**GENERALITES (rappel de cours)**

**La fonction d’onde ou orbitale :**
En mécanique ondulatoire, l’état d’un électron dans un atome est défini par une fonction mathématique phi :  , appelée fonction d’onde ou orbitale.

On définit ainsi des orbitales s, p, d et f ; et chaque orbitale ne peut être occupée que par deux électrons au maximum, de spins opposés.

La fonction  est une fonction des coordonnées d’espace définies par rapport au noyau pris pour origine ; elle n’a pas de signification physique directe, mais la densité de probabilité de présense de l’électron au point considéré,  2en a une.

 2 = dP/dV

avec dP: probabilité de trouver l’electron dans un élément de volume dV

**Géométrie des orbitales atomiques s et p :**

Seuls les électrons des orbitales s et p (orbitales de la couche externe) interviennent couramment dans les liaisons en chimie organique.

**Les orbitales s** (1 par couche électronique)
Elles ont une symétrie sphérique. L’ensemble des points ou   2a une même valeur constitue une sphère centrée sur le noyau.

**Les orbitales p** (3 par couche électronique)
Elles sont directionnelles, la densité électronique est maximale dans une direction privilégiée et les 3 directions privilégiées des 3 orbitales p sont les 3 axes orthogonaux d’un trièdre cartésien.


Orientation spatiale des 2 lobes pour chacune des 3 orbitales p de la couche 

**L’hybridation des orbitales atomiques**
La forme des orbitales atomiques s, p, d, f. est le résultat mathématique de l'équation de Schrödinger. C'est une équation différentielle dont les solutions retenues sont des fonctions indépendantes. La disposition géométrique des liaisons n'est pas toujours conforme à la réalité observée. Pour retrouver des résultats mathématiques conformes à l'observation, on peut combiner linéairement les solutions d'une équation différentielle, la combinaison est aussi solution de l'équation, on ajustera les coefficients de façon à retrouver les angles de liaisons compatibles avec l'expérience. Cette opération s'appelle l'hybridation.

-**Le carbone saturé** (tétragonal) :

On justifie l’existence de 4 liaisons identiques, dirigées selon le schéma tétraédrique, en admettant que l’OA s et les 3 OA p ne restent pas distinctes, mais se réorganisent pour former 4 orbitales identiques appelées orbitales hybrides(OH) sp3.

**- Le carbone doublement lié (trigonal)** :

Il se trouve dans l’état d’hybridation sp2.

Il y a réorganisation d’1 s et de 2 des 3p pour former 3 orbitales hybridées (OH) sp2  identiques - dont les axes de symétries sont coplanaires - et la 3ème p reste naturelle -son axe de symétrie est perpendiculaire au plan qui contient ceux des 3 OH.

Une double liaison C=C associe 2 C trigonaux ; elle comporte 1 liaison , formée par le recouvrement coaxial de 2 OH sp2 et une liaison  formée par le recouvrement latéral des 2 OA p non hybridées.



**- Le carbone triplement lié** (digonal) :

Il se trouve dans l’état d’hybridation sp -combinaisons de 1 OA s et 1 OA p pour former 2 OH sp-

Une triple liaison C=C associe 2 C digonaux. Le recouvrement coaxial de 2 OH sp donne une liaison   et le recouvrement latéral, 2 par 2, des OA p forment 2 liaisons  .

**La formation des liaisons et les orbitales moléculaires.**
Là encore les orbitales décrivant les électrons de liaison sont obtenues par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Le détail du calcul est donné plus bas, voici les principaux résultats.

**les liaisons sigma  :**

Les deux orbitales atomiques dans lesquelles se trouvent originellement les deux électrons non apariés se recouvrent pour donner une orbitale moléculaire, englobant les deux noyaux, et dans laquelle le doublet d'electrons apariés, partagé a la plus grande probabilité de se trouver.

Les orbitales moléculaires sont donc obtenues à partir du recouvrement d’orbitales atomiques.



Combinaisons en phase (liante) et non en phase (antiliante) de deux OA 1s

Le recouvrement de deux OA donnent naissance à deux OM :

- une liante d’énergie plus basse que celle des deux OA. - recouvrement de 2 lobes "semblables"-Dans ces OM les électrons ont une forte probabilité d’occupation de l’espace situé entre les noyaux, ce qui conditionne une liaison efficace,

- et une antiliante d’énergie plus haute. -recouvrement de deux lobes de signes opposés. Cette OM possède un plan nodal où la probabilité de rencontres des électrons est nulle ; dans ces OM les électrons ont plus de chance de se trouver en dehors de l’espace internucléaire



 Représentation schématique de l’intéraction de 2 OA pour engendrer 2 OM

 Si le recouvrement s’effectue de telle sorte que les deux orbitales atomiques mettent en commun leur axe de symétrie (ou un de leurs axes de symétrie), qui devient celui de l’orbitale moléculaire, il s’agit d’une liaison  .

