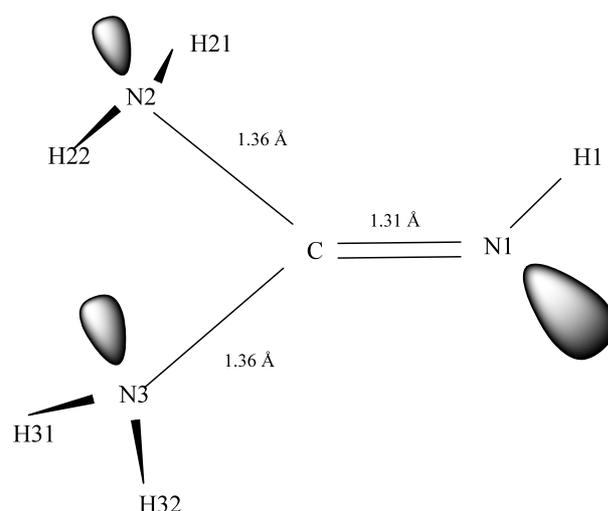


La guanidine CH_5N_3 et son cation $[\text{CH}_6\text{N}_3]^+$

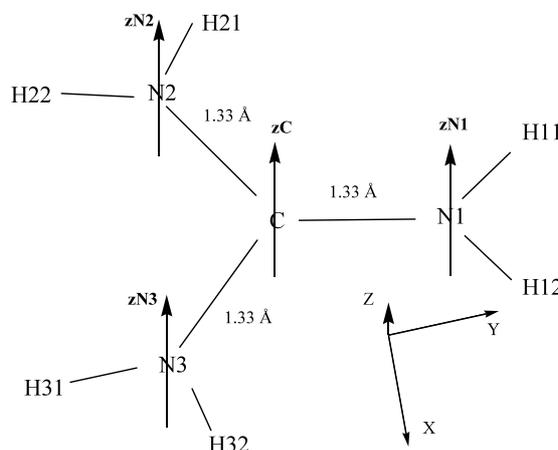
La guanidine, dont la structure moléculaire est donnée ci-contre, est une base très forte de $\text{pK}_a = 14$ (cf. le pK_a de NH_3 est égal à 9.3). Le doublet électronique libre de l'azote N1, qui fait formellement partie de système σ (N1 est dans l'hybridation $\sigma \text{ sp}^2$), est responsable de cette basicité élevée. Les calculs semi-empiriques PM3 donnent l'énergie de l'orbitale moléculaire construite principalement sur la pair libre N1 égale à -9.30 eV et la charge de N1 égale à -0.22 e^- . La même méthode de calculs donne pour NH_3 l'énergie de sa HOMO égale -10.01 eV et la charge sur l'azote de +0.01 e^- .



?: Sans faire des calculs proposer une explication plausible de la forte basicité de la guanidine (question sur les connaissances chimiques générales, répondre en deux - trois phrases).

Le cation $[\text{CH}_6\text{N}_3]^+$

Comme prévu, la protonation de la guanidine selon l'équilibre acido-basique classique $\text{B} + \text{H}^+ = \text{BH}^+$ a lieu sur l'azote N1. On observe une forte stabilisation de la molécule neutre (PM3 : $E_{\text{totale}} = -682.1$ eV) en passant au cation ($E_{\text{totale}} = -691.4$ eV). La géométrie du cation est donnée ci-dessous. La molécule cationique est plane ; tous les atomes sont placés dans le plan XY du repère cartésien. C'est le plan du système σ des liaisons.



On considère la base complète d'orbitales atomiques (OA) de valence des tous les atomes :

Les OA's 1s des 6 atomes d'hydrogène : $h1_1 \dots h3_2$;

Les OA's 2s et 2p de carbone : s_C, x_C, y_C, z_C ;

Les OA's 2s et 2p des trois N : $s_{N1}, s_{N2}, s_{N3}, x_{N1}, x_{N2}, x_{N3}, y_{N1}, y_{N2}, y_{N3}, z_{N1}, z_{N2}, z_{N3}$

A1. Quel est le nombre d'électrons de valence dans la molécule **cationique** ?

