



**HAL**  
open science

## Fonctions de Fukui : un outil pour l'étude de la réactivité chimique

A. Moncomble, Vincent Tognetti

► **To cite this version:**

A. Moncomble, Vincent Tognetti. Fonctions de Fukui : un outil pour l'étude de la réactivité chimique. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2014, 108, pp.239-254. hal-01063736

**HAL Id: hal-01063736**

**<https://hal.science/hal-01063736>**

Submitted on 18 Feb 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Fonctions de FUKUI : un outil pour l'étude de la réactivité chimique

par **Aurélien MONCOMBLE**  
LASIR – Université Lille 1  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex  
aurelien.moncomble@univ-lille1.fr  
et **Vincent TOGNETTI**  
COBRA – Université de Rouen  
76821 Mont Saint Aignan Cedex

## Résumé

La compréhension de la réactivité chimique des espèces est un enjeu majeur en chimie. Dans cet article, l'utilisation directe de la densité électronique par le biais des fonctions de FUKUI est abordée afin de montrer le caractère intuitif de cette approche. Une comparaison des avantages et des inconvénients de cette méthode par rapport à l'utilisation de l'approximation des orbitales frontières est présentée pour montrer que, dès lors que l'utilisation des orbitales moléculaires nécessite le recours à un outil informatique, il est conceptuellement plus simple et chimiquement plus exact d'utiliser les fonctions de FUKUI.

## Introduction

L'explication et la prédiction de la réactivité en chimie sont souvent présentées sous l'aspect de l'étude des orbitales moléculaires, en particulier dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières. C'est par exemple le cas en classe préparatoire (filière PC), aussi bien dans les programmes actuellement en vigueur que dans les projets avancés pour la rentrée 2014.

Cette méthode très présente dans l'enseignement supérieur donne souvent de bons résultats malgré les approximations qui interviennent lors de la construction des orbitales moléculaires et lors de leur exploitation. Ces approximations soulèvent notamment des questions quant à la pertinence de l'utilisation de cette méthode, et ce principalement en raison de l'existence d'autres outils théoriques remplissant les mêmes objectifs.

Cet article se propose dans un premier temps de rappeler les approximations fondamentales qui régissent la construction des orbitales moléculaires et la méthode des orbitales frontières.

L'utilisation de la densité électronique est ensuite introduite afin d'apporter une autre vision de la réactivité via les fonctions de FUKUI. Enfin, la complémentarité de ces deux approches est présentée et l'intérêt des fonctions de FUKUI dans le cadre de l'étude de la réactivité est discuté, en particulier au regard des contenus actuels et à venir des programmes de classe préparatoire.

## 1. Étude orbitalaire de la réactivité

### 1.1. Approximations usuelles

La construction et l'utilisation d'orbitales moléculaires font appel à certaines approximations omniprésentes (car généralement valables) en chimie quantique : l'approximation non-relativiste et l'approximation de BORN-OPPENHEIMER. Pour un exposé détaillé, on se reportera utilement à la référence [1].

Il sera simplement rappelé ici que la première permet d'utiliser l'équation de SCHRÖDINGER impliquant un hamiltonien faisant intervenir deux termes d'énergie cinétique (un pour les noyaux et un pour les électrons) et trois termes de potentiel coulombien (interactions noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons).

$$\widehat{H} = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{nn} + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee}$$

L'approximation de BORN-OPPENHEIMER permet (en remarquant que l'on peut décorréler les mouvements nucléaires et électroniques en raison des différences de masse des électrons et des nucléons) de considérer que les électrons se déplacent dans le champ créé par les noyaux représentés par des charges ponctuelles. Il est alors possible de se limiter à l'étude de la fonction d'onde électronique à  $4N$  variables ( $3N$  pour les variables d'espace relatives à chacun des  $N$  électrons plus  $N$  variables de spin électronique) associée à l'hamiltonien électronique suivant :

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee}$$

## 1.2. Approximation orbitale

Plus spécifique au modèle des orbitales moléculaires, l'approximation orbitale consiste à négliger le terme d'interaction électronique, ou du moins à ne pas le traiter explicitement : c'est une manière de permettre une résolution numérique du problème à  $N$  corps par une approximation de type champ moyen. Il est alors possible d'écrire la fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant (dit de SLATER, qui permet de tenir compte du principe d'antisymétrie de PAULI) construit sur des fonctions mono-électroniques appelées orbitales moléculaires, souvent approchées par un développement sur une base de fonctions localisées sur chaque noyau (méthode LCAO).

