

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.
- 2) Combien d'électrons π comporte chacun de ces composés suivant le formalisme de Lewis ?
- 3) Dans l'approximation LCAO de valence, les 2 OM de symétrie π de la molécule H_2B-R s'expriment comme des combinaisons linéaires des OA $2p_x$ de B et R, respectivement notées $2p_B$ et $2p_R$. On donne ci-dessous l'OM π occupée de chaque composé :

$$\begin{array}{ll} R = F & \varphi = 0,3158 \times 2p_B + 0,9488 \times 2p_R \\ R = NH_2 & \varphi = 0,3908 \times 2p_B + 0,9205 \times 2p_R \\ R = OH & \varphi = 0,3386 \times 2p_B + 0,9409 \times 2p_R \end{array}$$

Schématiser sur un diagramme la formation des OM π 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.

- 4) Calculer la population et la charge partielle π de B et R.
- 5) D'après les résultats ci-dessus, classer les substituants du moins donneur au plus donneur.

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.
- 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 (σ ou π) de chacune des OM occupées.

3) Schématiser qualitativement les OM de symétrie π 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 π de chaque atome.

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 σ de chaque atome. Quelle est la nature (σ ou π) du transfert électronique majoritairement responsable de la polarisation des liaisons C-O et C-F ?

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 π suite à l'excitation ?

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 π 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 (α) et de résonance (β) utilisées dans le modèle de Hückel.

2) Donner le nombre d'électrons π dans la molécule.

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 α et β ($\beta < 0$).

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

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

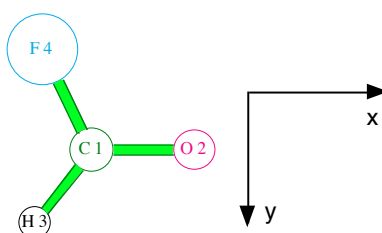
Données

La population électronique associée à une OA χ_p (Dpp) et l'indice de liaison entre deux OA χ_p et χ_q (Dpq) centrées respectivement sur deux atomes A et B sont données par :

$$D_{pp} = \sum_i n_i |C_{pi}|^2 \quad D_{pq} = \sum_i n_i C_{pi} C_{qi}$$

Les sommes portent sur les OM φ_i occupées ; n_i est le nombre d'électrons occupant l'OM φ_i , et les C_{pi} sont les coefficients LCAO.

Orbitales moléculaires de la molécule HFCO



OM NO.		1	2	3	4	5	6	7	8
s C	1	-.2888	.4011	.6058	.0528	-.0711	.0000	.0313	.0000
Px C	1	.0957	.3132	-.2065	-.1737	-.4444	.0000	-.2331	.0000
Py C	1	.2318	.0490	.0846	.5419	-.1612	.0000	.1310	.0000
Pz C	1	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.5157	.0000	-.3259
s O	2	-.0691	.7960	-.4255	.0885	.3419	.0000	.1109	.0000
Px O	2	.0511	-.2494	-.2367	.1131	.5380	.0000	.3678	.0000
Py O	2	.0262	.0084	.0296	.3934	-.1176	.0000	.2502	.0000
Pz O	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.4146	.0000	-.7144
s H	3	-.0607	.0881	.3506	.3499	.0474	.0000	.2383	.0000
s F	4	-.9085	-.1715	-.2516	.1539	-.1261	.0000	-.0067	.0000
Px F	4	-.0563	.0609	.1028	-.5468	-.1795	.0000	.7565	.0000
Py F	4	-.1153	.0434	.3853	-.2301	.5486	.0000	-.2970	.0000
Pz F	4	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	-.7498	.0000	.6192

OM NO.		9	10	11	12	13
s C	1	-.0909	.0000	-.5491	-.1279	-.2319
Px C	1	.1118	.0000	.2397	.0708	-.7022
Py C	1	-.1104	.0000	-.0674	.7635	-.0105
Pz C	1	.0000	.7924	.0000	.0000	.0000
s O	2	-.0158	.0000	.0323	.0107	.2053
Px O	2	-.0846	.0000	-.2224	-.0435	-.6190
Py O	2	.8434	.0000	.0057	-.2362	.0051
Pz O	2	.0000	-.5637	.0000	.0000	.0000
s H	3	-.3244	.0000	.6934	-.2925	-.1122
s F	4	.0034	.0000	.0772	.1869	-.0366
Px F	4	.0699	.0000	.1082	.2426	.0596
Py F	4	.3716	.0000	.2957	.3981	-.1011
Pz F	4	.0000	-.2333	.0000	.0000	.0000