

CONSTRUCTION DES ORBITALES MOLECULAIRES 2

PARTIE 1 : LES DIATOMIQUES 2

I- PRINCIPE DE CONSTRUCTION DES OM DE MOLECULES..... 2

1-Principe et approximations fondamentales 2

2-Les cas simples : interaction de 2 OA seulement 3

II-APPLICATIONS : ETUDE DE QUELQUES MOLECULES DIATOMIQUES OU ASSIMILEES... 12

1- Construction du diagramme des OM du dioxygène..... 12

2- Etude du diagramme du monoxyde d'azote NO 15

PARTIE 2 : LA METHODE DES FRAGMENTS 16

I- METHODOLOGIE 16

1- Découpage de la structure en fragments 16

2- Des orbitales des fragments aux OM de la structure 17

II- APPLICATIONS A DES STRUCTURES ORGANIQUES 22

1-Ethylène 22

2- Méthanal..... 23

III- LES INTERACTIONS METAL-LIGAND..... 24

1- Les orbitales d d'un métal disponibles pour des interactions σ ou π 24

2- Liaisons avec des ligands donneurs ou accepteurs, retro-donation 25

3- Exemple des interactions métal / ligand avec le catalyseur de Wilkinson..... 26

ANNEXE..... 27

CONSTRUCTION DES ORBITALES MOLECULAIRES

PARTIE 1 : LES DIATOMIQUES

Le modèle de Lewis est insuffisant pour décrire certaines propriétés moléculaires (paramagnétisme de O₂) et certaines réactivités. On peut utiliser alors le modèle des Orbitales Moléculaires pour décrire autrement les molécules et interpréter ainsi au mieux certains résultats expérimentaux.

I- PRINCIPE DE CONSTRUCTION DES OM DE MOLECULES

Des principes de calculs présentés ci-dessous dans le cas d'exemples simples, nous tirerons des règles de raisonnement, que nous appliquerons alors, sans calculs, pour fournir d'autres diagrammes simples, ou lire ceux qui nous seront fournis.

1-Principe et approximations fondamentales

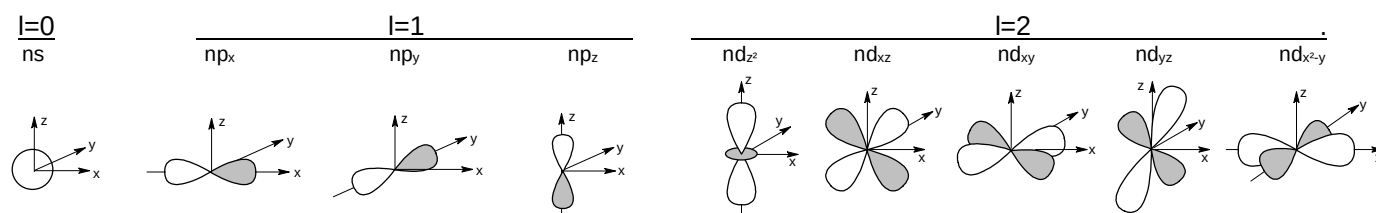
Dans un atome, les électrons sont décrits par des fonctions mathématiques appelées Orbitales Atomiques OA, notées ici ψ , normées :

$$\begin{aligned} \iiint_{\infty} \psi^2 dV &= 1 && \text{et telles que} \\ \iiint_V \psi^2 dV &= p \end{aligned}$$

où p est la probabilité de trouver l'électron représenté par ψ dans le volume V .

Rappels : On associe souvent l'OA (fonction mathématique) à la représentation géométrique du volume de 90% de probabilité de présence de l'électron.

Les OA notées ψ ci-dessus, de façon générale, portent les noms connus ns , np , nd , nf ... qui ne dépendent que des nombres quantiques n et l , avec les représentations conventionnelles des volumes d'isodensité ci-dessous.



Dans une molécule, les électrons sont décrits par des fonctions mathématiques appelées Orbitales Moléculaires OM, notées ici ϕ , normées et donnant de la même manière que le font les OA la probabilité de présence de l'électron décrit par l'OM dans un certain volume V .

Les OM sont trouvées par des équations de type Shrödinger, grâce aux approximations suivantes :

Born Oppenheimer : Les noyaux des atomes constitutifs de la molécule sont supposés immobiles (ce qui est contraire aux principe de la spectroscopie IR, mais suffisant), et lié à la masse très faible de l'électron / noyau.

Approximation orbitale : Comme pour la description de l'atome polyélectronique, chaque électron de la molécule est décrit par une fonction d'onde monoélectronique (ne dépendant que d'un seul électron), appelée OM.

Méthode CLOA : Chaque OM ϕ_i est une Combinaison Linéaire de Orbitales Atomiques **de VALENCE** des atomes constitutifs de la molécule. On dit que les OA qui interviennent dans la combinaison linéaire **INTERAGISSENT** pour construire une OM (et non pas **réagissent**...) :

$$\phi_i = \sum_j c_{i,j} \psi_j \quad \text{et} \quad \iiint_{\infty} \phi_i^2 dV = 1$$

Chaque OM ϕ est trouvée en correspondance avec un niveau d'énergie E_ϕ , qui est le niveau d'énergie de l'électron décrit par l'OM ϕ (on dit « dans » l'OM ϕ . On dit aussi que les orbitales ψ_j se **RECOUVRENT** pour former une liaison.

2-Les cas simples : interaction de 2 OA seulement

Raisonnons sur deux atomes A et B, pour lesquels on ne considère pour chacun qu'une OA de valence.

♦ CLOA : On cherche des OM ϕ telle que : $\phi = C_A \psi_A + C_B \psi_B$ et le niveau d'énergie associé à chaque OM ϕ .

On dira que les orbitales ψ_A et ψ_B sont en **interaction** ou **interagissent** pour former l'OM ϕ .

Une interaction est synonyme de LIAISON chimique.

On parle alors du RECOUVREMENT possible des orbitales ψ_A et ψ_B , quantifié par un paramètre : **S**

MAIS il existe des conditions et critères pour que les OA puissent être en interaction (c'est-à-dire conduisent à la construction d'OM, et donc à une molécule stable) :

- 1) **CONDITION ABSOLUE** : Il faut que les OA aient des propriétés de symétrie identiques. L'OM que l'on pourra alors construire présentera les mêmes propriétés de symétrie. C'est la condition de SYMETRIE, qui autorise le RECOUVREMENT des OA, et définit si ce recouvrement est du type σ ou π . Mathématiquement ce recouvrement se calcule. Il est noté $S > 0$. $S=0$ si les symétries sont incompatibles.
- 2) **CRITERES RELATIFS** :
 - a. Il faut que ces OA soient à des niveaux d'énergie peu éloignés pour que le recouvrement soit fort : On parle du **critère ENERGETIQUE**. On considère que pour $\Delta E > 10$ à 15 eV, le recouvrement, permis par symétrie, est néanmoins négligeable, en raison du critère énergétique.
 - b. Une interaction sera d'autant plus forte que, graphiquement, les volumes de probabilité de présence des OA se superposent bien : Le RECOUVREMENT peut ainsi être un « fort recouvrement » ou un « faible recouvrement » selon la géométrie relative des orbitales en interaction.

Recherche de la condition absolue de SYMETRIE

1- Préciser la **géométrie de la structure à construire** (linéaire, plane, triangulaire, etc...) ; La placer dans le système d'axes choisi, ou imposé par le texte.

2- Identifier les éléments de symétrie de la structure à construire : dans un souci de simplification, dans un premier temps, **2 plans sont un minimum nécessaire, et suffisant en général** . On pourra rajouter plus tard, un axe de rotation, ou un point de symétrie : le texte doit vous les fournir (leur recherche est strictement HORS PROGRAMME)

3- Construire un tableau à remplir :

ligne 1 : les orbitales des 2 éléments à combiner

ligne 2 : le schéma conventionnel de chacune des orbitales dont on envisage l'interaction

lignes 3 à n : l'élément de symétrie / auquel on va étudier la propriété de symétrie des orbitales de la ligne 2

4- Étudier les symétries par rapport à chacun des éléments de symétrie répertoriés, et indiquer S ou A selon que la relation soit Symétrique ou Antisymétrique, dans la case correspondante. Pour certains systèmes plus complexes, on pourra envisager – si l'opérateur le donne, ni symétrique, ni antisymétrique.

5- **Conclure** : seules les orbitales présentant des colonnes identiques pourront interagir. => les calculs sans approximation montreront alors que

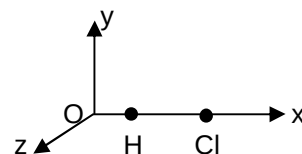
N orbitales de même symétrie en interaction fourniront N OM de même symétrie.

Chaque OM sera la CL de l'ensemble des orbitales du même groupe de symétrie. Les représentations de ces OM construites permettront de retrouver les mêmes propriétés de symétrie du groupe.

6- **Etape seulement nécessaire dans le cadre d'un travail « à la main »** : Si les groupes de symétrie compatible contiennent plus de 2 orbitales, pour une étude simplifiée, on ne retiendra que les interactions entre orbitales des 2 atomes à lier **les plus proches en énergie** (critère énergétique), et offrant le meilleur recouvrement, pour former au mieux des couples d'orbitales en interaction, et rester dans le cas simple d'interaction entre 2 orbitales seulement, conformément au programme. Certaines orbitales seront sans interaction : elles deviendront des OM **non-liantes**, identiques à l'OA de départ.

Exemple 1 : H-Cl

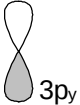
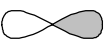
1- Géométrie : LINEAIRE , on choisit arbitrairement l'axe de la liaison entre les 2 atomes



2- Éléments de symétrie : recherche de 2 plans au minimum : les plans (O,x,y) et (O,x,z) (leur intersection = axe de la liaison (O,x), qui sont tous les deux plans de symétrie de la molécule

3- Orbitales en interaction éventuelle : pour H : $1s$, pour Cl : $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$

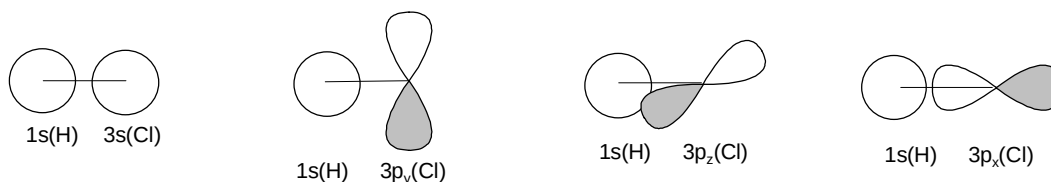
⇒ Construction du tableau

	H	Cl			
	 $1s_H$	 $3s_{Cl}$	 $3p_{y\ Cl}$	 $3p_{x\ Cl}$	 $3p_{z\ Cl}$
/ (O,x,y)					
/ (O,x,z)					

Conclusion :

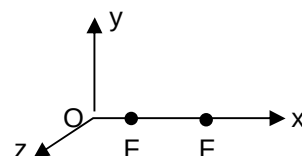
Seules des orbitales ayant des colonnes identiques (soit des propriétés de symétrie identiques) peuvent interagir entre elles, et donner des CL d'OA , soit des OM décrivant les électrons de la molécule. On constate ici que p_y et p_z n'interagissent pas du tout.

