

# Enseigner la chimie organique avec les orbitales

## Présentation d'une base de données d'orbitales moléculaires

Patrick Chaquin et Franck Fuster

- Résumé** Les auteurs souhaitent par cet article inciter à une utilisation des orbitales moléculaires dans l'enseignement de la chimie organique dès la deuxième, voire la première année de l'enseignement supérieur. Pour cela, des prérequis évitant tout développement mathématique sont proposés, puis est présentée une base en ligne, récemment créée, d'orbitales moléculaires adaptées à cet enseignement. Enfin, quelques exemples montrent comment ces données peuvent être exploitées pour expliquer des mécanismes réactionnels de base.
- Mots-clés** Chimie organique, orbitales moléculaires, base de données d'orbitales, enseignement.
- Abstract** **Teaching organic chemistry using orbitals presentation of a database of molecular orbitals**  
The authors wish in this paper to prompt educators in organic chemistry to use molecular orbitals as soon as in undergraduate courses. For this purpose, we first propose a set of preliminary concepts which does not involve any mathematical features. Then we present a molecular orbital database containing nearly 250 molecules especially designed for chemical education. Finally, we show how these data could be used to clear up some selected basic reaction mechanisms.
- Keywords** **Organic chemistry, molecular orbitals, orbital database, education.**

Nous souhaitons ici tenter de convaincre que les orbitales moléculaires peuvent être utilisées avec profit et de façon systématique dès le début de l'enseignement supérieur de la chimie organique. Les programmes des classes préparatoires ont d'ailleurs déjà introduit ces notions sur la base de la méthode de Hückel. Cette utilisation rencontre pourtant deux difficultés.

D'abord, il peut y avoir une réticence de l'enseignant à manipuler des objets non encore définis de façon rigoureuse à ce niveau du cursus. Il suffit pourtant de les considérer, provisoirement, comme des outils, des données, et non comme l'aboutissement d'une théorie physique (la mécanique quantique), avec un certain nombre d'approximations mathématiques. L'analogie a pu être faite avec les méthodes spectroscopiques : il n'est nul besoin de maîtriser la mécanique quantique, l'électronique et les transformées de Fourier pour tirer profit d'un spectre IR ou de RMN. Nous proposons un exposé possible des prérequis minimaux permettant l'utilisation effective, essentiellement qualitative, des orbitales en chimie organique.

Ensuite, il n'est pas facile de disposer d'orbitales calculées propres à discuter un large éventail de réactions de la chimie organique. Pour cela, nous présentons une base de données d'orbitales moléculaires comprenant à ce jour plus de 250 molécules, substrats et réactifs, choisies à cet effet.

Nous illustrerons notre propos par quelques exemples de chimie organique de base dans lesquels l'utilisation des orbitales apparaît comme particulièrement judicieuse.

### Des prérequis allégés pour aborder la « chimie orbitale »

#### *L'orbitale moléculaire, guère plus mystérieuse que l'orbitale atomique*

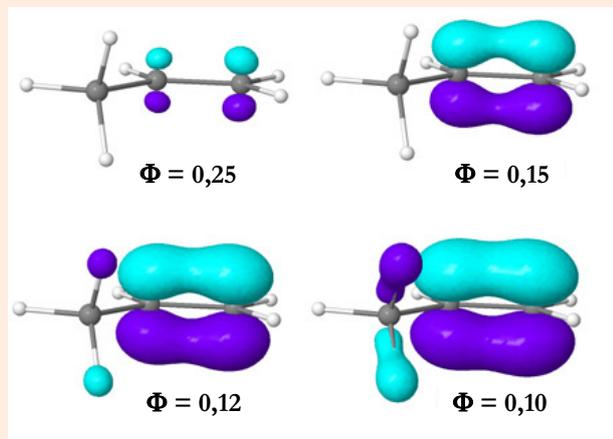
La description orbitale des molécules peut être comprise dès l'acquisition de la notion d'orbitale atomique (OA) sous sa forme la plus élémentaire. Les électrons d'une molécule se répartissent en couches, occupées ou non par des électrons. À chaque couche occupée est associée une énergie approximativement égale à l'opposé de l'énergie d'ionisation. L'énergie des couches vacantes correspond, de manière au moins semi-quantitative, à l'énergie d'attachement électronique. Chaque électron est décrit par une « fonction d'onde », l'orbitale moléculaire (OM), qui peut être positive ou négative en un point de l'espace. Son carré

#### Abréviations

BV : orbitale vacante de plus basse énergie (en anglais LUMO, « lowest unoccupied molecular orbital »).  
HO : orbitale occupée de plus haute énergie (en anglais HOMO, « highest occupied molecular orbital »).  
HO-1 : l'orbitale d'énergie juste inférieure à HO.  
OA : orbitale atomique.  
OM : orbitale moléculaire.

## Encadré 1

## « Faire parler » les orbitales en modifiant la valeur caractéristique de la représentation graphique



La modification de la valeur  $\Phi$  de l'isosurface (« cut-off », en unités atomiques) peut fournir de précieux renseignements comme le montre l'exemple ci-dessus de la HO du propène.

Une valeur élevée ( $\Phi = 0,25$ ) montre la localisation principale de l'OM et la participation prédominante de deux orbitales 2p des carbones, ainsi que la polarisation (présence d'un plus grand coefficient sur le C1).

Une valeur plus faible (0,15) met en évidence son caractère d'orbitale  $\pi$  liante. Sa polarisation est encore nettement distinguée. Avec une valeur de 0,12, on fait apparaître des localisations secondaires, ici la participation des orbitales 1s des hydrogènes au système  $\pi$ , ou hyperconjugaison.

Enfin, avec  $\Phi = 0,10$  on voit en outre la participation du carbone du méthyle (donc des liaisons  $\sigma$  C-H) à l'hyperconjugaison. En revanche, la polarisation de la liaison  $\pi$  devient moins nette.

Lorsque  $\Phi$  tend vers zéro, l'orbitale tend à occuper tout l'espace.

représente la densité de probabilité de présence de l'électron (ou densité électronique) en ce point. Une surface d'isovaleur (absolue) de la fonction d'onde constitue une représentation graphique de l'orbitale ; elle délimite un volume enfermant une fraction plus ou moins grande de l'électron et reflète sa localisation dans la molécule (voir encadré 1). Notons que le signe d'une orbitale en un point de l'espace n'a qu'une valeur relative : une orbitale et son opposé décrivent le même état physique. Le remplissage des niveaux moléculaires à l'état fondamental se fait, comme pour les atomes, par ordre croissant d'énergie en suivant la règle de Hund et le principe d'exclusion de Pauli : deux électrons au maximum peuvent présenter la même fonction d'onde ; ils ne diffèrent alors que par leur spin et constituent une « paire électronique ».