 **En résumé :**

Comme on vient de le voir , ces facteurs géométriques jouent un rôle significatif dans le degré de recouvrement. Ceci est très important pour les orbitales présentant un caractère directionnel, telles que les O p, qui donnent naissance à deux types de liaisons : l’une où les orbitales atomiques sont alignées selon l’axe internucléaire et une autre ; où les orbitales atomiques atomiques sont orientées perpendiculairement à ce même axe.Le premier recouvrement donne lieu à ce que l’on appelle des liaisons  , le second à des liaisons  . Toutes les liaisons simples C-C sont du type  alors que les liaisons doubles et triples ont aussi des composantes  .



Liaisons  et  entre des orbitales atomiques (1s+1s, 1s+2p, 2px+2px, 2pz+2pz)

**SYSTÈMES PLANS CONTENANT DES LIAISONS  . PRÉCISIONS SUR LA L.C.A.O.**

Nous avons déjà rencontré en première année la méthode de L.C.A.O. (combinaison linéaire des orbitales atomiques), utilisée pour trouver, d'une manière approchée, des solutions à l'équation de Schrödinger dans le cas de l'étude de la structure électronique des molécules.

Rappelons d'abord que chaque électron de la molécule est placé dans le champ des noyaux immobiles (approximation de Born-Oppenheimer), et peut être décrit par une fonction d'onde monoélectronique  i appelée orbitale moléculaire (OM). La fonction polyélectronique Y est le produit des fonctions monoélectroniques.

**CALCUL LCAO**
On postule que chaque OM (notée  i pour le i ème électron) est une combinaison linéaire de

n orbitales atomiques (notées  r ) :

 i =    (1)

cir représente le coefficient de l'orbitale atomique  r dans l'orbitale moléculaire  i.

Pour alléger l'écriture, on n'écrira plus par la suite l'indice i relatif au numéro de l'électron considéré, soit

 =    (2)

Le problème consiste donc, les OA  r étant connues, à déterminer les coefficients cr. Comme il existe, a priori, un grand nombre de fonctions  r il faut simplifier le problème:

. les orbitales atomiques de coeur ne sont pas prises en compte

. on retient pour chaque atome les OA de valence occupées et éventuellement les OA vides mais de même nombre atomique principal que les OA de valence occupées.

Les coefficients c sont déterminés en recherchant un minimum pour l'énergie (méthode dite "variationnelle ") :  = 0

**\* Conduite détaillée du calcul (additif non nécessaire à la compréhension du cours)**
**Méthode du Multiplicateur de Lagrange.**

Moléculaire ou atomique l'orbitale satisfait l'équation de Schrödinger et la condition de normation:

    H = E
 = 1
Comme en intégrant la première il vient
 = E 
on a  = E énergie moyenne sur tout l'espace de l'électron dans cette orbitale

On pose Hrs=    et Srs = 

En developpant  dans ces deux équations (on supposera les cœfficients réels).

E = 

N=1 = 
Soit:
E =  = F (c1,c2,c3..........cn)

N =  = f (c1,c2,c3..........cn)

On note    les dérivées partielles de F et de f par rapport aux ci

Que E passe par un minimum pour certaines valeurs C1,C2...des paramètres ajustables c1,c2,...implique donc:

dE = F1dc1+ F2dc2+.....+ Fndcn = 0
Mais c1,c2,...cn ne sont pas indépendants , ils sont reliés par la condition de normation. Le polynome précédent n'est donc pas identiquement nul, mais par contre pour les valeurs C1= c1C2 = c2 on doit avoir
dN = f1dc1+ f2dc2+.....+ fndcn = 0
Faisons une combinaison linéaire de ces deux équations, par une fonction quelconque  (multiplicateur de Lagrange) des c1,c2,...cn
(F1- f1) dc1+ (F2- f2) dc2+ (F3- f3) dc3+ + (Fn- fn) dcn= 0
 étant une fonction quelconque, on peut faire en sorte que (F1- f1) dc1 = 0

Il ne reste alors que:

(F2- f2) dc2+ (F3- f3) dc3+ + (Fn- fn) dcn= 0
Comme cette équation ne fait intervenir que n-1 accroissements dci cette relation entraîne que ce polynome est nécessairement identiquement nul, ses cœfficients sont tous nuls .

