

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 e^- 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: $\Psi_e(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_i(r_i)|$

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

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.

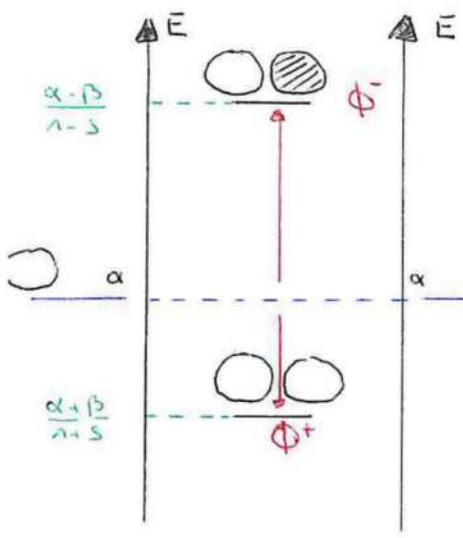
Il en résulte que l'OM est une combinaison linéaire des OA des atomes constituant la molécule: c'est la théorie LCAO: linear combination of Atomic orbitals:

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

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

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

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



- 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'affrontent à nous :

- calculer l'intégrale de recouvrement S
- Analyser les zéros de l'espace où X_1 et X_2 sont simultanément non nuls
- Analyser la symétrie de X_1 et X_2 . \rightarrow Si des OA présentent le même empatement de phase 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 :

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

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).