Les orbitales moléculaires sont généralement obtenues par une combinaison linéaire – un « mélange » – des orbitales atomiques, limitées aux orbitales de valence dans les méthodes les plus simples. Les contributions de ces orbitales atomiques apparaissent souvent assez clairement dans la représentation graphique de l'orbitale moléculaire.

La différence essentielle entre OA et OM est que cette dernière a des propriétés non liante/liante/antiliante :

- Une orbitale essentiellement localisée sur un seul atome est non liante. Son énergie serait à peu près la même en l'absence du reste de la molécule. Les « paires libres » de

la représentation de Lewis correspondent souvent à une orbitale non liante doublement occupée.

- Une orbitale liante entre deux atomes A et B est essentiellement localisée « entre » leurs noyaux (au sens large), que la présence de charge négative tend à attirer l'un vers l'autre (cf. les doublets liants de Lewis). Son énergie augmente si la liaison est distendue.

- Une orbitale antiliante entre deux atomes A et B présente un « élément nodal », c'est-à-dire qu'elle change de signe en passant par la valeur zéro sur une surface coupant le segment AB. Elle est donc localisée essentiellement dans la région extérieure à ce segment. De ce fait, elle attire l'un des noyaux plus fortement que l'autre et tend donc à les dissocier l'un de l'autre. Son énergie diminue si la liaison est rompue.

Le diagramme de Berlin [1] pour une molécule diatomique symétrique (figure 1) donne une idée générale de la notion de liaison/antiliante. Dans ce diagramme, la courbe 0 partage l'espace en une région où la présence d'électron exerce sur les noyaux des forces ayant, sur l'axe moléculaire, une composante plus ou moins attractrice (valeurs positives) et une région où cet effet est plus ou moins répulsif (valeurs négatives).

## Les orbitales frontalières, « couche de valence » de la molécule

L'orbitale occupée de plus haute énergie (HO, en anglais HOMO) contient les électrons de plus faible énergie d'ionisation (voir encadré 2), les plus à même d'être « donnés » dans une interaction avec une autre molécule. Les nucléophiles se caractérisent donc par une HO d'énergie élevée. À l'inverse, l'orbitale vacante de plus basse énergie (BV, en anglais LUMO) est la plus à même d'« accueillir » les électrons d'un nucléophile. Les électrophiles se caractérisent par une BV de basse énergie. Les « paires libres » et les « lacunes » de la couche de valence d'un atome dans la représentation conventionnelle des bases et acides de Lewis correspondent à leur couple HO-BV. On peut donc dire, par extension, que ce couple est en quelque sorte la « couche de valence de la molécule ».

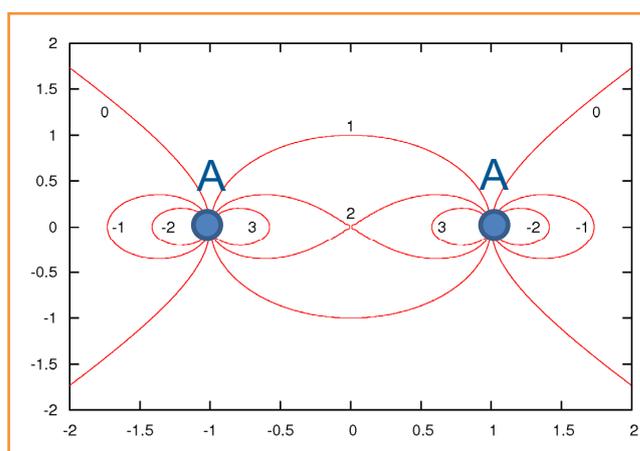


Figure 1 - Diagramme de Berlin pour une molécule diatomique symétrique  $A_2$ .

Les noyaux sont situés aux points (-1, 0) et (+1, 0) d'une unité arbitraire. En un point de l'espace, un électron exerce une force tendant à rapprocher les noyaux (valeurs positives) ou à les éloigner (valeurs négatives). Les courbes rouges sont des isovaleurs de ces forces.

## Encadré 2

Énergies orbitales et charges atomiques :  
quelle signification physique ?

Selon le théorème de Koopmans, l'énergie Hartree-Fock d'une orbitale occupée est approximativement égale à l'opposé de l'énergie d'extraction de l'électron correspondant. Ainsi, l'énergie de la HO est l'opposé de l'énergie de première ionisation. La méthode AM1 (voir encadré 3 p. 40) fournit des résultats plutôt satisfaisants comme l'attestent ces quelques données, en eV (valeur expérimentale entre parenthèses) :  $\text{CH}_4$  : 13,3 (12,6) ;  $\text{C}_2\text{H}_4$  : 10,6 (10,5) ;  $\text{C}_6\text{H}_6$  : 9,6 (9,2) ;  $\text{CH}_3\text{OH}$  : 11,2 (10,8).

Le sens physique des OM vacantes est plus problématique. L'énergie de la BV évolue qualitativement comme l'opposé de l'affinité électronique, mais se situe généralement nettement trop haut.

La « charge atomique », terme employé par commodité, n'est pas une grandeur observable. En toute rigueur, une molécule ne contient pas d'« atomes », mais des noyaux et des électrons. Il est cependant important pour le chimiste de savoir si le voisinage de chaque noyau est enrichi ou appauvri en électrons, par rapport à l'atome neutre. Il existe de nombreuses méthodes de calcul de charges atomiques qui comportent toujours une part d'arbitraire dans l'attribution des électrons à chaque noyau. Les valeurs données ici sont les « populations de Mulliken ». Soit un système modèle de deux atomes et deux orbitales atomiques. L'OM normalisée  $\Phi$ , combinaison linéaire des deux OA  $\chi_A$  et  $\chi_B$  des deux atomes A et B également normalisées, est :

$$\Phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

Si un électron occupe cette orbitale, sa densité en chaque point est  $\Phi^2$ , dont l'intégrale sur tout l'espace est égale à 1.