D'où:  F2=  f2

F3=  f3

"""""""

Fn=  fn

Nous avons alors n-1 équations simultanées. Il reste à trouver  convenable. Or explicitons ces n équations

Soit en remplaçant les cipar leur valeurs particulières Ci donnant E minimum

Si on multiplie la première de ces équation par C1, la seconde par C2etc. et qu'on en fasse la somme il vient

Emin =  N or pour ces valeurs des paramètres N = 1 donc: ** = Emin**

Développons et remplaçons  par sa valeur, on obtient

C1H11 + C2H21+ C3H31+.....+ CnHn1 - Emin [C1S11 + C2S21+ C3S31+.....+ CnSn1] = 0

C1H12 + C2H22+ C3H32+.....+ CnHn2 - Emin [C1S12 + C2S22+ C3S32+.....+ CnSn2] = 0

........

C1H1n + C2H2n+ C3H3n+.....+ CnHnn - Emin [C1S1n + C2S2n+ C3S3n+.....+ CnSnn] = 0
 La condition de compatibilité de toutes ces équations linéaires est que le déterminant, dont chaque colonne est le cœfficient du paramètre à déterminer soit nul. On appelle ce déterminant le **déterminant séculaire**.

 =  = 0

**Fin de l'additif**

Pour une autre présentation voir le [cours de Muguet](http://wwwy.ensta.fr/~muguet/CB201/lcao.html) à l'ENSTA

**Les relations fondamentales**
L'énergie E de l'électron considéré, correspondant à une OM  est donnée par la relation:
 = E  (3)
 **H** est un opérateur mathématique appelé hamiltonien. Son expression dépend du système physique considéré.

D'autre part, chaque orbitale moléculaire, solution de cette équation, doit être normée, c'est-à-dire que la probabilité de trouver l'électron décrit par cette orbitale dans l'ensemble de l'espace doit être égale à un

 = 1 (4)

**Méthode générale de résolution**

 Dans le cas général de la recherche de l'orbitale moléculaire  d'un électron dans le cadre de l'approximation LCAO, la relation (3) s'écrit:

En développant cette expression, on obtient
       (5)

**Notations habituelles**

Il est pratique d'introduire les notations suivantes
Srs**=**Ssr = 
Srsest **l'intégrale de recouvrement .**Elle est positive Si les deux OA qui se recouvrent sont de mème signe. Son module **toujours inférieur à 1**est d'autant plus grand que le recouvrement est important
Hrs= 
Hrr notée aussi  r est appelée **intégrale coulombienne.**Cette valeur est voisine de l'énergie de l'électron occupant l'orbitale atomique  rdans l'atome.
 r **est négative car**elle représente l'opposé de l'énergie d'ionisation. Ainsi, pour l'atome d hydrogène, *u*= - 13,6eV pour l'OA 1s.

Hrs notée  rs est **l'intégrale de résonance ou d'échange**. Sa valeur est d'autant plus grande que le recouvrement des OA est important Il se trouve que Hrs = Hsr , cette égalité étant une conséquence des propriétés de l'hamiltonien **H**.

 Compte tenu de ces notations, l'équation (5) devient

 Appliquons maintenant la méthode variationnelle, en recherchant un minimum de l'énergie E.

 On écrit alors: 

 On obtient donc autant d'équations qu'il y avait d'OA dans l'expression de l'OM recherchée, c'est à-dire un système de n équations linéaires dont les inconnues sont les n coefficients cr que1'on veut déterminer:

 c1(H11 -ES11) + c2(H12-ES12) + ... + cn(H1n-ES1n) = 0 ;

c1(H21 -ES21) + c2(H22-ES22) + ... + cn(H2n-ES2n) = 0 ;

........

c1(Hn1 -ESn1) + c2(Hn2-ESn2) + ... + cn(Hnn-ESnn) = 0 .

 Pour avoir une solution autre que c1 = c2 = ... = cn =0, il faut que le déterminant suivant, appelé "**déterminant séculaire** " soit nul :

 = 0

**APPROXIMATIONS DE HUCKEL**

**Principe**
La méthode de calcul des orbitales moléculaires exposée dans le paragraphe précédent s'adapte aux molécules comportant plus de deux atomes, les calculs devenant vite inextricables. C'est pourquoi, à côté de la modélisation de la liaison chimique "par niveaux d'énergie" les chimistes ont élaboré plusieurs méthodes,

la théorie du lien de valence ou hybridation des orbitales atomiques,

la méthode de Hückel valable pour les molécules planes comportant des électrons  .