Bien qu'assez grossière, cette approximation conditionne implicitement toute utilisation des orbitales moléculaires. Plus l'interaction entre électrons (la corrélation électronique) joue un rôle important, plus la validité de cette approximation devient discutable.

## 1.3. Caractère des orbitales moléculaires obtenues

Ce paragraphe est une digression sur certaines difficultés couramment rencontrées dans la compréhension et l'exploitation de ces outils [2].

Les orbitales moléculaires construites selon les principes de la partie 1.2 sont souvent délocalisées sur l'ensemble, ou du moins une grande partie, de la molécule, ce qui peut conduire à des faux-sens concernant leur interprétation, en particulier :

- i) La notion de liaison chimique n'est pas si simple à retrouver pour des molécules un peu complexes. Par exemple, la description des polyènes par la théorie de HÜCKEL ne permet pas de retrouver le concept familier de liaison entre deux atomes, utile pour transférer des propriétés d'une molécule à une autre.
- ii) Certains résultats paraissent paradoxaux du point de vue chimique, comme par exemple l'apparente non-équivalence des liaisons C—H du méthane ou des doublets non-liants de l'oxygène dans l'eau lorsqu'on analyse les orbitales moléculaires canoniques.

Le premier problème peut être résolu par un traitement postérieur de type calculs de charges ou d'indices de liaison (une manière de se ramener à la densité électronique : c'est la fonction d'onde au carré qui intervient lors d'un calcul de charge). La deuxième difficulté, quant à elle, peut être partiellement levée en localisant les orbitales obtenues (par exemple via des orbitales hybrides).

Néanmoins, certaines faiblesses de ce modèle (dues majoritairement au fait de négliger la corrélation électronique) demeurent : on peut citer par exemple son incapacité à rendre compte de l'existence de  $\text{He}_2^1$  ou des liaisons halogènes (interaction faible entre un halogène et un doublet non-liant).

La suite de cet article sera cependant davantage consacrée à l'étude de la réactivité. À cette fin, on considérera implicitement une réaction bimoléculaire, mais les mêmes arguments peuvent être

1 Entité qui, contrairement à ce que l'on peut lire dans certains ouvrages, existe (avec un unique niveau vibrationnel) et présente une distance inter-atomique calculée de 2,97 Å [3].

utilisés pour toute transformation, y compris intramoléculaire.

## 1.4. Approximation des orbitales frontières

L'étude de la réactivité fondée sur la structure des réactifs repose nécessairement sur l'hypothèse d'un contrôle cinétique de la transformation considérée. Une fois cette hypothèse faite, l'interaction entre les différents partenaires est modélisée par la modification du hamiltonien représentant les deux molécules : à distance infinie, le hamiltonien est la somme des hamiltoniens des deux partenaires ; lorsqu'ils se rapprochent, un terme perturbatif supplémentaire apparaît pour rendre compte de leur interaction. La théorie des perturbations appliquée à ce système en interaction permet alors d'identifier et de contrôler les principales approximations sous-jacentes à la méthode des orbitales frontières : limitation aux interactions à deux électrons et restriction aux orbitales les plus proches en énergies (orbitales frontières) [4]. En outre, les notions de nucléophile et d'électrophile sont alors abordées à partir du niveau énergétique des orbitales frontières.

Cette méthode a rencontré de grands succès (on pense naturellement, entre autres, à la justification des règles de WOODWARD-HOFFMANN), ce qui a conduit à son introduction dans les programmes de l'enseignement supérieur.

Néanmoins, un certain nombre de limites, en particulier lorsque plusieurs niveaux électroniques sont proches en énergie, restreignent leur utilisation. L'utilisation de la densité électronique permet alors d'y remédier.

## 2. Utilisation de la densité électronique

### 2.1. Notion de densité électronique

La densité électronique en un point de l'espace est, de manière intuitive, la quantité d'électrons contenue dans un volume centré autour de ce point. C'est une grandeur mesurable expérimentalement (par diffraction des rayons X), reliée à la fonction d'onde polyélectronique par :

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int_{\text{espace}} \cdots \int_{\text{espace}} |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N$$

Cette notion est généralement introduite lors des premiers cours de mécanique quantique afin de donner un sens physique plus intuitif à la fonction d'onde, la valeur en un point du module de la fonction d'onde au carré étant proportionnelle, pour un système à une particule, à la densité de probabilité de présence de celle-ci.