$$1 = \int \Phi^2 dv = c_A^2 \int \chi_A^2 dv + c_B^2 \int \chi_B^2 dv + 2 c_A c_B \int \chi_A \chi_B dv$$

Comme les OA sont normalisées, les deux premières intégrales sont égales à 1 et la troisième est le recouvrement  $S_{AB}$  des fonctions atomiques, soit :

$$1 = c_A^2 + c_B^2 + 2 c_A c_B S_{AB}$$

L'électron se partage donc en trois fractions : les deux premières sont attribuées à A et B respectivement ; la fraction  $2c_A c_B S_{AB}$ , appelée « population de recouvrement » est partagée à égalité entre A et B. Cette méthode a le mérite d'être simple et disponible dans les fichiers de résultats standard. Elle souffre de certaines insuffisances : mauvaise description des liaisons fortement ioniques, résultats aléatoires, voire aberrants, quand on utilise des bases étendues. Mais en base minimale, elle donne généralement des résultats satisfaisants pour des études comparatives des molécules organiques. Signalons qu'elle est utilisée implicitement lors du calcul classique des charges  $\pi$  par la méthode de Hückel dans laquelle les recouvrements  $S_{AB}$  sont négligés.

OrbiMol, une base de données dédiées  
aux orbitales moléculaires

OrbiMol est une base de données qui compte à ce jour plus de 250 molécules [2]. Son utilisation en ligne repose sur une interface web « intuitive » de l'applet java Jmol qui est un outil gratuit de visualisation 3D de molécules [3] (figure 2). Par conséquent, l'utilisation d'OrbiMol ne nécessite que l'installation de java [4] sur l'ordinateur de l'utilisateur, ce qui assure sa compatibilité avec la plupart des navigateurs.

Dès son origine, cette base de données libre de droits a été conçue pour une utilisation rapide et didactique. Le bandeau supérieur où est spécifiée la version de la base de données permet l'accès à tout instant au mode d'emploi en ligne. Le choix de la molécule à visualiser se fait par le menu où toutes les molécules sont classées par thème. Ce classement donne une idée des fonctions organiques ou des structures que l'utilisation d'OrbiMol permet d'étudier.

Lorsque la molécule est choisie dans le menu, la fenêtre principale affiche sa structure en trois dimensions ainsi que

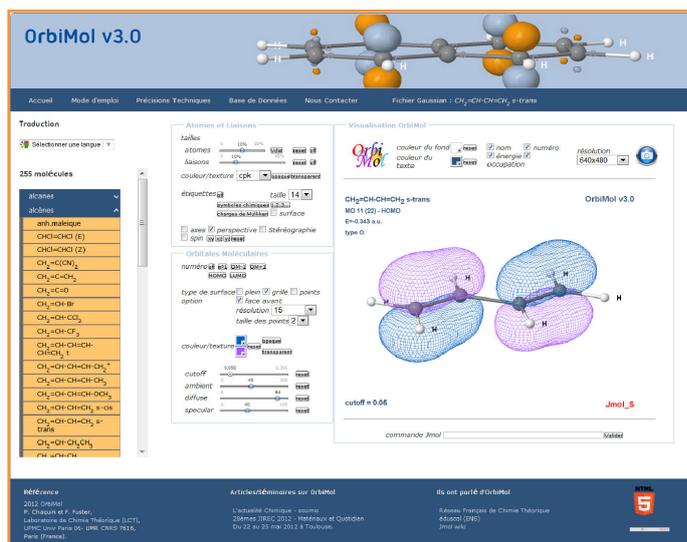


Figure 2 - L'interface d'OrbiMol [2].

les options liées à cette représentation. La section *Atomes et Liaisons* sert à modifier la *taille*, la *couleur*, la *texture*, permettant de personnaliser la représentation « boules-bâtons ». Les étiquettes sont ajustables suivant les informations que l'utilisateur veut afficher. Les autres options, à savoir *perspective*, *3D*, et *axes*, *spin*, *xy*, *xz*, *yz*, donnent accès à la perception visuelle pour les premières et à la rotation autour des axes pour les dernières.

Par défaut, la représentation spatiale de la HOMO s'affiche dans la section *Visualisation OrbiMol*. Les autres orbitales sont accessibles grâce aux options supplémentaires *LUMO*,  $n^\circ 1$ , *OM-1* (précédente), *OM + 1* (suivante) de la section *Orbitales Moléculaires*. Le *type*, la *texture*, la *couleur* et la *résolution* de la surface d'isovaleur sont totalement paramétrables par les options homonymes. Le curseur *cutoff* permet de modifier la valeur de l'isosurface et ainsi d'appréhender la localisation électronique au sein de la molécule : une valeur élevée donne la localisation principale, une valeur plus faible révèle la localisation secondaire (voir encadré 1).

Une fois l'orbitale moléculaire représentée et sa représentation personnalisée, il est possible de changer la couleur du fond et de réaliser une capture d'écran pour insérer cette représentation dans un texte. La résolution de la capture est modifiable en amont.

Enfin, la section *Fichier Gaussian* donne la possibilité de visualiser et de sauvegarder le fichier de sortie du calcul effectué par le programme de Chimie Quantique Gaussian 03 [5] (voir encadré 3). OrbiMol lit toutes les informations nécessaires dans ce fichier (coordonnées des atomes, orbitales moléculaires, énergies, occupations, charges de Mulliken, etc.). La sauvegarde de ce fichier permet son utilisation par des programmes de visualisation moléculaire (Jmol, GaussView, Molden, etc.).

Outre des molécules organiques, la base comporte : des molécules inorganiques, des « fragments »  $\text{H}_n$  pour la construction de diagrammes orbitales, des molécules déformées pour la construction de diagrammes de Walsh, les modes de vibration d'une vingtaine de molécules, la représentation de la fonction de localisation électronique (ELF, « electron localization function ») de molécules types illustrant une approche topologique de la liaison chimique.

**Encadré 3****Méthode de calcul**

Tous les résultats présentés sont disponibles dans le site OrbiMol. Il était important d'utiliser une méthode de calcul unique pour préserver le caractère comparatif des résultats. Nous avons choisi la méthode « semi-empirique » AM1 (Austin Model 1) développée par Dewar en 1985. Il s'agit d'une méthode de type « champ autocohérent » (SCF, « self-consistent field »), ou encore méthode de Hartree-Fock, donc itérative, assortie de certaines approximations :

- seuls les électrons de valence sont traités explicitement, les électrons internes étant considérés comme un « écran » ;
- on utilise une « base minimale » d'orbitales atomiques, c'est-à-dire une seule fonction pour chaque orbitale de la couche de valence. Ainsi, pour les éléments de la deuxième période, les quatre fonctions :  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  ;
- un certain nombre de termes de répulsion électroniques sont négligés et compensés par une paramétrisation empirique des autres termes.