Ce résultat peut aussi se retrouver « visuellement » sans étudier aussi strictement le tableau des symétries (parfois demandé néanmoins) :



Exemple 2 : F-F

1- Géométrie : LINEAIRE , on choisit arbitrairement l'axe de la liaison entre les 2 atomes



2- Éléments de symétrie : recherche de 2 plans au minimum : les plans (O,x,y) et (O,x,z) (leur intersection = axe de la liaison (O,x))

3- Orbitales en interaction éventuelle : pour CHAQUE F $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

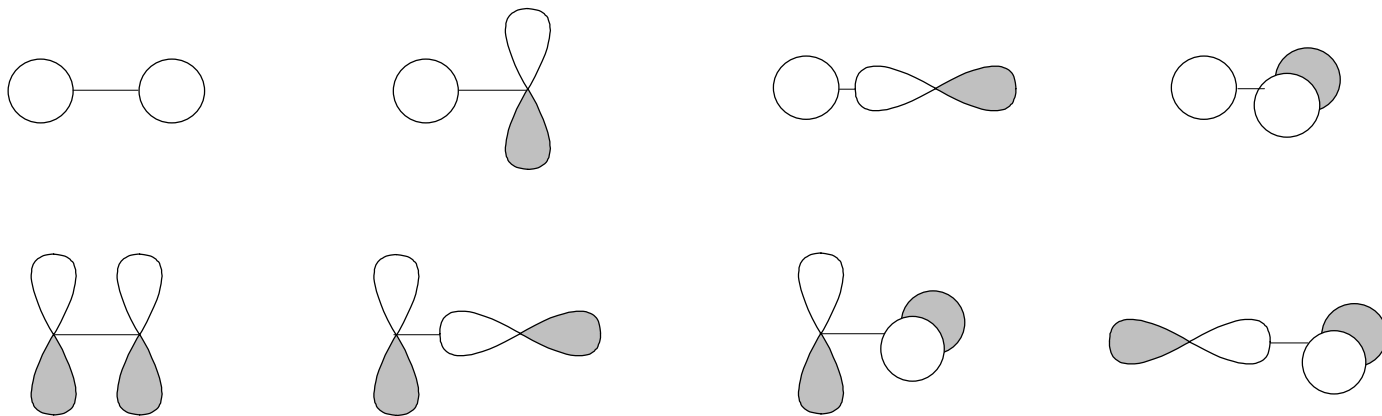
⇒ Construction du tableau

F-F	F				F			
/ (O,x,y)								
/ (O,x,z)								

Conclusion:

On constate ici que toutes interagissent avec au moins une autre.

Visuellement, les schémas d'association permettent de retrouver ces résultats, sans faire de tableau :

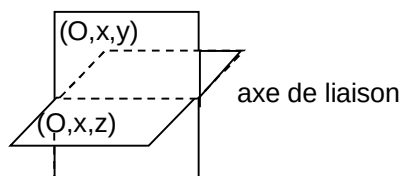


L'idée est d'envisager le recouvrement (qui se calcule par le produit des 2 fonctions d'onde) dans 2 demi-espaces judicieux (séparés par un plan qui contient la liaison), et d'en comparer le signe :

mêmes signes => $S \neq 0$
signes opposés => $S = 0$

Si l'interaction est possible, donne-t-elle des liaisons de type σ ou π ?

La notion de liaison σ ou π ne vaut que lorsqu'on juge de l'interaction entre 2 atomes seulement, en toute rigueur.



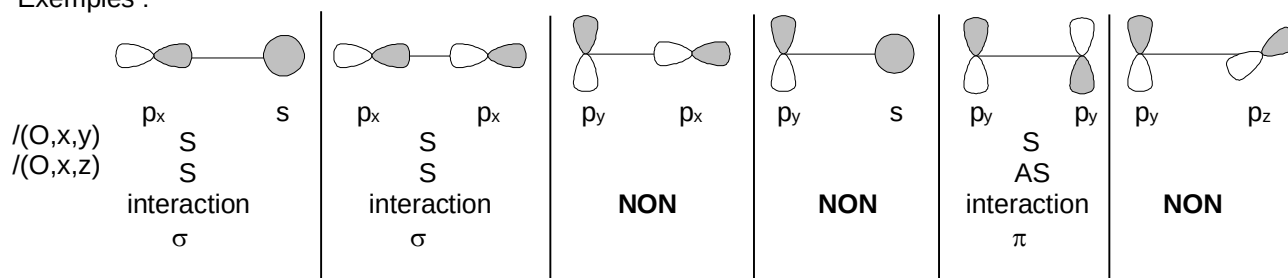
Une interaction est dite de **type σ** si les 2 OA sont **toutes les deux symétriques** par rapport aux deux plans.

Une liaison σ s'établit donc avec un recouvrement maximal **selon l'axe de la liaison**.
Si un atome entre en rotation, alors que l'autre est immobile, le recouvrement est inchangé.

Une interaction est de **type π** si les deux OA présentent **au moins UNE relation d'antisymétrie** par rapport à l'un des deux plans.

Une liaison π s'établit donc avec un recouvrement maximal **de part et d'autre de l'axe de la liaison**.
Si un atome entre en rotation avec l'autre immobile, il existe un angle pour lequel le recouvrement est NUL.
Une liaison π est donc toujours moins forte qu'une liaison σ .

Exemples :



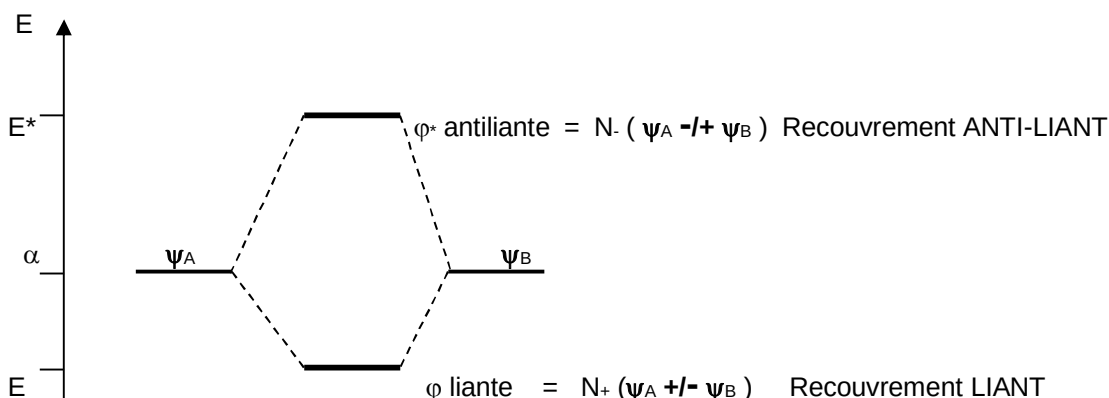
Conclusion : ce sont donc des considérations de SYMETRIE qui permettent de trouver si des OA peuvent se recouvrir, et de trouver si le recouvrement est σ ou π . Ces notions de symétries des molécules / complexes, seront primordiales pour juger de l'interaction possible dans le modèle des OM. Les mathématiques apportent leur concours pour construire la THEORIE des GROUPES (groupes de symétrie), qui permet de traiter tous types de symétrie des molécules complexes.

Exercices 1 : Savoir étudier les compatibilités de symétrie et conclure sur la nature σ ou π des interactions, en respectant la géométrie imposée de la structure.

Les résultats et leur présentation

Cas de 2 OA identiques d'énergie initiale $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$

L'interaction de 2 OA fournit 2 valeurs d'énergie E et E*, auxquelles correspondront 2 OM $\neq$, ϕ et ϕ^*



Signification des traits pointillés :

ϕ^* est reliée en pointillés à ψ_A et $\psi_B \Leftrightarrow$

- ψ_A et ψ_B interagissent entre elles (symétries compatibles) pour construire ϕ^*
- donc $\phi^* = c \cdot \psi_A -/+ c \cdot \psi_B$.
- Les 2 coefficients c sont égaux car ψ_A et ψ_B sont de même énergie
- $E^* > \alpha \Leftrightarrow$ l'orbitale moléculaire est **Anti-liante**
- $\Rightarrow$ le signe – ou + dans la CL **impose un plan nodal entre les atomes**, confirmant ϕ^* antiliante (noté *)...

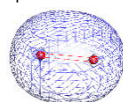
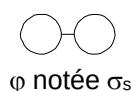
ϕ est reliée en pointillés à ψ_A et $\psi_B \Leftrightarrow$

- ψ_A et ψ_B interagissent entre elles (symétries compatibles) pour construire ϕ
- donc $\phi = c \cdot \psi_A +/ - c \cdot \psi_B$.
- Les 2 coefficients c sont égaux car ψ_A et ψ_B sont de même énergie
- $E < \alpha \Leftrightarrow$ l'orbitale moléculaire est **Liante**
- le signe + ou – (opposé à celui de la CL de ϕ^*) dans la CL ne crée pas de plan nodal entre les atomes, et au contraire **augmente la probabilité de présence** entre les atomes, confirmant ϕ liante.

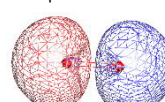
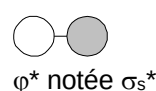
Tout ça dans des pointillés !!!...

Représentation symbolique des OM construites à partir des OA : Un segment représente « la liaison » (attention ce n'est pas un doublet comme dans une représentation selon Lewis), chaque extrémité du segment est représentée avec la forme générale de l'OA apportée par l'atome concerné, d'une taille relative au coefficient qui lui est attribué dans l'OM. Un jeu de hachure de couleur indique le signe identique ou pas du coefficient, de même que les changements de signe de la fonction d'onde atomique.