A2. Quel est le nombre total d'orbitales moléculaires (OM)?

A3. Quel est le nombre des liaisons σ et le nombre des OM σ ?

A4. Quel est le nombre d'électrons à placer dans les OM σ ?

A5. Quel est alors le nombre d'OM π et le nombre d'électrons π (électrons dans les OM π)? (donner la réponse maintenant, ou mieux, après l'étude de point C.

B. Reconnaître la symétrie (groupe ponctuel) du cation.

C. **Système π** , base : quatre orbitales atomiques $z_C, z_{N1}, z_{N2}, z_{N3}$.

C1. Construire la représentation réductible (RR) Γ_r des **quatre** OA $z_C, z_{N1}, z_{N2}, z_{N3}$ dans le groupe trouvé.

C2. Réduire cette représentation (RR) en représentations irréductibles (RI).

C3. Trouver les quatre combinaisons linéaires des OA's π . Il faut appliquer l'opérateur de projection (projecteur) de chaque RI trouvée dans le point C2 sur les OA z_C et z_{N1} . Il faudra aussi faire appel à l'orthogonalité des orbitales moléculaires.

C3. Proposer (dans l'approche LCAO) les expressions qualitatives des OM π :

C4. Dessiner ces quatre OM π soit avec les coefficients arbitraires soit avec ceux du Tableau 1.

D. Symétries et énergies des orbitales moléculaires σ et π .

Dans le tableau (T1) page suivante on rapporte les coefficients et les énergies des quelques orbitales moléculaires (OM) 'frontières' du cation calculés au niveau PM3.

D1. Reconnaître les OM π .

D2. Compléter le tableau en précisant les symétries (RI) des orbitales moléculaires 10 à 13.

D3. Proposer le diagramme des niveaux d'énergie du cation limité aux OM 9 à 14 ; **y placer les électrons**. Préciser la nature de la HOMO et de la LUMO. *Nota bene* : Les numéros des OM sont donnés dans l'ordre d'énergie croissante. Ainsi OM1 est d'énergie la plus basse (-41.87 eV).

D4. Dessiner l'allure des quatre orbitales moléculaires π .

D5. Commenter l'ensemble de l'exercice en deux – trois phrases.

Rappels :

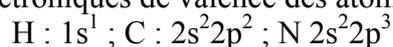
- la symétrie d'une orbitale moléculaire (ex. a_{1g} ou A_{1g}) correspond au symbole de la représentation irréductible A_{1g} du groupe ponctuel;

- réduction d'une RR en RI's:
 $n^{RI} = 1/h \sum k_R \chi_R^{RR} \chi_R^{RI}$, on somme sur toutes les **classes R** ;
 k_R est la dimension de la classe R
h est le cardinal (ordre ou dimension du groupe) ;
- projecteur d'une RI (opérateur de projection) : on somme sur toutes les **opérations de symétrie**

$$P^{RI}(f) = I^{RI}/h \sum \chi_R^{RI} T_R(f)$$

f = fonction (orbitale)
 I^{RI} = dimension de la RI (à négliger) ; h cardinal à négliger
 $T_R(f)$ = transformée de la fonction f dans l'opération R.

Structures électroniques de valence des atomes impliqués dans le sujet :



T1. Energies et composition (coefficient non normalisés) des orbitales moléculaires 'frontières' calculés au niveau *semi-empirique* PM3.

OM :	OM9	OM10	OM11	OM12	OM13	OM14
énergie (eV)	-20.84	-19.39	-15.27	-15.27	-5.44	-4.54
symétrie (RI)		?	?	?	?	
OA (base)						
h11	-0.25					-0.21
h12	0.26					-0.21
h21	0.29					-0.21
h22	-0.29					-0.21
h31	0.25					-0.21
h32	-0.25					-0.21
xC						
yC						
zC		0.78			0.72	
xN1						-0.15
yN1	-0.39					
zN1		0.40	0.78		-0.37	
xN2	0.41					
yN2	0.22					-0.15
zN2		0.40	-0.42	0.76	-0.37	
xN3	-0.31					0.10
yN3	0.23					0.15
zN3		0.40	-0.42	-0.76	-0.37	