C'est une méthode d'un bon rapport qualité/temps de calcul qui convient à l'étude semi-quantitative des molécules organiques. La géométrie moléculaire a été optimisée avec la même méthode. Cependant, la géométrie expérimentale a été utilisée pour les petites molécules.

**Exemples d'utilisation****L'interaction réactive**

L'interaction réactive en chimie organique débute dans de nombreux cas par un transfert partiel d'une paire d'électrons d'une molécule B à une molécule A, première étape de la formation d'une liaison  $B^+-A^-$ . Dans ce processus, A joue un rôle d'acide/électrophile et B un rôle de base/nucléophile. On conçoit que ceci sera d'autant plus aisé que l'écart énergétique HO(B)-BV(A) sera plus faible. Encore faut-il pour cela qu'il existe un « chemin » pour ce transfert lorsque les deux molécules se trouvent à distance d'interaction. C'est là qu'intervient le « recouvrement ». En un point de l'espace, les fonctions d'onde de A et B s'additionnent algébriquement selon leurs phases relatives, d'où résultera une augmentation ou une diminution de la densité électronique en ce point. L'approche de deux « gros » lobes va donner un grand recouvrement, une région commune à l'OM donatrice et à l'OM acceptrice. Si plusieurs lobes se recouvrent, il faut considérer que les recouvrements des lobes de signes contraires se retranchent de ceux des lobes de même signe. En revanche, le signe absolu de deux lobes se recouvrant n'a pas d'importance, puisque, comme précisé auparavant, chaque orbitale n'est définie qu'au signe près. On n'est pas obligé d'évoquer l'expression mathématique de ce recouvrement qui peut être accepté de façon intuitive, le terme étant fort heureusement assez parlant.

**Étude de la réactivité : méthode, limitations et précautions**

La réaction la plus probable est celle qui correspond à la plus forte interaction HO-BV des réactifs, déterminée suivant les trois règles suivantes :

1. Si les deux recouvrements HO-BV sont nuls, la réaction ne se produit pas.
2. Si les deux recouvrements HO-BV sont non nuls, l'interaction prédominante est celle qui correspond à la plus petite différence d'énergie HO-BV.

3. Si plusieurs géométries d'approche donnent lieu à cette interaction HO-BV, l'approche privilégiée est celle qui présente le plus grand recouvrement.

L'interaction entre réactifs correspond au début de la réaction. Elle reflète assez bien l'état de transition, à condition qu'il soit proche des réactifs. La méthode ne s'appliquerait donc légitimement qu'aux réactions sous contrôle cinétique à état de transition précoce, donc nettement exothermiques selon le « postulat de Hammond ».

En première approximation, on ne tient compte que des interactions orbitales, en négligeant les interactions coulombiennes entre charges atomiques, selon la partition de l'énergie de Klopman-Salem. De fait, les interactions coulombiennes sont fortement atténuées par la présence du solvant et sont en général négligeables entre espèces neutres. D'ailleurs, elles vont souvent dans le même sens que l'interaction frontalière. Elles pourront cependant devenir discriminantes, notamment si l'une des espèces est chargée, comme dans la compétition substitution nucléophile-élimination.

Lorsqu'on a affaire à des orbitales frontalières dégénérées ou quasi-dégénérées, la réaction peut être contrôlée non par la HO seule mais par les deux orbitales HO et HO-1 (celle d'énergie juste inférieure à HO), voire par la HO-1 seule. Dans ce dernier cas, on parle de « contrôle sous-jacent ». Dans certains cas, les écarts énergétiques des deux couples HO-BV sont comparables et il sera alors prudent de vérifier que ces deux interactions ne sont pas antagonistes.

Enfin, il ne faut pas oublier qu'on examine des molécules isolées en l'absence de solvant. Ceci conduit notamment à des valeurs exagérées des énergies orbitales des ions, mais qui conservent un caractère comparatif.

Compte tenu des approximations inhérentes à la méthode des orbitales frontalières, s'ajoutant à celles impliquées dans leur calcul, on se gardera de lui accorder foi en présence de différences minimales entre deux processus à comparer. Si on se fonde sur des différences de localisation électronique, il faut à tout le moins qu'elles soient nettement visibles sur la surface d'isovaleur de la fonction d'onde (voir *encadré 1*). En tout état de cause, une méthode qualitative ne peut indiquer que des tendances. Mais malgré toutes ces limitations, en pratique, la méthode s'applique avec succès au-delà de son domaine de validité théorique et conduit à des conclusions correctes, selon N.T. Ahn, dans 80 % des cas [6].

**Structure électronique des molécules****Liaisons  $\sigma$  et liaisons  $\pi$** 

La comparaison des OM associées aux liaisons C-C de l'éthane et de l'éthylène (*figure 3*) montre que la double liaison est décrite à l'aide de deux OM de caractéristiques différentes,  $\sigma$  et  $\pi$ . On notera la similitude des orbitales  $\sigma$  de l'éthane et de l'éthylène. L'orbitale  $\pi$  est localisée dans des régions moins liantes (cf. *figure 1*) que l'orbitale  $\sigma$ , et la liaison correspondante est par conséquent plus faible. L'énergie moyenne de dissociation d'une liaison  $\sigma_{CC}$  est en effet d'environ 350 kJ/mol contre 250 kJ/mol pour la liaison  $\pi$ . On pourra également montrer l'origine de ces orbitales en construisant l'éthylène par interaction de deux fragments  $CH_2$ .

**Liaisons localisées sur plusieurs centres**

Il s'agit de toutes les molécules qui ne sont pas ou mal représentées par une seule structure de Lewis. On parle alors de liaisons « délocalisées » dont la description requiert le concept de mésomérie.

