

Chimie orbitale

Chapitre n° 1 : Diagrammes d'orbitales moléculaires

I. De l'équation de Schrödinger au déterminant séculaire

Hamiltonien:
$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \Delta_A + \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

\hat{T}_N : énergie cinétique des noyaux.
 \hat{V}_{NN} : répulsion inter-nucléaire
 \hat{T}_e : énergie cinétique des e^-
 \hat{V}_{ee} : répulsion inter-électronique
 \hat{V}_{Ne} : attraction électrons-

Approximation de Born-Oppenheimer

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$$

Approximation orbitale

un électron i sera alors considéré comme un e^- se mouvant dans un champ moyen généré par les noyaux et par les autres e^- .

et champ moyen

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

On peut écrire: $\Psi_e(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \prod_{i=1}^n |\phi_i(r_i)|$

$\bar{E} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i$

ϕ_i orbitale moléculaire solution de: $\hat{h}_i \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i)$

Méthode LCAO:

Pour donner une expression des OM, on prend les OA χ_j puisqu'elles donnent un sens chimique à l'expression de l'OM: on lit ainsi directement la contribution d'un atome au sein de l'OM considérée via la valeur des coefficients de ses orbitales atomiques dans l'expression de l'orbitale moléculaire.

Il en résulte que l'OM est une combinaison linéaire des OA des atomes constituant la molécule: c'est la théorie LCAO: linear combination of Atomic orbitals:

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

En projetant sur l'équation de Schrödinger: $\langle \chi_R | \hat{h} | \sum_j c_{ij} \chi_j \rangle = \epsilon_i \langle \chi_R | \sum_j c_{ij} \chi_j \rangle$

Ce qui peut se ré-écrire comme: $\sum_j c_{ij} \underbrace{\langle \chi_R | \hat{h} | \chi_j \rangle}_{h_{Rj}} = \sum_j c_{ij} \epsilon_i \underbrace{\langle \chi_R | \chi_j \rangle}_{S_{Rj}}$

En pratique, on se limite à un seul ensemble d'orbitales qui puisse décrire les propriétés des système

Les solutions de l'équation de Schrödinger aussi posées peuvent s'écrire sous la forme d'un déterminant séculaire: $|H_{kj} - E_i S_{kj}| = 0$

- $H_{kj} = \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle$. Si: $i \neq j$ intégrale de résonance sinon intégrale coulombienne
- $S_{kj} = \langle \chi_k | \chi_j \rangle$ intégrale de recouvrement

Les orbitales doivent être normées: $\sum_j \sum_k c_{ij} c_{ik} S_{jk} = 1$

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

cela peut être le cas par exemple de la molécule de dihydrogène H_2 . On note χ_a les orbitales atomiques, ϕ les orbitales moléculaires. Une fonction d'onde sera notée ψ . On note:

- $H_{ab} = \langle \chi_a | \hat{H} | \chi_b \rangle = \int \chi_a^* \hat{H} \chi_b dv$ intégrale de résonance
- $S_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle = \int \chi_a^* \chi_b dv$ intégrale de recouvrement.
- $\phi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$ avec $(c_a, c_b) \in \mathbb{R}^2$.

$$E = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

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

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

$$\Rightarrow c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb} = E \times (c_a^2 S_{aa} + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2 S_{bb})$$

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

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

ce qui donne:

$$c_a (H_{aa} - E S_{aa}) + c_b (H_{ab} - E S_{ab}) = 0$$

on fait la même chose sur c_b :

$$c_b (H_{bb} - E S_{bb}) + c_a (H_{ab} - E S_{ab}) = 0$$

On arrive à un système d'équation

$$\sum_{s=a,b} c_s [H_{rs} - E S_{rs}] = 0$$

\Rightarrow solutions non nulles ssi: $|H_{ab} - E S_{ab}| = 0$

ce qui donne: $\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$

d'où: $(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$ soit $(\alpha - E - \beta + ES)(\alpha - E + \beta - ES) = 0$ donc on en déduit

les énergies: $E^- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$ et $E^+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$ \rightarrow on peut alors déduire l'expression des deux orbitales moléculaires associées ϕ^+ et ϕ^- .

