

## A. Substituants mésomères donneurs

On considère la molécule de borane substituée  $H_2B-R$  avec  $R = F, NH_2, OH$ .

1) Donner le nombre d'électrons de valence de chaque composé.

$H_2B-R$  avec  $R = F$  : 12 électrons de valence

$H_2B-R$  avec  $R = NH_2$  : 12 électrons de valence

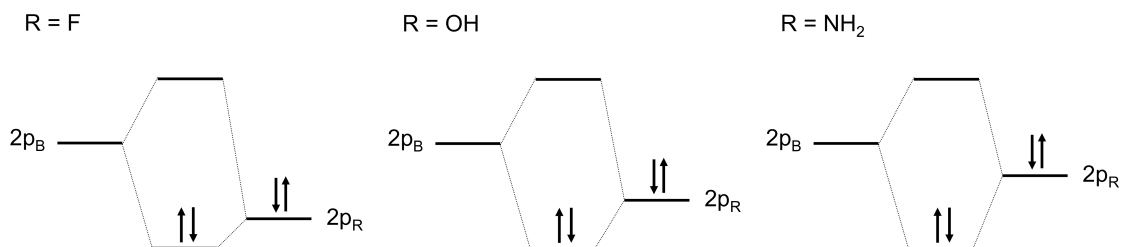
$H_2B-R$  avec  $R = OH$  : 12 électrons de valence

2) Combien d'électrons  $\pi$  comporte chacun de ces composés suivant le formalisme de Lewis ?

2 électrons  $\pi$  dans chaque composé.

3) Schématiser sur un diagramme la formation des OM  $\pi$  à partir du couplage des OA  $2p_B$  et  $2p_R$ . Y placer les électrons, et donner une analyse qualitative du transfert de la charge entre B et R.

Les diagrammes de corrélation pour les trois composés sont schématisés ci-dessous. La position relative des niveaux énergétiques évolue lorsque l'on change le substituant. D'après les coefficients LCAO, la dissymétrie du diagramme diminue en allant de F à OH puis de OH à  $NH_2$ .



Analyse du transfert de charge : le doublet  $\pi$  est apporté par le substituant R. L'OA  $2p_R$  est donc doublement occupée. Après formation de la molécule, les deux électrons  $\pi$  occupent une OM délocalisée entre B et R ; il y a donc transfert électronique de R vers B. D'après les diagrammes ci-dessus, le transfert est augmenté de F à OH puis de OH à  $NH_2$ .

#### 4) Calculer la population et la charge partielle $\pi$ de B et R.

Population électronique et charge partielle sur B :

H<sub>2</sub>B-R avec R = F :  $Q_B = 0,199$ ,  $\delta_B = 0 - 0,199 = -0,199$

H<sub>2</sub>B-R avec R = NH<sub>2</sub> :  $Q_B = 0,305$ ,  $\delta_B = 0 - 0,305 = -0,305$

H<sub>2</sub>B-R avec R = OH :  $Q_B = 0,229$ ,  $\delta_B = 0 - 0,229 = -0,229$

Population électronique et charge partielle sur R :

H<sub>2</sub>B-R avec R = F :  $Q_R = 1,801$ ,  $\delta_R = 2 - 1,801 = +0,199$

H<sub>2</sub>B-R avec R = NH<sub>2</sub> :  $Q_R = 1,695$ ,  $\delta_R = 2 - 1,695 = +0,305$

H<sub>2</sub>B-R avec R = OH :  $Q_R = 1,771$ ,  $\delta_R = 2 - 1,771 = +0,229$

#### 5) D'après les résultats ci-dessus, classer les substituants du moins donneur au plus donneur.

D'après les questions 3 et 4, le caractère donneur évolue comme suit : F < OH < NH<sub>2</sub>.

### B. Orbitales moléculaires de la molécule HFCO

On donne page suivante les OM de la molécule de HFCO issues d'un calcul semi-empirique de valence.

#### 1) Décompter le nombre d'électrons de valence de la molécule HFCO. En déduire le nombre d'OM occupées.

HFCO : 13 OM de valence, 18 électrons de valence, 9 OM occupées.

