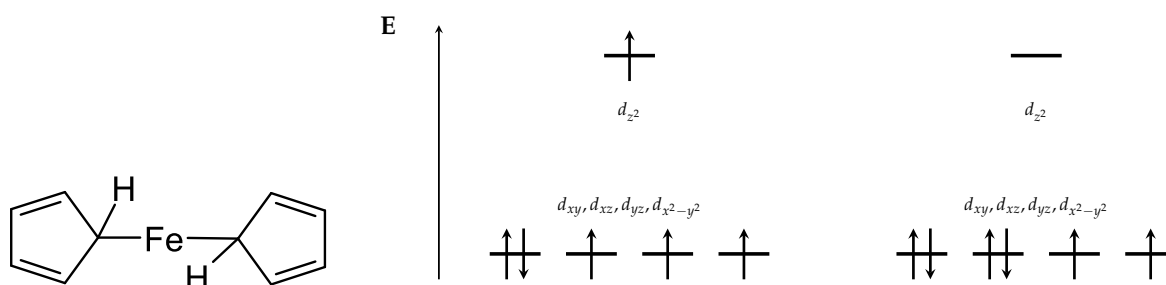


Figure 11.15 – Structure proposée par Pauson et diagramme énergétique correspondant.

La structure corrigée par Wilkinson, Woodward et Fischer fait intervenir une hapticité de 5 en se basant sur des données cristallographiques. Il est alors possible de construire la molécule complète en construisant d'abord le fragment avec les deux ligands cyclopentadiényle puis de les faire interagir avec le métal. La structure électronique montre qu'il est ainsi possible de rationaliser le comportement diamagnétique et d'expliquer la forte stabilité du complexe et sa réversibilité : la HO correspond à une orbitale non-liante (figure 11.17). L'orbitale non liante est de symétrie σ et une analyse par symétrie montre qu'il est possible d'avoir un recouvrement non nul, cependant, comme l'orbitale d_{z^2} pointe au milieu du cycle, en pratique, le recouvrement est relativement faible.

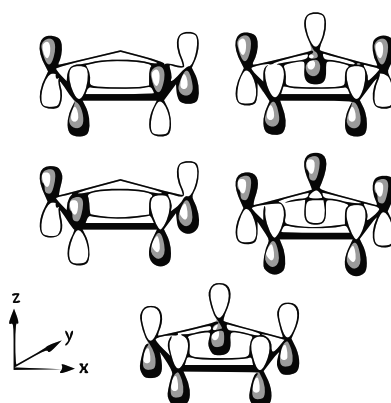


Figure 11.16 – Orbitales du ligand cyclopentadiényle.

L'intérêt du ligand cyclopentadiényle est qu'il est possible de former un métallocène avec de très nombreux métaux de transition. De même, il est possible de former des complexes similaires avec des éléments du groupe f pour former l'uranocène où cette fois-ci, le ligand est un ligand cyclooctatétraène chargé 2 fois (pour avoir une structure aromatique plane).

