

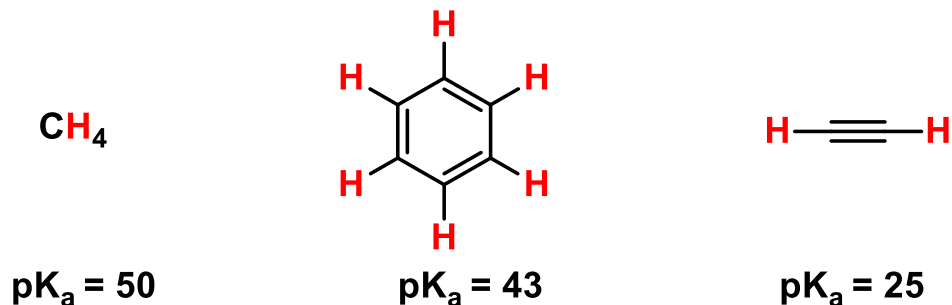
5 Le modèle des orbitales

Vollhardt: Ch. 1.6-1.9, p. 23-41.

!Attention: le Vollhardt utilise une version simplifiée qui s'arrête aux orbitales atomiques!

Certains phénomènes ne peuvent pas être expliqués avec la notation de Lewis:

- 1) Pourquoi les électrons des paires libres, des liaisons simples et des liaisons doubles se comportent-ils de manières différentes?
- 2) Pourquoi les structures de résonance avec des doubles liaisons doivent-elles être planaires?
- 3) La différence d'acidité de certaines liaisons C-H est difficile à comprendre:

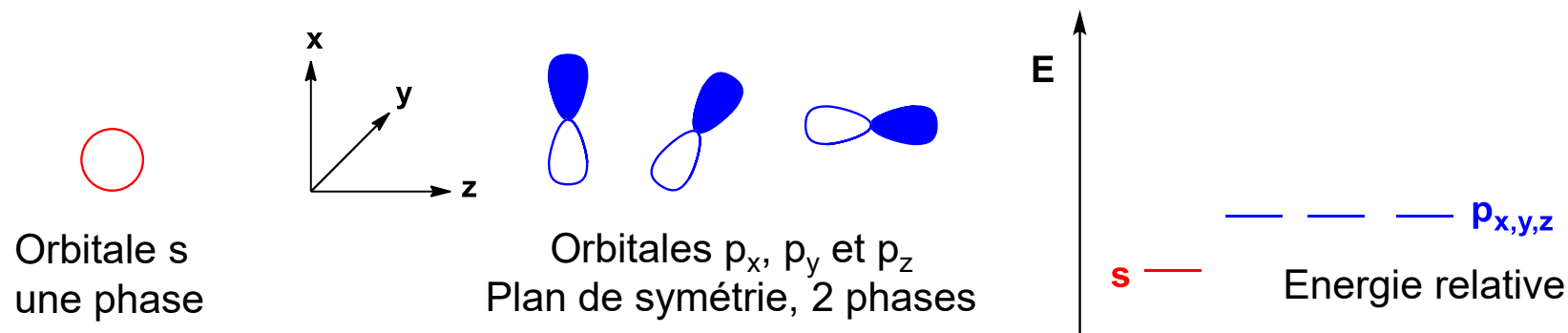


Ces phénomènes peuvent être rationalisés à l'aide des orbitales moléculaires. En chimie organique, une analyse qualitative de l'énergie et la forme des orbitales autour des atomes de carbone est généralement suffisante.

5.1 Orbitales atomiques et hybridation



La chimie organique se concentre sur les orbitales s et p et leur représentation qualitative.



Chaque orbitale contient au maximum deux électrons. Plus le niveau d'énergie est bas, plus les électrons sont stabilisés.

Le recouvrement des orbitales de deux atomes conduit aux orbitales moléculaires et aux liaisons covalentes.

La force de la liaison covalente dépend surtout de deux critères:

1) Le niveau d'énergie des orbitales atomiques

Plus le niveau d'énergie des orbitales atomiques est proche, plus la liaison covalente est forte.

2) Le recouvrement des orbitales

Le recouvrement (overlap) géométrique des orbitales est essentiel pour la liaison.

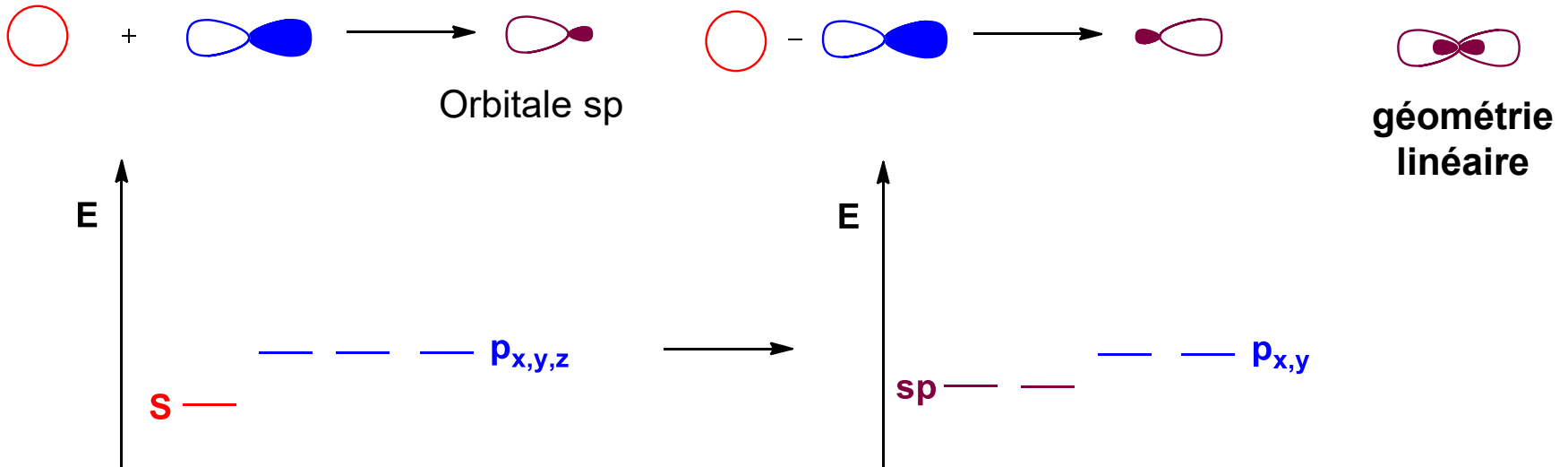


Pour rationaliser les modes de coordination observés dans les liaisons avec le carbone, il est utile de mélanger les orbitales s et p pour obtenir de nouvelles orbitales hybrides, qui auront une énergie intermédiaire. **Attention cette hybridation n'est pas utilisée pour des molécules diatomiques sans carbone** (voir partie Steinauer). La géométrie des molécules est obtenues avec le modèle VSEPR.

2 substituants = linéaire = sp
 3 substituants = trigonal = sp^2
 4 substituants = tétraédrique = sp^3

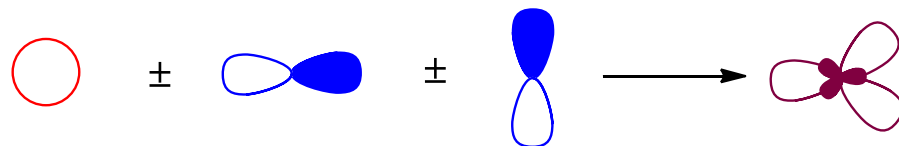
Attention: les paires d'électrons libres comptent également comme substituants!

Hybridation: les orbitales sp .