On report pour ce faire dans

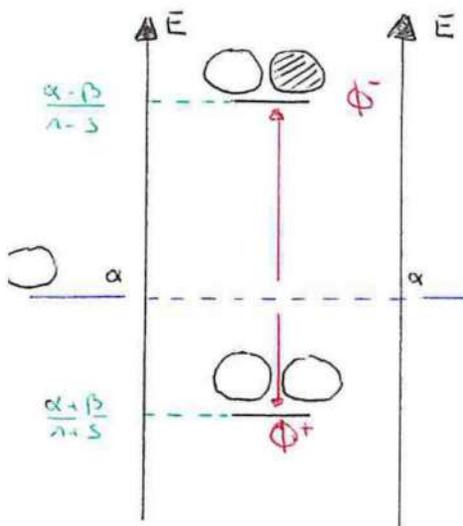
système d'équation appliqué à notre système: on obtient entre autre $(\alpha - E)c_a + (\beta - ES)c_b = 0$ à vérifier soit $c_a = -\frac{\beta - ES}{\alpha - E} c_b$.

Pour E^- : $c_a^- = -\frac{\beta - E^- S}{\alpha - E^-} c_b^- = -\frac{\beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} S}{\alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S}} c_b^- = -\frac{\beta - \alpha S}{\beta - \alpha S} c_b^- = -c_b^-$

En appliquant la condition de normalisation: $c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1 \Rightarrow c_a^- = c_b^- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}}$

En fait soit pour E^+ : $c_a^+ = c_b^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}$

ce qui donne: $\phi^- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} (\chi_a - \chi_b)$ $\phi^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} (\chi_a + \chi_b)$



- On a formé autant d'orbitales moléculaires qu'il y a eu d'orbitales atomiques en jeu.
- La déstabilisation est plus importante que la stabilisation.

- ϕ^+ est l'addition de deux OA de même signe. C'est une orbitale liante.
- inverse pour ϕ^-
- On a ainsi formé autant d'OM liantes que d'OM antiliantes.

• Une interaction de deux orbitales est toujours stabilisante lorsque deux électrons sont mis en jeu et déstabilisante lorsqu'il y en a 4.

Symétrie et recouvrement

Pour analyser et juger du recouvrement entre deux orbitales trois méthodes s'offrent à nous :

- calculer l'intégrale de recouvrement S
- Analyser les zéros de l'espace où χ_1 et χ_2 sont simultanément non nuls
- Analyser la symétrie de χ_1 et χ_2 . \rightarrow Si des OA présentent le même empatement de parité par rapport à des opérations de symétrie alors elles sont de même symétrie et engendrent un recouvrement non nul.

Types de recouvrements :

- \rightarrow Lorsque deux orbitales se recouvrent de manière axiale, on parle de recouvrement de type σ .
- \rightarrow Lorsque deux orbitales se recouvrent de manière latérale, on parle de recouvrement de type π .

Indice de liaison :

