



## C23 – Méthode des fragments



- Identifier des orbitales de fragments pouvant interagir.
- Peupler, interpréter et utiliser un diagramme d'OM.

Ce chapitre vise à étendre à des édifices plus complexes, les résultats et méthodes introduits lors de l'étude d'édifices diatomiques. La méthode mise en œuvre est appelée méthodes des fragments.



### Méthode des fragments

La méthode des fragments permet d'établir de manière qualitative le diagramme d'OM d'une entité en la fractionnant, de manière formelle, en sous-parties, nommées fragments, dont les orbitales sont connues.

Les orbitales des fragments sont combinées pour construire le diagramme d'OM si elles ne sont pas orthogonales et si elles ont des énergies suffisamment proches.

## 1. Molécule BeH<sub>2</sub> linéaire

Ce premier exemple vise à introduire la méthode de construction d'un diagramme d'OM par la méthode des fragments.



### Fragmentation

La fragmentation à privilégier doit présenter le maximum d'éléments de symétrie en commun avec l'édifice moléculaire à construire, en veillant à minimiser le nombre de liaisons formées. Ici, une fragmentation mettant en jeu d'un côté, un atome de béryllium et, de l'autre, une molécule de dihydrogène H<sub>2</sub> étirée est privilégiée.



### Choix des orbitales à combiner

- **Béryllium Be**
  - [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>0</sup> → 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et 2p<sub>z</sub>
  - Énergies : E<sub>2s</sub> = -9,4 eV et E<sub>2p</sub> = -6,0 eV
- **Dihydrogène étiré**
  - une OM σ liante et une OM σ\* anti-liante,
  - Énergies : proches de -13,6 eV.

La combinaison de ces six orbitales permet de construire six OM.

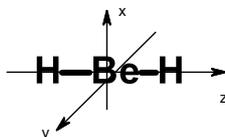
### Critère énergétique

Les énergies des orbitales sont assez proches pour négliger aucune interaction.

### Analyse des symétries

Avec le choix de repère proposé ci-dessous, l'édifice est symétrique par rapport aux plans  $xy$ ,  $yz$  et  $xz$ .

Par conséquent, il convient d'étudier les propriétés de symétrie des orbitales des fragments par rapport à ces 3 plans.



Orbitale	Be				H <sub>2</sub> étiré	
	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	$\sigma$	$\sigma^*$
<b>xy</b>						
<b>xz</b>						
<b>yz</b>						

Conclusion



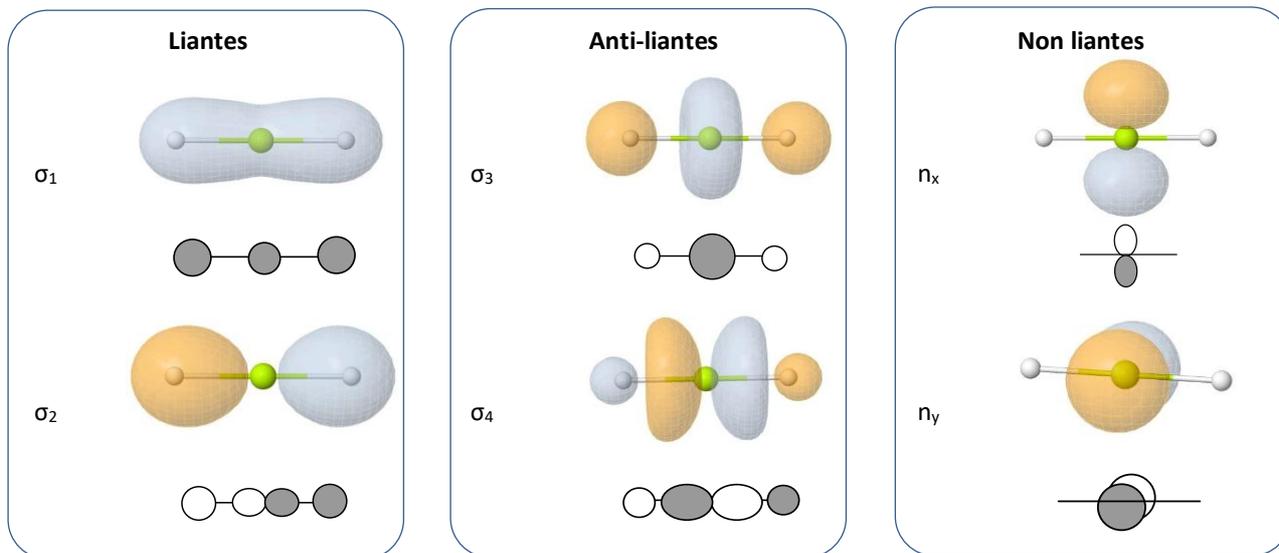
En déduire le diagramme d'OM de BeH<sub>2</sub> linéaire.

Peupler le diagramme avec le nombre d'électrons de valence adapté.

### Comparaison avec les résultats obtenus par les logiciels de modélisation

Il est intéressant de comparer les représentations conventionnelles des OM obtenues par combinaison des orbitales de fragments avec les surfaces d'isodensité calculées par des logiciels de modélisation.

Il est utile de remarquer que les OM  $\sigma$  sont de symétrie de révolution autour de l'axe reliant les atomes.