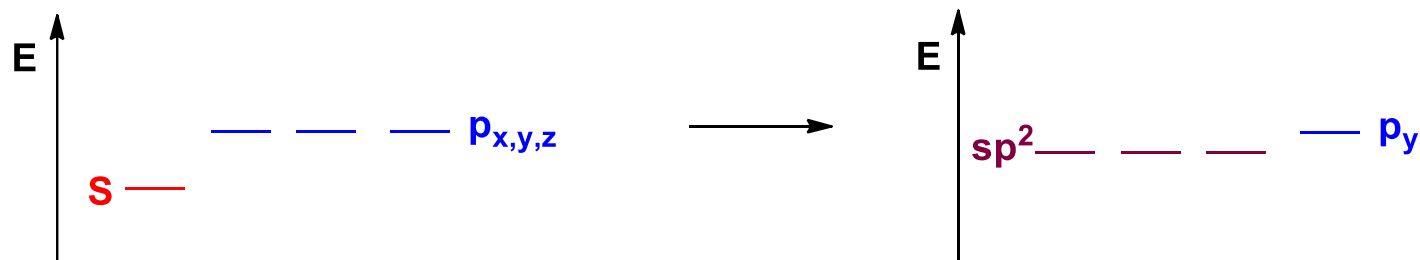




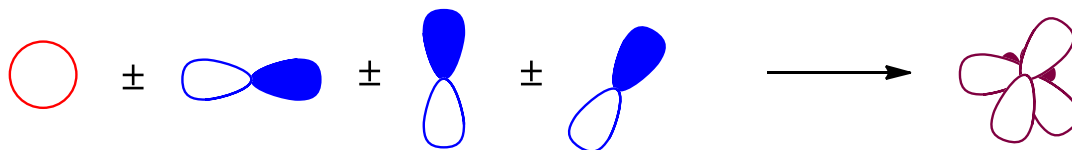
Hybridation: les orbitales sp^2 .



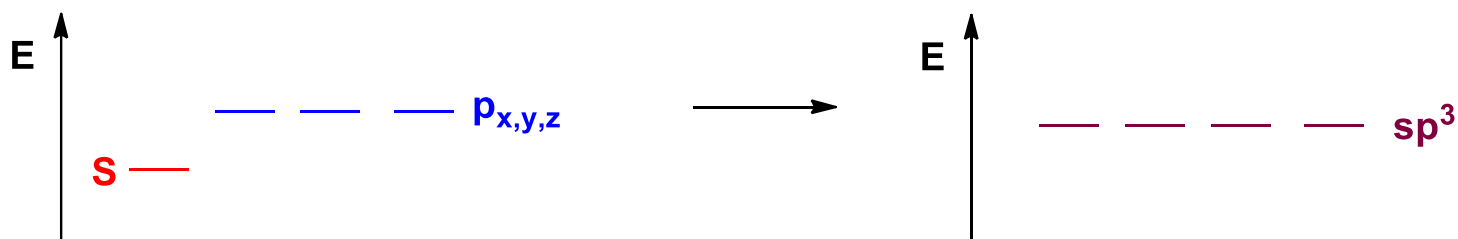
Orbitale sp^2
Géométrie trigonale planaire



Hybridation: les orbitales sp^3 .



Orbitale sp^3
Géométrie tétraédrique



5.2 Liaisons Sigma

Dans le cas des liaisons incluant le carbone, les orbitales moléculaires s'obtiennent par combinaison des orbitales atomiques hybridées.

L'énergie des liaisons résulte de la stabilisation des électrons concernés.

Marche à suivre

1) Dessiner les orbitales atomiques hybridées

$sp + 2p$, $sp^2 + p$, ou sp^3 . L'hybridation est déterminée par la géométrie:

Linéaire = sp , trigonale = sp^2 , tétraèdre = sp^3

2) Estimer l'énergie relative des orbitales

1) Plus électronégatif = plus bas 2) s plus bas que p, en général 1) domine

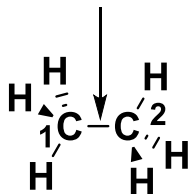
3) Faire interagir les orbitales (interactions orbitales)

- Superposition dans l'espace nécessaire
- Mêmes phases: liante
- Phases opposées: anti-liante

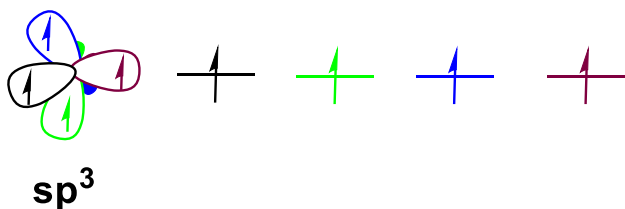
4) Former les orbitales moléculaires et ajouter les électrons

Dans l'orbitale la plus basse, au maximum 2 par orbitale de spins opposés.

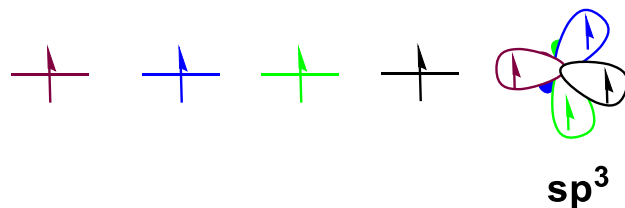
1) hybridation



C1: 4 substituants = tétraèdre = sp^3



C2: 4 substituants = tétraèdre = sp^3



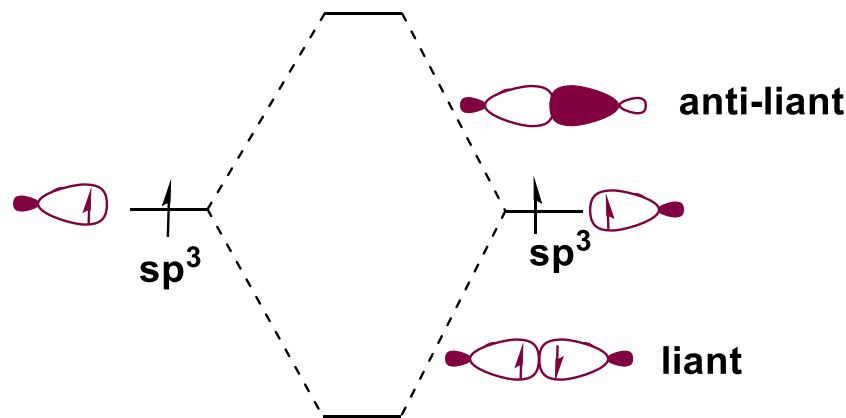
Le lobe rouge participe à la liaison C-C
Les autres aux liaisons C-H

2) Energie



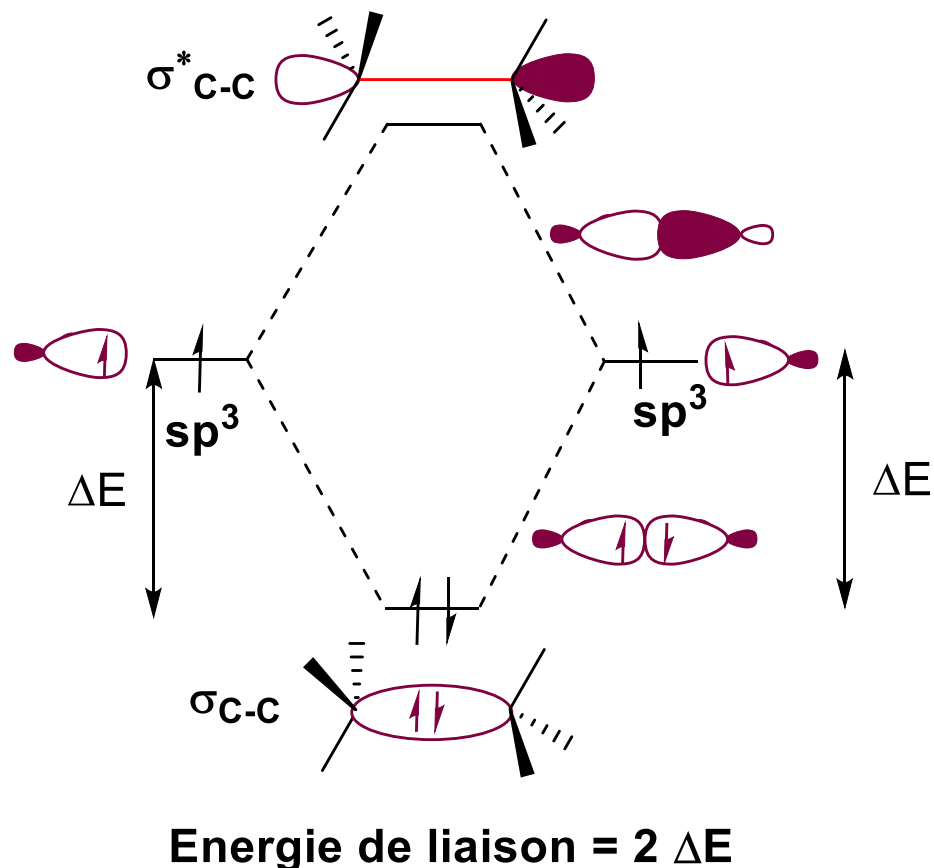
Ici les énergies sont identiques

3) Interactions Orbitales



Même phase = favorable, liant
Phase opposée = défavorable, anti-liant
Les orbitales doivent être superposées!