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

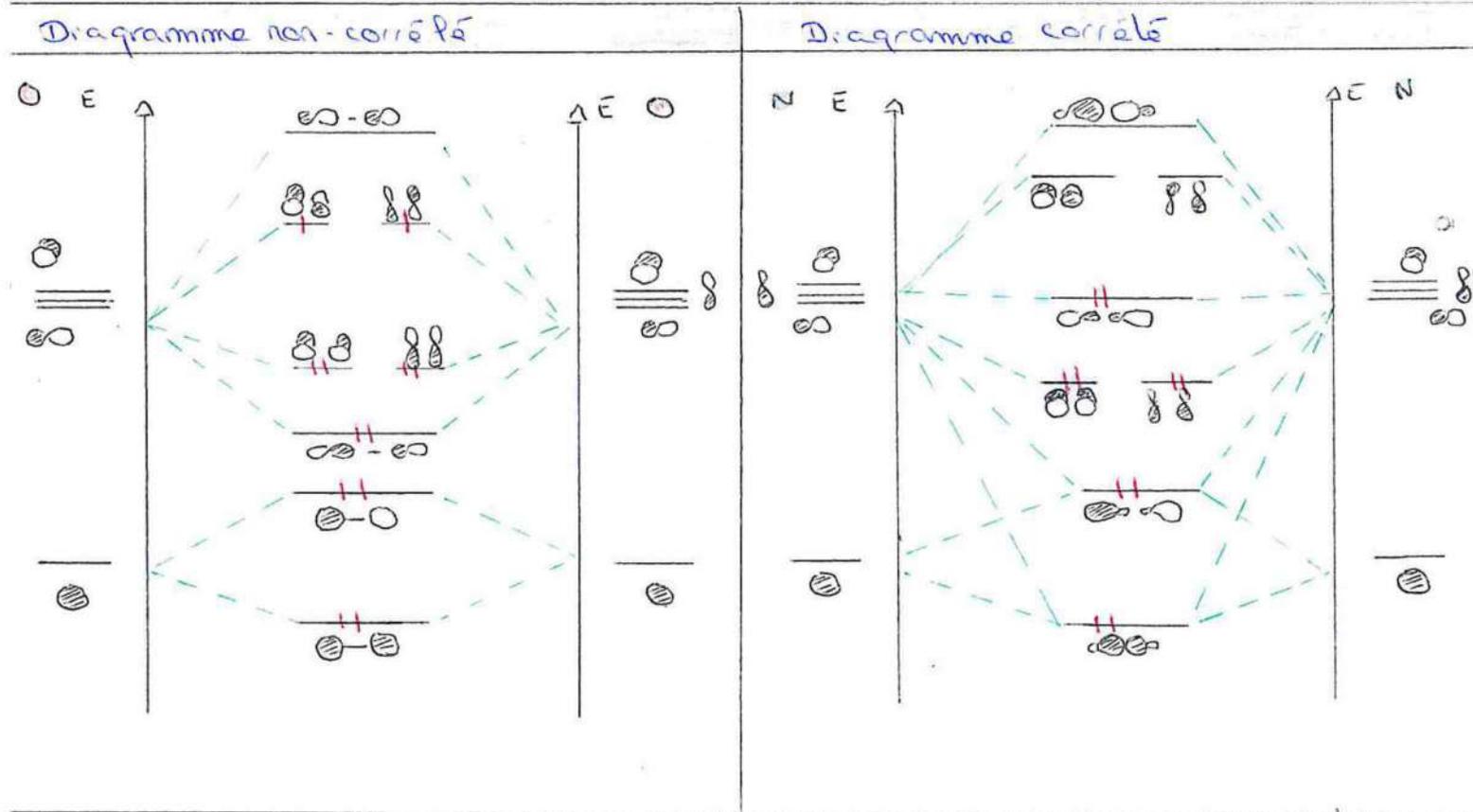
$$I = \frac{1}{2}(n_{\text{liant}} - n_{\text{antiliant}}) \quad \text{avec } n \text{ le nombre d'électrons}$$

Orbitales frontières : HO et BV

On distingue deux orbitales moléculaires particulières : l'orbitale la plus haute en énergie occupée HO et l'orbitale la plus basse en énergie vacante BV. Ces deux orbitales frontières sont d'une importance cruciale car on peut décrire et expliquer la réactivité entre deux molécules différentes par la seule interaction entre leurs orbitales frontières (hypothèse de Fukui).

Corrélation électronique:

Parfois, lorsque l'écart énergétique entre orbitales s et p est faible, il faut considérer l'interaction entre orbitale s d'un atome et orbitale p de l'autre atome. On a alors une interaction entre 4 orbitales atomiques. On parle d'hybridation sp.



III. Vers des molécules plus complexes: méthode des fragments

Le but de la méthode des fragments est de décomposer une molécule complexe en deux parties plus simples dont les orbitales moléculaires sont connues et que l'on fait réagir ensemble. On ramène ainsi au maximum le plus de interactions à deux orbitales.

Pour les fragments A et B (\hat{H}_A, \hat{H}_B). On a au départ $\hat{H}^0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B$ (sans interactions)

Pour cette combinaison de référence, on dispose d'un jeu connu de fonctions d'ondes et d'énergies propres associées: $\hat{H}^0 |\Psi_i^0\rangle = E_i^0 |\Psi_i^0\rangle$. Au fur et à mesure qu'on

approche les fragments, un terme d'interaction apparaît: $\hat{H}' = \hat{H}^0 + \lambda P$ où λ est un paramètre permettant de décomposer l'effet de la perturbation. Pour résoudre cette équation

E.S: $|\Psi_i\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\Psi_i^{(n)}\rangle$, $E_i = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_i^{(n)}$

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

Ordre 1:

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)}$$

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

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle = P_{ii} \Rightarrow |\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{P_{ji}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |\Psi_j^{(0)}\rangle$$

Ordre 2:

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

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

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

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

Diagrammes orbitaux romarqués

Diagramme orbitalaire de CO

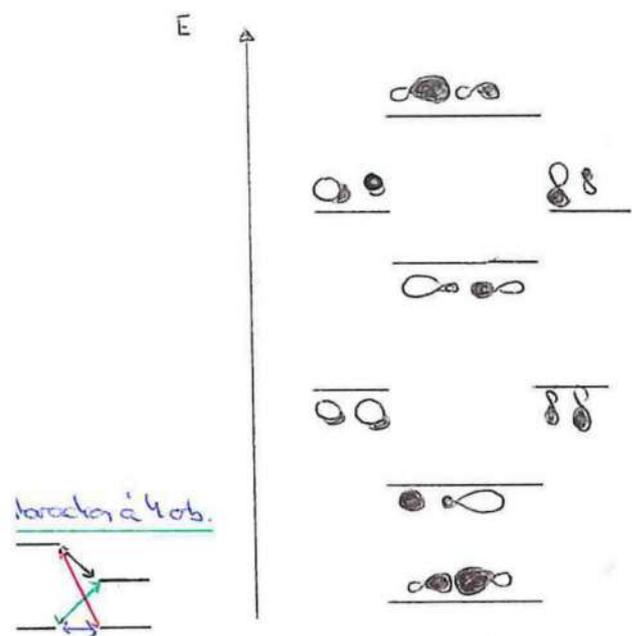


Diagramme orbitalaire de Allz linéaire

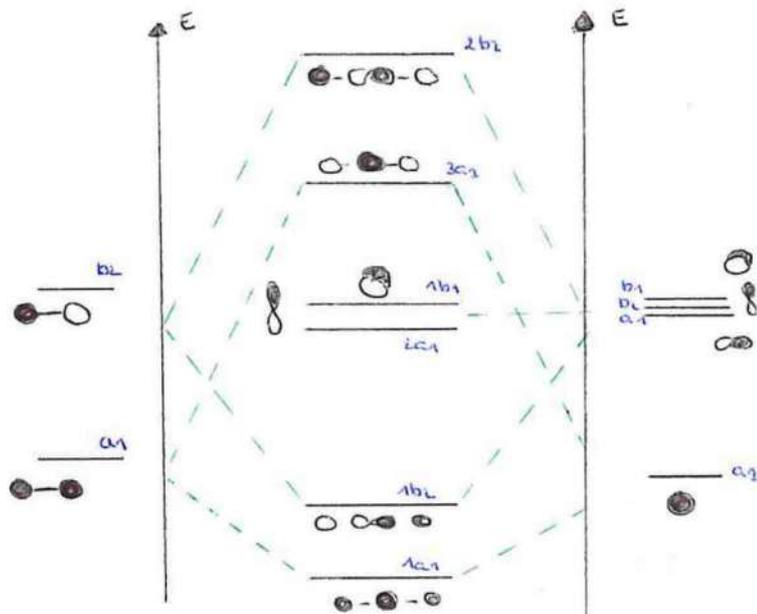


Diagramme orbitalaire de All3

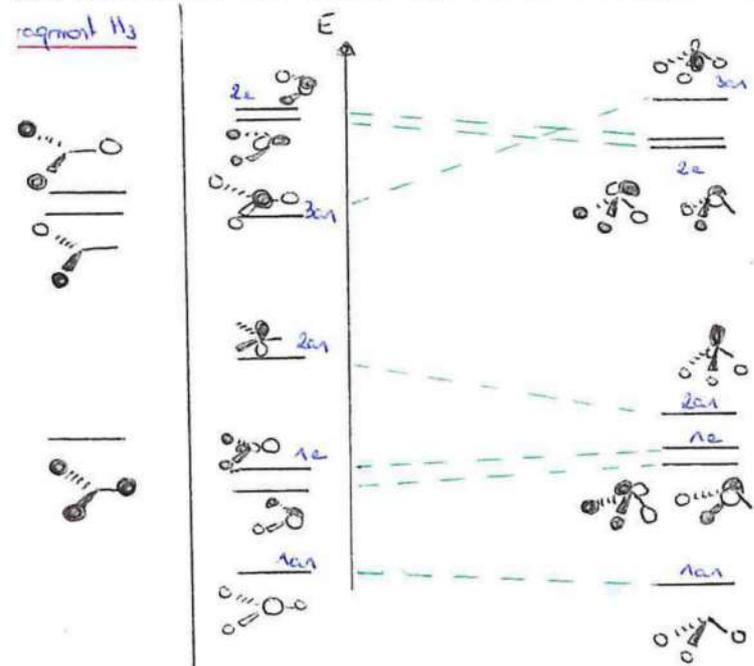


Diagramme orbitalaire de Allz courbé

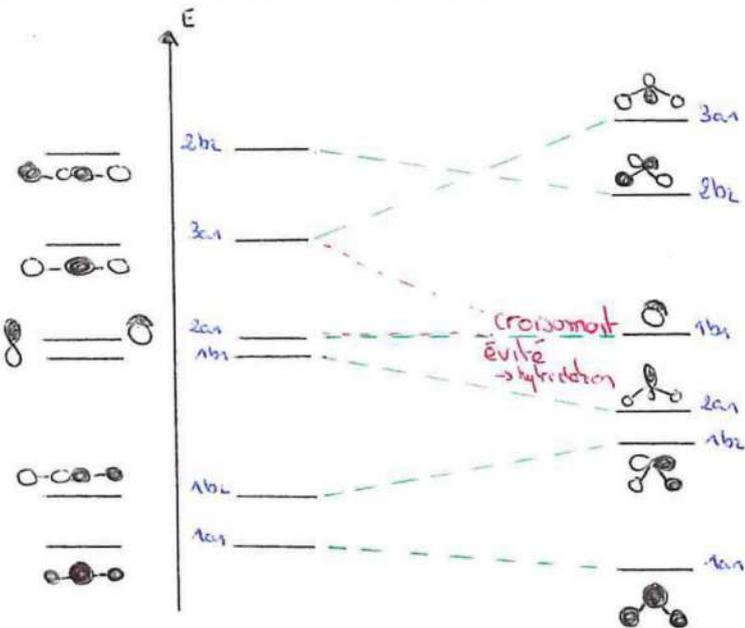


Diagramme orbitalaire de All4 tétraédrique