**Approximations**
 Le squelette de la molécule est constitué par des orbitales moléculaires  qui sont le résultat du recouvrement axial d'orbitales atomiques s ou p ou hybridées sp, sp2. Il reste donc des orbitales atomiques pz qui peuvent se recouvrir latéralement sur l'ensemble de la molécule pour former des OM  . Dans la théorie de Hückel, les systèmes  et  sont considérés comme **indépendants ou orthogonaux.**

Considérons une molécule plane comportant n atomes liés par des liaisons  , chaque atome possédant aussi une OA pz. Toutes les orbitales atomiques pz ont donc leurs axes de révolution parallèles entre eux et peuvent se recouvrir latéralement pour donner naissance à n OM de type  .

 Pour faire le calcul. on fait des approximations supplémentaires

. toutes les intégraIes coulombiennes sont égales lorsque les atomes considérés sont **identiques**ce qui est le cas des atomes de carbone

 r = **Hrr**=  ( < 0)
Si les atomes ne sont pas liés **Hrs**= 0
Si les atomes sont lies **Hrs** = 

Les intégrales de recouvrement sont considérées comme nulles, ce qui est une approximation grossière:

Srs =  = 0    si (r s)
mais, Srr= 1 car la fonction  rest normée (relation indispensable pour calculer les coefficients).

**APPLICATION AU CAS DE L'ETHYLENE**
 La molécule d'éthylène contient deux atomes de carbone, notés (1) et (2). Pour la recherche des orbitales moléculaires  , on ne tient compte que des OA pz des deux atomes de carbone, en conséquence l'approximation LCAO s'écrit
 = c1 1 + c2 2
 Le déterminant séculaire est donc:  = 0

 Compte tenu des approximations de Hückel développées ci-dessus,

H11= H22=  ; H12= H21=  ; S11= S22= l; S12= S21= 0.
Le déterminant devient:  = 0

En posant x = ( - E)/ on obtient:  = 0    soit x2-1=0

 Les solutions différentes de zéro sont x =  1

x = +l conduit à: E- =  - 

x = -1 conduit à: E+=  + 

 E+est inférieur à E- car  est négatif. Le niveau d'énergie le plus stable est donc celui correspondant à E+ (orbitale moléculaire liante).

Pour obtenir les coefficients c1 et c2, écrivons la condition de normalisation de la fonction d'onde  :

 = c12 + c22 + 2c1c2S12 = 1

Comme S12 = S21 = 0    c12 + c22 = 1

 D'autre part, en éliminant E entre les deux équations séculaires, on obtient

 ( c12 - c22 ) = 0

 soit c1 =  c2, ce qui est logique car la molécule possède un plan de symétrie.

Ies coefficients des OA sont donc: c1 = c2 = 

D'où l'expression des OM:

orbitale moléculaire  liante (symétrique):

 + =  ( 1+  2) d'énergie E+ =  + 

orbitale moléculaire  \* antiliante (antisymétrique)

 - =  ( 1-  2) d'énergie E- =  - 

La molécule d'éthylène H2C =CH2 est plane, les angles de liaisons valent environ 120 °. Le système  de l'éthylène est bâti à partir des orbitales 2 pz orthogonales au plan de la molécule.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | OA 2pz | OM pi           | OA 2pz |

|  |
| --- |
| niveaux ethylène |

Figure 1 : diagramme d'énergie de l'interaction entre les OA 2p dans l'éthylène

C'est l'existence de la liaison  qui impose la planéité de la molécule d'éthylène.

**APPLICATION AUX MOLÉCULES A LIAISONS DÉLOCALISÉES**

**Le buta-1,3-diène décrit par la mésomérie**
Le buta-1,3-diène est une molécule conjuguée et de ce fait, on peut écrire plusieurs structures résonantes



III                                               I                                                II

La structure résonante (I) est la seule où tous les atomes respectent la règle de l'octet, de plus c'est celle qui comporte le plus de liaisons: (I) est plus stable que (II) et (III) qui sont équivalentes. Ces structures résonantes entraînent une énergie de résonance de 14 kjmol-1.