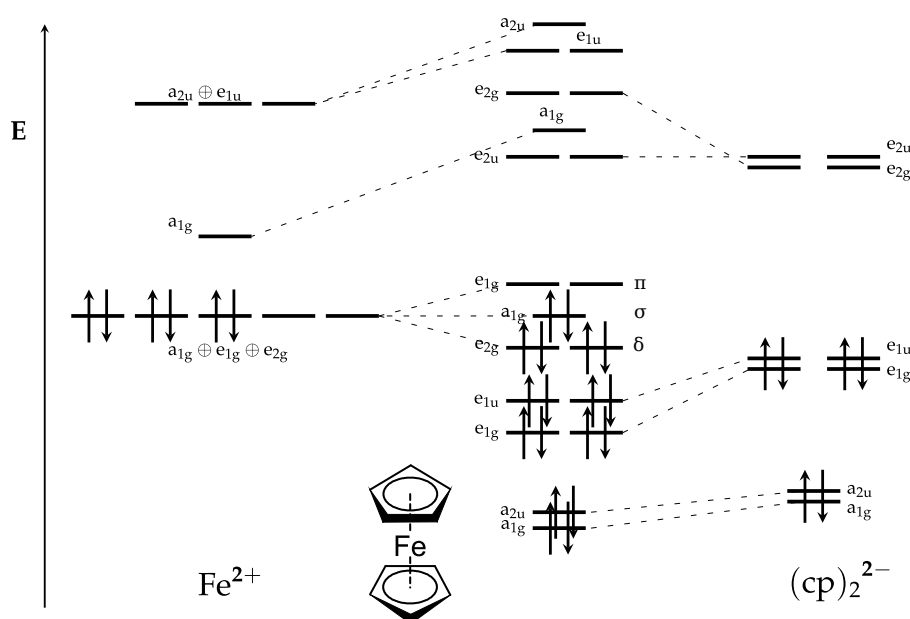


Figure 11.17 – Structure électronique du ferrocène obtenue par méthode des fragments.

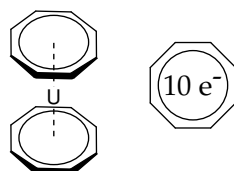


Figure 11.18 – À gauche, l'uranocène, à droite le ligand cyclooctatétraène COT^{2-} .

11.4 Les carbènes

Les carbènes sont des composés dans lesquels on a formellement une double liaison métal carbone. Ces composés ont été très étudiés car ils sont très versatiles. La réactivité peut en effet aussi bien être celle d'un nucléophile que celle d'un électrophile. [17]

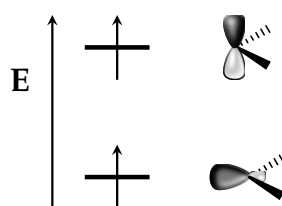


Figure 11.19 – Orbitales frontières de CH_2 .

Le schéma général reste globalement identique : le carbène intervient par deux paires non liantes, une qui va donner une liaison σ , l'autre une liaison π . Pour CH_2 seul, le fondamental est un état triplet, mais l'état singulet peut devenir fondamental si on substitue le carbène par des groupement électro-attracteurs.

Les types de recouvrements donnent lieu à un schéma d'interaction analogue à ceux des ligands σ -donneurs, π -accepteurs. Cependant, en fonction du métal, l'orbitale de la liaison π est au dessus ou en dessous des orbitales d du métal (l'OM non liante du carbène est à $-11,4$ eV, les orbitales d du métal sont entre $-8,5$ eV (Sc) et -14 eV (Cu)). C'est la position de cette orbitale qui va conditionner la réactivité.

11.4.1 Les carbènes de Pettit

Si l'orbitale π non liante est au dessus des orbitales d du métal : on a un carbène de Pettit. Dans le formalisme de Green, c'est un ligand L .

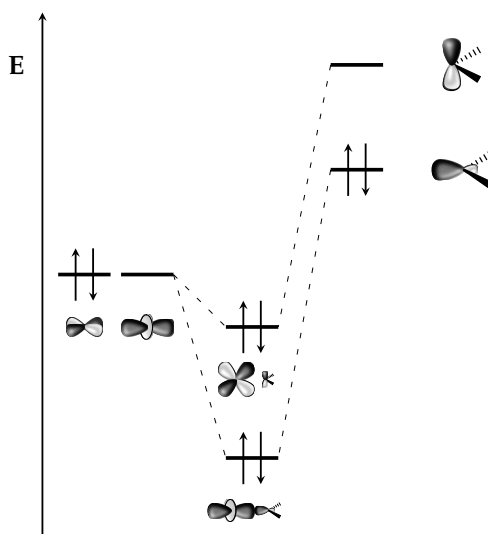


Figure 11.20 – Diagramme simplifié de l'interaction entre le carbène et le métal pour un carbène de Pettit.