Exemples : ♦ Supposons que les OA de valence de A et B (rappel : identiques) soient des orbitales $\chi=ns$. La forme circulaire (symétrie sphérique) est utilisée pour les représenter :



LIANTE $\Rightarrow$ **forte densité**
entre les atomes

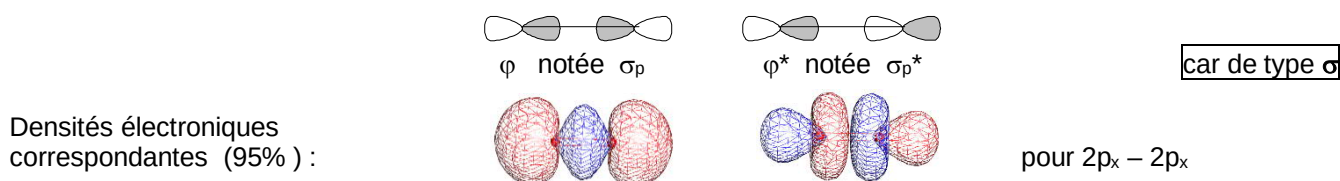


ANTI liante $\Rightarrow$ **plan nodal**
entre les atomes, perpendiculaire à la liaison

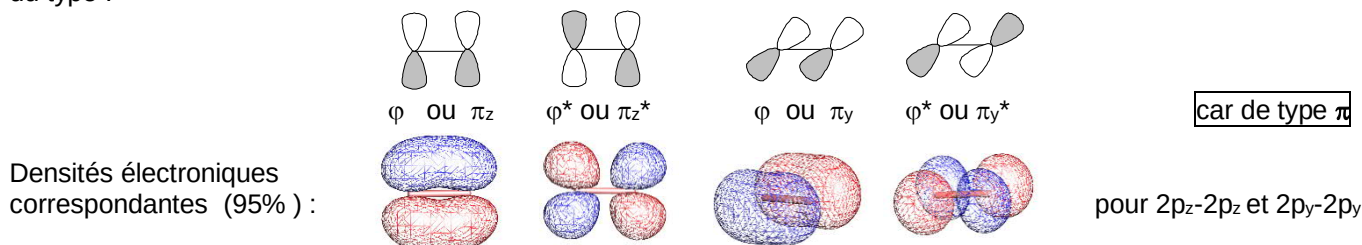
car de type σ

Les densités électroniques calculées
correspondantes sont les suivantes :
pour 1s – 1s

♦ Si les OA de valence de A et de B (rappel : identiques) sont des orbitales $\chi=p_x$ où Ox est l'axe de la liaison, la forme en 8 est utilisée pour les représenter, alors l'OM liante est obtenue si les lobes de même signe se recouvrent, l'OM antiliante lorsque les lobes de signe opposé se recouvrent => plan nodal :



♦ Si les OA de valence de A et de B (rappel : identiques) sont des orbitales $\psi=p_y$ ou $\psi=p_z$, on a un schéma du type :



On montre qu'un recouvrement σ est toujours meilleur qu'un recouvrement π

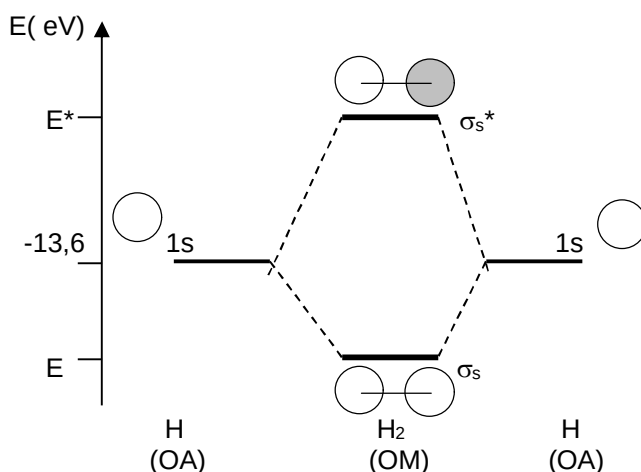
Le recouvrement entre lobes de même signe signifie une somme d'OA et donc une augmentation de probabilité de présence des électrons **entre les atomes** $\Leftrightarrow$ liaison $\Leftrightarrow$ OM liante.

Au contraire, le recouvrement entre lobes de signes opposés signifie l'existence d'un plan de probabilité nulle de présence de l'électron (plan nodal) **entre les deux atomes, perpendiculaire à la liaison** $\Leftrightarrow$ OM antiliante

ATTENTION : un plan nodal **qui contient la liaison** est caractéristique des **liaisons π** , qu'elles soient liantes ou antiliantes. Le plan nodal caractéristique de l'aspect antiliant est lui, perpendiculaire à la liaison entre les 2 atomes.

Sur le schéma en énergie, on rajoute en général ces schémas, ou « représentations des OM », au lieu de l'expression de la CL, puisqu'ils en sont une représentation parlante

Exemple : Construction des OM de H_2 :

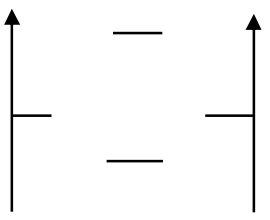
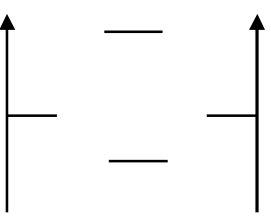
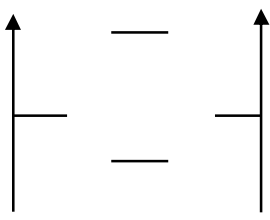
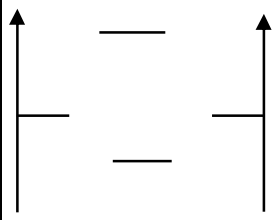


Remplissage des OM par les électrons : On considère les électrons contenus dans toutes les OA sources (OA de valence) et on applique les règles de Pauli, Hundt, et par énergie croissante pour remplir ces orbitales.

Dans H_2 , les 2 électrons sont donc à un niveau d'énergie plus bas que dans les 2 atomes isolés : spontanément, deux atomes de H se lient pour former la molécule H_2 . La configuration électronique de H_2 s'écrit : σ_s^2

On peut définir l'indice de liaison : $IL = \frac{nbe\ d'\ e^- \text{ dans les OM liantes} - nbe\ d'\ e^- \text{ dans les OM antiliantes}}{2}$ pour une molécule diatomique

A partir de ce modèle, on peut décrire tous les ions dérivés de H_2 .

Espèces	H_2^+	H_2	H_2^-	H_2^{2-}
Nbe d'e ⁻ de valence				
Diagramme d'OM				
Configuration électronique				
Stabilisation $\Delta E = E_{\text{tot moléc.}} - E_{\text{total atom.}}$				
Indice de liaison				
Magnétisme				

Molécule diamagnétique ou paramagnétique ?

Une molécule est **diamagnétique** si, à l'état fondamental, tous les électrons sont appariés ($\Rightarrow$ pas de propriétés magnétiques)

Une molécule est **paramagnétique** si, à l'état fondamental, elle possède des électrons célibataires ($\Rightarrow$ propriétés magnétiques, sensibilité à un champ magnétique, d'autant plus forte que le nombre d'électrons célibataires est important)

Cas de 2 OA différentes : $\alpha_A \neq \alpha_B$ et $\alpha_A < \alpha_B$

L'interaction de 2 OA différentes fournit donc 2 valeurs d'énergie auxquelles correspondront 2 OM $\neq$, φ_+ et φ_- .

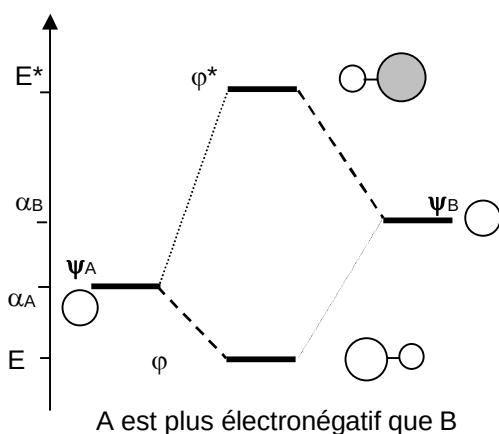
$$\varphi = N_+ (\psi_A + b \psi_B) \quad \text{et} \quad \varphi^* = N_- (\psi_B - a \psi_A)$$

avec a et $b \in]0,1[$

soit $\varphi =$ une CL de l'OA de A
+ une faible contribution liante de B

soit $\varphi^* =$ une CL de l'OA de B
+ une faible contribution antiliante de A

Donc ,



Analyse

L'OM liante est proche en énergie de l'OA la plus basse en énergie, et l'OM antiliante est plus proche en énergie de l'OA la plus élevée en énergie.

Par ailleurs, l'OM liante présente un coefficient plus élevé pour l'OA dont elle est proche en énergie. On dit que la contribution de l'OA dans cette OM est plus forte. Physiquement, cela veut dire que la densité de probabilité de présence de l'électron est plus élevée du côté de l'atome à l'OA la plus basse en énergie, c'est-à-dire du côté de l'atome le plus électronégatif.

L'OM liante est plus proche en énergie de l'OA la plus basse et donc plus développée sur l'atome le plus électronégatif. C'est la justification des liaisons polarisées.

2 orbitales atomiques établiront entre elles une liaison d'autant plus forte

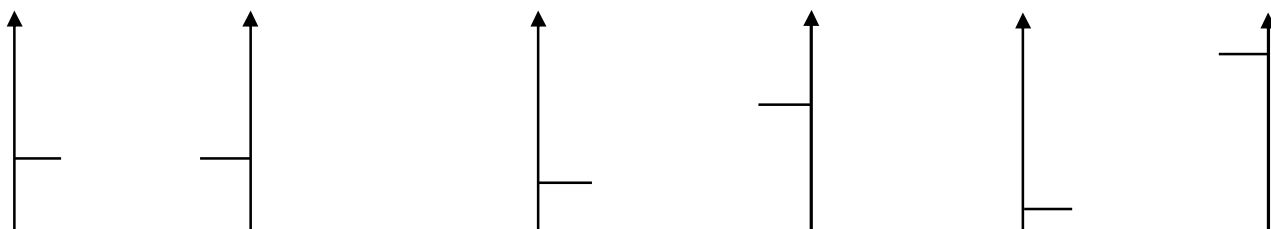
- 1°) qu'elles seront proches en énergie (proches $\Leftrightarrow \Delta E < 15$ eV) : Critère énergétique
- 2°) que le recouvrement ("superposition des volumes" des OA) est grand.

