
TD n°3 – Applications de la théorie des groupes

Nous allons dans ce TD essayer de voir différentes applications de la théorie des groupes, en particulier avec la méthode de Hückel. On donne certains des paramètres hétéroatomiques :

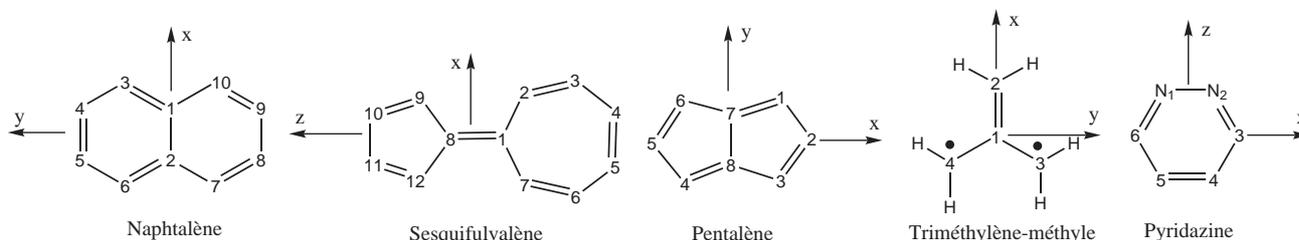
Paramètres de la méthode de Hückel	Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance
Carbone	$\alpha_C = \alpha$	$\beta_{CC} = \beta$
Oxygène - 1 électron	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
Oxygène - 2 électrons	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CO} = 0.8\beta$
Azote - 1 électron	$\alpha_N = \alpha + 0.5\beta$	$\beta_{CN} = \beta$
Azote - 2 électrons	$\alpha_N = \alpha + 1.5\beta$	$\beta_{CN} = 0.8\beta$

1 Application au butadiène

1. Écrire le déterminant séculaire de la molécule de cis-butadiène.
2. Construire des fonctions symétriques et antisymétriques par rapport au plan médiant (orthogonale au plan moléculaire). Construire le déterminant séculaire associée à ces fonctions.
3. Conclure.

2 Utilisation de la théorie des groupes avec la méthode de Hückel

Les exercices qui suivent se servent de la théorie des groupes pour simplifier les recherches d'OM avec la méthode de Hückel. Une partie d'entre eux (les 4 derniers) sont issus du livre de Claude Millot et Xavier Assfeld, "Chimie quantique : exercices et problèmes résolus" chez Dunod (ou de leurs TD). On donne ci-après la structure de certaines molécules :



2.1 Le naphthalène

On s'intéresse ici au système π du naphthalène ($C_{10}H_8$). Le but est de déterminer partiellement le diagramme d'orbitales moléculaires.

1. Écrire le déterminant séculaire du système dans la base constituée des orbitales $2p_z$ de chacun des atomes de carbone.
2. Trouver le groupe de symétrie de la molécule de naphthalène. Déterminer les SALC de la molécules construites à partir des orbitales $2p_z$ de chaque atome de carbone.
3. Écrire le déterminant séculaire du système dans la base des orbitales de symétrie. Quel est l'intérêt du changement de base? Déterminer les énergies des OM du naphthalène.
4. On donne les expressions des OM sous forme de CLAO, chaque ligne correspondant à la décomposition d'une orbitale moléculaire sur les différentes OA $2p_z$. Attribuer à chaque orbitale son énergie et tracer le diagramme d'OM du naphthalène.
5. La répartition des électrons π est-elle uniforme sur tous les atomes?

atomes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OM1	0.461	0.461	0.301	0.231	0.231	0.301	0.301	0.231	0.231	0.301
OM2	0	0	0.263	0.425	0.425	0.263	-0.263	-0.425	-0.425	-0.263
OM3	-0.347	0.347	-0.400	-0.174	-0.174	0.400	0.400	0.174	-0.174	-0.400
OM4	0.408	0.408	0	-0.408	-0.408	0	0	-0.408	-0.408	0
OM5	0	0	-0.425	-0.263	0.263	0.425	-0.425	-0.263	0.263	0.425
OM6	0	0	-0.425	0.263	0.263	-0.425	0.425	-0.263	-0.263	0.425
OM7	-0.408	0.408	0	0.408	-0.408	0	0	-0.408	0.408	0
OM8	0.347	0.347	-0.400	0.174	0.174	-0.400	-0.400	0.174	0.174	-0.400
OM9	0	0	0.263	-0.425	0.425	-0.263	0.263	-0.425	0.425	-0.263
OM10	-0.461	0.461	0.301	-0.231	0.231	-0.301	-0.301	0.231	-0.231	0.301

2.2 Étude du benzène

Le but de cet exercice est de retrouver qualitativement la forme et l'ordre énergétique des OM π du benzène en faisant interagir les orbitales π de deux fragments C_3 triangles équilatéraux : ($C_1C_3C_5$) et ($C_2C_4C_6$). On considère le premier fragment ($C_1C_3C_5$).