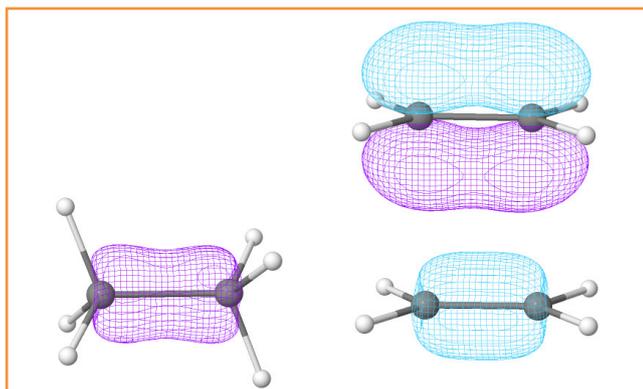


Figure 3 - Liaisons C-C. Orbitale  $\sigma$  de l'éthane (à gauche), orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  de l'éthylène (à droite).

Dans le cas de l'ozone, deux formes mésomères de poids égal sont indispensables à la description de la molécule :



Les orbitales montrent que sur les deux doublets impliqués dans la mésomérie, l'un est non liant, partagé par deux oxygènes, et correspond à l'orbitale non liante  $\pi_2$ , et l'autre liant, correspondant à l'orbitale  $\pi_1$  répartie sur les deux liaisons, soit deux « demi-liaisons  $\pi$  » (figure 4a).

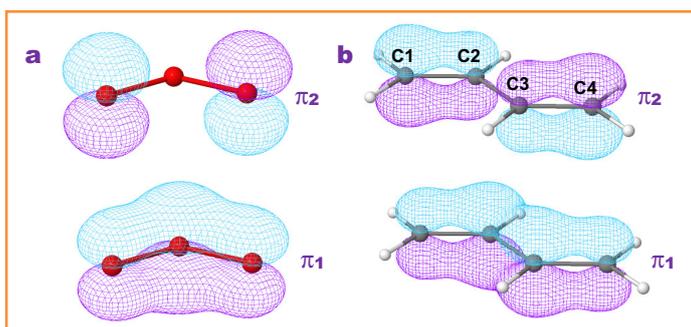
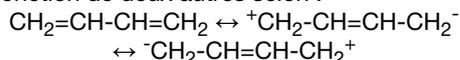


Figure 4 - Orbitales  $\pi$  doublement occupées (a) de l'ozone ; (b) du butadiène.

Dans le butadiène, une seule structure de Lewis représente assez bien la molécule, mais peut être améliorée par l'adjonction de deux autres selon :



Mais quelle est la contribution de ces formes ioniques ? L'examen des orbitales  $\pi$  occupées (figure 4b) montre que  $\pi_1$  est fortement liante entre les carbones centraux C2-C3, mais que  $\pi_2$  est antiliante entre ces atomes. Il ne peut en résulter qu'une liaison  $\pi$  assez faible, donc un faible poids des formes ioniques (un site permet son calcul en ligne [7]).

En familiarisant l'étudiant avec la description orbitaire, on peut aussi combattre une fréquente mésinterprétation des formes mésomères comme « molécules isomères en équilibre thermodynamique ».

### Électrophiles et nucléophiles

Une fois définis ces deux termes, l'étudiant admet aisément que les ions négatifs, les molécules neutres possédant un site négatif et les molécules possédant un doublet libre se

comportent comme des nucléophiles. Mais, plus généralement, ce caractère se traduit par une énergie élevée de la HO, ce qui ébauche un classement par pouvoir nucléophile (figure 5). On pourra aussi observer que la HO peut être plus ou moins « volumineuse » ou orientée, donc plus ou moins apte au recouvrement. On remarquera l'influence de l'électronégativité de l'atome lourd et de la charge dans les molécules et ions :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  etc.

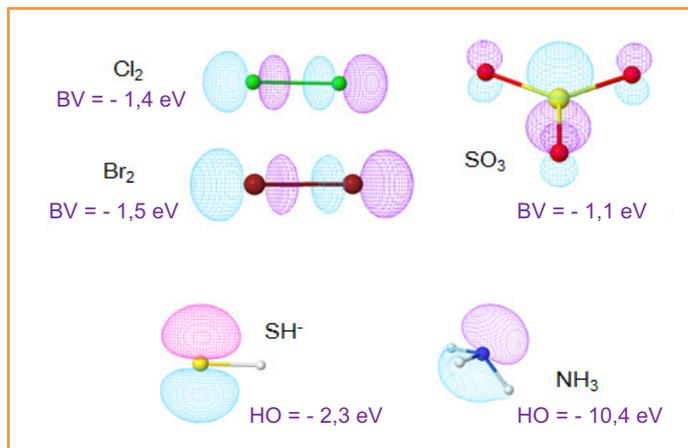


Figure 5 - HO des nucléophiles  $\text{NH}_3$  et  $\text{SH}^-$  ; BV des électrophiles  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  et  $\text{SO}_3$ .

La même étude peut se faire avec la BV des électrophiles. Le caractère électrophile des dihalogènes, qui ne présentent pourtant ni polarité ni lacune électronique, est dû à la présence d'une orbitale  $\sigma^*$  de basse énergie pointant de part et d'autre de la molécule, ce qui explique la géométrie de leur attaque « en piqué ».

Les molécules ayant une HO de basse énergie et une BV de haute énergie sont des électrophiles et nucléophiles faibles et ne présentent pas de liaisons fragiles. Elles sont en conséquence relativement inertes chimiquement : alcanes (méthane :  $\text{HO} = -13,3$  eV ;  $\text{BV} = 4,7$  eV), fluoroalcanes ( $\text{CF}_4$  :  $\text{HO} = -15,2$  eV ;  $\text{BV} = 1,6$  eV), diazote ( $\text{HO} = -14,4$  eV ;  $\text{BV} = 1,1$  eV)...

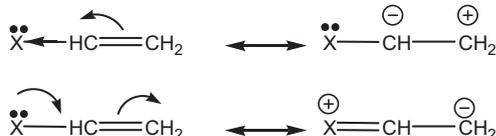
### Effets électroniques des substituants : exemple de l'éthylène substitué

La présentation des effets électroniques des substituants est souvent une source de perplexité pour l'étudiant et, en conséquence, un casse-tête pour l'enseignant.