**Le buta-1,3-diène dans l'approximation de Hückel simple.**
Écrivons la molécule de buta-1,3-diène en repérant les atomes par des numéros



On écrit que chaque OM  est le résultat de la combinaison linéaire des quatre OA pz:

 = c1 1 + c2 2 + c3 3 + c4 4

 Le déterminant séculaire est donc

 = 0

Compte tenu des propriétés des Hrs, des Srs et des approximations de Hückel développées ci-dessus

H11 = H22 = H33 = H44 = 

H12 = H21 = H23 = H32 = H34 = H43 = 

H13= H31= H24 = H42 = H14 = H41 = 0 car les atomes correspondants ne sont pas liés

Sl1 = S22 = S33 = S44 = 1;

S12= S21 = S13 = S31 = S14 = S41 = S23 = S32 = S24 = S42 = S34 = S43 = 0.

Le déterminant devient alors

 = 0

En posant x = ( - E)/ , c'est-à-dire E =  -x , on obtient

 = 0

Soit: x4 -3x2 + l = 0.

Les solutions sont x =    0,62 et x =    1,62

La condition de normalisation de la fonction d'onde fournit:

 (c1 1 + c2 2 + c3 3 + c4 4)2 dV = c12 + c22 + c32 + c42 = 1
 En éliminant x entre les quatre équations séculaires, on obtient:
c1c3= c2c4 et c22 = c32 soit c2=  c3. Deux cas peuvent être envisagés

c1= c4 et c2= c3d'une part;

c1 = -c4 et c2=-c3 d'autre part.

 En reportant ces résultats dans l'équation issue de la normalisation, on obtient
c12 + c22 =  1/2
Les solutions dépendent des valeurs de x.

Si x =      alors c12 =    et c22 =    = 

Si x =     alors c12 =    et c22 =    = 

Les résultats sonr rassemblés dans le tableau suivant:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Energie | ci1 | ci2 | ci3 | ci4 | schéma1         2        3        4 |
| E4 = alpha -1,62beta | +0,37 | -0.60 | +0,60 | -0,37 | OM4 |
| E4 = alpha -0,62beta | +0,60 | -0,37 | -0,37 | +0,60 | OM3 |
| E2 = alpha + 0,62beta | +0,60 | -0,37 | -0,37 | -0,60 | OM2 |
| E1 = alpha +1,62beta | +0,37 | +0,60 | +0,60 | +0,37 | OM1 |

*Tableau des coefficients et énergies du butadiène dans l'approximation de Hückel.*

Il est important de noter que les signes des coefficients sont relatifs. Ce qui est impératif, c'est la séquence, c'est à dire la symétrie. On en déduit le diagramme:



Il est important de noter les symétries de OM. L'énergie croît avec le nombre de noeuds, c'est à dire le point où le signe de la fonction d'onde change.

Dans le buta-1,3-diène le plan médiateur de la liaison C2 - C3 est plan de symétrie pour la molécule. On a donc par ordre d'énergie croissante

 1 avec trois interactions liantes et aucun noeud

 2 avec deux interactions liantes, une antiliante et un noeud

 3 avec une interaction liante, deux antiliantes et deux noeuds

 4 avec aucune interaction liante, trois antiliantes et trois noeuds.

Remarque : dans le système  des **polyènes linéaires**, on retrouve toujours ces observations sur les symétries et le nombre de noeuds.

**Énergie de résonance**
L'énergie totale des électrons p est donnée par:

E =   iniEi

(ni est le nombre d'électrons au niveau d'énergie Ei).

Pour l'éthylène : E = 2 ( +  )

Pour le buta-1,3-diène : E = 2( + 1,62  ) + 2( + 0,62  ) = 4 + 0,48 .

On peut alors calculer **l'énergie de résonance**; elle est définie comme la différence entre l'énergie totale du système  conjugué et l'énergie des électrons  dans des doubles liaisons non délocalisées (soit ici  +  par électron).

Pour le buta-1,3-diène, E (résonance) = 4  + 4,48 - 4 *(* +  ) = 0,48

**Cas du benzène.**
Molécule hexagonale, plane et régulière.

Chaque carbone participe pour un électron 2pz au système  .

Le déterminant séculaire est donc:

 =  = 0

ou en en posant x = ( - E)/ , c'est-à-dire E =  -x ,

 = 0

La géométrie du benzène autorise certaine simplifications

La molécule possède un axe de rotation vertical, 3 axes de symétries passant par les atomes,3 axes de symétrie passant par le milieu des liaisons.