Le diagramme simplifié montre clairement que le carbène est formellement oxydé : bien qu'il fournisse les 2 électrons pour former la liaison, les deux orbitales liantes sont développées sur le métal. La BV étant développée sur le carbone, le carbène a un comportement **électrophile**.

Pour favoriser un carbène de Pettit, il faut baisser l'énergie des orbitales du métal et augmenter celle du carbène. Il faut donc :

- Un métal électronégatif, sur la droite du tableau périodique.
- Des ligands π -accepteurs pour baisser l'énergie des orbitales d .
- Des substituant π -donneurs sur le ligand pour faire monter l'énergie des orbitales du carbène. (halogène, méthoxy etc..)

Lorsque le ligand comporte une partie π -donneuse, on parle de **carbène de Fischer**. Vu que c'est souvent le cas, il y a confusion entre carbènes de Fischer et carbènes de Pettit.

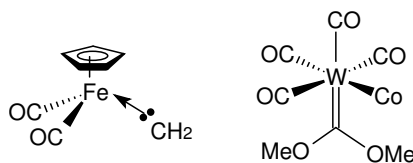


Figure 11.21 – À gauche, un carbène de Pettit, à droite un carbène de Fischer, les deux sont électrophiles.

11.4.2 Les carbènes de Schrock

Si l'orbitale π non liante est en dessous des orbitales d du métal : on a un carbène de Schrock. Dans le formalisme de Green, c'est un ligand X_2 .

Cette fois, les deux orbitales liantes sont développées sur le carbène et le métal est oxydé. Le carbone sera donc **nucléophile**.

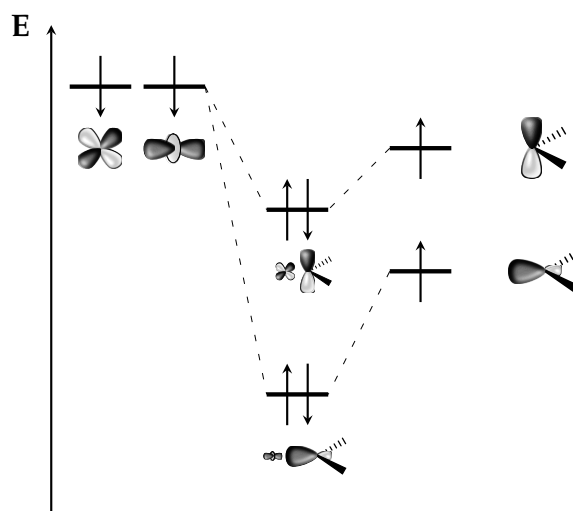


Figure 11.22 – Diagramme simplifié de l'interaction entre le carbène et le métal pour un carbène de Schrock.

Remarque : Pour les fragments, on considère que les carbènes de Schrock viennent d'un carbène triplet pour renforcer le fait qu'il se comporte comme un ligand X_2 . A l'inverse, pour un carbène de Pettit, pour souligner le caractère L , on considère que le carbène initial était singulet.

Pour favoriser un carbène de Schrock, il faut augmenter l'énergie des orbitales du métal et baisser celle du carbène. Il faut donc :

- Un métal électropositif, sur la gauche du tableau périodique.
- Des ligands σ (et/ou π)-donneurs pour augmenter l'énergie des orbitales d .
- Des substituant π -accepteurs sur le ligand pour faire baisser l'énergie des orbitales du carbène.