### Fichier des coefficients récupéré sur Orbimol

OM		1	2	3	4	5	6
Etat d'occupation		0	0	V	V	V	V
Energie (unité arbitraire)		-0,50	-0,43	0,09	0,09	0,12	0,26
Be	2s	0,69	0,00	0,00	0,00	0,72	0,00
	2p <sub>x</sub>	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
	2p <sub>y</sub>	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
	2p <sub>z</sub>	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00	0,83
H	1s	0,51	0,59	0,00	0,00	-0,49	-0,40
H	1s	0,51	-0,59	0,00	0,00	-0,49	0,40



Analyser succinctement les jeux de coefficients en lien avec les prévisions de la méthode des fragments.

## Comparaison avec les prévisions du modèle de Lewis



La représentation de Lewis de l'hydrure de béryllium fait apparaître deux liaisons Be–H et deux lacunes électroniques sur le béryllium. Un parallèle peut être fait avec le diagramme d'OM construit :

- Deux **OM liantes** sont occupées, résultat qui peut être rapproché du nombre de doublets liants utilisé sur la représentation de Lewis. Cependant, deux différences majeures peuvent être citées :
  - La densité électronique est par nature **délocalisée** dans le modèle des OM, alors qu'elle est localisée dans le modèle de Lewis,
  - Les deux **OM liantes** ne sont pas équivalentes ni du point de vue énergétique, ni du point de vue de la densité électronique, alors que le modèle de Lewis utilise des tirets équivalents pour modéliser la liaison Be–H.
- Les deux **OM non liantes**, localisées exclusivement sur le béryllium, sont inoccupées, ce qui peut être rapproché des deux lacunes électroniques portées par cet atome dans la représentation de Lewis.



### Introduction à la réactivité des édifices

On appelle **HO (haute occupée)** (en anglais, HOMO : *highest occupied molecular orbital*), l'orbitale moléculaire doublement occupée de plus haute énergie et **BV (basse vacante)** (en anglais, LUMO : *lowest unoccupied molecular orbital*), l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie.

La HO et la BV constituent les **orbitales frontalières (OF)** d'un édifice. Sous certaines conditions, elles sont porteuses d'informations sur la réactivité de l'entité : la **HO** renseigne sur la réactivité de l'édifice en tant que **nucléophile** alors que la **BV** renseigne sur sa réactivité en tant qu'**électrophile**.

Pour les entités chimiques radicalaires, la présence d'un électron célibataire rend caduques ces définitions. On nomme alors SOMO (*single occupied molecular orbital*) l'orbitale qui porte l'électron célibataire. Cette orbitale renseigne sur la réactivité du radical.

Les orbitales non liantes de l'hydrure de béryllium constituent deux BV dégénérées pour cette entité. Elles sont exclusivement localisées sur le béryllium et indiquent que, sous contrôle cinétique frontalier (aspect traité ultérieurement), c'est l'atome de béryllium qui constitue le site électrophile de l'entité. Ce résultat est à rapprocher du formalisme classique de la lacune électronique dans le modèle de Lewis qui conduisait à la même conclusion.

## 2. Exemple avec interaction de 3 orbitales : la molécule d'eau

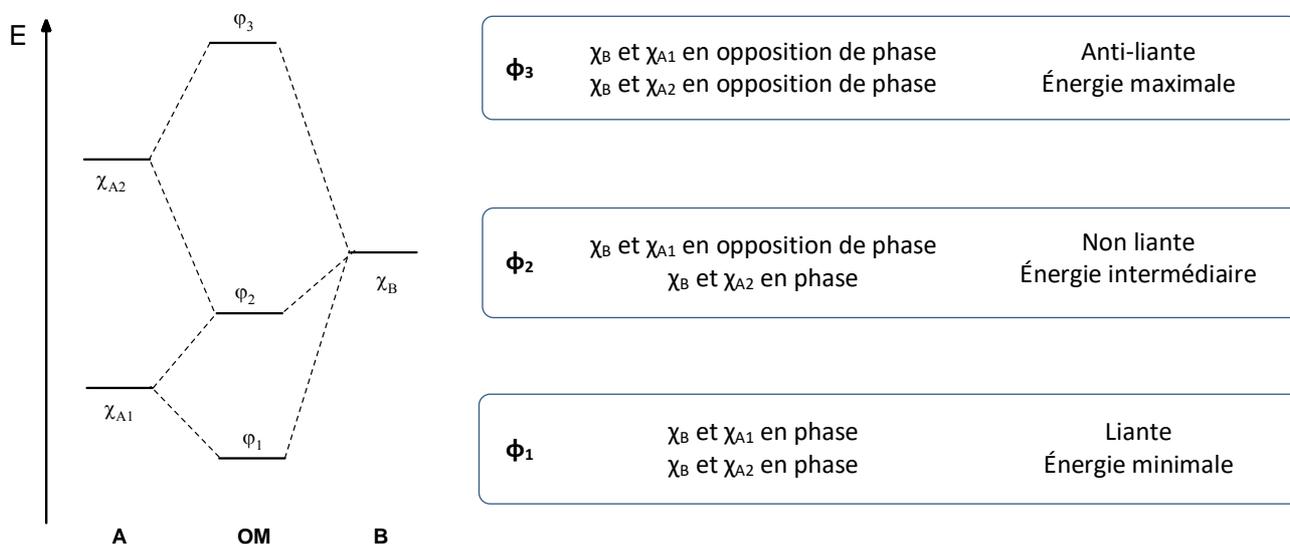
### 2.1 CADRE GENERAL

Deux fragments A et B en interaction peuvent mettre en jeu une interaction à 3 orbitales dès lors qu'une orbitale du fragment B vérifie les critères d'énergie et de recouvrement permettant la combinaison avec deux orbitales du fragment A. Les notations suivantes sont adoptées :

- Le fragment A intervient par deux orbitales,  $\chi_{A1}$  et  $\chi_{A2}$  telles que  $\chi_{A1}$  est d'énergie plus basse que  $\chi_{A2}$ ,
- Le fragment B par une orbitale  $\chi_B$ , suffisamment proche en énergie de  $\chi_{A1}$  et  $\chi_{A2}$ .
- L'orbitale  $\chi_B$  n'est orthogonale ni avec  $\chi_{A1}$ , ni avec  $\chi_{A2}$  (en revanche,  $\chi_{A1}$  et  $\chi_{A2}$  sont orthogonales entre elles comme toutes les orbitales d'un même fragment).