Diagrammes orbitaux romarqués

Diagramme orbitalaire de CO

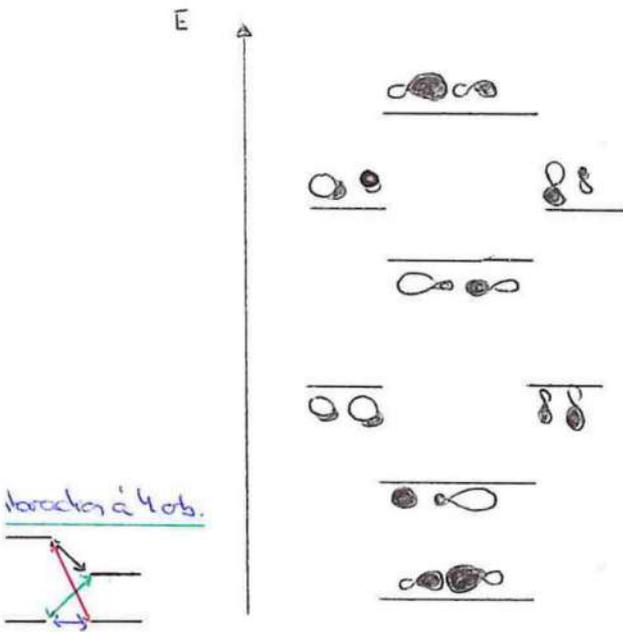


Diagramme orbitalaire de Al_2 linéaire

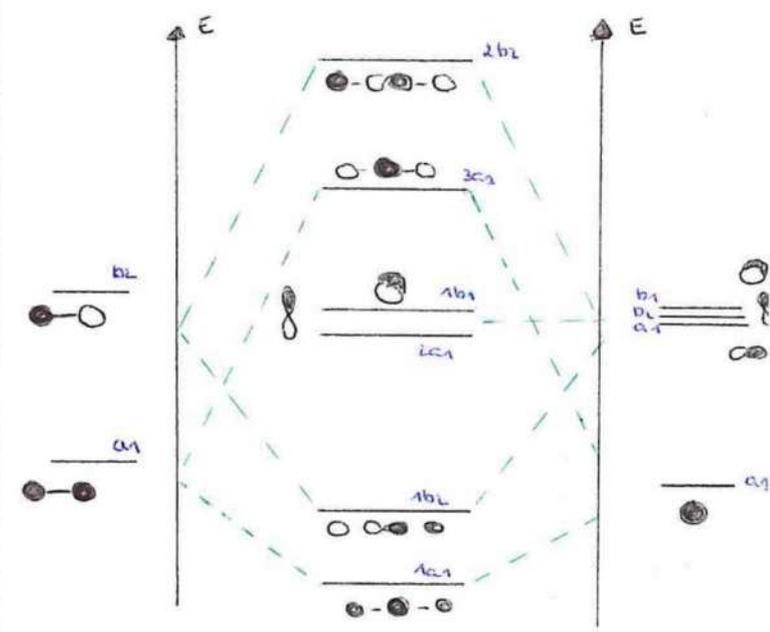


Diagramme orbitalaire de Al_3

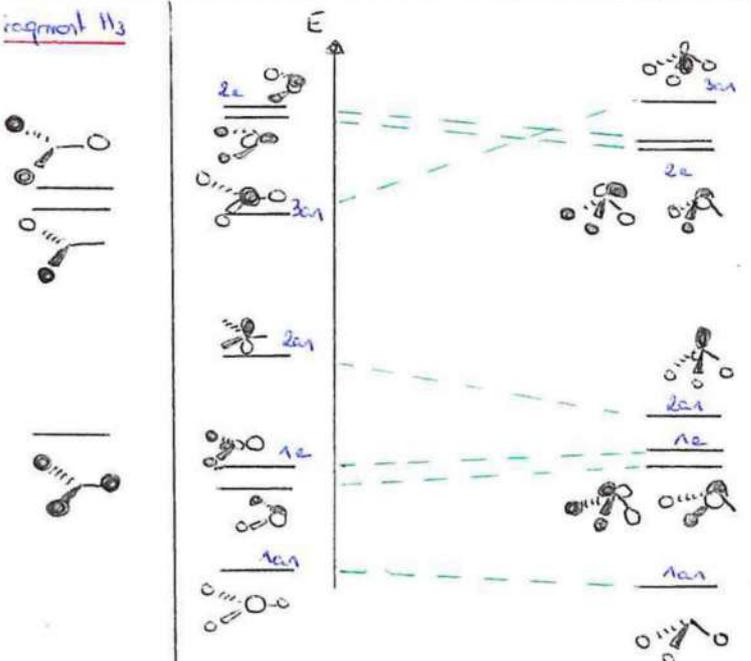