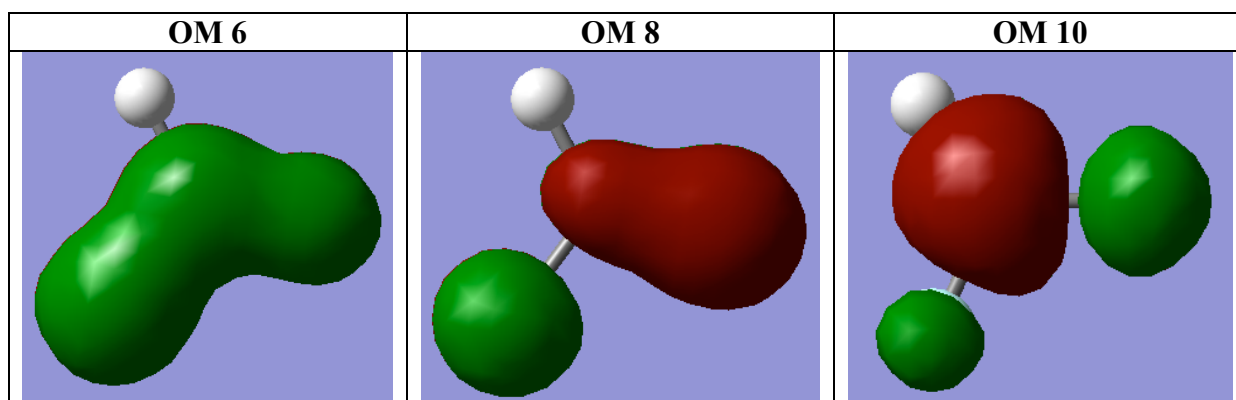
#### 2) Reporter sur un diagramme les niveaux énergétiques des OM en y plaçant les électrons. Identifier la HOMO et la LUMO. D'après les coefficients LCAO, indiquer la symétrie ( $\sigma$ ou $\pi$ ) de chacune des OM occupées.

Les OM 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9 (HOMO), 11, 12 et 13 sont de symétrie  $\sigma$ .

Les OM 6, 8 et 10 (LUMO) sont de symétrie  $\pi$ .

Les OM 6 et 8 sont occupées, il y a donc 4 électrons  $\pi$  au total.

#### 3) Schématiser qualitativement les OM de symétrie $\pi$ à partir des contributions des différentes OA en indiquant le caractère (liant, anti-liant ou non liant) des différentes interactions.



**4) Calculer la population et la charge partielle  $\pi$  de chaque atome.**

$$Q_C = 0,744 \quad \delta_C = 1 - 0,744 = +0,256$$

$$Q_O = 1,365 \quad \delta_O = 1 - 1,365 = -0,365$$

$$Q_F = 1,891 \quad \delta_F = 2 - 1,891 = +0,109$$

(4 électrons  $\pi$  au total, total des charges partielles nul).

**5) On donne les charges partielles atomiques totales associées à l'état fondamental de HFCO :**

| ATOM NO. | TYPE | CHARGE | POPULATION EL. |
|----------|------|--------|----------------|
| 1        | C    | .2855  | 3.7145         |
| 2        | O    | -.2973 | 6.2973         |
| 3        | H    | .1579  | .8421          |
| 4        | F    | -.1461 | 7.1461         |

**En déduire la charge partielle  $\sigma$  de chaque atome. Quelle est la nature ( $\sigma$  ou  $\pi$ ) du transfert électronique majoritairement responsable de la polarisation des liaisons C-O et C-F ?**

$$\delta_\sigma = \delta_{TOT} - \delta_\pi$$

$$\delta_\sigma(C) = 0,0298$$

$$\delta_\sigma(O) = 0,0672$$

$$\delta_\sigma(F) = -0,2549$$

$$\delta_\sigma(H) = 0,1579$$

La polarisation de la liaison C-O est due majoritairement à un transfert  $\pi$ .

La polarisation de la liaison C-F est due majoritairement à un transfert  $\sigma$ .

**6) On considère une excitation électronique correspondant à la transition d'un électron de l'OM 8 vers l'OM 10. Calculer les charges atomiques et les indices de liaison dans cet état excité. Comment se déforme le nuage électronique  $\pi$  suite à l'excitation ?**

$$Q_C = 1,266 \quad \delta_C = 1 - 1,266 = -0,266$$

$$Q_O = 1,172 \quad \delta_O = 1 - 1,172 = -0,172$$

$$Q_F = 1,562 \quad \delta_F = 2 - 1,562 = +0,438$$

(4 électrons  $\pi$  au total, total des charges partielles nul).