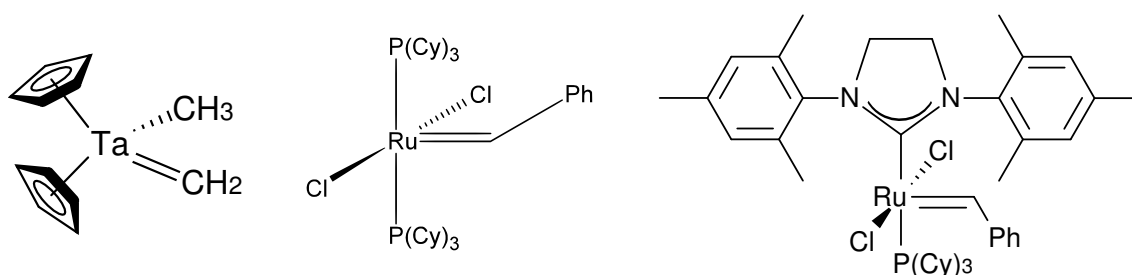


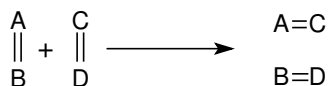
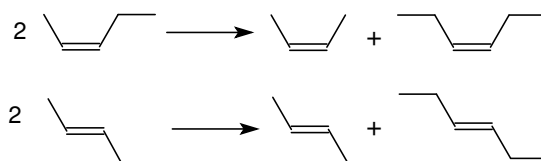
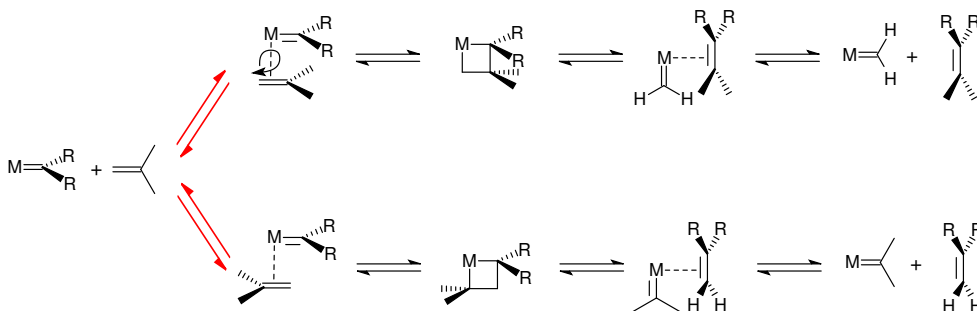
Figure 11.23 – Exemples de carbène de Schrock, le deuxième est le catalyseur de Grubbs première génération, le troisième le catalyseur de Grubbs deuxième génération.

11.4.3 La métathèse

La métathèse est une réaction qui permet de créer de nouvelles liaisons, en général avec des alcènes. On va étudier ici la métathèse des oléfines avec laquelle on peut former des macrocycles de manière très efficace.

Une des particularités de cette réaction est d'être stéréosélective. Il y a rétention de configuration au cours de la métathèse.

C'est la découverte du mécanisme réactionnel qui a valu son prix Nobel à Chauvin en 2005 –la découverte datait des années 70. L'étape cruciale est la formation d'un métallacycle de manière réversible.

**Figure 11.24** – Principe de la métathèse.**Figure 11.25** – Rétention de configuration au cours d'une métathèse.**Figure 11.26** – Mécanisme proposé pour la métathèse.

Au cours du mécanisme, on a une addition [2 + 2] pour former le métallacycle. La stéréosélectivité vient de la formation de l'isomère issu du métallacycle le plus stable.

Chapitre 12

Le fourre-tout orbitalaire

Parce qu'il y a des choses qui n'ont pas trop leur place à un endroit particulier mais qu'il faut connaître à l'agrégation.

12.1 Les orbitales hybrides, théorie *Valence Bond* et formes mésomères

Il est courant d'utiliser un formalisme d'orbitales hybrides en chimie organique. Il est ainsi courant de parler de carbone sp , sp^2 , sp^3 . En effet cela permet d'utiliser un formalisme d'orbitales *locales*. Cela permet d'avoir une analyse chimique plus poussée pour comprendre les effets entre groupements voisins (comme l'effet anomère).