Diagramme orbitalaire de Al_2 courbé

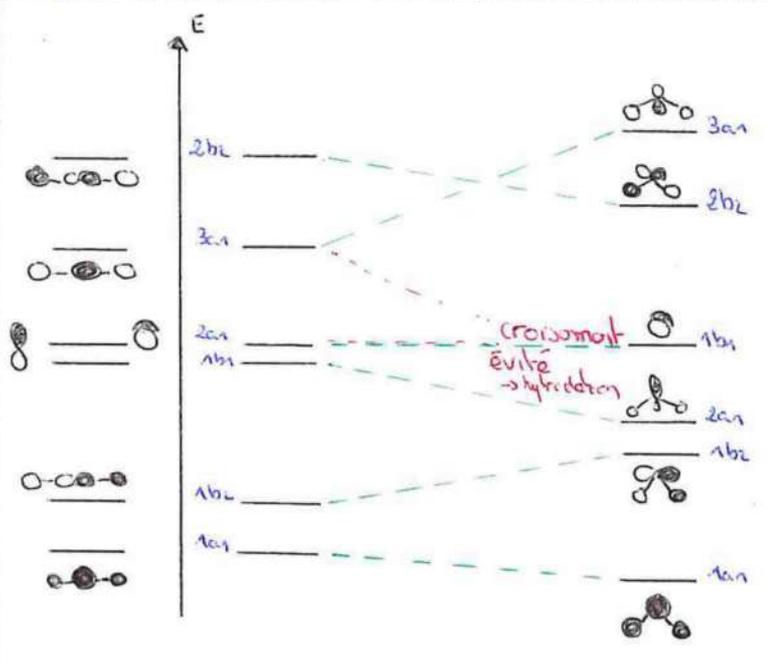


Diagramme orbitalaire de Al_4 tétraédrique

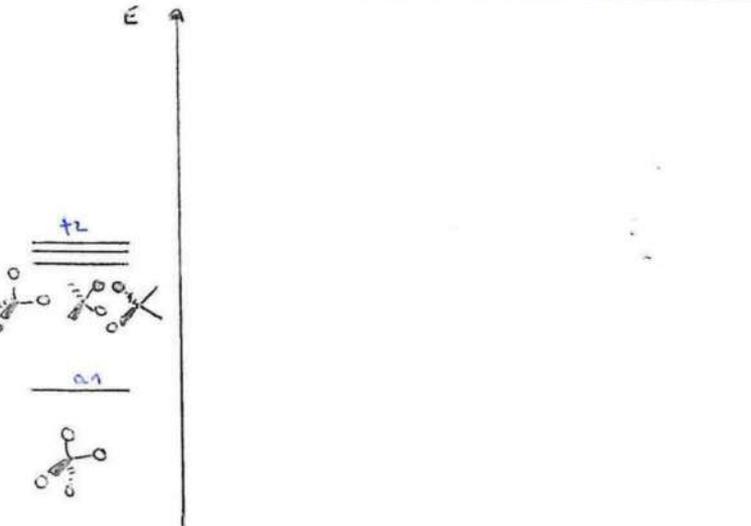
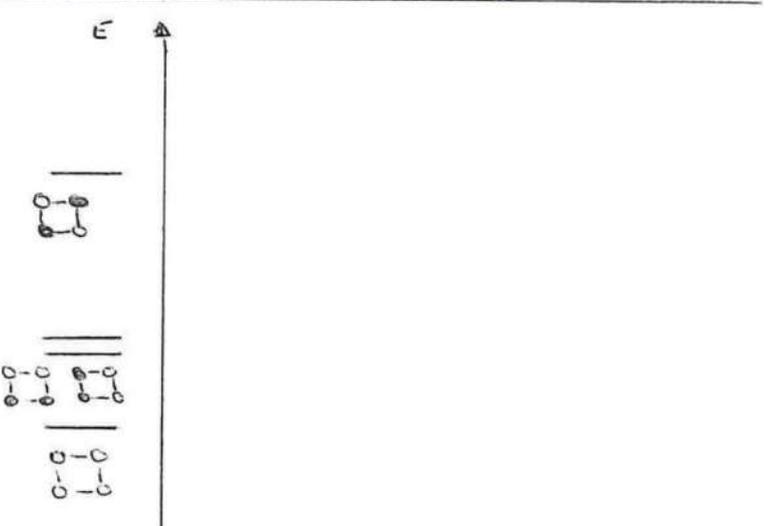
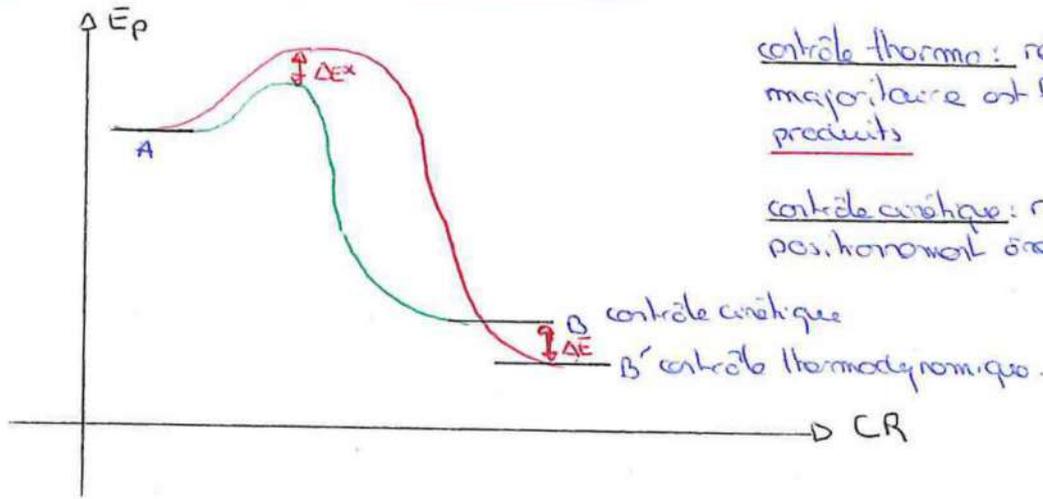