L'interaction de ces trois orbitales de fragments génère trois orbitales moléculaires :

- L'une **liante**, d'**énergie minimale**, issue du recouvrement **en phase** de toutes les orbitales de fragment,
- L'une **anti-liante**, d'**énergie maximale**, issue du recouvrement **en opposition de phase** de toutes orbitales,
- La dernière **quasi non liante** résultant d'un recouvrement en phase et d'un recouvrement en opposition de phase.



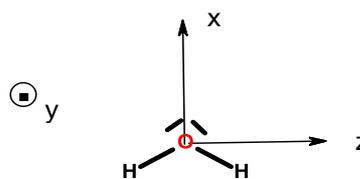
## 2.2 OM DE LA MOLECULE D'EAU

### Fragmentation

On privilégie ici une fragmentation avec un atome d'oxygène et une molécule de dihydrogène  $H_2$  étirée. La différence avec l'exemple précédent,  $BeH_2$ , tient à la géométrie de l'édifice, coudée ici, linéaire précédemment.

### Choix des orbitales à combiner

- **Oxygène O**
  - $[He] 2s^2 2p^4 \rightarrow 2s, 2p_x, 2p_y$  et  $2p_z$
  - énergies :  $E_{2s} = -33$  eV et  $E_{2p} = -17$  eV
- **Dihydrogène étiré**
  - une OM  $\sigma$  liante et une OM  $\sigma^*$  anti-liante,
  - énergies : proches de  $-13,6$  eV.



La combinaison de ces six orbitales atomiques permet de **construire six OM**.

### Critère énergétique

Même si l'écart d'énergie entre la  $2s$  de l'oxygène et les OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  de  $H_2$  étiré paraît important, nous n'allons pas chercher à simplifier l'étude en négligeant cette interaction.

### Analyse des symétries

L'origine du repère est placée au centre de l'atome d'oxygène. L'édifice est symétrique par rapport aux plans  $xy$  et  $xz$  uniquement (le plan  $yz$  n'est pas un plan de symétrie). Ce dernier plan n'est pas considéré dans l'analyse des propriétés de symétrie des orbitales des fragments.

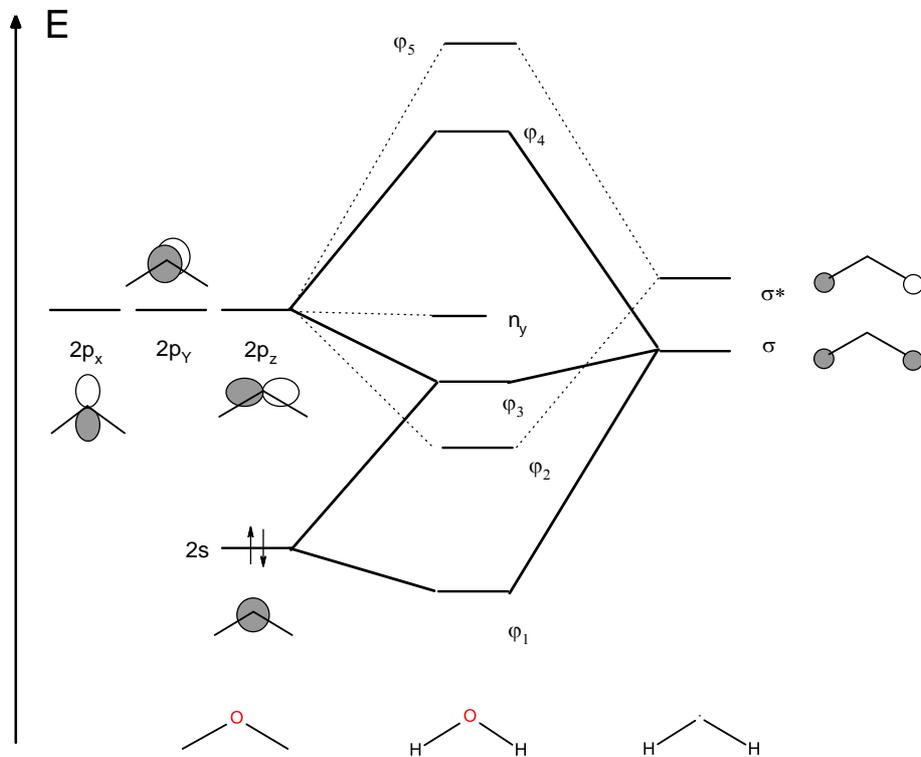
	Fragment O				Fragment H <sub>2</sub>	
	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	σ	σ*
xy	S	S	S	A	S	A
xz	S	S	A	S	S	S

**Conclusion :**

Les interactions suivantes seront prises en compte :

- Interaction à 3 orbitales : 2s, σ et 2p<sub>x</sub> (groupe SS)
- Interaction à 2 orbitales : σ\* et 2p<sub>z</sub> (groupe AS)

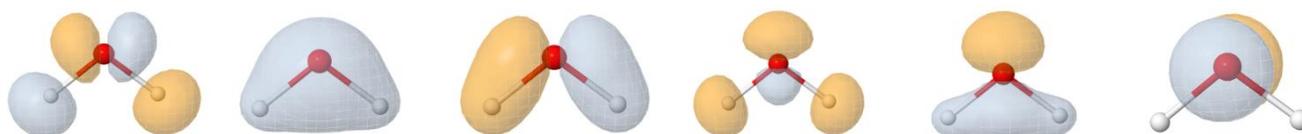
L'orbitale 2p<sub>y</sub> de l'oxygène, orthogonale à toutes les autres, devient une OM non liante pour H<sub>2</sub>O.