Adopter ce formalisme correspond à effectuer une simple rotation des orbitales moléculaires. Mais cette transformation affecte également de nombreuses propriétés pratiques des orbitales :

- *Les orbitales hybrides ne sont plus orthogonales.* Du coup, les calculs sont rendus beaucoup plus techniques.
- *Les orbitales hybrides n'ont pas d'énergie* à proprement parler. Il est donc impossible d'utiliser la méthode des fragments de manière simple puisqu'on ne peut pas placer énergétiquement les orbitales des fragments.
- Les nombres d'occupations ne sont plus forcément entiers. En effet, en effectuant la rotation, on effectue des combinaisons linéaires d'orbitales moléculaires vacantes et occupées. En général, ça ne change pas énormément mais ça peut être plus délicat pour les orbitales « réactives ».
- Au lieu de pouvoir se limiter à un unique déterminant, il faut maintenant utiliser une fonction d'onde profondément multidéterminantale pour reproduire convenablement l'énergie – souvent de l'ordre du million ou de la dizaine de millions. Le côté quantitatif est ainsi beaucoup plus difficile à réaliser. Il est nécessaire de se limiter à générer les déterminants estimés essentiels à la compréhension, mais la troncature peut avoir un effet dramatique.

Ce sont ces différents déterminants qui correspondent aux différentes formes mésomères. En effet, la théorie des orbitales hybride cherche à adapter la même vision que celle donnée par la structure de Lewis qui localise strictement les électrons.

Ainsi, à chaque fois que les formes mésomères sont nécessaires, c'est que la structure de Lewis correspond à une vision trop locale des choses et qu'il faut faire « respirer » les électrons.

Pour conclure, je vous déconseille de parler d'orbitales hybrides en particulier hors du cadre d'un cours de chimie organique. Cependant, quelle que soit la méthode utilisée : orbitales moléculaires ou orbitales hybride, le calcul final tend bien évidemment vers le même résultat.

Cependant, pour un calcul mené de manière classique, il reste tout à fait simple et correct de parler d'orbitales hybridées **sur des orbitales moléculaire finales** en tant que mélange d'orbitales d'origines diverses. C'est au niveau de la tentative de fragmentation de la molécule finale que les choses se compliquent.

12.2 Limites de la chimie orbitale mono-électronique

Comme déjà souligné, la chimie orbitale fait appel à de nombreuses hypothèses :

- le premier terme de l'équation de Klopman-Salem est souvent négligé, cela permet de prédire une réactivité relative tant que les réactifs sont semblable ;
- dans le troisième terme de l'équation de Klopman-Salem, seule l'interaction principale est généralement conservé, c'est légitime car en pratique, au cours de la réaction l'écart HO/BV diminue encore ce qui accroît l'importance de ce terme. Cependant, pour les réactions radicalaires, cela peut être plus compliqué.
- l'approche utilisée est essentiellement mono-déterminante, c'est raisonnable pour des molécules organiques dans leur état fondamental, mais en pratique, c'est beaucoup plus complexe pour les molécules avec des métaux de transition, dans leur état excité ou diradicalaires.
- L'évolution du terme lié au recouvrement est souvent négligé en raisonnant uniquement sur les réactifs, en pratique, il faudrait raisonner sur les états de transition, si jamais il y a une forte évolution entre le réactif et l'état de transition (état de transition tardif par exemple) alors la réactivité peut être inversée.
- les effets de solvants ont été ici totalement négligés, or il peut être crucial pour faire réagir des molécules ayant la même charge (écranage de la charge nécessaire lors de l'approche entre les réactifs).
- Les problèmes conformationnels sont difficile à appréhender qualitativement car les différences d'énergies entre conformères sont généralement très faibles.
- Toute la problématique des états de spin est totalement cachée dans une vision purement orbitale car il faut alors prendre en compte explicitement la répulsion coulombienne là où elle est prise de manière moyenne dans l'hamiltonien monoélectronique. La chimie orbitale telle que présentée ici ne permet aucunement de calculer le terme d'appariement par exemple.