Si on considère l'éthylène monosubstitué, l'effet du substituant est double : modification de la réactivité globale d'une part, et polarisation de l'orbitale  $\pi$  d'autre part, ce qui induit une régiosélectivité de l'attaque électrophile. Il est commode de distinguer les effets  $\sigma$  ou inductifs des effets  $\pi$  ou mésomères. L'effet inductif résulte d'une différence d'électronégativité entre le carbone et l'atome lié X, d'où une polarisation de la liaison C-X qui induit une perturbation de l'orbitale  $\pi$  de l'éthylène. L'effet mésomère a pour origine un recouvrement  $\pi$  entre des orbitales du substituant et celles des carbones. Il se traduit en général par un transfert électronique et c'est alors en quelque sorte une interaction électrophile-nucléophile intramoléculaire.

Malheureusement, ces deux effets agissent souvent en des sens opposés. Par exemple, les substituants X saturés à paire libre (X = halogène, OR, SH,  $\text{NH}_2$ ...) sont en général accepteurs  $\sigma$  (X étant plus électronégatif que C), mais

donneurs  $\pi$  ; en effet, ils possèdent des orbitales occupées de haute énergie (paires libres) et leurs orbitales vacantes ( $\sigma^*$ ) sont d'énergie beaucoup plus élevée que celle de l'orbitale  $\pi^*$  de l'éthylène. Ceci conduit aux deux effets antagonistes respectifs :



Le calcul de l'orbitale  $\pi$  (HO) permet de déterminer le bilan de ces deux interactions (figure 6). En effet, un substituant globalement donneur enrichit le groupement C=C en électrons et donc déstabilise ses orbitales. On constate par exemple qu'avec le substituant OH (modèle de OR), l'orbitale  $\pi$  est d'énergie plus élevée que celle de l'éthylène : OH est donc globalement donneur, l'effet  $\pi$  l'emportant sur l'effet  $\sigma$ . On met aussi en évidence l'effet de  $\text{CH}_3$ ,  $\sigma$  accepteur, puisque le carbone est plus électronégatif que H, mais globalement donneur grâce à un effet  $\pi$  donneur (hyperconjugaison) – participation de liaisons CH à la conjugaison –, ici prépondérant (voir aussi encadré 1). Cet effet est pratiquement absent de  $\text{CF}_3$ , les orbitales du fluor étant d'énergie trop basse pour perturber la liaison  $\pi$ . Le substituant  $\text{CF}_3$  peut être ainsi considéré comme purement  $\sigma$  attracteur. Avec le chlore, les effets donneur et accepteur sur l'énergie de la HO s'annihilent pratiquement, mais c'est l'effet  $\pi$  qui impose la polarisation.

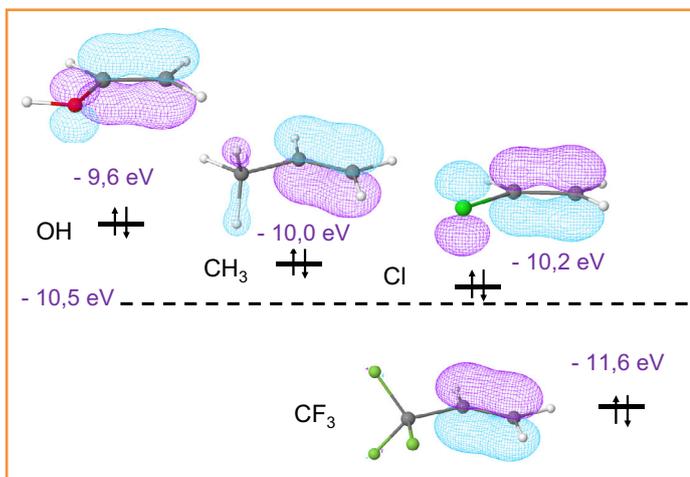


Figure 6 - Orbitales  $\pi$  (HO) de quelques dérivés de l'éthylène : éthénol (modèle d'éther d'énol), propène, chloroéthène et 3,3,3-trifluoropropène. L'énergie de la HO de l'éthylène non substitué est de - 10,5 eV.

Dans le butadiène (figure 4b), la HO est localisée de façon prépondérante en C1 et C4, ce qui ne peut être qualitativement expliqué par des formes mésomères.

La régiosélectivité de l'addition d'une molécule dissymétrique (règle de Markovnikov) est, selon l'orthodoxie, justifiée par la stabilité relative des deux carbocations intermédiaires pouvant être formés par l'attaque de l'électrophile. Ceci suppose que l'état de transition est proche du cation, donc que cette étape est endothermique, ce qui ne semble généralement pas le cas. L'examen de l'interaction des réactifs paraît donc plus approprié et permet de retrouver le résultat expérimental en considérant le plus grand recouvrement  $\pi$ -électrophile. Par exemple, dans l'addition de HCl,  $\text{H}^+$  se fixe sur

le carbone présentant le plus « gros » lobe (l'électrophile intervient par sa BV,  $\sigma^*$  de HCl ou autre, selon l'espèce protonée réactive dans le milieu considéré).

### Substitutions et élimination dans les halogénoalcanes

Les halogénoalcanes RX sont susceptibles de subir une réaction de substitution nucléophile. On présente habituellement le caractère électrophile du carbone de la liaison C-X comme résultant de la différence d'électronégativité des deux éléments, d'où une polarisation en  $\text{C}^+\text{X}^-$ . On s'attendrait ainsi à des dérivés d'autant plus réactifs que la différence d'électronégativité est plus importante. Pourtant, le plus réactif de la série est le dérivé iodé, alors que l'iode a la même électronégativité que le carbone. On peut alors arguer de la polarisabilité de la liaison C-I et de sa relative fragilité, mais l'analyse orbitale permet de comprendre aisément cette tendance. Le nucléophile opère un transfert électronique de sa HO vers la BV du substrat, l'orbitale  $\sigma^*$  de C-X, cette liaison se trouvant de ce fait progressivement affaiblie. Or l'énergie de l'orbitale  $\sigma^*$  de C-X est de 0,5 eV pour l'iodoéthane contre 0,8 eV pour le bromoéthane et 1,5 eV pour le chloroéthane. De même, l'absence de réactivité des dérivés fluorés, dont la liaison C-F est pourtant la plus polaire, s'explique par la forte énergie de dissociation de cette liaison, mais se manifeste également par l'énergie très élevée (4,9 eV pour le fluoroéthane) de l'orbitale  $\sigma^*$ , qui n'est d'ailleurs pas la BV. Il existe d'ailleurs une relation entre l'énergie de liaison, l'écart  $\sigma$ - $\sigma^*$  et la polarisabilité, la « dureté absolue » constituant un concept unificateur [8].