Déterminer la configuration électronique de l'eau. Identifier la HO et la BV.  
Représenter les OM issues des combinaisons à deux orbitales.



Attribuer une courbe d'isodensité à chaque OM du diagramme.



### Vers une forme moderne de la « règle de l'octet »

La règle de l'octet, surreprésentée dans les manuels scolaires car, en réalité, pertinente pour un nombre restreint d'éléments chimiques de la seconde période du tableau périodique, peut être réinterprétée dans le modèle des OM.

Dans la configuration électronique présentée pour l'entité  $\text{H}_2\text{O}$ , seules les OM liantes et non liantes sont peuplées. Ajouter des électrons à l'édifice conduirait à peupler des OM anti-liantes, processus qui affaiblirait l'édifice.

Ainsi, les édifices sont généralement stables tant que les OM anti-liantes restent vides, ce qui correspond ici, à une structure avec 8 électrons autour de l'oxygène.

### Résultats obtenus par un logiciel de modélisation

		$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$n_y$	$\varphi_4$	$\varphi_5$
O	2s	0,90	-	-0,36	-	0,26	-
	2pz	-	0,77	-	-	-	-0,91
	2py	-	-	-	1,00	-	-
	2px	0,15	-	0,80	-	0,57	-
H(gauche)	1s <sub>gauche</sub>	0,30	0,45	0,34	-	-0,55	0,30
H(droite)	1s <sub>droite</sub>	0,30	-0,45	0,34	-	-0,55	-0,30

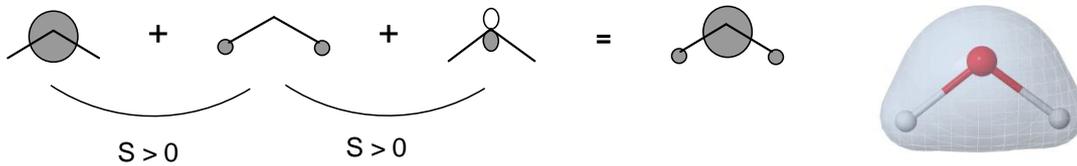


Analyser ces résultats en lien avec le travail mené par l'approche qualitative.

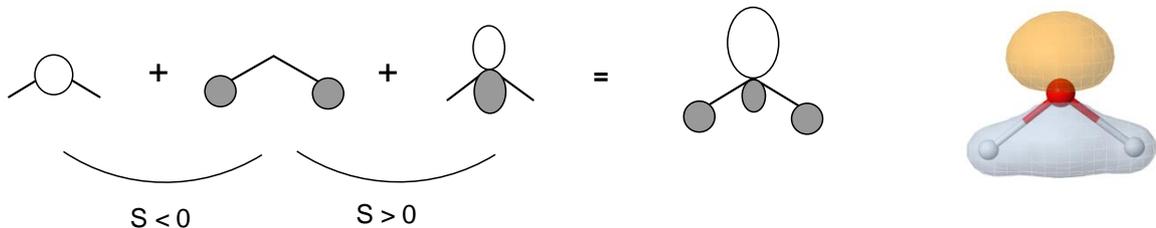
## Représentation des OM issues de la combinaison de 3 orbitales

Pour obtenir leur représentation, il faut revenir au schéma de principe d'une interaction à trois orbitales et envisager successivement les différents cas de recouvrement. Il faut cependant préciser qu'une représentation exacte est hors de portée puisque seul un logiciel de modélisation permet d'accéder aux valeurs des coefficients et, par conséquent, aux contributions exactes des différentes orbitales.

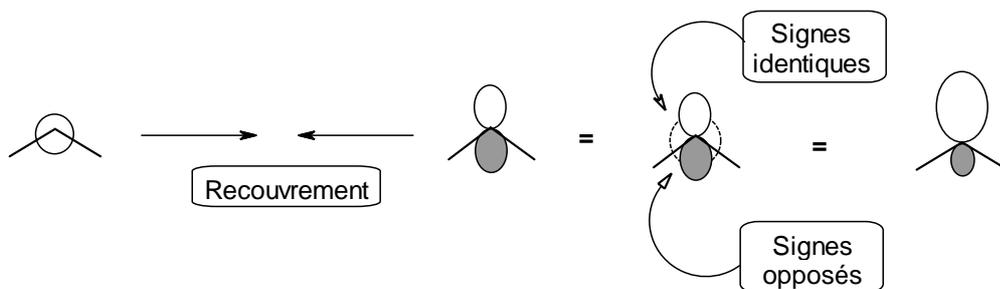
- **OM de plus basse énergie ( $\phi_1$ )** : l'OM  $\sigma$  de  $H_2$  est combinée en phase avec les OA 2s et  $2p_x$  (la surface d'isodensité permet de voir que la contribution de l'OA  $2p_x$  est largement minoritaire, ce qui peut se comprendre du point de vue des niveaux d'énergie des OA combinées).