L'orbitale liante sera d'autant plus abaissée en énergie par rapport aux OA de départ, et donc d'autant plus liante, que les OA d'origine seront proches en énergie et que leur recouvrement sera fort (en général σ plus liante que π)

De même l'orbitale antiliante sera d'autant plus élevée en énergie par rapport aux OA de départ, et donc d'autant plus antiliante, que les OA d'origine seront proches en énergie et que leur recouvrement sera fort (en général σ^* plus antiliante que π^*).

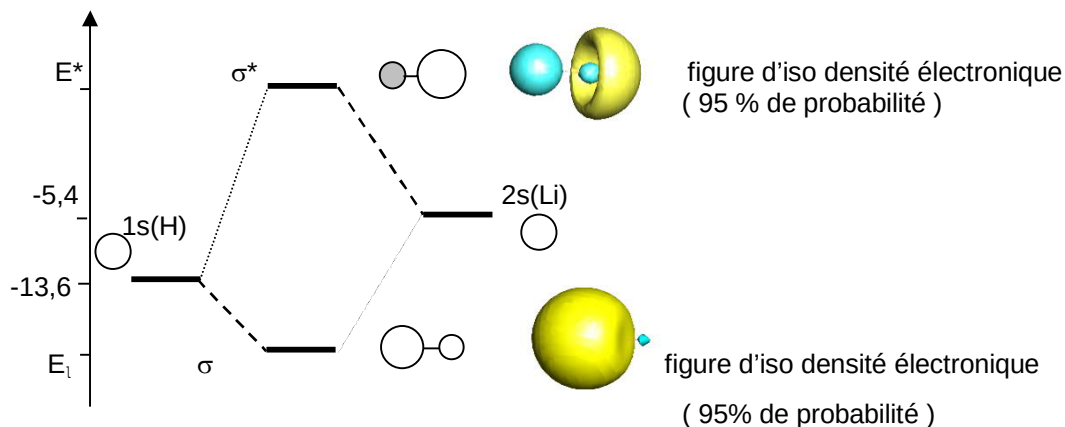
Plus l'écart en énergie entre les 2 OA augmente, moins l'interaction est importante, jusqu'à devenir quasiment non liante pour α_A et α_B trop éloignés ($\Delta E > 15$ eV).

On appellera OM non liante une OM dont l'énergie est très proche ou identique à l'énergie initiale d'au moins une des OA en interaction. Les électrons situés sur une telle OM ont un état d'énergie très peu modifié par rapport à leur état atomique et ne contribuent pas à la stabilisation du système dans son état lié.



On peut prendre en exemple le résultat de la liaison entre l'OA $1s^1$ (-13,6 eV) de H et l'OA $2s^1$ (-5,4 eV) de Li .

Donc ,



Modèle de Lewis :

$E(1s)(H) < E(2s)(Li) \Leftrightarrow$ H est plus électronégatif que Li
La liaison H – Li est donc polarisée , avec δ^- H – Li δ^+

Modèle des OM : Les deux électrons de la liaison H – Li sont dans l'OM σ , beaucoup plus développée sur H que sur Li, ie les e- sont statistiquement plus présents sur H que sur Li $\Leftrightarrow$ la liaison est polarisée : δ^- H – Li δ^+ . La figure d'iso densité électronique montre même plutôt H^- , Li^+ , un hydruure de lithium.

Exercices 2 :

Savoir construire des OM à partir de 2 OA et produire le schéma en énergie.

Savoir les schématiser et conclure sur la polarisation de la liaison.

Savoir reconnaître une OM liante et une OM antiliante , une OM σ et une OM π à partir de figures d'iso-densités électroniques.

II-APPLICATIONS : ETUDE DE QUELQUES MOLECULES DIATOMIQUES OU ASSIMILEES

1- Construction du diagramme des OM du dioxygène

Méthode pour un « calcul à la main » :

- On fait le bilan des OA **de valence** des atomes à lier.
- On étudie les symétries relatives de toutes les OA de valence des 2 atomes pour juger des OA non orthogonales qui peuvent interagir (voir méthode de construction du tableau déjà vue)
- **Approximation obligatoire** : Si une OA peut interagir avec 2 (ou plus) autres OA , ou plus, on négligera les interactions les moins fortes : on ne tient compte que de l'interaction avec l'OA la plus proche en énergie.

Remarque : cette simplification dans la construction est conforme à votre programme. Toutefois, elle devra rester dans votre esprit, car des diagrammes précisément modélisés, ou calculés, tenant compte de ces interactions plus faibles, vous seront fournis, et il vous sera demandé de les interpréter.

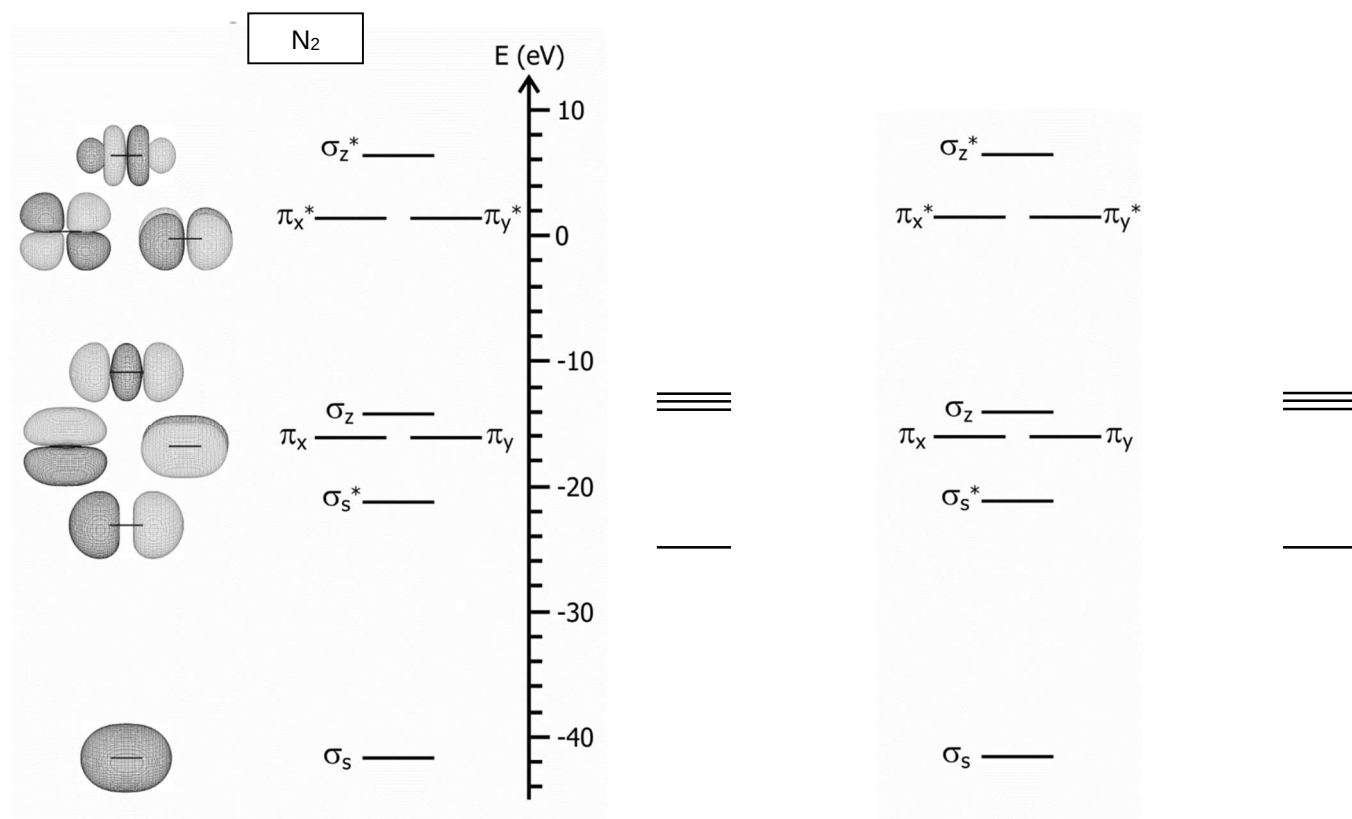
- On construit le diagramme qualitativement en joignant par des pointillés les OA à l'origine de la construction des OM proposées. On schématise, en correspondance, les OM proposées, et on leur attribue la dénomination σ , σ^* , π , π^* , ou n (pour non liantes) selon leur type. On peut les indiquer dans l'ordre d'énergie croissante.
- On décompte tous les électrons de valence de la molécule construite, et on les place dans les OM construites en respectant les règles de remplissage des OA (Pauli, Hundt, et par énergie croissante) . On en déduit la configuration électronique de la molécule présentée comme celle d'un atome (le nbe d'électrons en exposant)
- On procède à l'analyse du diagramme ainsi construit et rempli :
 - Quelles sont les OM liantes, antiliantes, NON liantes si elles existent ?
 - Calculer un indice de liaison : $IL = \frac{N_L - N_A}{2}$ où N_L est le nbre d'é⁻ liants et N_A le nbre d'é⁻ antiliants
 - Les liaisons sont-elles polarisées ?
 - Dans quelles OM sont les é⁻ jouant le rôle de doublets libres, et de doublets liants ?
 - La molécule est-elle diamagnétique (aucun é⁻ célibataire), ou paramagnétique (présence d'é⁻ célibataire(s)) ?
 - Définir l'OM la plus haute occupée, notée HO, et la plus basse vacante, notée BV. Nous verrons plus tard leur importance.

Données : Energie de OA de valence des atomes, en eV.

	H							He
1s	-13,6							-24,6
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
2s	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
2p	-3,5	-	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,6

Réalisation :

On pourra comparer le résultat obtenu avec le diagramme calculé par ordinateur fourni en **Annexe 1**.



Il s'avère que les molécules de O_2 et F_2 sont correctement évaluées par le travail qui néglige les interactions à ΔE important, alors que les molécules de B_2 , C_2 et N_2 donnent des diagrammes réels, **dits corrélés**, c'est-à-dire pour lesquels les interactions secondaires inversent l'ordre de la σ_z et des π_x et π_y . (**résultat à retenir**)

Il faudra donc rester prudent devant les diagrammes construits "à la main", sans l'outil informatique, lorsque l'on aura négligé des interactions entre OA trop proches selon le critère énergétique.