Même dans le formalisme orbitalaire, la densité électronique est une notion incontournable, bien qu'elle n'apparaisse pas de prime abord de façon explicite dans cette partie du programme : la « forme » des orbitales atomiques est en effet souvent présentée dans l'enseignement supérieur comme une surface englobant une certaine proportion d'électrons.

De plus, la densité électronique est très simple sur le plan mathématique : contrairement à la fonction d'onde dont la complexité croît linéairement avec le nombre d'électrons (4 N variables), la densité électronique ne dépend que de trois variables spatiales, et ce indépendamment de la taille de la molécule. Le plus impressionnant (et inattendu !) est que cette simplification se fait sans perte d'information : P. HOHENBERG et W. KOHN ont en effet démontré que toute l'information concernant l'état fondamental stationnaire de n'importe quel système chimique est contenue dans sa densité électronique, fondant ainsi la théorie de la fonctionnelle de la densité pour laquelle W. KOHN a obtenu le prix NOBEL de chimie en 1998.

## 2.2. Principe de l'utilisation de la densité électronique

Lors d'une transformation chimique, deux phénomènes sont à prendre en considération : les réarrangements nucléaires et les réarrangements électroniques. Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, ces deux mouvements peuvent être étudiés séparément.

Du fait de la différence d'échelle de temps entre ces deux phénomènes, la mise en contact des réactifs induira dans un premier temps une variation de la densité électronique traduisant une polarisation électronique. L'étude de la densité électronique apparaît alors comme un outil naturel, ce que reflète d'ailleurs la manière conventionnelle de représenter les mécanismes réactionnels par des flèches symbolisant des déplacements électroniques<sup>2</sup>.

Les notions de nucléophile et d'électrophile s'inscrivent spontanément dans ce contexte par l'étude de la variation de la densité électronique sous l'effet d'une arrivée ou d'un départ d'électrons. Un site nucléophile est en effet un site qui s'appauvrit facilement en électrons sous l'effet d'une telle perturbation, tandis qu'un site électrophile tend, au contraire, à s'enrichir en électrons.

## 2.3. Définition des fonctions de FUKUI

En général, un ajout d'électron (sans réarrangement nucléaire, ie à potentiel nucléaire, noté  $v(\mathbf{r})$ , constant) va augmenter la densité électronique en chaque point de l'espace, mais de manière non-homogène : les sites les plus électrophiles s'enrichiront davantage. De même, lors du retrait d'un électron, tous les points de l'espace seront généralement appauvris, et particulièrement les zones les plus nucléophiles. Ce raisonnement incite à s'intéresser à la dérivée de la densité électronique par rapport au nombre d'électrons de la molécule.

Un problème mathématique se pose alors, la densité électronique n'étant *a priori* définie que lorsque le nombre d'électrons est entier. Cependant, il a été démontré que la densité électronique en chaque point de l'espace, définie pour des nombres entiers d'électrons, peut être rigoureusement prolongée pour tout nombre réel positif d'électrons par interpolation linéaire comme représenté ci-dessous [5].

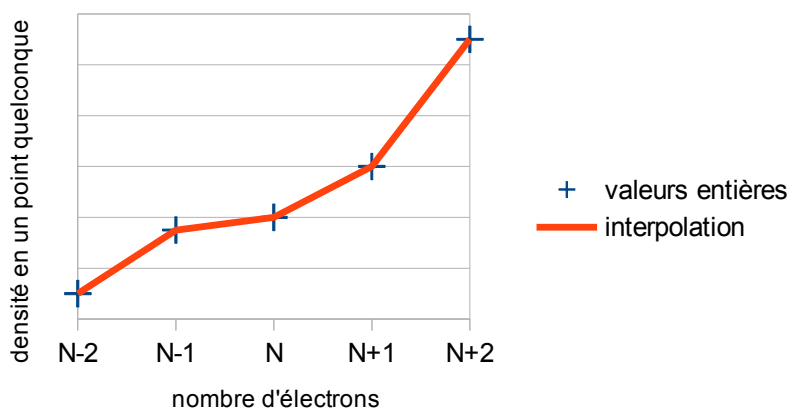


Figure 1 : Exemple d'évolution de la densité électronique en un point quelconque de l'espace en fonction du nombre d'électrons et interpolation correspondante pour des valeurs non entières