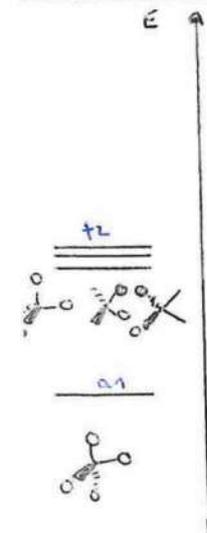


Diagramme orbitalaire de All4 plan carré

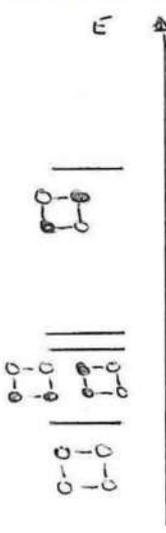


Diagramme orbitalaire de l'éthylène

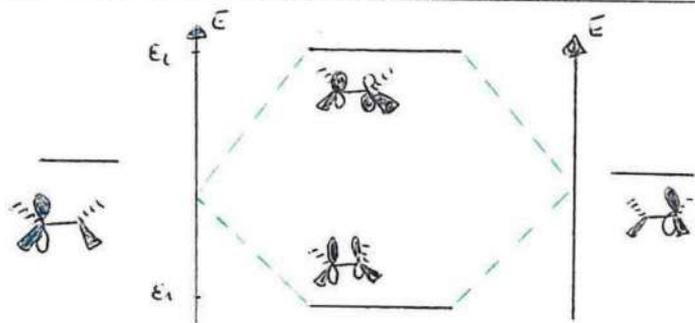


Diagramme orbitalaire du propène

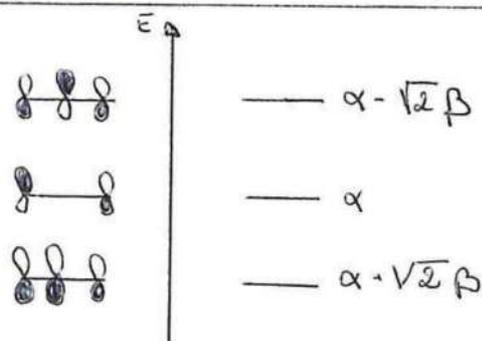


Diagramme orbitalaire du butadiène

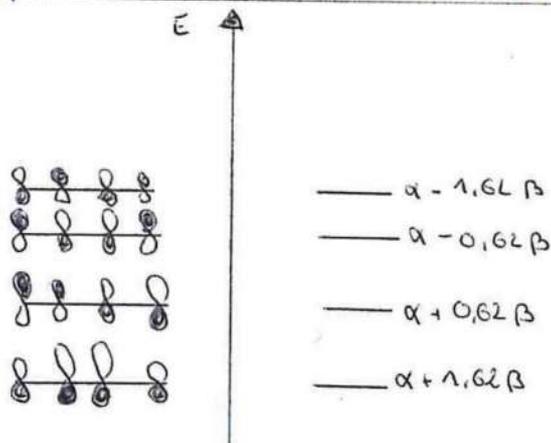
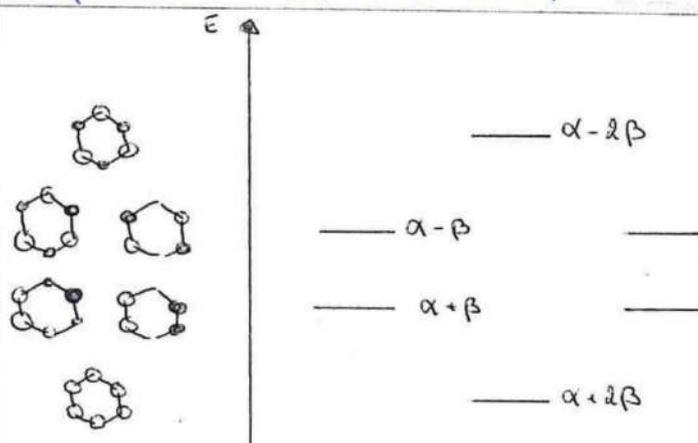


Diagramme du benzène orbitalaire



Chapitre n°2 : Applications du modèle orbitalaire

Règle de la HO :