2- Etude du diagramme du monoxyde d'azote NO

Diagramme de NO

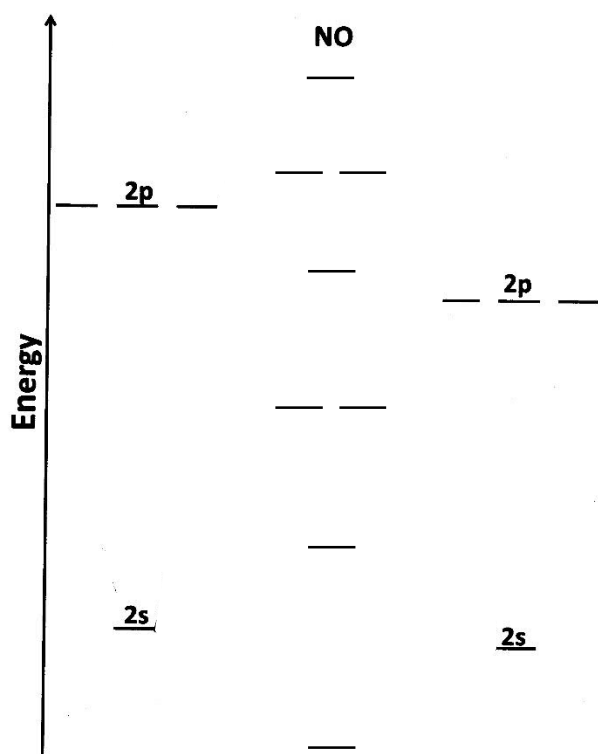


Figure 3. Valence molecular orbital energy level diagram of NO obtained by the EHT method.

Figures de densité de probabilité calculées

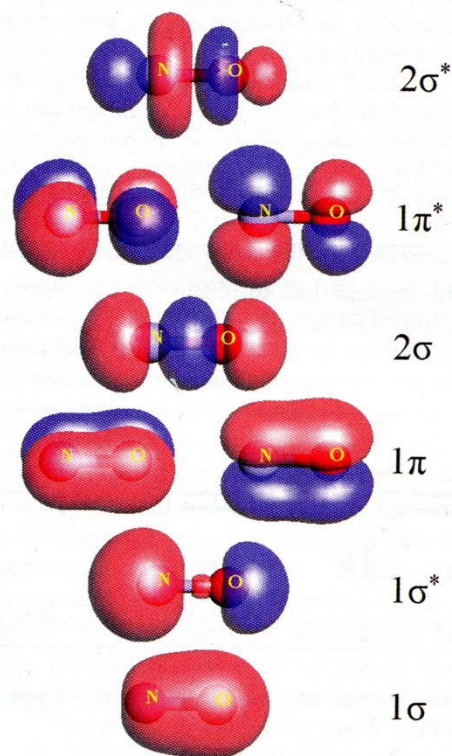


Figure 4. Valence molecular orbitals of NO.

PARTIE 2 : LA METHODE DES FRAGMENTS

Que faire pour construire à moindre frais (informatiques) les OM de molécules plus complexes, c'est-à-dire à plus de 2 atomes, et, comme on l'a vu, qui nécessitent l'interaction de plus de 2 OA entre elles ?

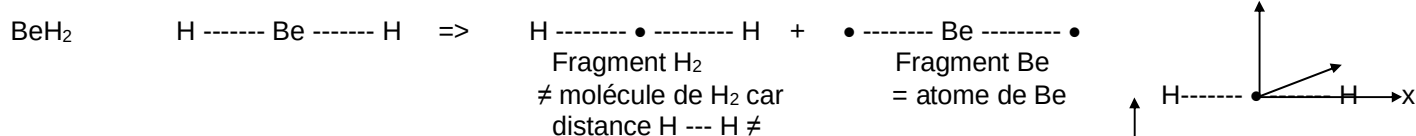
=> On peut raisonner en décomposant par l'esprit, la molécule complexe, en deux parties plus simples dont les OM sont connues. On fait interagir les OM des deux sous-systèmes, de la même façon que l'on fait interagir 2 OA de symétrie compatible. Cette méthode est connue sous le nom de méthode des fragments.

Les OM des fragments vous seront TOUJOURS fournis, ainsi que le résultat de l'interaction , c'est-à-dire le diagramme des OM obtenu. Nous allons traiter ici quelques exemples, pour comprendre le principe de construction et l'interprétation du résultat.

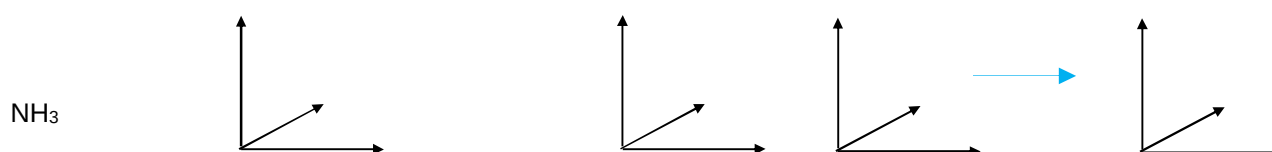
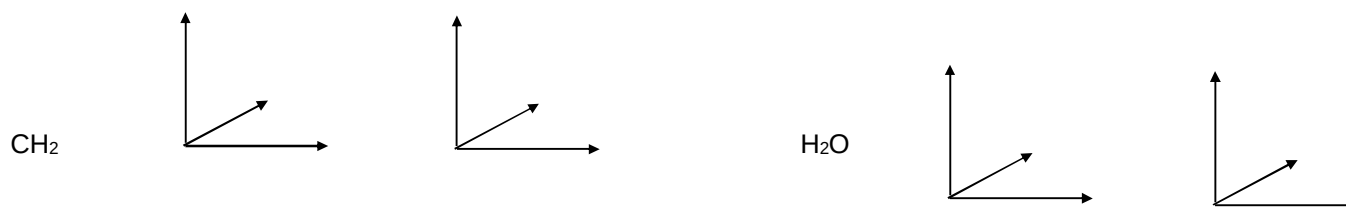
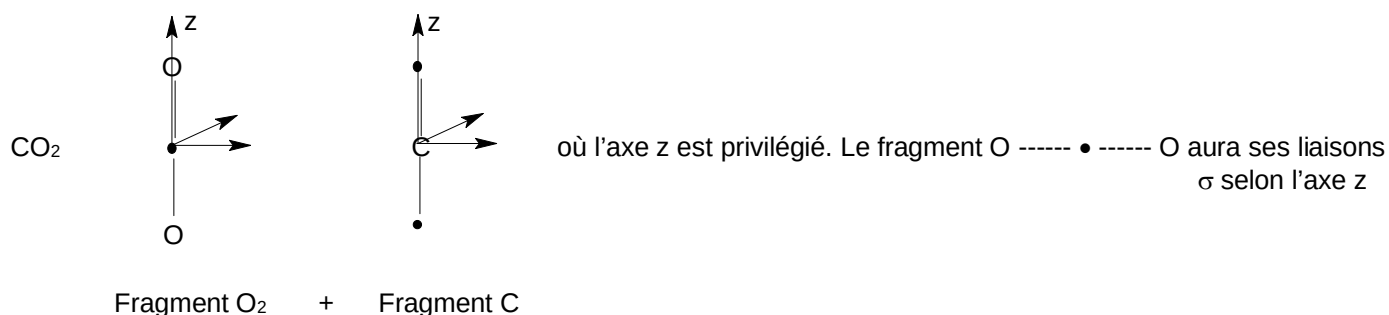
I- METHODOLOGIE

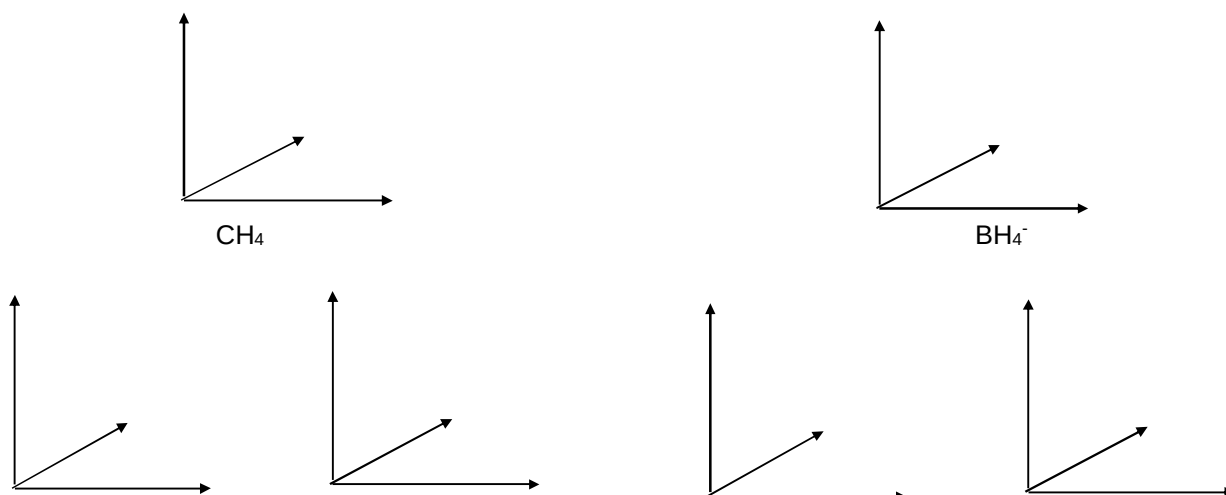
1- Découpage de la structure en fragments

Ce découpage est fait dans le respect de la géométrie de la structure à étudier, en utilisant les axes privilégiés, ou les symétries particulières.



Les fragments doivent rester dans la géométrie choisie, dans le système d'axe :





2- Des orbitales des fragments aux OM de la structure

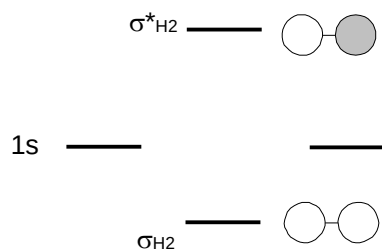
2-A EXEMPLE DE BEH₂

⇒ LES FRAGMENTS

- Pour H₂ molécule :

donc pour H₂ fragment, avec les 2 H plus éloignés :

Lorsque des atomes s'éloignent le recouvrement S diminue => ΔE diminue aussi entre les OM obtenues



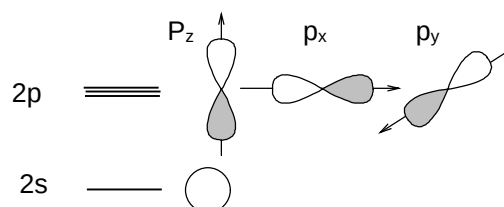
Distance H-H minimale
interaction maximale



Distance H---H grande
interaction faible

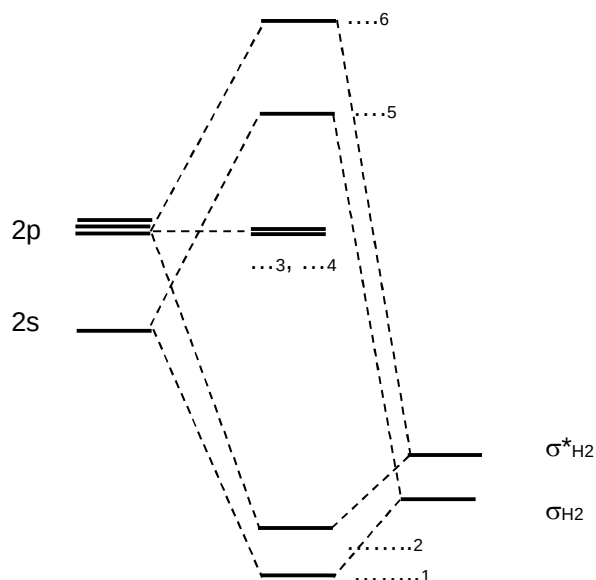
- Les OA de valence de Be sont 2s et 2p

donc pour B fragment : idem



⇒ CONSTRUCTION DU SYSTEME D'OM DE LA STRUCTURE FINALE, CONFIGURATION ELECTRONIQUE.