4) Orbitales moléculaires et électrons



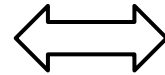
Les orbitales moléculaires sont le résultat final des interactions liantes et anti liantes. Il est parfois difficile de déterminer leur structure: on se contente alors de dessiner les interactions uniquement. Les orbitales sigma ont une symétrie cylindrique autour de la liaison (pas d'inversion de phase).

L'énergie de liaison s'obtient en additionnant les différences d'énergie des électrons concernés.

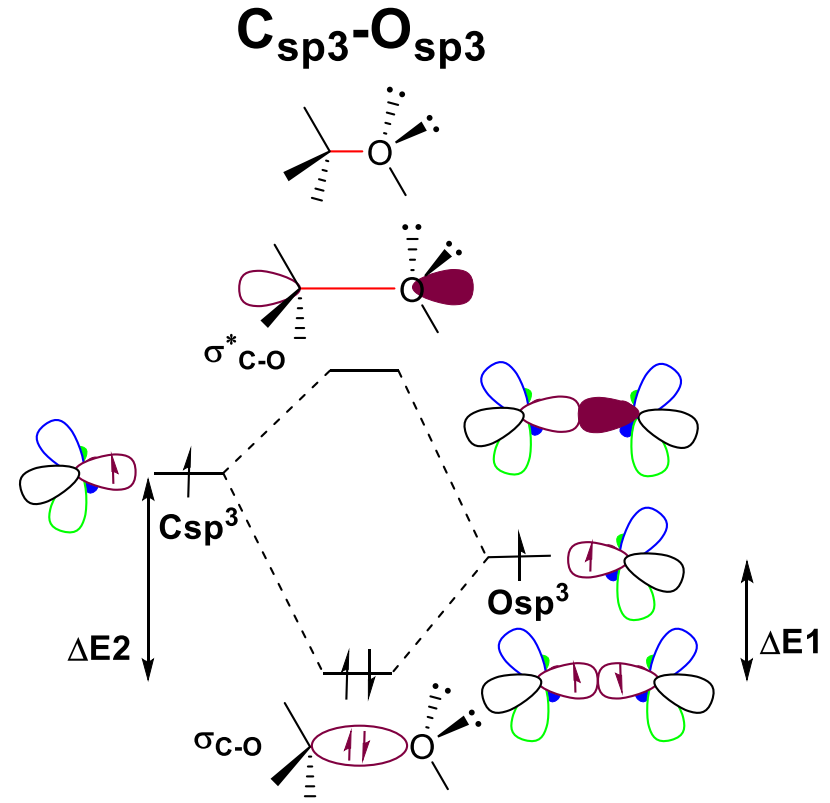
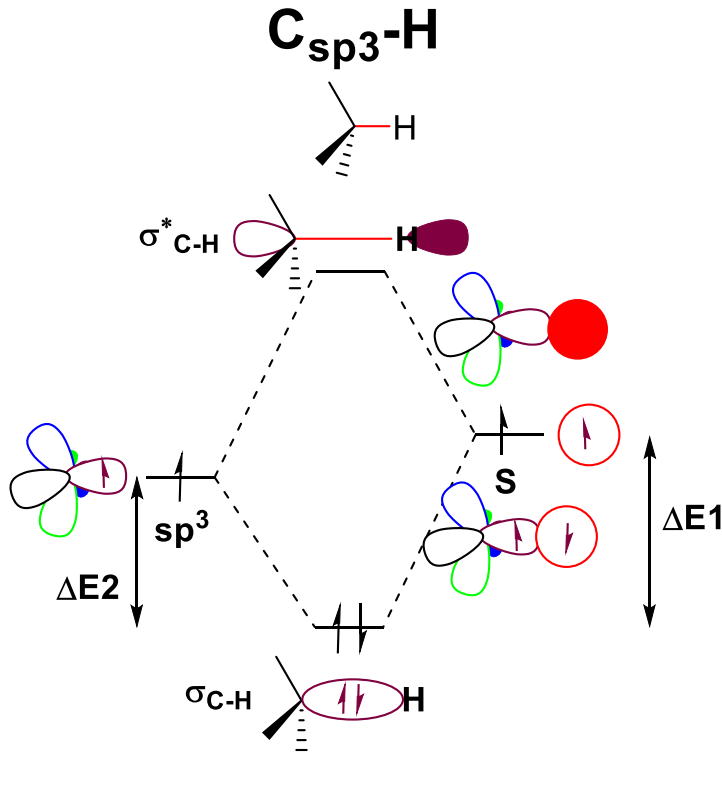
Les électrons se retrouvent dans les orbitales les plus basses, avec des spins opposés si ils sont dans la même orbitale et un maximum de deux électrons par orbitale.



Haute électronégativité



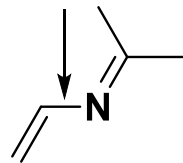
Orbitale basse en énergie



$$\text{Energie de liaison} = \Delta E1 + \Delta E2$$

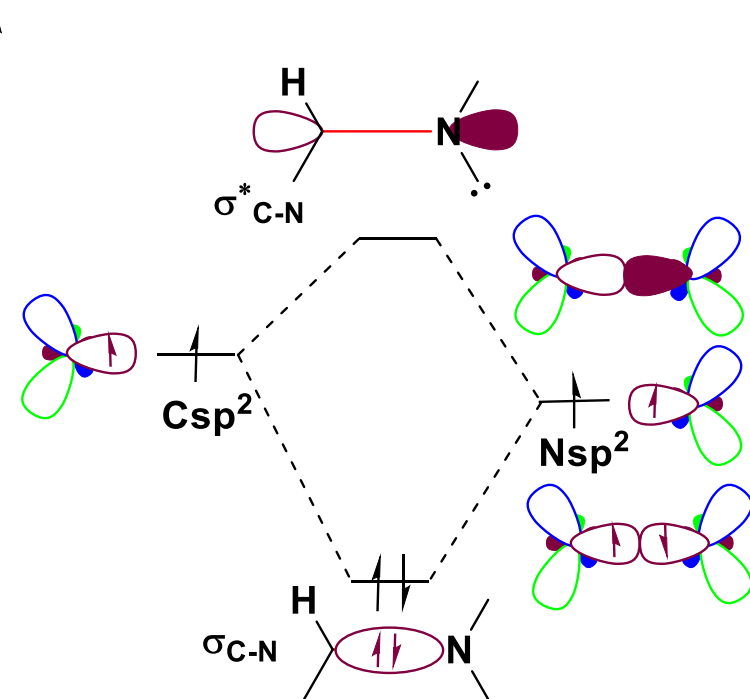
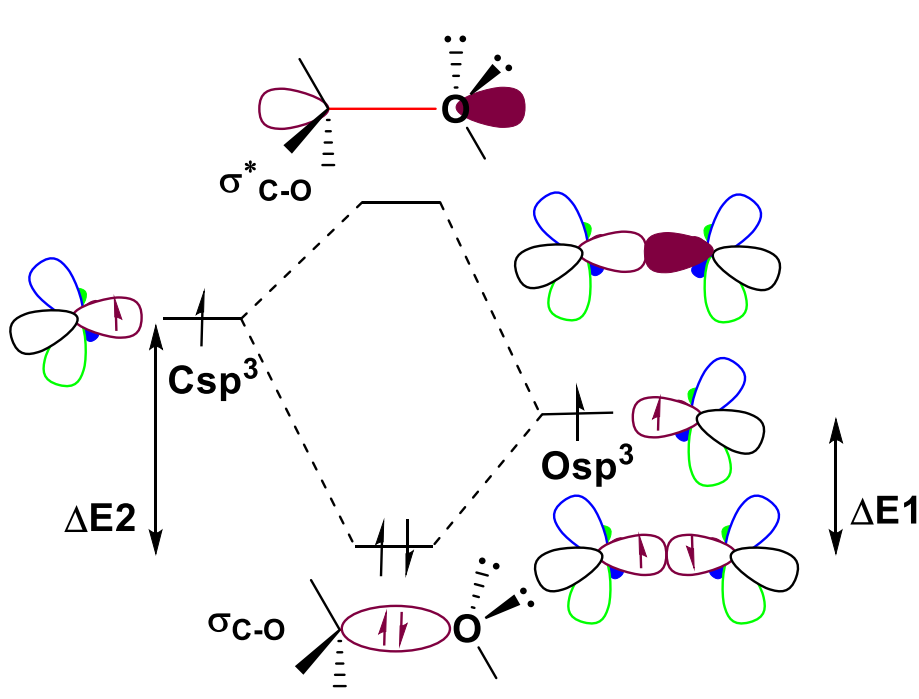
Les orbitales des atomes électronégatifs sont plus basses en énergie, ce qui influence aussi l'énergie des orbitales dans les liaisons. L'énergie de la liaison covalente est maximale lorsque les orbitales se superposent bien et sont proches en énergie. Les lobes sp^3 ne participant pas à la liaison sont dessinés pour donner une meilleure idée de la structure.