On peut déterminer la configuration électronique d'une autre en établissant un diagramme de correction au diagramme de Walsh. En remplissant les différentes orbitales électroniquement, on peut même déterminer la géométrie la plus stable d'une molécule.

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

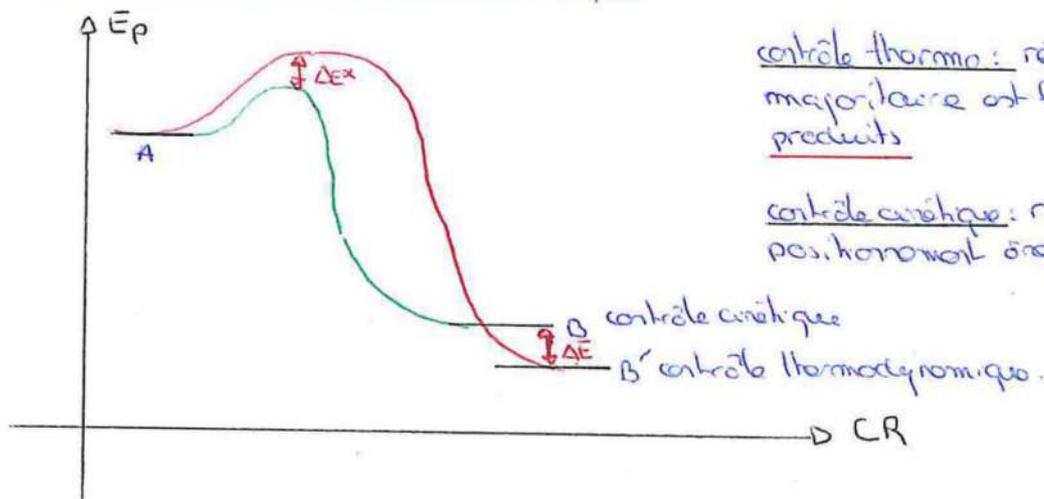
Effet Jahn-Teller

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

Utilisation de la théorie des groupes dans l'établissement des diagrammes

- seuls les orbitales de même symétrie corrélient entre elles
- lors de la correction, les orbitales de même symétrie ne doivent pas se croiser.