Transfert d'électron des atomes périphériques (F et O) vers le centre (C) de la molécule.

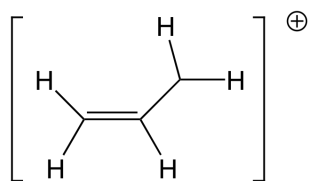
Indices de liaison :

$$D_{CO} = 0,214$$

$$D_{CF} = 0,387$$

### C. Structure électronique du cation allyle

**On se propose d'étudier, à l'aide du modèle de Hückel, la structure électronique du cation allyle dont la structure et les OM  $\pi$  sont données ci-dessous.**



|   |         | 1      | 2      | 3      |
|---|---------|--------|--------|--------|
| # | ENERGIE | -1.414 | 0.000  | 1.414  |
| 1 | C       | 0.500  | 0.707  | -0.500 |
| 2 | C       | 0.707  | 0.000  | 0.707  |
| 3 | C       | 0.500  | -0.707 | -0.500 |

**1) Donner l'expression et la signification physique des intégrales de Coulomb ( $\alpha$ ) et de résonance ( $\beta$ ) utilisées dans le modèle de Hückel.**

Intégrale de Coulomb :

$$\alpha = \int 2p_{\pi}(C) \hat{H} 2p_{\pi}(C) dV$$

Energie des OA  $2p_{\pi}$  des atomes de carbone.

Intégrale de résonance :

$$\beta = \int 2p_{\pi}(C_1) \hat{H} 2p_{\pi}(C_2) dV$$

Terme de couplage traduisant les fluctuations électroniques entre deux OA  $2p_{\pi}$  centrées sur des atomes adjacents.

**2) Donner le nombre d'électrons  $\pi$  dans la molécule.**

2 électrons  $\pi$ .

**3) Construire la matrice de Hückel associée à ce cation. Ecrire l'équation séculaire associée, et en déduire les énergies des orbitales moléculaires en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$  ( $\beta < 0$ ).**

Matrice de Hückel :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

L'équation de Hückel s'écrit :  $\mathbf{HC} = \epsilon \mathbf{C}$

L'équation séculaire s'obtient en annulant le déterminant de la matrice  $\mathbf{M} = \mathbf{H} - \epsilon \mathbf{I}$ .

Le problème étant de dimension 3, on obtient trois niveaux d'énergie  $\epsilon$  :

$$\epsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$\epsilon_2 = \alpha$$

$$\epsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

**4) A partir des coefficients LCAO, calculer les populations et charges atomiques  $\pi$ , ainsi que l'indice de liaison entre carbones adjacents.**

*Les atomes de carbone sont numérotés de 1 à 3. L'atome 2 est l'atome central.*

Populations électroniques et charges partielles :

$$Q_{C1} = 0,5 \quad \delta_{C1} = 1 - 0,5 = +0,5$$

$$Q_{C2} = 1 \quad \delta_{C2} = 1 - 1 = 0$$

$$Q_{C3} = 0,5 \quad \delta_{C3} = 1 - 0,5 = +0,5$$

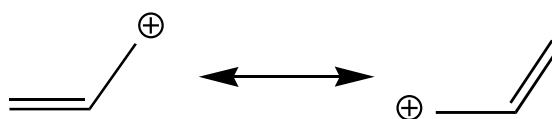
(2 électrons  $\pi$  au total, total des charges partielles égal à +1).

Indices de liaison :

$$D_{C1-C2} = D_{C2-C3} = 2 \times 0,5 \times 0,707 = 0,707$$

**5) Les populations électroniques et les indices de liaison sont-ils en accord avec les représentations de Lewis ? Justifier votre réponse.**

Il existe deux formes limites pour ce cation :



Ces deux schémas de Lewis de poids équivalents sont cohérents avec les charges atomiques et les indices de liaison calculés avec le modèle de Hückel. La charge +1 est répartie symétriquement entre les carbones 1 et 3, et les indices de liaison sont égaux à 0,707, caractérisant une situation intermédiaire entre une liaison  $\pi$  pure ( $D = 1$ ) et l'absence de liaison  $\pi$  ( $D = 0$ ).