Construisez le diagramme d'orbitale complet de la liaison indiquée par une flèche et comparez-le au cas de la liaison sigma $C_{sp^3}-O_{sp^3}$ que nous venons de voir.



$C_{sp^3}-O_{sp^3}$

$C_{sp^2}-N_{sp^2}$



Energie de liaison = $\Delta E1 + \Delta E2$

Liaison σ (sigma): pas d'inversion de phase le long de la liaison.

Interactions liantes, même phases

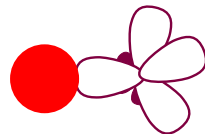
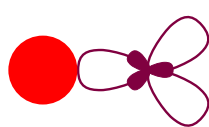
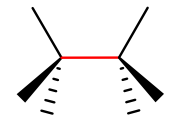
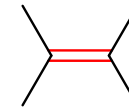
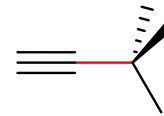
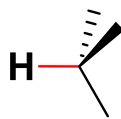
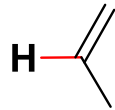
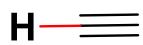


s-s

p-sp

s-sp²s-sp³sp-sp³sp²-sp²sp³-sp³

H-H



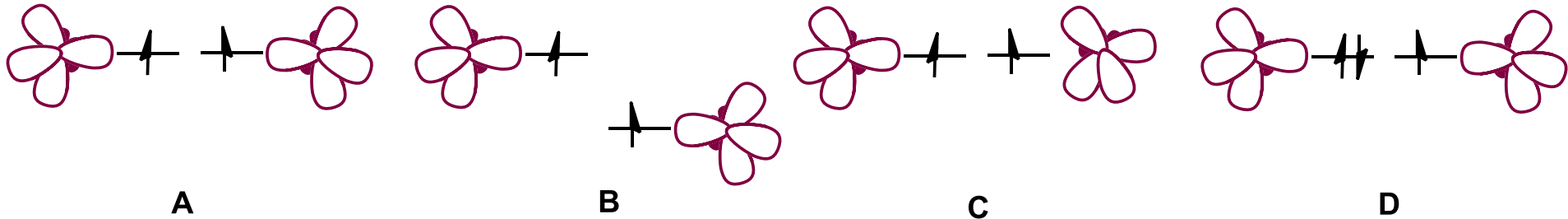
s-s

s-sp

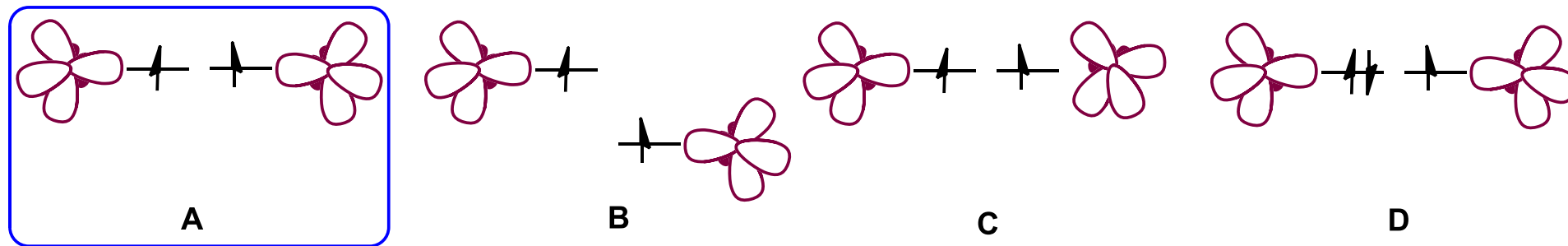
s-sp²s-sp³sp-sp³sp²-sp²sp³-sp³

Interactions anti liantes, phases opposées

Quelle interaction entre les orbitales atomiques dessinée est-elle la plus favorable?



Solution: A.



- Même énergie
- Bonne superposition

• Energie différente

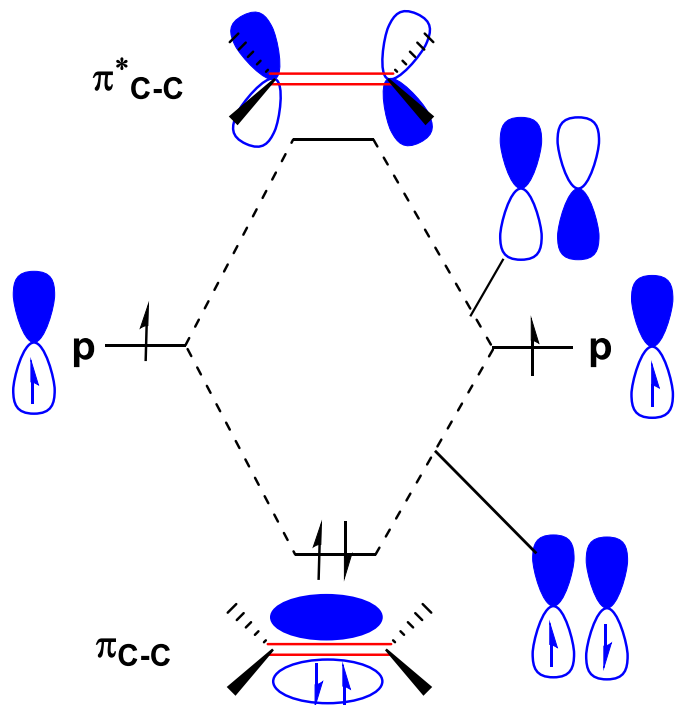
• Mauvaise superposition

• Trop d'électrons!

5.3 Liaisons Pi



Les orbitales p peuvent former un second type de liaison: **la liaison π (π)**.



Les orbitales p interagissent « par le côté ». Plan de symétrie avec inversion des phases le long de la liaison!

Cette superposition est moins idéale que pour les liaisons sigma. Les liaisons pi sont donc en générale plus faibles.

Les électrons sont à la fois au-dessus et en-dessous de la liaison, mais pas sur elle! Il y a un plan de symétrie.

Conséquence très importante: les deux paires d'électrons d'une double liaison ont des propriétés et des énergies différentes! Ceci est difficile à expliquer avec la représentation de Lewis.



Le split d'énergie est plus important pour les liaisons sigma que les liaisons pi! Cela nous donne l'ordre d'énergie: σ_{C-C} , π_{C-C} , π^*_{C-C} , σ^*_{C-C} .