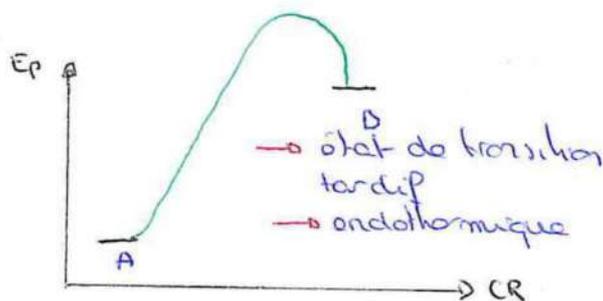
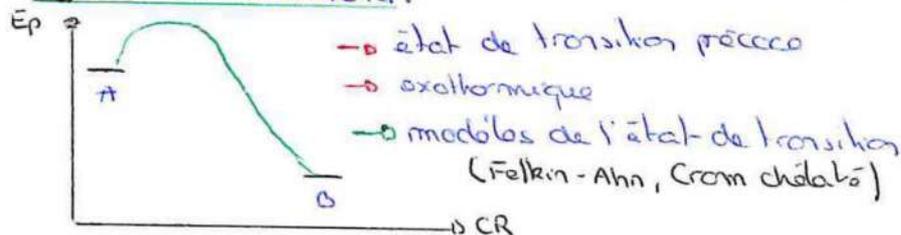
Prévision de la réactivité chimique



contrôle thermodynamique: réaction équilibrée, le produit majoritaire est le plus stable. On compare les produits

contrôle cinétique: réaction gouvernée par le positionnement énergétique des états de transition

Postulat de Hammond:



Equation de Klopman-Selwyn (1968)

$$\Delta E = \underbrace{\left(-\sum_{a,b} (q_a - q_b) \beta_{ab} S_{ab} \right)}_{\substack{\text{répulsion} \\ \text{stérique} \\ \rightarrow \text{rayon de van der Waals}}} + \underbrace{\left(\sum_{RSP} \frac{Q_R Q_P}{E_{RSP}} \right)}_{\substack{\text{interactions} \\ \text{électrostatiques} \\ \rightarrow \text{loi de Coulomb}}} + \underbrace{\left(\sum_r^{occ} \sum_s^{vac} - \sum_s^{occ} \sum_r^{vac} \frac{2 \left(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab} \right)^2}{E_r - E_s} \right)}_{\substack{\text{interactions orbitales} \\ \rightarrow \text{recouvrement orbitales}}}$$

Hypothèse de Fukui (1952):

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

- réactif réagissant avec HO: **nucleophile** (base de Lewis)
- réactif réagissant avec BV: **electrophile** (acide de Lewis)

$$\Delta E = R \beta^2 \frac{\Delta E_{H/OV}}$$

- produit de la réaction ≈ interaction HO, BV la plus faible
- produit majoritaire = liaison entre les deux atomes présentant les coefficients les plus forts.

Calculs d'OM par la méthode de Hückel

Uniquement pour l'étude d'un système π conjugué
 → sinon Hückel-étendue ⇒ approximation de Woffenberg-Helmholtz ($h_{ij} = \frac{K}{2} S_{ij} (h_{ii} + h_{jj})$)

- $\alpha = H_{ii}$ intégrale coulombienne: énergie d'un e^- occupant l'orbitale canonique de l'at. i seul < 0
- $\beta = H_{ij}$ intégrale de résonance vaut 1 si i et j sont adjacents 0 sinon < 0
- $S = d_{ij}$ intégrale de recouvrement

sur les hétéroatomes: $\alpha_x = \alpha_c + k \beta_{c-x}$ $\beta_{c-x} = m \beta_{c-c}$

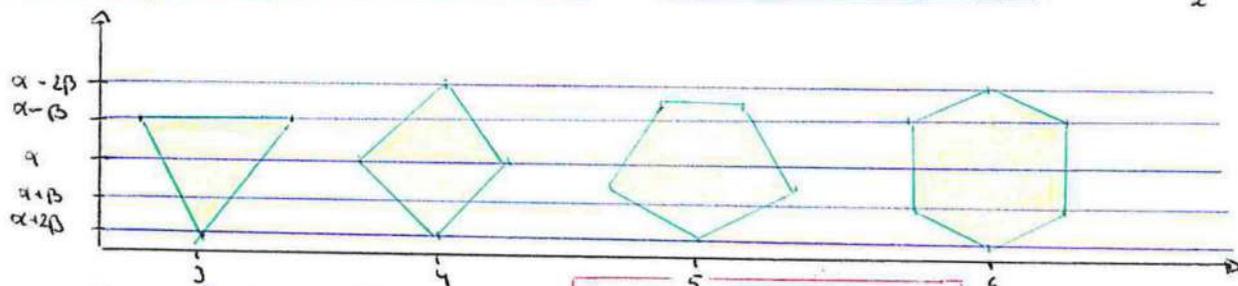
→ Hückel
 → orbitales (HF)