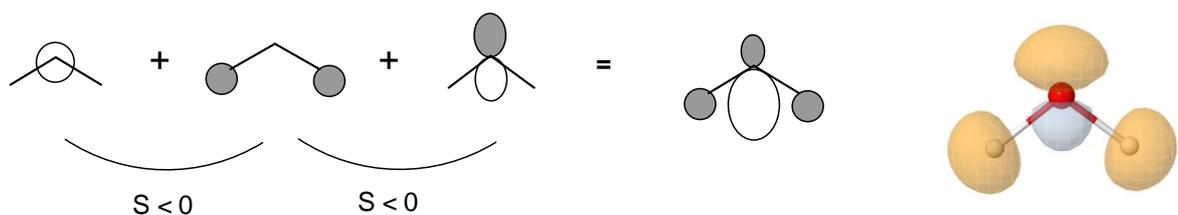
- **OM d'énergie intermédiaire ( $\phi_3$ )** : l'OM  $\sigma$  de  $H_2$  est combinée en opposition de phase avec l'OA 2s, mais en phase avec l'OA  $2p_x$ .



La désymétrisation de l'OM autour de l'oxygène peut s'expliquer par une « hybridation » des OA 2s et  $2p_x$  qui est constructive dans le demi-espace supérieur mais destructive dans le demi-espace inférieur.



- **OM d'énergie haute ( $\phi_4$ )** : l'OM  $\sigma$  de  $H_2$  est combinée en opposition de phase avec l'OA 2s et avec l'OA  $2p_x$ .



## Comparaison avec la représentation de Lewis

Si tant est que cela soit pertinent, on peut tenter de rapprocher les deux modèles et d'opérer des analogies.

- Le modèle de Lewis prévoit **deux doublets liants OH et deux doublets non liants sur l'oxygène**.
- Le modèle des OM prévoit **deux OM liantes** pour lesquelles la probabilité de présence sur les axes internucléaires OH n'est pas nulle, **une OM quasi non-liante** plutôt développée sur l'oxygène **et une OM non liante** exclusivement développée sur l'oxygène.

Si, de ce point de vue, il est possible de rapprocher ces deux modèles, le modèle de Lewis, trop simpliste, est incapable de prévoir la non-équivalence des doublets non liants de l'oxygène ou le caractère délocalisé de la densité électronique dans la structure.

## Une approche de la réactivité nucléophile de l'oxygène

Selon le formalisme introduit précédemment, l'orbitale « haute occupée » HO de l'eau correspond à l'orbitale non liante développée exclusivement sur l'atome d'oxygène. Cet atome constitue ainsi le site nucléophile de l'eau sous contrôle cinétique frontalier, résultat qui peut être rapproché des conclusions du modèle classique de Lewis.

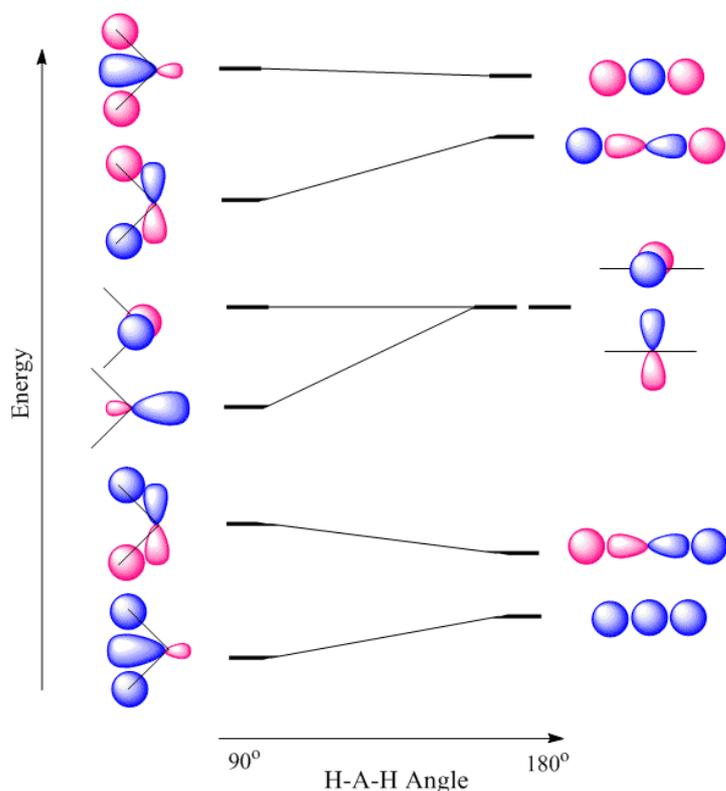


### Vers un modèle pour justifier la géométrie des entités ?

Un critère communément admis, mais exagérément simplificateur car ne prenant pas en compte les répulsions entre noyaux, pour privilégier une géométrie pour une entité consiste à privilégier celle conduisant à une HO d'énergie minimale (ou l'orbitale immédiatement sous la HO si celle-ci ne permet pas de conclure). Dans ce cadre, les diagrammes de Walsh s'avèrent très pratiques : ils illustrent l'évolution du niveau d'énergie des OM lorsque la géométrie de l'édifice est modifiée.



Analyser le diagramme de Walsh des structures de formule  $AH_2$  pour argumenter la prévalence de la géométrie coudée de  $H_2O$  et linéaire pour  $BeH_2$ . Justifier les modifications d'énergie des OM les plus basses lorsque l'entité linéaire est progressivement déformée pour adopter une géométrie coudée.