Justifier les interactions fournies, en terme de SYMETRIE . Préciser la nature σ ou π des OM obtenues, ainsi que leur caractéristique liante (sans exposant , ni préfixe) , non liante (préfixe n) , ou antiliante (exposant *)



Les orbitales et sont NON LIANTES puisqu'elles n'ont pas été modifiées / atome libre.

Les orbitales et sont liantes, puisque apportant un gain d'énergie / fragments séparés.

Les orbitales et sont antiliantes, puisque plus hautes en énergie que les orbitales de fragment.

La configuration électronique de la molécule se présente comme déjà vu :

On ne calcule pas d'indice de liaison pour les molécules à plus de 2 atomes. Mais on identifie ici quand même 2 liaisons σ , correspondant aux 2 liaisons Be – H

⇒ IDENTIFICATION DES ORBITALES FRONTIERES HO ET BV

Les systèmes des OM des molécules seront utiles car on montrera que leur réactivité est liée à la structure, et niveaux d'énergie, des orbitales dites frontières : la plus haute occupée, HO (ici)

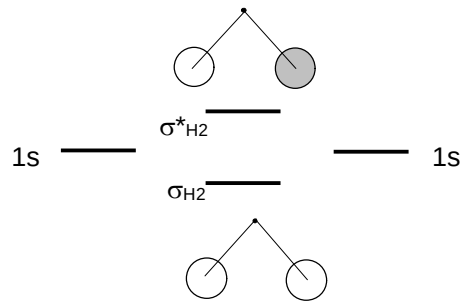
et la plus basse vacante BV (ici, équivalentes)

Exercice 4 : Analyser les OM de CO_2 fournies

⇒ **LES FRAGMENTS de H₂O**

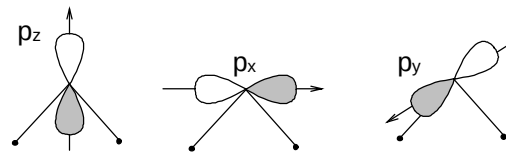
H – H légèrement allongé
Atome d'O, plus électronégatif.

H – H:



O :

2p ≡



Fort écart

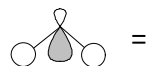
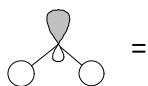
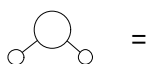
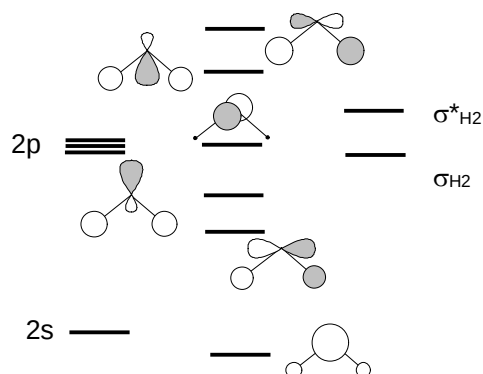
2s — ○

⇒ **INTERACTIONS POSSIBLES A PRIORI**

⇒ DIAGRAMME D'OM DE H₂O, CONFIGURATION ELECTRONIQUE.

Les résultats sont les suivants ::

On peut justifier l'allure des OM moléculaire fournies, grâce à leur position relative, leur symétrie lue grâce à l'allure de leur schématisation fournie, et en tenant compte de toutes les interactions possibles, sans en négliger aucune :



De la plus basse à la plus haute, ces orbitales atomiques sont nommées : σ_1 σ_2 n_1 n_2 σ^*_1 σ^*_2

Justifier ces dénominations

Configuration électronique de la molécule :

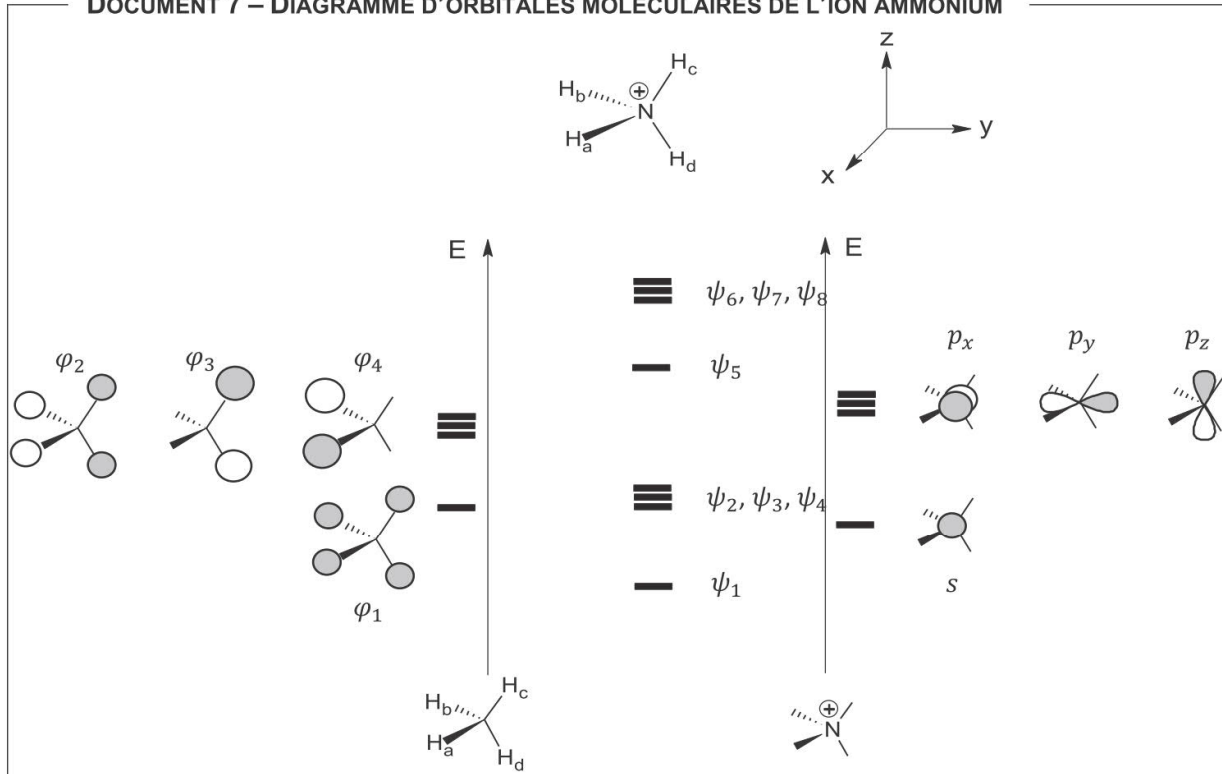
Attribuer les doublets liants et les doublets non liants, en relation avec la structure de Lewis, et justifier leur localisation.

⇒ IDENTIFICATION DES ORBITALES FRONTIERES HO ET BV

⇒ ANALOGIE / DIAGRAMME DES OM DE CH₂ , HO, BV

L'ion ammonium NH_4^+ est l'acide conjugué de l'ammoniac. On cherche à construire son diagramme d'orbitales moléculaires en le décomposant en deux fragments : le premier est constitué des quatre atomes d'hydrogène situés chacun à un sommet d'un tétraèdre régulier ; le second est l'atome d'azote central (numéros atomiques $Z = 1$ pour l'hydrogène et $Z = 7$ pour l'azote).

DOCUMENT 7 – DIAGRAMME D'ORBITALES MOLECULAIRES DE L'ION AMMONIUM



B1. Reproduire le tableau suivant et analyser les propriétés de symétrie des huit orbitales de fragment par rapport aux deux plans de symétrie xy et yz . On notera S une orbitale symétrique par rapport au plan de symétrie, A une orbitale antisymétrique.

Orbitale	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	s	p_x	p_y	p_z
xy								
yz								

B2. Indiquer – en justifiant la réponse – si les orbitales φ_1 et p_y peuvent interagir. Même question pour les orbitales φ_2 et s .

B3. Dédire des questions **B1.** et **B2.** que la construction du diagramme d'orbitales moléculaires se résume à un problème de quatre interactions à deux orbitales de fragment. Pour chacune de ces interactions, préciser les orbitales de fragment en interaction.

B4. Représenter les orbitales Ψ_1 à Ψ_4 . Indiquer leur caractère liant, non liant ou antiliant.

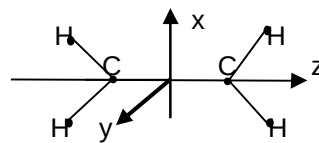
B5. Préciser quelles sont les orbitales peuplées parmi les orbitales Ψ_1 à Ψ_8 . Montrer que ce résultat est en accord avec la présence des quatre liaisons simples $N - H$ qui apparaissent dans le schéma de Lewis de l'ion ammonium.

Exercices 5 : Savoir s'adapter à étudier d'autres géométries et symétries compatibles par la méthode des fragments.