Polyènes conjugués : formule de Coulson :

• pour un polyène cyclique à n carbones :

$$\epsilon_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2i\pi}{n}\right)$$

avec $-\frac{n}{2} \leq i \leq \frac{n}{2}$ si n pair
 $-\frac{n-1}{2} \leq i \leq \frac{n-1}{2}$ si n impair



• pour un polyène linéaire à n carbones :

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

critères d'aromaticité :

- Hückel : un anneau sans demi-tour est aromatique s'il possède $4n+2$ électrons, et est antiaromatique s'il en possède $4n$.
- Möbius : anneau possédant un demi-tour est aromatique s'il possède $4n$ électrons, et est antiaromatique s'il en possède $4n+2$.

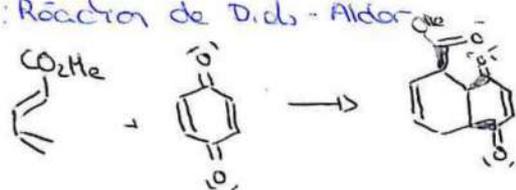
Réactions péri-cycliques

Définition : une réaction péri-cyclique est une réaction exotérique dont l'état de transition est cyclique, et sur lequel sont délocalisés tous les électrons des liaisons affectées par le mécanisme réactionnel.

Cycloadditions

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

Exemple : Réaction de Diels-Alder



Règles de Woodward-Hoffmann : lien entre les modes d'attaque favorisés et le nombre total d' e^- impliqués. Permet de prédire la sélectivité.

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

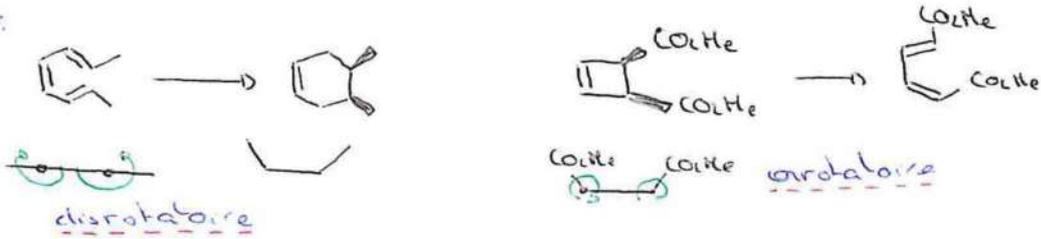
→ Démonstration avec diagramme de corrélation

- pour Diels-Alder :
1. règle de l'endo : composé endo est en général majoritaire du fait d'interactions orbitales secondaires stabilisantes.
 2. règle d'Alder : un diène est d'autant plus réactif lors d'une cycloaddition qu'il possède des groupements électrodonneurs en diortho ou d'autant plus réactif qu'il possède des groupements électroattracteurs.

Réactions électrocycliques

→ réactions aux molécules pour lesquelles il y a formation d'une liaison σ entre deux atomes placés aux extrémités d'un système π .

Exemple :



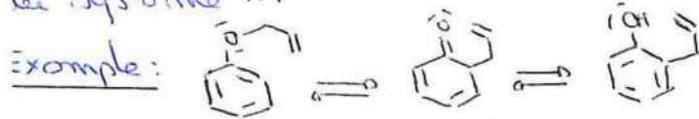
Règles de Woodward-Hoffmann

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

⚠ Lorsque la molécule est dissymétrique l'isomère pour lequel le gêne stérique est plus importante peut être obtenu de manière majoritaire.

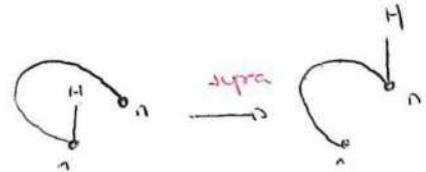
Réactions de transposition sigmatropique

→ réaction dans laquelle il y a formation et rupture d'une liaison σ et ré-arrangement du système π .



Règles de Woodward-Hoffmann

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



Règles de Woodward-Zimmermann

Une réaction péri-cyclique est permise par voie thermique si l'état de transition correspond à un état aromatique. Elle est sinon interdite.

Une réaction péri-cyclique est permise par voie photochimique si la somme des composants intervenant par $4n+2$ électrons ou $4n$ électrons est impaire.