### 3. Hydrocarbures insaturés simples

#### 3.1 MOLECULE D'ETHYNE C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Ce premier exemple traite d'un hydrocarbure insaturé simple, l'éthyne, de formule brute C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, qui constitue l'alcyne le plus simple. Il permet de dégager quelques premiers résultats autour du système π d'édifices polyatomiques.



#### Fragmentation

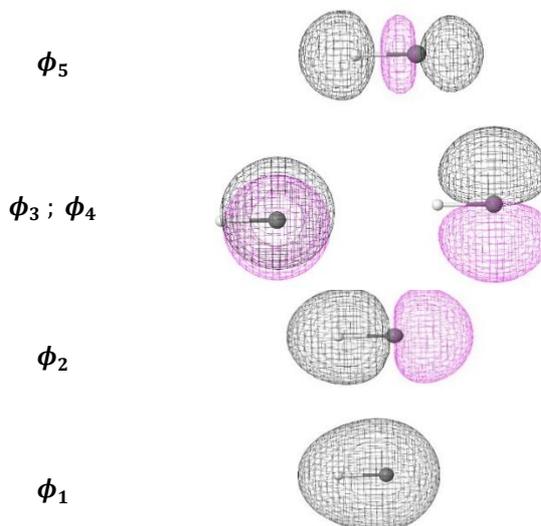
Nous retenons ici une fragmentation de l'éthyne en deux fragments CH. Le choix de fragmenter l'entité en C<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, bien que possible, aurait conduit à former plus de liaisons et à envisager deux interactions à 3 orbitales ce qui n'est pas simple lorsque traité sans logiciel de modélisation.



#### OM des fragments HC

Les données Orbimol font état des résultats suivants concernant les orbitales du fragment CH. Chaque fragment intervient par 5 orbitales. Le diagramme d'OM de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> fera intervenir 10 OM.

n°	occ	E(eV)	
5		3.878713	BV
3 à 4		-10.614079	SOMO
2		-13.408962	
1		-25.914777	



#### Analyse des symétries

Avec le choix de repère proposé ci-dessous, l'édifice est symétrique par rapport aux plans xy, yz et xz, mais **le plan xy n'étant pas un élément de symétrie pour les fragments**, il n'est pas utilisé.

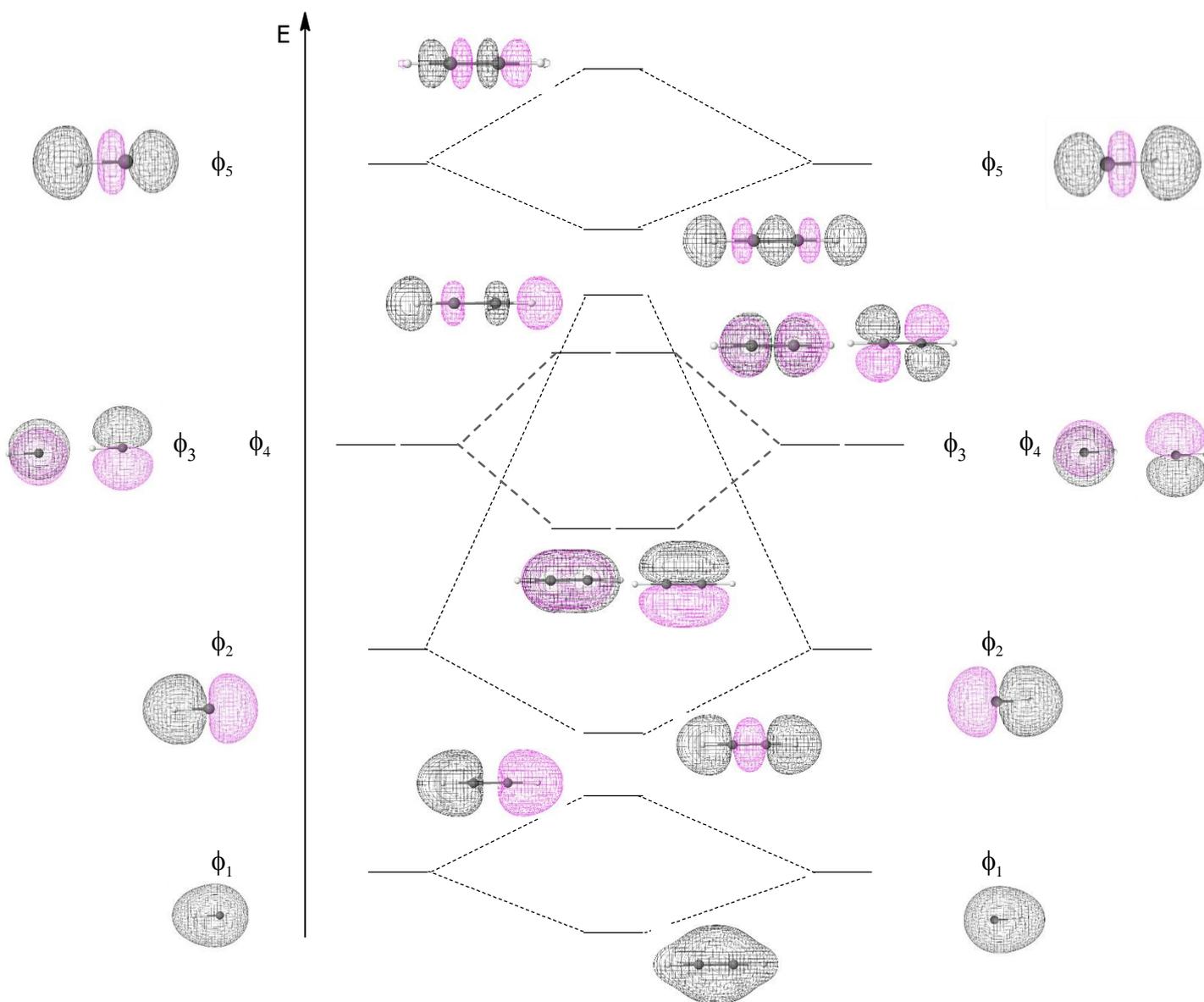
Orbitale	$\phi_1$	$\phi_2$	$\phi_3$	$\phi_4$	$\phi_5$
<b>xz</b>	S	S	A	S	S
<b>yz</b>	S	S	S	A	S