Selon la symétrie centrale on peut avoir c1= c2= c3= c3= c4= c5= c6

Comme   icij2 =1 on c de 1 à 6 = 
Les résultats sont les suivants
 1=  ( 1 +  2 +  3 +  4 +  5 +  6 ) et E1 =  + 2    sans plan nodal
 2=  (2 1 +  2 -  3 - 2 4 +  5 -  6 ) et E2 =  +   1 plan nodal
 3= 1/2 (  2 +  3 -  5 -  6 ) et E3 =  +          1 plan nodal
 4=  (2 1 -  2 -  3 + 2 4 -  5 -  6 ) et E4 =  -    2 plans nodaux
 5= 1/2 (  2 -  3 +  5 -  6 ) et E5 =  -         2 plans nodaux
 6=  ( 1 -  2 +  3 -  4 +  5 -  6 ) et E1 =  - 2        3 plans nodaux

**Charge électrique d'un atome**
La charge électronique d'un atome j est qj =   inicij2

La charge nette est est égale au nombre d'électrons de l'atome nutre moins la charge charge électronique calculée. Pour les électrons  on ne compte que le nombre d'électrons amenés par les orbitales p.

Dans le cas du buta-1,3-diène, on peut montrer que la charge nette est nulle pour chaque atome. Ceci est en total accord avec l'observation que la structure résonante notée (I) est la plus représentative de la molécule de buta-1,3-diène.

Compte tenu des relations obtenues pour le buta-l,3-diène, comme seules les deux premières OM  1 et  2 sont occupées, on a:  q1 = 2 x 0.37 + 2 x 0,602 = 1 (de même q2 = q3 = q4 = 1).

La charge nette est une indication importante dans le cas de l'attaque de la molécule par un ion.

**Indice de liaison**
L'indice de liaison noté lpq entre l'atome p et l'atome q est lpq= 2. cipciq   Il mesure la participation des orbitales pz des carbones à la liaison p-q. Pour une double liaison pure (éthylène).

lpq= 2.

Pour le butadiène l12 = l34 = 2(0,372\*0,602 + 0,372\*0,602) = 0, 90

l23 = 2\*((0, 602)2- (0, 372)2) = 0,447

Les liaisons 1-2 et 3-4 ne sont pas totalement double tandis que le liaison 2-3 est un peu plus que simple.

Une relation empirique relie ces indices aux longueur de liaisons d.

d = 1,54 - 0,19\*lpq

soit pour d12 = 1, 54- 0,19\*0,90 = 1, 369 au lieu de 1, 35 Å expérimentale

et d23 = 1, 54 - 0,19\*0,447 = 1, 455 au lieu de 1, 46Å

**CONCLUSION**
Lors de la réaction chimique, l'approximation de Hückel ne prend pas en compte toutes les interactions entre les molécules. Les interactions électrostatiques sont totalement négligées, cette approximation n'est pas donc pas valable pour les molécules ioniques (ou très polaires). On peut retenir que si les charges sont de signes opposés l'interaction est stabilisante.

Dans le cadre de l'approximation de Hückel, on a fait une approximation grossière puisqu'on a négligé l'intégrale de recouvrement. C'est comme si, pour la molécule de He2 on négligeait la répulsion entre les orbitales moléculaires occupées, alors que ce terme explique justement pourquoi cette molécule n'est pas stable.

En conclusion, les résultats des calculs de Hückel ne sont utilisables que dans des cas bien précis.

**APPLICATION QUALITATIVE DE LA THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES**

[ Théorie des diagrammes d’orbitales moléculaires]

 L’application du raisonnement mathématique complet à la théorie des OM est parfois trop compliquée pour pouvoir être généralisée rapidement. Il est important de pouvoir développer des approches qualitatives fondées sur les concepts fondamentaux de la théorie des OM applicables sans calculs détaillés.

Pour ce type d’ analyse, on dispose d’un outil clé : le diagramme qualitatif d’énergie des OM que l’on peut construire sans recourir à des calculs détaillés, en ayant à l’esprit quelques principes de base :

a-Le nombre d’OM (liante + non liante + antiliante) est égal à la somme des OA du système à partir duquel elles sont générées.

b-La symétrie des OM doit se conformer à la symétrie de la molécule. Si , par exemple, une molécule possède un plan de symétrie, toutes les OM doivent être soit symétriques (sans changement de signe de l’orbitale), soit antisymétriques (avec changement de signe) par rapport à ce plan.

c-Les orbitales atomiques orthogonales entre elles n’interagissent pas. Deux orbitales de carbones 2p différentes ne contribueront donc pas à la même OM.

d-Les OA de même type (s ou p) sont d’énergie plus basses pour les éléments d’électronégativité supérieure.

e-L’energie relative des OM d’une molécule augmente avec le nombre de noeuds.

En appliquant ces règles et en déterminant les éléments de symétrie de la molécule, on peut construire des diagrammes d’OM pour des molécules plus complexes.