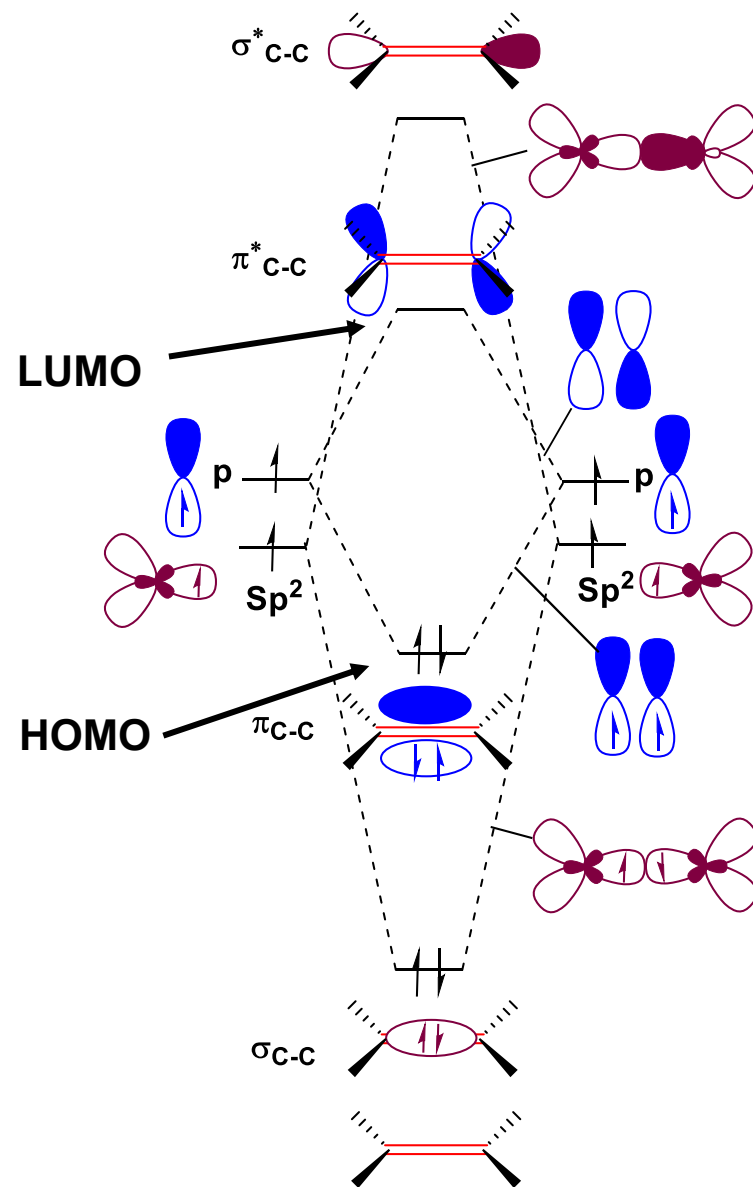
Définitions importantes:

HOMO (Higher Occupied Molecular Orbital):

L'orbitale la plus haute en énergie qui contient des électrons. Cette position réagira comme nucléophile.

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital):

L'orbitale vide la plus basse en énergie. Cette position réagira comme électrophile.

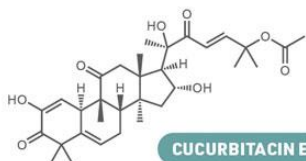


*5.4 Résonance: Comparaison
des langages «Lewis» et
«Orbitales»*

TOXINS IN FRUITS AND VEGETABLES

People often worry about the safety of chemicals added to their food. But sometimes, nature itself can produce harmful compounds in the foods we eat. Here we look at a selection of toxins found in common fruits and vegetables.

GOURDS



Pumpkins and other gourds and squashes produce cucurbitacins to deter insects. In rare cases, cross-pollination or inadequate growing conditions result in elevated levels of cucurbitacin E. This compound leads to a bitter taste and can cause toxic squash syndrome, which includes nausea, vomiting, and diarrhea.

KIDNEY BEANS



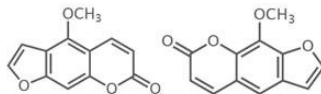
HEMAGGLUTINATION UNITS*

70,000 UNCOOKED : **200-400 COOKED**

* Measure of phytohemagglutinin content in one kidney bean.

Kidney beans contain phytohemagglutinin, a plant protein that in high amounts causes nausea, vomiting, and diarrhea. As few as five raw beans can be enough to cause sickness. Thorough cooking is required to reduce the quantity of phytohemagglutinin in the beans to safe levels.

PARSNIPS

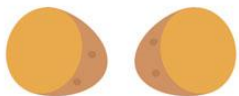


BERGAPTEN

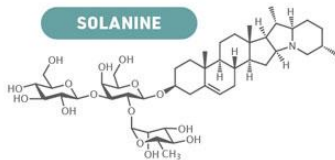
XANTHOTOXIN

Parsnips and celery contain furanocoumarins, such as bergapten and xanthotoxin, to defend against organisms that might eat the plants. The higher levels of furanocoumarins in the vegetables' shoots and leaves can cause phytophotodermatitis, which makes the skin sensitive to sunlight, when people handle the vegetables.

POTATOES

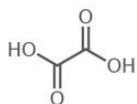


SOLANINE

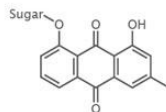


Potatoes produce solanine as a defense against insects. It's harmless to people at the levels normally found in potatoes. However, when potatoes are exposed to light, they turn green and produce solanine at potentially harmful levels. Solanine poisoning can cause vomiting and diarrhea.

RHUBARB



OXALIC ACID

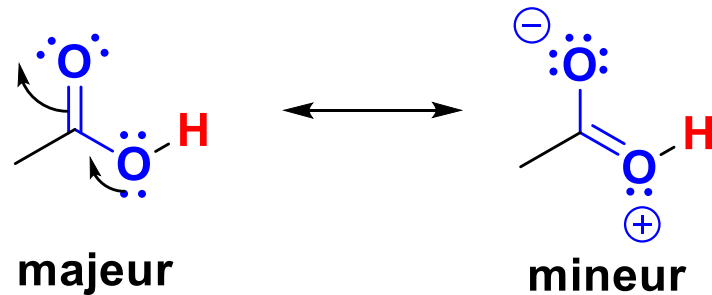


ANTHRAQUINONE GLYCOSIDES

Eating rhubarb leaves can result in nausea and vomiting because of the high levels of oxalic acid. Some scientists think that other poisonous compounds in the leaves, such as anthraquinone glycosides, may contribute to the leaves' toxicity. The stalks are safe to eat because they contain lower oxalic acid levels.

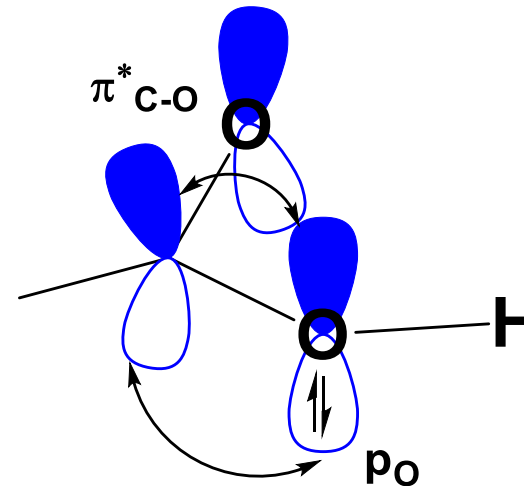
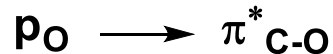