### Critère énergétique

L'analyse des symétries conduit à envisager *a priori* une interaction à 6 orbitales, mais les écarts d'énergie relativement élevés entre les orbitales  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  et  $\phi_5$  permettent de proposer de n'opérer que des interactions à deux orbitales.

#### Conclusion

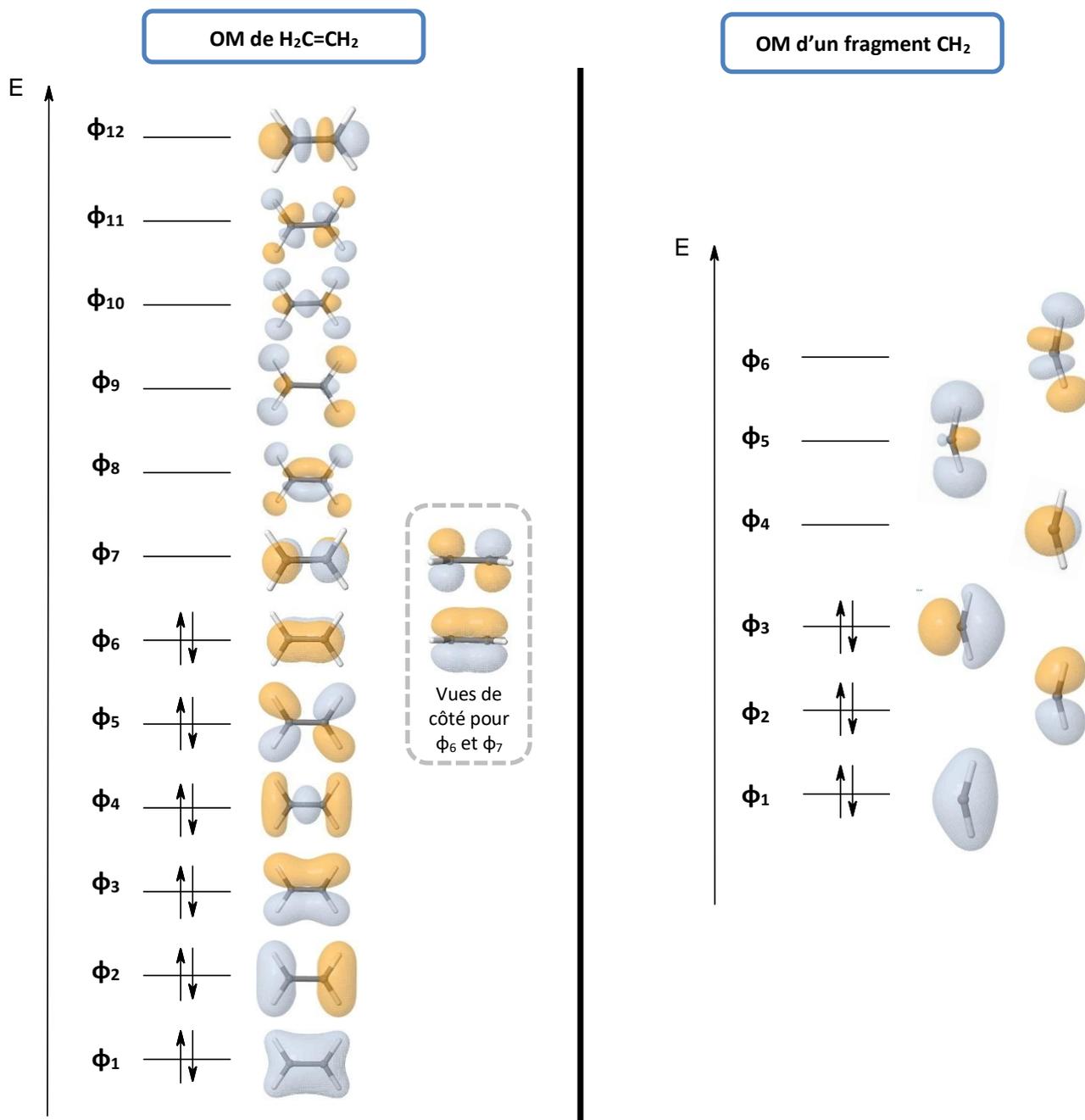
Le diagramme d'OM de  $C_2H_2$  est construit sur la base de 5 interactions mettant en jeu deux orbitales. Le diagramme présentera par conséquent 10 orbitales moléculaires : 5 liantes et 5 anti-liantes.



Analyser le diagramme. Identifier la HO et la BV.

### 3.2 MOLECULE D'ETHENE C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Il n'est pas question ici de reprendre *in extenso* la construction d'un diagramme d'OM, mais plutôt de tirer quelques conclusions du diagramme d'OM de l'éthène obtenu par combinaison des orbitales de deux fragments CH<sub>2</sub>.