**Généralisation des calculs :**
- Considérons les premiers **polyènes linéaires** de formule CnH2n+2, comme le buta-1,3-diène ou le hexa-1,3,5-triène, etc.

Les niveaux d’énergie de ces composés sont donnés par la formule

E =  + mj

où mj = 2cos ( j / (n+1)) pour j = 1,2, ..., n

n est le nombre d’atomes de carbones de la chaîne conjuguée.

 Exemple retouver les énergies des OM du butadiène.

Il y a 4 carbones donc j = 1,2,3,4 et j+1 = 5,  /5 = 180/5 en degrés soit 36°

E1 =  + 2cos (36)  =  +2\* 0, 809 =  + 1, 618  .
E2 =  + 2 cos(2\*36)  =  + 0, 618 
E3 =  + 2 cos(3\*36)  =  - 0, 618 
E4 =  + 2 cos(4\*36)  =  - 1, 618 
pour l'hexatriène on aura ainsi
E1=  + 2 cos (180/7)  =  + 1.801  etc.
 Ce calcul donne une série d’OM dont les énergies sont exprimées en fonction des quantités  et  symbolisant respectivement l’intégrale coulombienne et l’intégrale de résonance.

*L’intégrale de coulomb*,  , est liée à l’energie de liaison d’un electron d’une orbitale 2p, qui se trouve être une constante pour tous les atomes de carbone, mais varie pour les hétéroatomes en raison de la différence d’électronégativité*.*

*L’intégrale de résonance*,  , est liée à l’énergie d’un électron dans le champ de deux noyaux, ou plus.

Dans la molécule de Huckel, on suppose que  est nul lorsque les noyaux sont éloignés d’une distance supérieure à la distance normale de liaison. L’approximation consiste essentiellement à supposer que l’électron subit uniquement l’influence du noyau le plus proche.  et  sont des nombres négatifs et représentent des unités d’énergie non spécifiées.

Le coefficient correspondant à la contribution de l’OA 2p de l’atome r à la jième OM est donné par :

crj = (2/(n+1))1/2 \* (sin rj /(n+1))

L’examen des coefficients et l’habitude de les traduire en propriétés de symétries des orbitales peut devenir un outil puissant de compréhension de bien des aspects des composés insaturés conjugués. Ces observations s’appliquent particulièrement bien à la classe des réactions dites concertées.

Pour les**polyènes cycliques**, la solution générale pour les niveaux d’énergie est la suivante :

E =  + mj

où mj = 2cos (2 j / n) pour j = 0,+ 1,  2, .....,  (n-1)/2 pour n impair ou  n/2 pour n pair

n est le nombre d’atomes de carbones du cycle.
 ***Attention***: La théorie de Huckel s’applique uniquement aux molécules planes en raison de l’hypothèse sous-jacente de l’orthogonalité des systèmes électroniques  et  .

 La méthode de Huckel a maintenant été supplantée par des méthodes plus complètes d’analyse théoriques des réactions organiques. Les représentations des orbitales  des polyènes conjugués cycliques et linéaires sont correctes quant à la symétrie et à l’énergie relative des orbitales. Dans bien des réactions où le système  est le site principal de réactivité, ces orbitales décrivent correctement le comportement des molécules.

***Application de l’approximation de Huckel :***

***Recouvrement de 3 orbitales p adjacentes : résonance du système prop-2-ényle (allyle)***

les intermédiaires du type allyle sont stabilisés par resonance (cf deug)



Résonance du système allyle

l’infrastructure p du système allyle conduit à 3 OM 
La stabilisation de ce système peut être également décrite en terme d’OM. En ne tenant pas compte de l’infrastructure  , il est possible de combiner mathématiquement les 3 Op de manière à obtenir 3 OM  . Parmi les 3 O qui en résultent, l’une est liante et ne possède pas de noeud ( 1), une autre est non liante (elle a la même energie qu’une O p qui est dépourvue d’interaction) et possède un noeud ( 2), tandis que la troisième est antiliante et présente deux noeuds ( 3).



 Les 3 OM  du système allyle, obtenues en combinant les 3 OA p adjacentes.

**LA THEORIE DES PERTURBATIONS DES ORBITALES MOLECULAIRES**

[ incluse : la Théorie des orbitales frontières et la Théorie des diagrammes de corrélation]

-La contribution des diagrammes d’OM selon les principes généraux et les règles de symétrie qui ont été décrites plus haut apporte des éclaircissements sur la structure moléculaire. Il faut ensuite examiner comment ces concepts structuraux peuvent être liés à la réactivité.