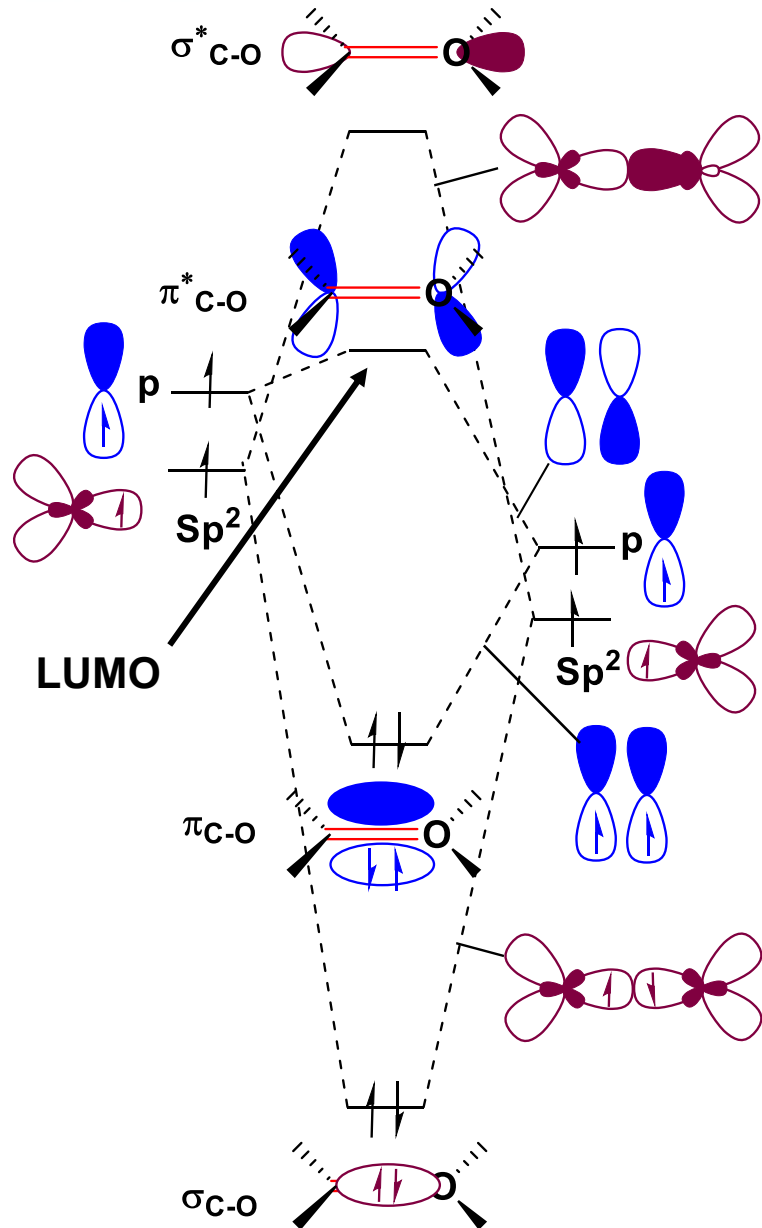
Avec la formulation de Lewis, nous avons introduit les structures de résonance pour «visualiser» la délocalisation des électrons, et affiner notre représentation des molécules. Cela nous a permis de comprendre leur structure et propriétés, en particulier l'acidité.



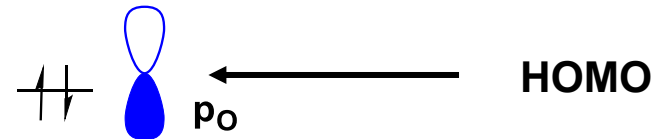
Pour les orbitales, une fois que nous avons formé les liaisons, nous pouvons également examiner des interactions secondaires qui peuvent stabiliser la molécule. Les interactions entre orbitales correspondent alors aux flèches de flux d'électrons.

Interaction orbitalaire

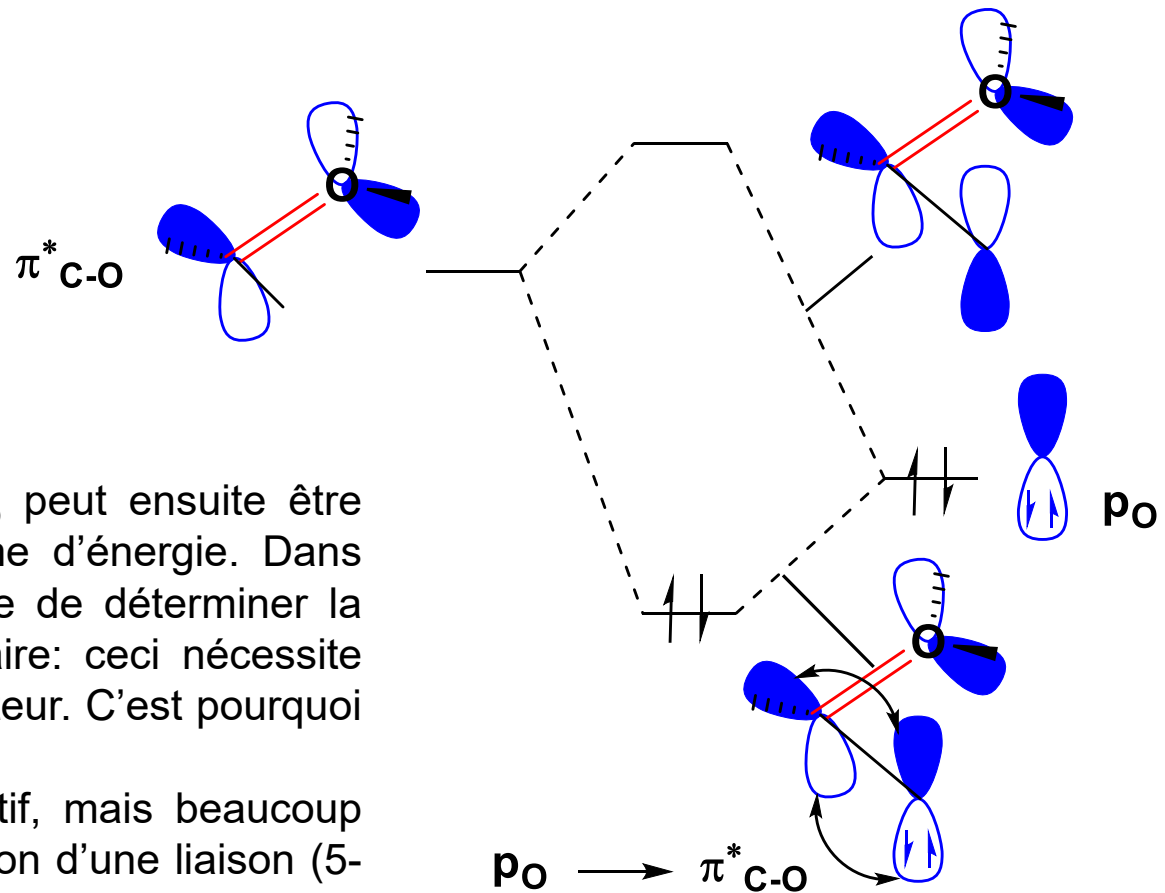




Comment choisir les orbitales qui interagissent?
 Il faut trouver l'interaction la plus favorable entre les deux partenaires: la double liaison C=O et la paire d'électrons de O. Donc les orbitales les plus proches en énergie, qui permettent de stabiliser des électrons (pas vide-vide ou plein-plein)



Ce sont donc les orbitales frontières des deux partenaires qui sont importantes: dans ce cas la HOMO est p_O , et la LUMO et π^*_{C-O}



L'interaction entre p_{O} , et $\pi^*_{\text{C=O}}$ peut ensuite être représentée dans le diagramme d'énergie. Dans ce cas cependant il est difficile de déterminer la structure de l'orbitale moléculaire: ceci nécessite en général un calcul par ordinateur. C'est pourquoi seule l'interaction est dessinée.

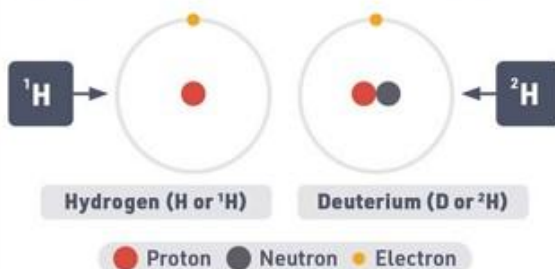
Le gain d'énergie est significatif, mais beaucoup plus petit que lors de la formation d'une liaison (5-10 kcal/mol vs. 60-110 kcal/mol)

THE SCIENCE AND USES OF DEUTERIUM

Harold Urey discovered deuterium, a stable isotope of hydrogen, in 1931. Here we look at how deuterium's properties differ from those of hydrogen and list some of deuterium's applications.

WHAT IS DEUTERIUM?

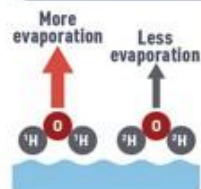
Deuterium is an isotope of hydrogen. Isotopes are atoms of an element that are made up of the same number of protons and electrons but different numbers of neutrons.



Hydrogen and deuterium undergo the same reactions, but the rates of reaction can differ because of deuterium's larger mass, a phenomenon called the kinetic isotope effect. Heavy water (D_2O) has slightly different physical and chemical properties from normal water.

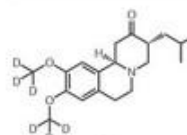
	Water	Heavy water
Structure		
Color	Pale blue	Colorless
Density	0.9998 g mL ⁻¹	1.107 g mL ⁻¹
Melting point	0 °C	3.8 °C
Boiling point	100 °C	101.4 °C

HOW IS DEUTERIUM USED?