Diagramme orbitalaire de Al_4 plan carré



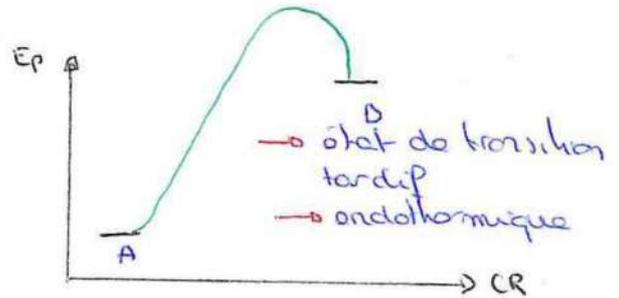
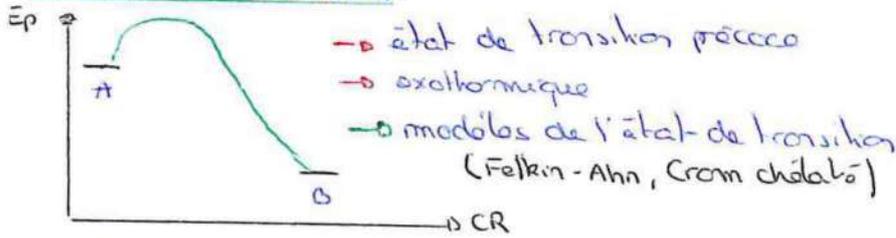
Prévision de la réactivité chimique



contrôle thermique: 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-Salem (1968)

$$\Delta E = \underbrace{\left(-\sum_{a,b} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} \right)}_{\substack{\text{répulsion} \\ \text{stérique} \\ \rightarrow \text{rayon de van der Waals}}} + \underbrace{\left(\sum_{RSP} \frac{Q_R O_P}{E_{RSP}} \right)}_{\substack{\text{interactions} \\ \text{électrostatiques} \\ \rightarrow \text{no. de carbons}}} + \underbrace{\left(\sum_r^{occ} \sum_s^{vac} - \sum_s^{occ} \sum_r^{vac} \frac{2 \left(\sum_{ab} C_{ra} C_{sb} \beta_{ab} \right)^2}{E_r - E_s} \right)}_{\substack{\text{interactions orbitales} \\ \rightarrow \text{recouvrement orbitales}}}$$

Hypothèse de Fuku (1952):

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

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

$$\Delta E = \frac{R \beta^4}{\Delta E_{H1/BV}}$$

- produit de la réaction \approx 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 \rightarrow sinon Hückel-étendue \rightarrow 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 considérée de réf. i isolé < 0
- $\beta = H_{ij}$ intégrale de résonance vaut 1 si i et j sont adjacents 0 sinon < 0
- $S = d_{ij}$ intégrale de recouvrement

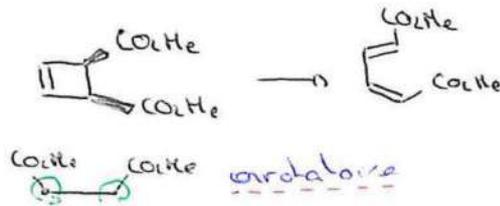
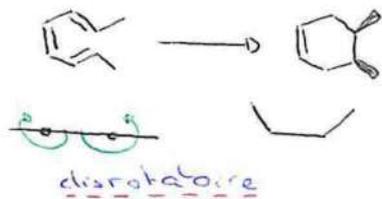
Pour les hétéroatomes: $\alpha_x = \alpha_c + k \beta_{c-x}$ $\beta_{c-x} = m \beta_{c-c}$

→ Hückel
= orbital (HF)

Réactions électrocycliques

→ réactions intramoléculaires 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

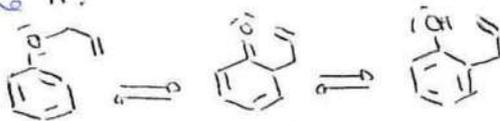
	Processus thermique	Processus photochimique
$n = 4p$	conrotatoire	disrotatoire
$n = 4p + 2$	disrotatoire	conrotatoire

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

Réactions de transposition sigmatropique

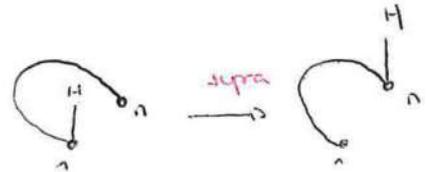
→ réaction dans laquelle il y a formation et rupture d'une liaison σ et ré-arrangement du système π .

Exemple :



Règles de Woodward-Hoffmann

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



Règles de Woodward-Zimmermann

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

Une réaction péricyclique est permise par voie thermique si la somme des composants intervient par $(4n+2)$ électrons ou $4n$ électrons ont été rompus.