Par ailleurs, dans la réaction  $\text{S}_{\text{N}}2$  (figure 7), l'approche *anti* par la zone opposée à l'halogène (conduisant à « l'inversion de Walden ») est clairement favorisée par rapport à l'approche *syn*, qui n'entraîne qu'un très faible recouvrement.

Enfin, on peut voir que la BV des dérivés halogénés présente une localisation secondaire sur l'hydrogène du méthyle adjacent en position *anti* (participation d'une orbitale  $\sigma^*$  des C-H), suggérant la possibilité d'une compétition de l'élimination E2 avec la  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Mais le recouvrement lors de l'approche E2 étant manifestement très faible, c'est l'interaction électrostatique qui est ici discriminante : dans le chloroéthane, la charge de l'hydrogène est positive ( $\approx 0,1$ ), tandis que celle du carbone est négative ( $\approx -0,1$ ). C'est pourquoi les bases fortes anioniques de Brønsted favorisent l'élimination.

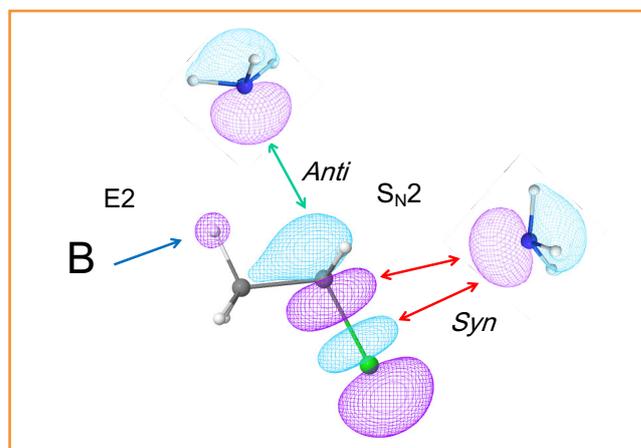


Figure 7 - La BV du chloroéthane est une orbitale  $\sigma^*$  de C-Cl avec une localisation secondaire sur un hydrogène du méthyle adjacent.

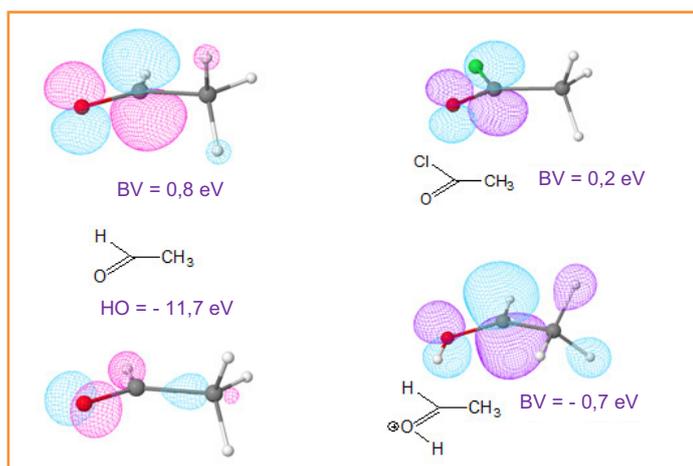


Figure 8 - Orbitales frontalières de l'éthanal (à gauche) ; BV du chlorure d'acétyle et de l'éthanal protoné (à droite).

### Réactivité des dérivés carbonylés

Le contraste entre la réactivité des doubles liaisons C=C et C=O ressort à l'évidence du simple examen de leurs orbitales frontalières. Sur l'exemple de l'éthanal (figure 8), on voit que la HO n'est plus l'orbitale  $\pi$  de C=O (à  $-12,8 \text{ eV}$ ), mais une orbitale centrée principalement sur l'oxygène, correspondant à une paire libre de la représentation de Lewis, qui lui confère de faibles propriétés basiques. La BV est l'orbitale  $\pi^*$  de C=O, principalement localisée sur le carbone, laissant prévoir l'attaque de ce site par des nucléophiles. Cette orbitale est nettement plus basse ( $0,8 \text{ eV}$ ) que l'orbitale  $\pi^*$  de l'éthylène ( $1,4 \text{ eV}$ ), mais pas assez pour faire de l'éthanal un électrophile fort. C'est pourquoi ces réactions ne sont rapides qu'en présence d'un catalyseur acide (assistance électrophile). De fait, la forme protonée de l'éthanal montre une orbitale  $\pi^*$  fortement abaissée ( $-7,1 \text{ eV}$ , valeur exagérée par l'absence de solvant) et à la polarisation plus marquée. On voit aussi que la réactivité du chlorure d'acétyle est supérieure à celle de l'aldéhyde. L'énergie de la BV permet une comparaison des divers dérivés carbonylés vis-à-vis de l'addition nucléophile (exemples : acétate de méthyle,  $BV = 1,1 \text{ eV}$  ; éthanamide,  $BV = 1,5 \text{ eV}$ ).

Comme dans les halogénoalcanes, la BV de l'éthanal présente une localisation secondaire sur des hydrogènes du méthyle, suggérant la possibilité d'une capture de proton par une base.

### Substitution électrophile aromatique et règles de Hollemann

Dans ce type de réaction, une difficulté peut surgir du fait que les HO sont parfois dégénérées. C'est le cas du nitrobenzène (figure 9) : il faut tenir compte de la HO et de la HO-1, quasi dégénérées, de sorte qu'on ne peut, à leur simple examen, déduire l'orientation *méta* de la deuxième substitution. Cependant, on explique bien sa plus faible réactivité par le niveau de ces orbitales comparé à celui des HO du benzène ( $-9,6 \text{ eV}$ ) ; en outre, les charges de Mulliken favorisent nettement les sommets *méta* ( $-0,14$ ) par rapport aux *ortho* ( $-0,07$ ) et au *para* ( $-0,09$ ). Le recours aux charges atomiques peut se justifier ici par le fait que les électrophiles utilisés sont souvent des ions (ex :  $\text{NO}_2^+$ ) ou des entités très fortement polarisées (ex :  $\text{SO}_3$ ). Mais on rencontre bien ici les limites de la méthode.