II- APPLICATIONS A DES STRUCTURES ORGANIQUES

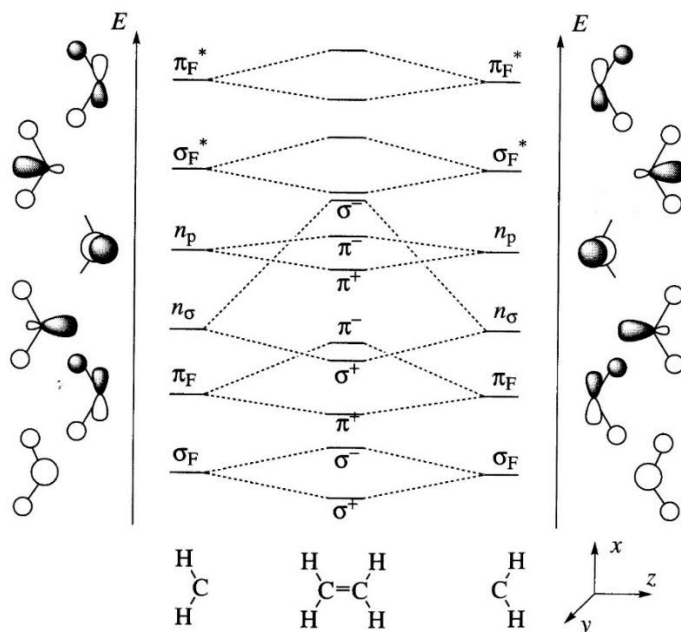
1-Ethylène

La méthode VSEPR donne la géométrie de C_2H_4 : PLANE
Elle est placée dans le plan (O,x,z)



⇒ Les OM de C_2H_4 à partir de 2 fragments CH_2

On propose ici 2 fragments CH_2 disposés en vis à vis, et les interactions qui en résultent, dans le cadre d'une simplification : seules les interactions les plus fortes, entre orbitales de fragment de même énergie, sont considérées.



Configuration électronique de C_2H_4 :

Type	nom	Schéma	Type	nom	Schéma
HO			BV		

Analyse des OM issues des σ_F :

Représentent donc les liaisons entre les atomes de et

Analyse des OM issues des π_F :

Représentent donc les liaisons entre les atomes de et

Analyse des OM issues des n_σ :

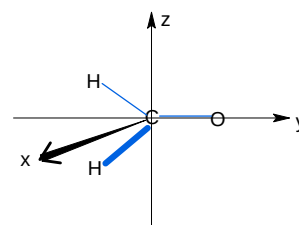
.....représente donc la liaison entre les atomes de

Analyse des OM issues des n_p :

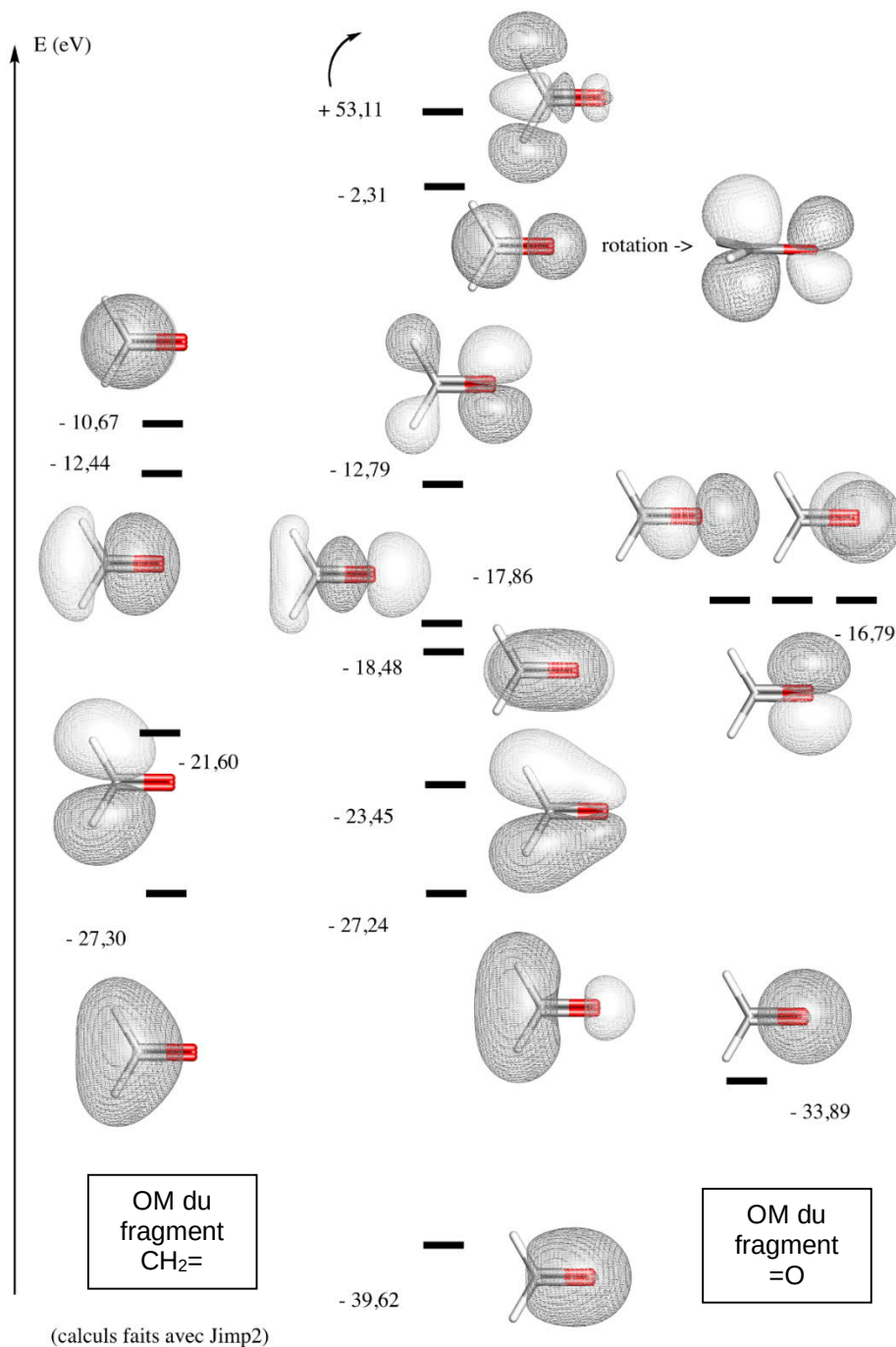
.....représente donc la liaison entre les atomes de

2- Méthanal

La méthode VSEPR montre que CH_2O est plane.
La molécule est arbitrairement placée dans le plan (O,y,z) :



Les calculs précis fournissent les résultats ci-dessous : annoter et proposer la configuration électronique de la molécule de méthanal.



⇒ IDENTIFICATION DES ORBITALES FRONTIÈRES HO ET BV

Analyse en relation avec la structure de Lewis de CH_2O : (annoter le diagramme)

Doublets libres de l'oxygène :

Electrons π dans..... électrons σ C-O dansélectrons σ C-H dans

III- LES INTERACTIONS METAL-LIGAND

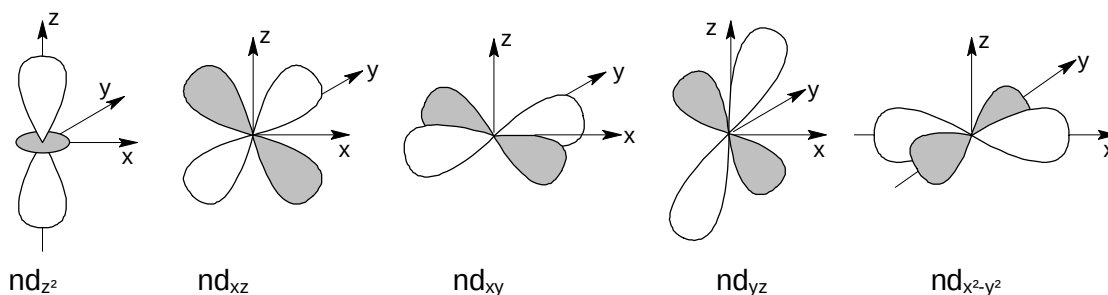
Lors d'une association entre un métal et une entité non métallique, l'entité associée est appelée **LIGAND**. Tous les ligands ont un point commun : ils ont un doublet d'électron "accessible". Cette association métal ligand peut être décrite dans le modèle des OM.

Exemples : $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ligand = $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})^-$, ligands

Le rôle des métaux en catalyse peut s'interpréter de façon significative, grâce à l'étude simplifiée des interactions des seules **orbitales d**, semi-remplies, des métaux, avec les orbitales de nombreux ligands, limitées à leur HO et BV, que l'on qualifiera de σ ou π -donneur, ou π -accepteur, selon le type d'interaction majoritaire qu'ils établissent avec le métal. Certains peuvent être à la fois σ -donneur et π -accepteur.

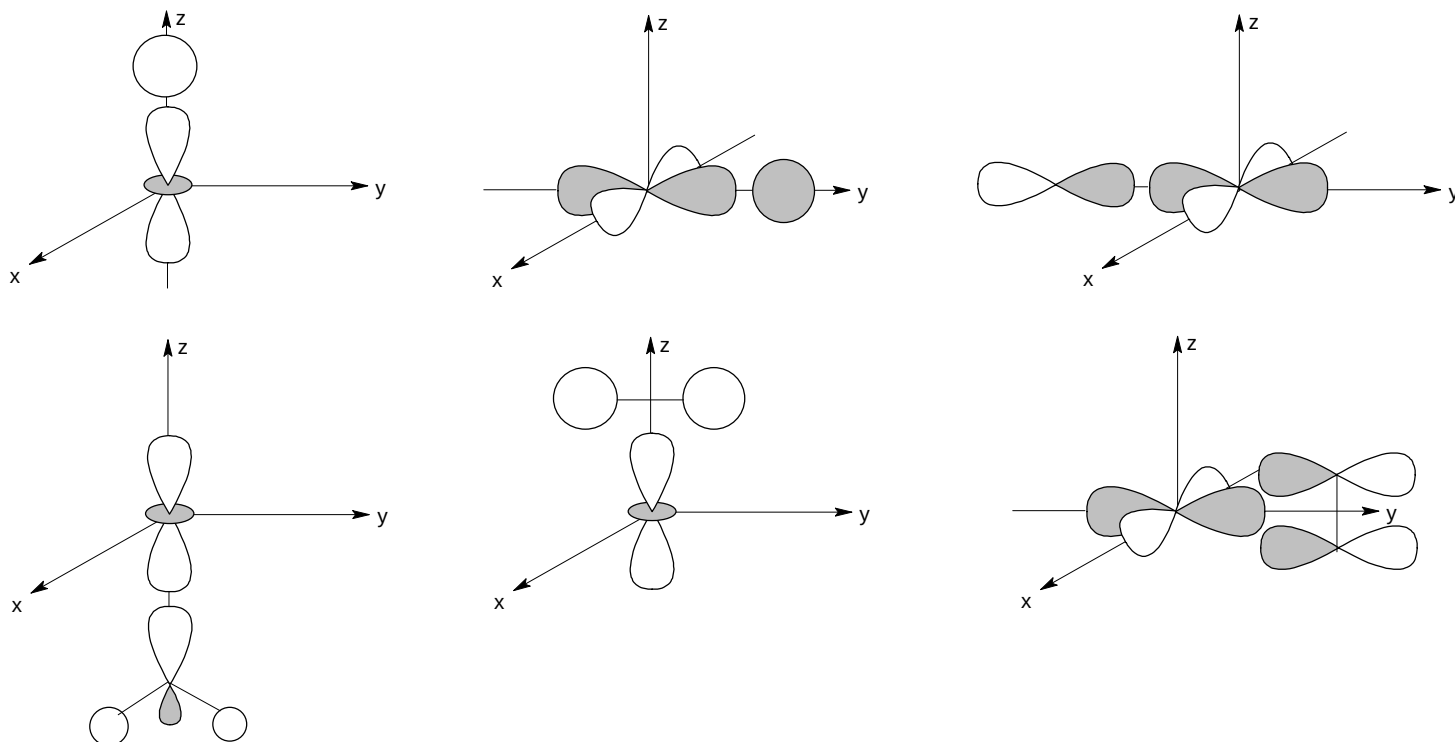
1- Les orbitales d d'un métal disponibles pour des interactions σ ou π