Climate science

Scientists can use the ratio of deuterium to hydrogen in ice core samples to calculate past temperatures. Heavy water molecules evaporate less easily, so the $^2\text{H}:^1\text{H}$ ratio can be used as a thermometer.



Deutetrabenzazine

Medicinal chemistry

Replacing hydrogens in some drug molecules with deuteriums can slow the compound's metabolism in the body. The first deuterated drug, deutetrabenzazine, was approved in the US in 2017.

Ethanol (In CDCl₃)



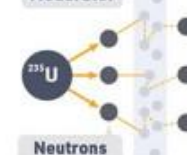
Ethanol (D₂O added)



NMR spectroscopy

In hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy, deuterated solvents stop hydrogen-containing solvents from producing peaks that overwhelm signals from the target molecule. Additionally, deuterium can replace a hydrogen in some functional groups, like alcohols, making the groups' peaks disappear.

Moderator

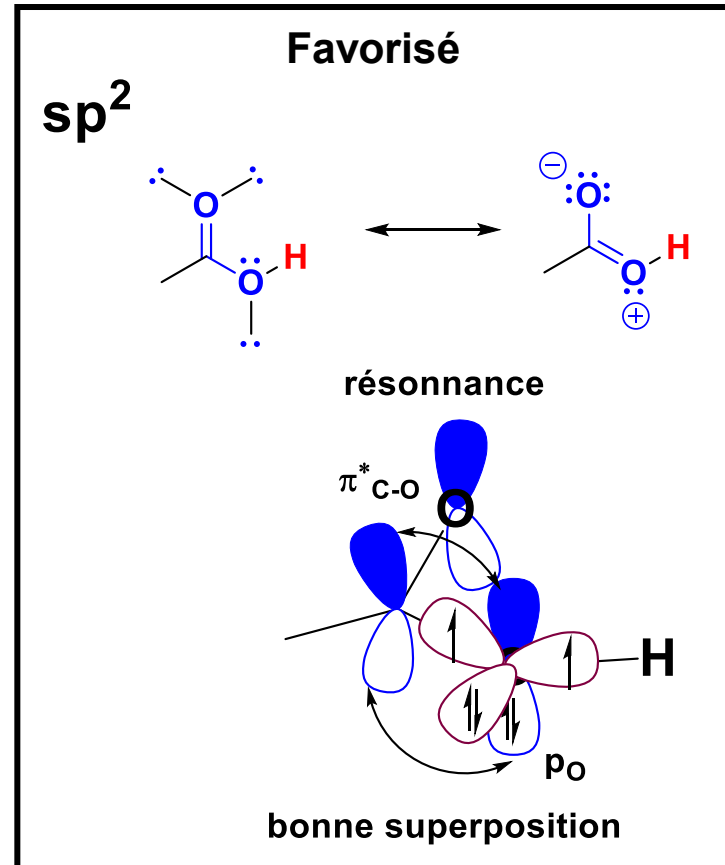
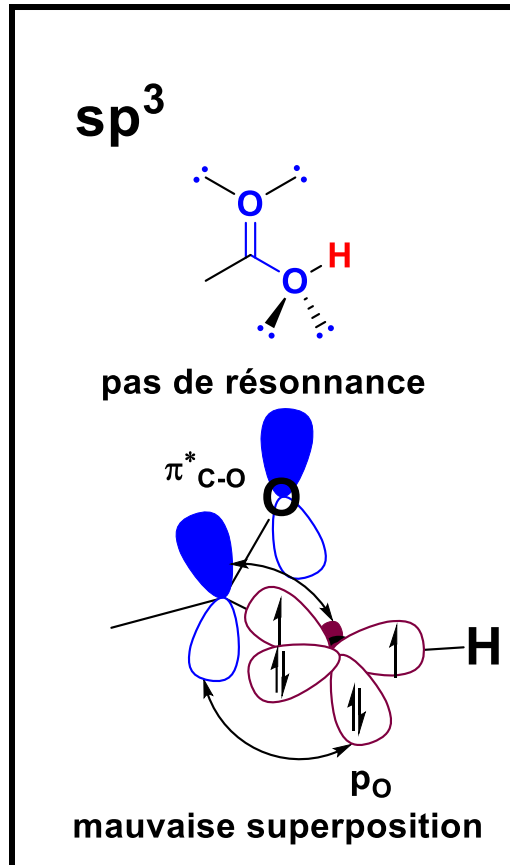


Nuclear reactors

Heavy water is used in some nuclear reactors as a moderator, slowing down neutrons so they propagate nuclear chain reactions more effectively. Deuterium is also used in prototype fusion reactors.



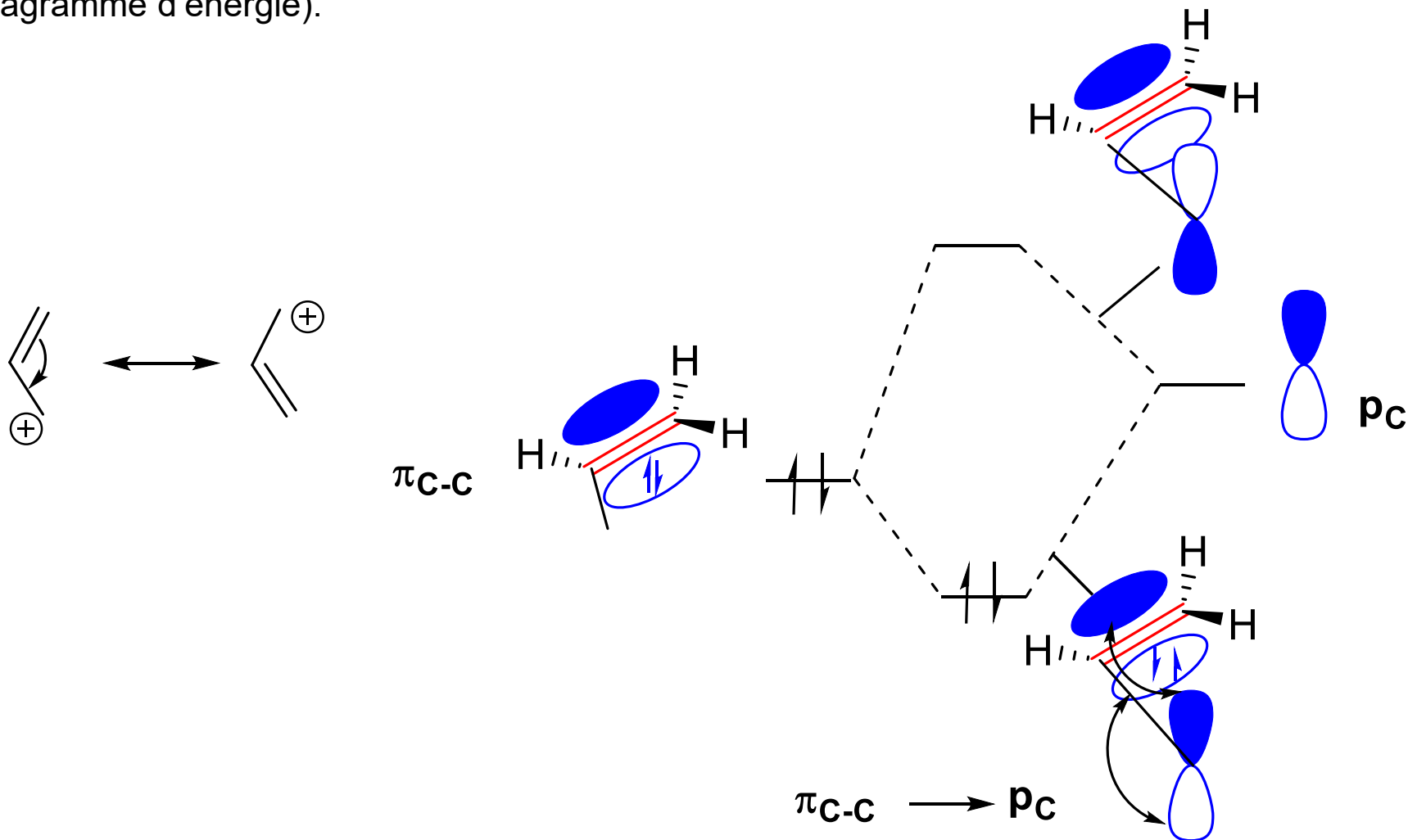
Exception importante à la relation VSEPR-hybridation: Les paires d'électrons sont mises dans des orbitales p pour pouvoir interagir avec le système pi de la double liaison!