1. Donner le groupe de symétrie de ce fragment.
2. Montrer que la représentation réductible associée au système π du fragment ($C_1C_3C_5$) se décompose selon les représentations irréductibles A_2'' et E'' .
3. Projeter l'orbitale atomique $2p_1$ pour trouver l'orbitale moléculaire (OM) de symétrie A_2'' .
4. Projeter successivement les orbitales $2p_1$, $2p_2$ et $2p_3$ sur E'' .
On obtient ainsi trois fonctions ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 .
5. Montrer que $\frac{\phi_1+\phi_2}{\sqrt{2}}$ et $\frac{\phi_1-\phi_2}{\sqrt{2}}$ sont orthogonales.
6. Représenter qualitativement les différentes OM du fragment ($C_1C_3C_5$). Les placer sur un diagramme d'énergie et les nommer selon la représentation irréductible associée dans le groupe de symétrie du fragment.

7. Donner le groupe de symétrie du benzène.
8. En faisant interagir les deux fragments ($C_1C_3C_5$) et ($C_2C_4C_6$), déterminer les OM π du benzène. Justifier les interactions possibles. Donner la symétrie des OM obtenues dans le groupe de symétrie du benzène.
9. On rappelle la formule de Coulson pour un polyène alterné cyclique à n atomes de carbone (n pair) : l'énergie des niveaux accessibles aux électrons π est donnée par :

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos(2j\pi/n)$$

avec $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, + n/2$ et $\beta = -294 \text{ kJ mol}^{-1}$

Déterminer les énergies des OM du benzène à partir de ces formules. Comparer avec les résultats obtenus par la méthode des fragments.

10. En déduire la longueur d'onde d'absorption attendue pour la transition électronique la moins énergétique du benzène.
11. En fait, le spectre U.V.-visible du benzène présente une bande d'absorption avec trois maxima pour : $\lambda = 180 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 40000$), $\lambda = 203,5 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 7400$) et $\lambda = 254 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 204$). Commenter.
12. On étudie l'effet de la substitution d'un hydrogène par un atome fictif, d'électronégativité plus grande que le carbone et possédant un doublet non liant. Représenter la nouvelle distribution des niveaux énergétiques dans le cas $\alpha + 2\beta \leq \alpha' \leq \alpha + \beta$.
13. On s'intéresse au déplacement de la bande dite primaire (203,5 nm). Dans le cas des benzènes polysubstitués, les effets des substituants sont approximativement additifs et on attribue les incréments suivants : OH : + 7 nm ; NH₂ : +27 nm ; O⁻ : +32 nm.
Justifier les grandeurs relatives observées.

2.3 Le sesquifulvalène

2.4 Le biradical triméthylène-méthyle

2.5 Le pentalène

2.6 La pyridazine

3 Complexes plan-carrés

On étudie un complexe plan-carré ML_4 où M est un métal de transition entouré de quatre ligands L considérés comme uniquement σ -donneurs. La géométrie est celle du groupe D_{4h} , l'axe Oz est perpendiculaire au plan de la molécule.

1. On s'intéresse au fragment L_4 , où chaque ligand est muni d'une orbitale σ . Déterminer les orbitales de symétrie que l'on peut construire pour ce fragment.
2. L'atome métallique M (muni uniquement d'orbitales d) est placé au centre du carré L_4 . Quelles sont les RI dont les orbitales d sont bases ? Quelles sont celles qui se recouvrent avec les 4 OM de L_4 ?

3. *i)* Construire de manière qualitative les OM liantes (on fera pour chacune d'elles un schéma).

ii) Même question pour les OM antiliantes.

iii) Montrer en attribuant à chaque niveau d'énergie une orbitale, qu'on obtient le diagramme énergétique suivant.



4. Donner le remplissage électronique pour PtCl_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CH}_3)_4^{2-}$ (en spin fort puis en spin faible pour ce dernier).

4 Règles de selection

Dans un environnement tétraédrique, la transition $p_x \rightarrow p_y$ est-elle permise ?