On donne ici les schématisations conventionnelles des orbitales atomiques d :



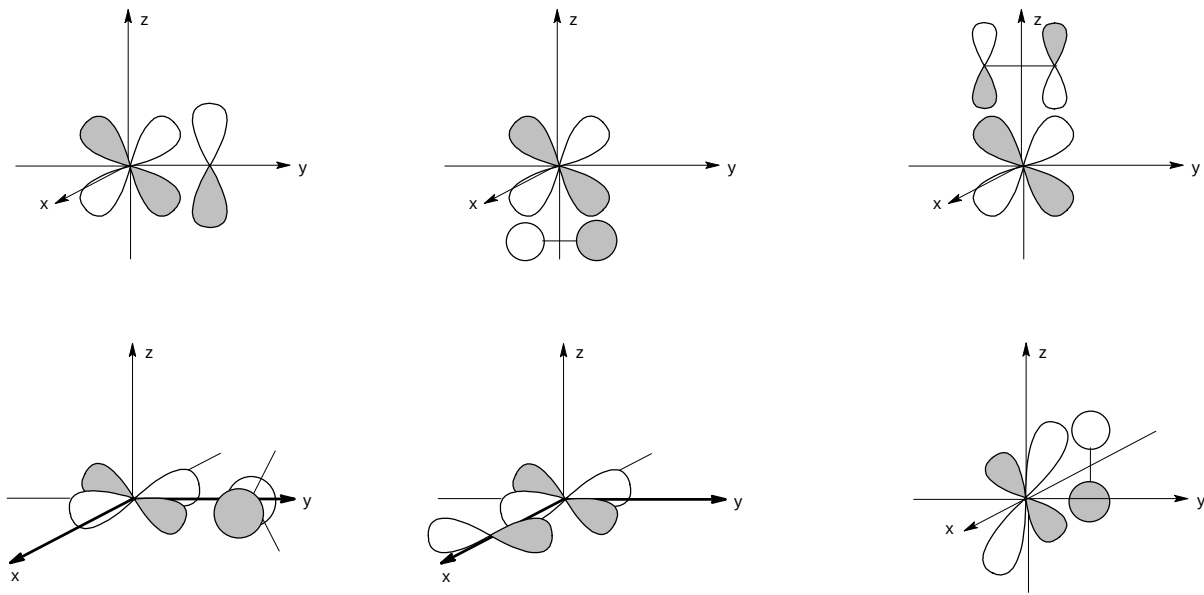
Conséquence : où que l'on place un ligand, des interactions de type σ ou de type π sont envisageables.

Les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ selon les axes z, ou x et y, permettent d'envisager des liaisons σ Métal-Ligand selon l'axe considéré :



Par ailleurs :

Les orbitales d_{xz} , d_{xy} et d_{yz} présentent 2 plan nœuds : elles permettent d'envisager des liaisons π selon les axes contenus dans leurs plans nœuds :

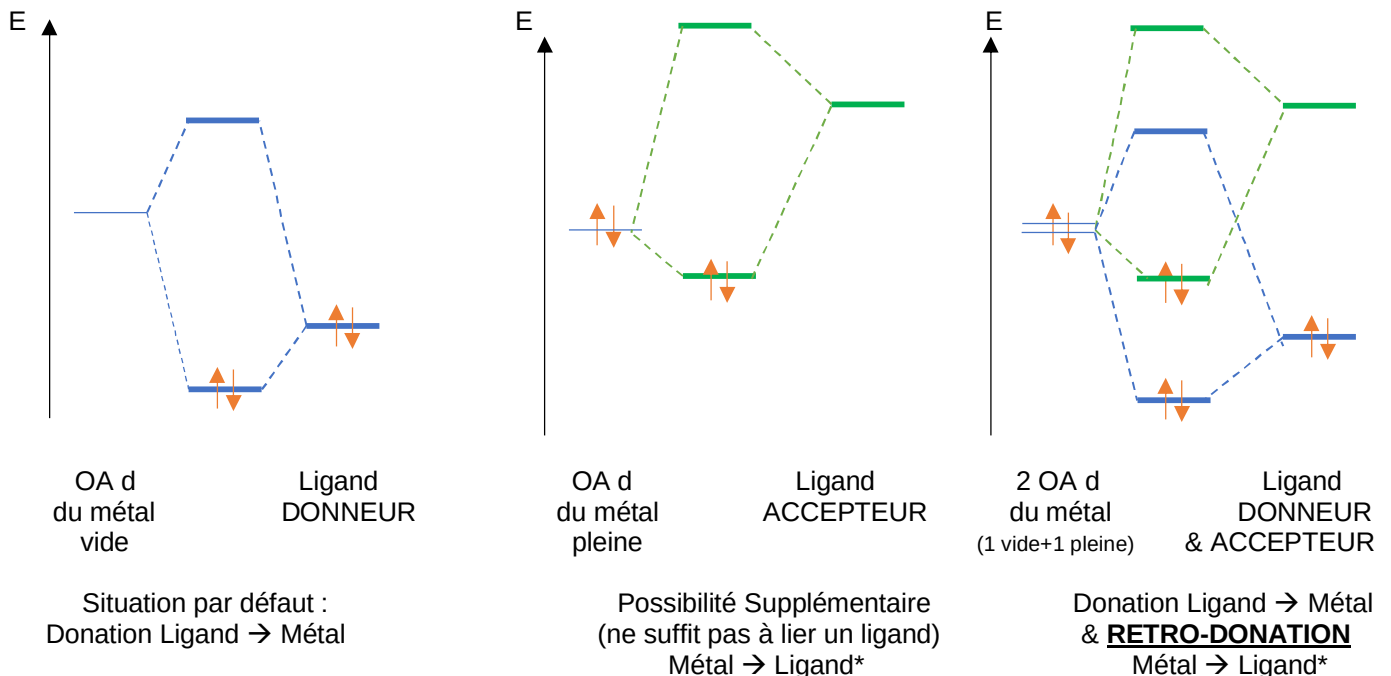


2- Liaisons avec des ligands donneurs ou accepteurs, retro-donation

Traduisons les interactions précédentes en schéma en énergie. On admettra que les orbitales d se situent ENTRE les niveaux HO et BV d'un ligand, et donc que les orbitales de ligands pleines, sont SOUS le niveau d'énergie des OA d, alors que les orbitales de ligands vides sont AU DESSUS du niveau d'énergie des OA d, ce qui est la situation la plus courante.

On choisit arbitrairement de présenter des liaisons — M – Ligand —> y

selon l'axe (O,y), métal en O



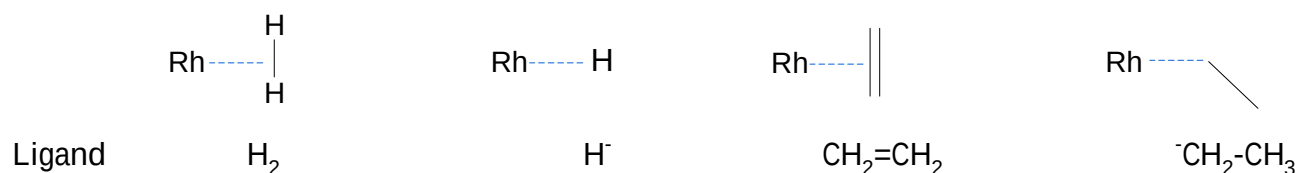
Dans le cas d'un ligand H_2 ou d'un ligand à « double liaison »,

- en donation, il y a moins d'électrons entre les atomes du ligand => liaison fragilisée
- en retro-donation, il y a des σ^* dans une orbitale antiliante du ligand => indice de liaison affaibli, liaison fragilisée

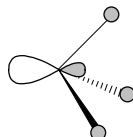
Ce sont ces fragilisations qui permettent d'expliquer le rôle catalytique des métaux.

3- Exemple des interactions métal / ligand avec le catalyseur de Wilkinson

Au cours du cycle catalytique de l'action du catalyseur de Wilkinson, on peut décrire une succession d'interactions Rhodium / ligands telles que présentées ci-dessous :



Le dihydrogène peut interagir avec son OM σ (HO) et son OM σ^* (BV), l'éthylène avec son OM π (HO) et OM π^* (BV). L'anion H⁻ intervient par son orbitale s pleine. L'anion (C₂H₅⁻) est assimilable à l'anion CH₃⁻ qui intervient par la HO suivante :



Pour chaque structure, en supposant la liaison Rh – Ligand selon l'axe Oz, ou selon l'axe Ox, successivement, proposer le diagramme des OM correspondant à l'interaction σ -donneur des ligands H⁻ et CH₃⁻ (analogue de C₂H₅⁻), avec une OA d vide bien choisie du rhodium.

Pour chaque structure, en supposant la liaison Rh – Ligand selon l'axe Oz, ou selon l'axe Ox, successivement, proposer le diagramme des OM correspondant à l'ensemble des interactions σ -donneur et π -accepteur des ligands H₂ et éthylène. Le dihydrogène avec ses OM σ et σ^* (HO et BV), l'éthylène avec ses OM π et π^* (HO et BV).

En déduire le rôle du Rhodium dans la fragilisation des liaisons σ H-H et π C-C .

Exercices 6 : Interactions métal ligand en concours

ANNEXE

Diagramme des OM du dioxygène : calculé par ordinateur