 -Dans la terminologie de la valence, la structure est liée à la réactivité par l’influence des substituants. Les effets inductifs et les effets de résonance ont une influence certaine sur la répartition électronique et la stabilité des produits téagissants, sur les états de transition et les produits intermédiaires.

Dans la théorie des OM, la réactivité est liée aux énergies relatives et aux formes des orbitales mises en jeu au moment de la transformation des produits initiaux en produits finaux. Les réactions qui se déroulent avec des intermédiaires et des états de transition relativement stables sont plus favorables et plus rapides que lorsque les intermédiaires et les états de transition sont moins stables.

La symétrie des OM est un point particulièrement important des nombreuses analyses de réactivité qui s’appuient sur la théorie des OM. La forme des orbitales influe aussi sur l’énergie des processus de réaction. La forme des orbitales est quantifiée par des coefficients. Le recouvrement le plus fort (liaison avec recouvrement d’orbitales de même signe) se produit lorsque les orbitales interragissantes des deux sites de réaction ont des coefficients élevés pour les deux atomes qui subissent la liaison.

- Pour appliquer la théorie de Huckel à des systèmes plus complexes il faut être en mesure de comprendre comment une modification de structure peut agir sur les OM. On peut aborder le problème par la théorie des perturbations des OM (POM). Dans cette théorie, on compare le système étudié à un autre système apparenté dont le schéma moléculaire est connu.

Parmi les types de modification qui peuvent être étudiés qualitativement, on peut citer la substitution de certains atomes par d’autres éléments entraînant un changement d’électronégativité et des changements de connectivité qui affectent le schéma de recouvrement orbitalaire direct. La thèse fondamental de la théorie est que les variations d’énergie des OM qui en résultent restent relativement faibles (= ajustement du système d’orbitales de départ).

Un autre aspect de l’application qualitative de la théorie des OM est l’analyse des interactions des orbitales des molecules réagissantes. A mesure que les molécules approchent l’une de l’autre et que la réaction progresse, il se produit une perturbation réciproque des orbitales, qui se produit jusqu'à la fin de la réaction et la formation du nouveau produit.

***La théorie des Orbitales Fontières :***

La théorie POM intègre le concept d’orbitales frontière (OF), qui suggère que les interactions les plus importantes se produisent entre une paire déterminée d’orbitales. Ces orbitales sont la plus Haute orbitale Occupée (HO) d’un produit initial et la plus Basse orbitale Vacante (BV) de l’autre produit initial. On examine plus particulièrement ces deux orbitales sachant qu’elles sont habituellement les plus proches en énergie des orbitales interagissantes.

Un postulat de base de la théorie de POM est que les interactions sont les plus fortes entre des orbitales d’énergie voisine. La théorie des OF indique que ces intéractions initiales fortes peuvent ensuite guider le cours de la réaction jusqu'à son terme. La théorie des POM postule également que seules les OM de symétrie correspondante peuvent interagir pour former une liaison. Par conséquent, la recherche du chemin possible de la réaction par la théorie des POM nous conduit à évaluer l’énergie relative et la symétrie des orbitales interagissantes.

Les observations de la théorie des POM peuvent également être utiliser pour décrire les effets de substituants.

Un des principes de base de la théorie des POM est qu’il doit y avoir une correspondance entre les symétries des deux orbitales pour qu’une forte intéraction soit possible. Cette condition de symétrie, exploitée dans le contexte de la théorie des OF, peut constituer un excellent outil pour prévoir la réactivité.

L’étude d’un exemple nous aménerait à conclure qu’une réaction est seulement permise mais que l’analyse ne permet pas de se prononcer sur le rendement ni sur les conditions énergétiques requises. Certains facteurs, l’empêchement stérique face à l’approche des produits réagissants ou les conditions géométriques requises pour un bon recouvrement des orbitales, par exemple, pourraient entraver le cours de la réaction. L’analyse démontre qu’il existe un chemin où les intéractions des orbitales des produits réagissants favorise la réaction.

***La théorie des diagrammes de corrélations :***

Pour une analyse plus complète des molécules, il faut procéder de la même façon pour toutes les OM mises en jeu. La construction d’un diagramme de corrélation permettrait de déterminer à partir de quelle orbitale de produit initial est formée chaque orbitale de produit final. On peut ainsi identifier les réactions autorisant une transformation aisée des orbitales de produit initial en orbitales de produit final sans passer par des états de transition ou des produits intermédiaires d’énergie trop élevée. Cette analyse est plus complète que l’analyse par OF car elle examine non seulement les produits initiaux mais aussi les produits finaux.