Au passage, la théorie de Hückel est très mauvaise pour la prédiction de la structure d'une molécule, en effet, elle cherche à maximiser le recouvrement entre orbitales en négligeant tout terme répulsif entre électrons. Il ne faut donc surtout pas s'étonner que l'on ne parle jamais de méthode de Hückel pour la prévision des géométries.

Bien évidemment, tous ces raccourcis sont maintenant pris en compte avec des calculs de chimie quantique modernes menés sur super-ordinateurs. Cependant, il n'est toujours pas possible de répondre à l'ensemble de ces problématiques de manière universelle. Différentes méthodes (DFT, DMFT, monte-carlo quantique, dynamique moléculaire, théorie ONIOM, etc) vont venir affiner les résultats présentés ici.

Conclusion

En se limitant à la théorie des orbitales frontières et la méthode de Hückel simple, il est déjà possible de comprendre beaucoup sur la réactivité des molécules, le tout avec une vision simple et claire des différents phénomènes mis en jeu. En pratique, la simplicité du modèle alliée à sa force, capable d'expliquer la plupart des réactions, l'ont rendu extrêmement populaire, surtout auprès des chimistes organiciens. Cependant, s'il faut savoir l'utiliser abondamment, il faut également savoir s'en détacher lorsque c'est nécessaire.

L'utilisation de la chimie quantique peut alors être nécessaire. La simplicité est perdue mais les concepts restent les mêmes. L'avantage de la chimie quantique étant de pouvoir prédire les états de transitions sur une surface d'énergie potentielle de manière quantitative. Ce qui est beaucoup plus difficile à faire expérimentalement.

Bibliographie

- [1] Hiberty, P. C.; Trong Anh, N. *Introduction à la chimie quantique*; Éditions de l'École polytechnique : Palaiseau, 2008.
- [2] Fleming, I. *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions : an Introduction.*; John Wiley & Sons : Chichester, 2009.
- [3] Mulliken, R. S.; Rieke, C. A.; Orloff, D.; Orloff, H. *The Journal of Chemical Physics* **1949**, 17, 1248–1267.
- [4] Åsbrink, L. *Chemical Physics Letters* **1970**, 7, 549–552.
- [5] Mann, J. B.; Meek, T. L.; Allen, L. C. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 2780–2783.
- [6] Mann, J. B.; Meek, T. L.; Knight, E. T.; Capitani, J. F.; Allen, L. C. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 5132–5137.
- [7] Gardner, J. L.; Samson, J. A. R. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, 62, 1447–1452.
- [8] Goudard, N.; Carissan, Y.; Hagebaum-Reignier, D.; Humbel, S. *HuLiS : Simple Hückel and LewIS embedded in the Hückel theory*; Université Aix-Marseille : <http://www.hulis.free.fr/>, 2007.
- [9] Nguyễn, T. A. *Orbitales frontières : manuel pratique*; EDP Sciences; CNRS Éditions : Les Ulis (Paris), 2007.
- [10] Klopman, G. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 223–234.
- [11] Salem, L. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 543–552.
- [12] Chaquin, P.; Volatron, F. *Chimie organique : une approche orbitale*; De Boeck : Bruxelles, 2015.
- [13] Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D.; Lehn, J. M.; Wipff, G. *Tetrahedron* **1974**, 30, 1563–1572.
- [14] Bruckner, R. *Mécanismes réactionnels en chimie organique*; De Boeck : Bruxelles, 1999.
- [15] Fossey, J. *Free radicals in organic chemistry*; Wiley : Chichester, West Sussex, U.K., 1995.
- [16] Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital interactions in chemistry*; John Wiley & Sons : Hoboken, 2013.
- [17] Astruc, D. *Chimie organométallique et catalyse : avec exercices corrigés*; EDP sciences : Les Ulis, 2013.

La couverture compare deux représentations d'une orbitale moléculaire de CH₃F à 25 ans d'écart. Les images ont été prises sur le site de J. Michael Mc Bride : <https://webpace.yale.edu/chem125/125/quantum/M0diagrams/CH3F/CH3Forbs.html>