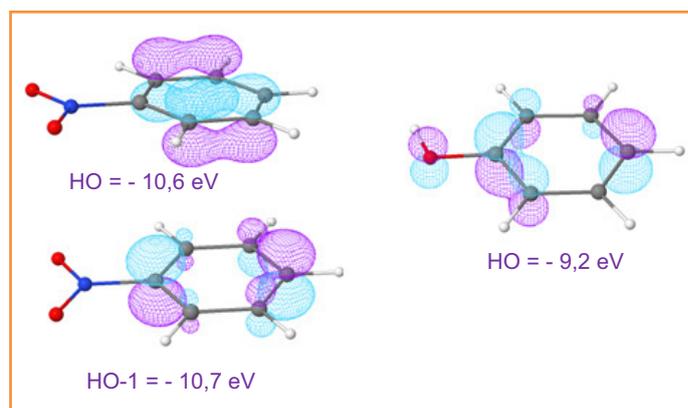


Figure 9 - Orbitales du nitrobenzène et du phénol impliquées dans la réaction de substitution électrophile aromatique.

En revanche, la HO du phénol ( $-9,2 \text{ eV}$ ) est nettement au-dessus de la HO-1 ( $-9,8 \text{ eV}$ ) et montre clairement l'attaque préférentielle en *ortho* et *para*, confirmée par les charges atomiques, ainsi que sa plus grande réactivité que celle du benzène. Le dibrome donne donc rapidement, et sans catalyseur, le 2,3,5-tribromophénol.

De même, la sélectivité (cinétique) de la substitution du naphthalène, ainsi que celles du furane et du pyrrole (entre autres) sont aisément prévisibles à l'examen de leurs HO.

### D'autres exemples

Nous nous sommes limités à des exemples correspondant aux mécanismes de la chimie élémentaire, précisément parce qu'il n'est pas dans les habitudes de les présenter systématiquement en termes orbitaux. Mais les orbitales de la base permettent aussi la discussion plus classique des cycloadditions, notamment les réactions de Diels-Alder : corrélation de la vitesse de réaction avec la différence BV(diéno-phile)-HO(diène), régiosélectivité et *endo* sélectivité.

L'écart HO-BV donne aussi une idée des variations relatives de la fréquence d'absorption dans le domaine UV-visible, permettant de mettre en évidence l'effet qualitatif de la conjugaison et de la substitution.

### Conclusion

La chimie orbitale ne supplantera certes pas les méthodes plus classiques d'approche de la structure et de la réactivité. Elle peut cependant apporter, selon les cas, une vision plus synthétique ou complémentaire et même, parfois, une solution à des problèmes rebelles aux représentations de Lewis et formes mésomères. Il ne faut pas non plus négliger l'attrait certain que peut exercer un joli dessin en 3D et en couleur sur les étudiants et, avouons-le, sur les enseignants ! Avouons-nous aussi qu'en tant que chimistes théoriciens, il ne nous déplairait pas qu'un contact précoce et fructueux avec notre discipline suscite chez les étudiants de l'intérêt, voire des vocations, dans la suite de leurs études ?

Les auteurs remercient, pour leurs contributions à Orbimol, Marie-France Couret (LCT-UPMC), qui a aidé à la mise en place du site, et Qianqian Ma (étudiante UPMC, stage L3), qui a significativement enrichi la base d'orbitales. Ils sont également très reconnaissants à François Volatron (LCT-UPMC) et Claudine Gutlié (LISA-Paris 7) pour leur relecture de ce texte et leurs suggestions ayant permis de l'améliorer.

## Pour en savoir plus

- Anh N.T., *Orbitales frontières*, EDP Sciences/CNRS Éditions, **1995**.
- Jean Y., Volatron F., *Structure électronique des molécules*, Dunod, **2003**.
- Chaquin P., *Manuel de chimie théorique*, Ellipses, **2000**.
- Rauk A., *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2001**.
- Fleming I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, **1970**.
- Fleming I., *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, **2009**.
- Albright T.A., Burdett J.K., Whangbo M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, **1985**.

## Notes et références

- [1] Berlin T., Binding regions in diatomic molecules, *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19(2), p. 208.
- [2] Chaquin P., Fuster F., *OrbiMol*, [www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol](http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol)
- [3] [www.jmol.org](http://www.jmol.org)
- [4] [www.java.com](http://www.java.com)
- [5] Frisch M.J. et al., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2004**; [www.gaussian.com](http://www.gaussian.com)
- [6] Anh N.T., *Orbitales frontières*, EDP Sciences/CNRS Éditions, **1995**, p. 2. Sur les limitations de la méthode, voir *ibid.* p. 191 et suivantes.

- [7] Humbel S., Getting the weights of Lewis structures out of Hückel theory: Hückel-Lewis configuration interaction (HL-Cl), *J. Chem. Educ.*, **2007**, 84, p. 1056; Goudard N., Carissan Y., Hagebaum-Reignier D., Humbel S.: [www.hulis.free.fr](http://www.hulis.free.fr)
- [8] Chaquin P., Électronégativité absolue, dureté absolue et orbitales frontières : des repères théoriques et expérimentaux pour la chimie moléculaire, *L'Act. Chim.*, **2006**, 303, p. 44.



P. Chaquin

**Patrick Chaquin** (*auteur correspondant*) est professeur émérite et **Franck Fuster** est maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Théorique\*.



F. Fuster

\* UPMC Université Paris 6, UMR 7616, CNRS/Sorbonne Universités, Laboratoire de Chimie Théorique, Case courrier 137, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.  
Courriels : [chaquin@lct.jussieu.fr](mailto:chaquin@lct.jussieu.fr), [franck.fuster@upmc.fr](mailto:franck.fuster@upmc.fr)



**PC**  
udppc

L'Union des professeurs de physique et de chimie  
Une association d'enseignants  
au service des enseignants  
[www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

**CONSULTEZ**  
BupDoc  
<http://udppc.asso.fr/bupdoc>

**CONGRÈS**  
Orléans  
27-30 oct.  
2013

**ENVOYEZ  
DES  
ARTICLES**  
[lebup.secretaire@udppc.asso.fr](mailto:lebup.secretaire@udppc.asso.fr)

**Le Bup**  
une revue scientifique

**Tous les Bup**  
de 1907 à ce jour  
**en téléchargement gratuit**  
pour toute adhésion  
et abonnement  
[abonnement@udppc.asso.fr](mailto:abonnement@udppc.asso.fr)

Siège social et courrier : 42, rue Saint-Jacques - 75005 PARIS  
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61  
<http://www.udppc.asso.fr/>