L'oxygène dans le groupe OH d'un acide carboxylique est hybridé sp^2 , car la stabilisation par résonance nécessite un changement de géométrie!



Représentez la résonance indiquée en «langage des orbitales» (interactions orbitales et diagramme d'énergie).

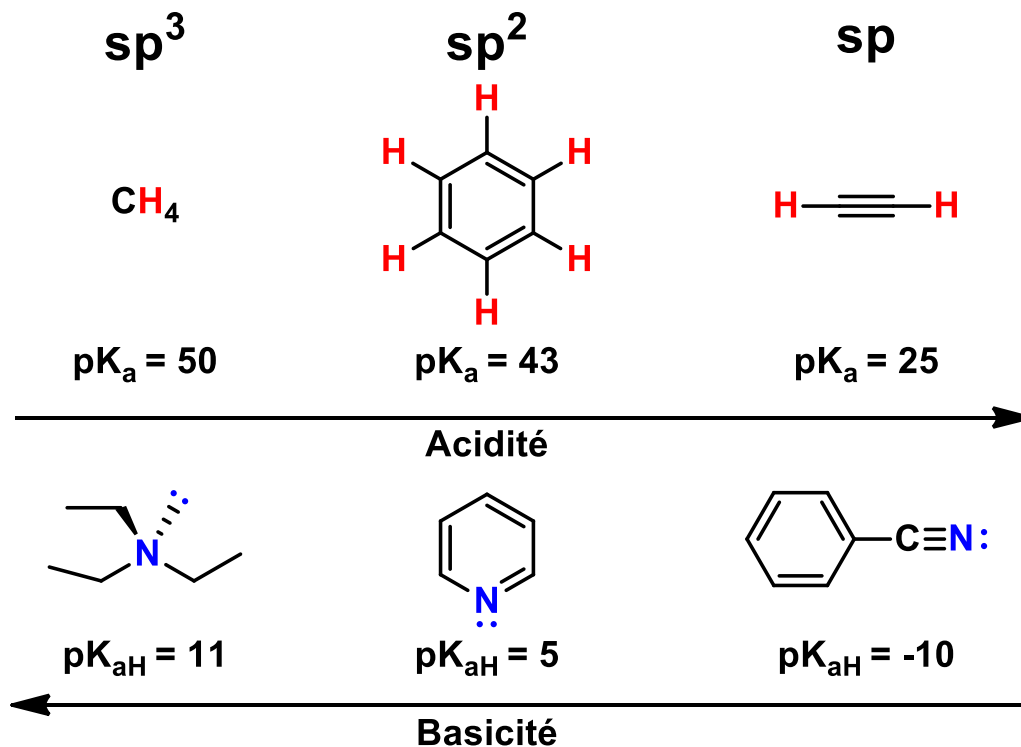


Remarque: dans ce cas on peut obtenir les orbitales moléculaires en combinant directement 3 orbitales p. Cela sera vu plus tard dans les études.

5.5 Orbitales et acidité

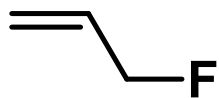


Electronégativité et hybridation: les orbitales s sont plus électronégatives et stabilisent mieux les électrons!

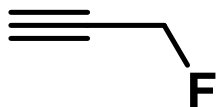


- L'acidité augmente avec la proportion d'orbitale s
- La basicité diminue avec la proportion d'orbitale s

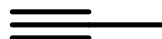
Quelle molécule est la plus acide?



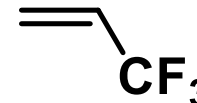
A



B

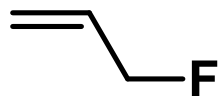


C

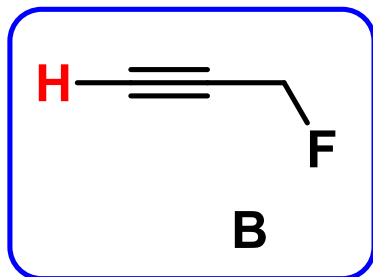


D

Solution: B.



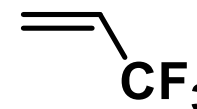
A



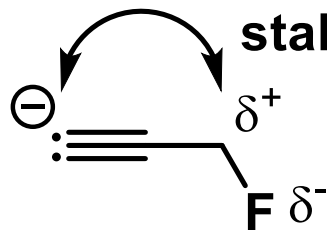
B



C

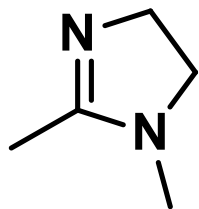


D

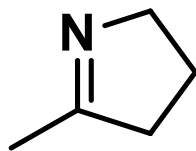


sp plus électronégatif, base plus stable, domine

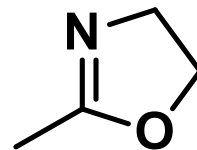
Quelle molécule est la plus basique?



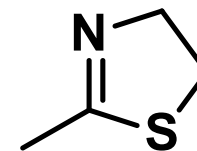
A



B

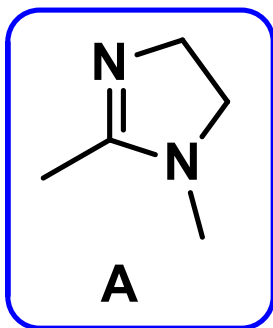


C

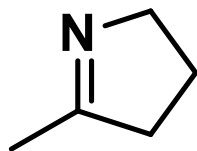


D

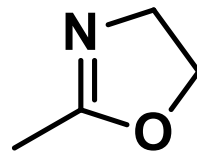
Solution: A.



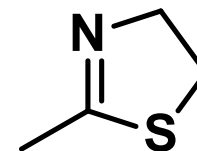
A



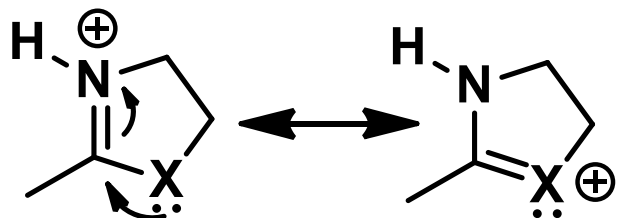
B



C



D



plus stable si X moins électronégatif

$EN(N) < EN(O)$, donc X = N plus basique

Pour S: atome trop grand, mauvaise résonance

*6 Conclusion: Les acides/bases
de référence et résumé*



L'analyse de tous les effets discutés nous permet d'estimer l'acidité/basicité d'une molécule.
Il est cependant essentiel de connaître les pKa suivants pour se calibrer:

Acide

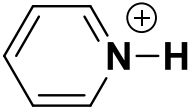
Base conjuguée

fort

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	HCl	H_2SO_4	H_3O^+	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
-14	-8	-3	0	0

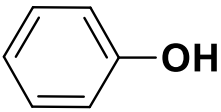
Très faible

moyen

H_3PO_4	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$		H_2PO_4^-
2	4.7	5	7

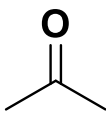
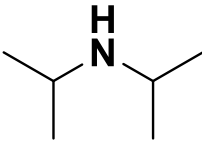
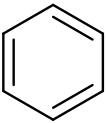
faible

faible

NH_4^+		HCO_3^-	HNEt_3^+	HPO_4^-	H_2O	EtOH
9	10	10	11	12	14	16

moyen

Très faible

	CH_3CN	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	H_2			CH_4
20	25	25	36	36	43	50

fort

faible = 1-2 unités pK_a fort = 10 unités pK_a et plus**Electronégativité**

Indirecte (effet inductif)



Direct: H sur l'atome

Taille de l'atome (uniquement celui lié au H ou à la paire d'électrons considérés)

A l'intérieur d'une période



En changeant de période

Résonance

Faible résonance

Forte résonance (par exemple structures identiques)

Hybridation de l'atome (uniquement celui lié au H ou à la paire d'électrons considérés)De SP^3 à SP^2 De SP^2 à SP **Solvant**

Faible différence de polarité

Forte différence de polarité

Attention: s'il s'agit de comparer des molécules, il faut se concentrer uniquement sur les différences entre elles