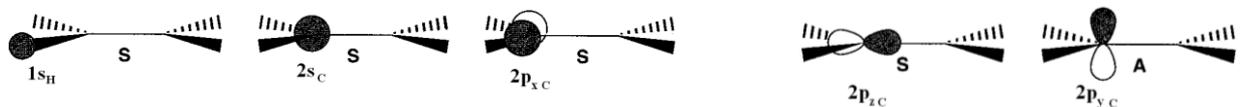
#### Système $\pi$ d'un édifice localement plan

Le **système  $\pi$**  de l'éthène (comme celui de l'éthyne) est constitué de l'ensemble des OM obtenues par combinaison exclusive d'OA p normales au plan de l'édifice.

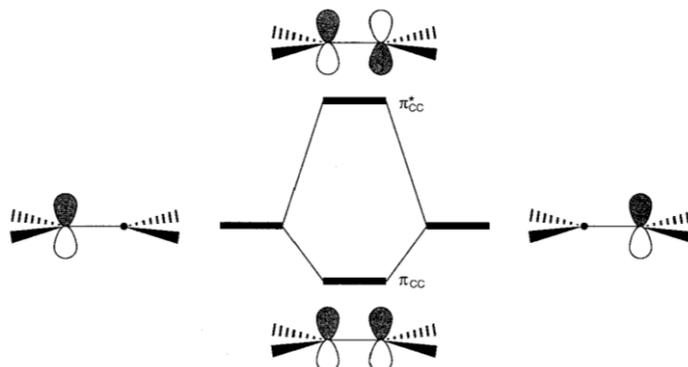
Ce constat se généralise : le système  $\pi$  d'un édifice localement plan peut être construit de façon autonome, **par combinaison des seules OA p normales au plan de l'édifice** puisque celles-ci forment un/des groupe-s de symétrie spécifique-s, pour lesquels le plan moléculaire est un plan d'anti-symétrie.

Pour clarifier le propos, on peut revenir aux OA des atomes constituant l'éthène : OA  $1s$  pour les atomes d'hydrogène, OA  $2s/2p_x/2p_y/2p_z$  pour les atomes de carbone.

En analysant la symétrie de ces OA par rapport au plan moléculaire dans lequel est inscrit l'éthène, on constate que les OA  $2p_y$  du carbone sont orthogonales à toutes les autres. Elles constituent un groupe de symétrie à part. Ces OA n'interagissent qu'entre elles par recouvrement latéral.

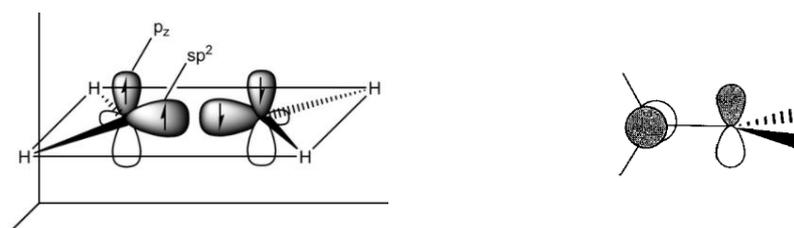


Leur combinaison conduit à un système de deux orbitales  $\pi$ , l'une liante, l'autre anti-liante, en tout point identique aux OM dont les surfaces d'isodensité ont été représentées à la page précédente.



### Blocage de la rotation libre autour d'une liaison multiple

Une autre conséquence du peuplement d'une OM  $\pi$  est la rigidité qu'elle induit vis-à-vis de la rotation autour de l'axe de liaison CC. La rotation d'un groupe  $CH_2$  par rapport à l'autre entraîne une diminution du recouvrement latéral  $\pi$ , pouvant aller jusqu'à son annulation pour un angle de torsion de  $90^\circ$ . Une telle rotation entraîne donc une augmentation du niveau d'énergie de l'OM  $\pi$  (HO) et par conséquent, une augmentation de l'énergie globale. Cette rotation est de fait déstabilisante. Au contraire, les OM  $\sigma_{CC}$  ne subissent pas de modification d'énergie consécutivement à cette rotation puisqu'elles présentent une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire.



### Liaisons multiples et réactivité

Dans le formalisme de Lewis, une liaison multiple est décrite au moyen de plusieurs « traits » sans qu'une distinction ne soit introduite du point de vue de la réactivité entre ces doublets. Le modèle des OM indique pourtant des énergies et des densités de probabilité de présence différentes entre les doublets  $\sigma_{CC}$  et  $\pi_{CC}$ .

Le modèle des OM éclaire la notion de **liaison double** : celle-ci est modélisée par une **OM liante  $\sigma$**  et une **OM liante  $\pi$** . Par analogie, une triple liaison est constituée d'une OM liante  $\sigma$  et de deux OM liantes  $\pi$ .

Les entités carbonées localement planes (dérivés éthyléniques, carbonylés, diènes conjugués, etc...) disposent ainsi d'un **système d'OM  $\pi$  obtenu par combinaison d'OA p normales au plan moléculaire**. Les OM du système  $\pi$  constituent souvent les **orbitales frontalières** de ces entités. Ces OM sont par conséquent la clé de compréhension de leur réactivité.



Construire le système  $\pi$  du méthanal.



Représenter les orbitales moléculaires  $\pi$  du butadiène à partir des données ci-dessous. Identifier les orbitales frontalières par analyse des surfaces nodales.

Coefficients	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
$\pi_a$	0,371	-0,601	0,601	-0,371
$\pi_c$	0,601	-0,371	-0,371	0,601
$\pi_e$	0,601	0,371	-0,371	-0,601
$\pi_d$	0,371	0,601	0,601	0,371