On peut donc définir, sur tout l'espace réel, deux fonctions, nommées fonctions de FUKUI [6], dérivées à gauche et à droite autour de  $N_0$ , nombre initial d'électrons dans la molécule :

$$f^+(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r}), N \geq N_0} \quad \text{relative au caractère électrophile de la molécule et}$$

2 Pour être plus rigoureux, on doit parler de polarisation de la densité et non de déplacement : lors d'une transformation chimique, ce sont les noyaux qui se déplacent et la densité électronique qui s'adapte à la variation de ce potentiel.

$$f^-(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r}), N \leq N_0} \text{ relative à son caractère nucléophile.}$$

Elles permettent d'étudier la modification de la densité électronique en tout point de l'espace sous l'effet d'une variation du nombre d'électrons. En général, la valeur de chacune de ces dérivées sera positive, mais des exceptions existent (voir paragraphe 4.2).

D'un point de vue pratique, on calcule, à géométrie fixée, la densité électronique quand on ajoute un électron et celle lorsqu'on en retire un. Les fonctions de FUKUI peuvent alors, sans approximation, se réécrire :

$$f^+(\vec{r}) = \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r})$$

$$f^-(\vec{r}) = \rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r})$$

Comme les valeurs de ces deux fonctions sont essentiellement positives et comme les zones électrophiles et nucléophiles d'une molécule sont généralement distinctes, on peut synthétiser l'information contenue dans les deux fonctions de FUKUI dans une seule grandeur, appelée descripteur dual :

$$f^{(2)}(\vec{r}) = \left( \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} \approx f^+(\vec{r}) - f^-(\vec{r})$$

qui est une unique fonction représentative de la réactivité de la molécule, positive dans les zones principalement électrophiles et négative dans les zones principalement nucléophiles [7].

La comparaison des descripteurs des deux réactifs permet ainsi d'identifier les sites de réaction privilégiés et de prédire leur approche relative.

## 2.4. Condensation des fonctions

L'information est alors disponible sous la forme d'une fonction associant une valeur à tout point de l'espace. De même que l'étude de charges atomiques permet de simplifier l'étude de la répartition de la densité électronique, il est possible de condenser sur chaque atome l'information apportée par les fonctions de FUKUI.

Plusieurs procédures peuvent alors être utilisées. Dans ce cadre, les plus cohérentes sont celles fondées sur la densité électronique (approches de type Atoms In Molecules (AIM) en particulier [8]), mais toute méthode de calcul de charges peut convenir (en évitant néanmoins celles de type MULLIKEN, couramment présentées mais dont l'utilisation comporte de sérieux inconvénients).

Par intégration des expressions précédentes sur chaque « atome » (avec la définition d'atome dépendant de la méthode de condensation retenue) et en se rappelant que les électrons ont une charge négative, on obtient pour chaque atome  $A_i$  d'une molécule :

$$f_{A_i}^+ = q_N(A_i) - q_{N+1}(A_i)$$

$$f_{A_i}^- = q_{N-1}(A_i) - q_N(A_i)$$

$$f_{A_i}^{(2)} \approx f_{A_i}^+ - f_{A_i}^-$$

Ces grandeurs sont plus facilement manipulables que les fonctions elles-mêmes, de la même manière que les coefficients sur chaque atome d'une orbitale moléculaire sont plus facilement exploitables que l'orbitale moléculaire elle-même.

## 2.5. Une application à l'étude de la réactivité

Les figures suivantes représentent les fonctions de FUKUI et le descripteur dual du méthanal et du

chlorométhane ; le tableau 1 donne les valeurs condensées de ces grandeurs.

	Méthanal			Chlorométhane		
	$f^+_A$	$f^-_A$	$f^{(2)}_A$	$f^+_A$	$f^-_A$	$f^{(2)}_A$
C	<b>0,51</b>	-0,09	<b>0,60</b>	<b>0,32</b>	-0,07	<b>0,39</b>
O	0,19	<b>0,53</b>	-0,33	--	--	--
H	0,15	0,28	-0,13	0,17	0,13	0,04
Cl	--	--	--	0,17	<b>0,67</b>	-0,50

Tableau 1 : Valeurs des fonctions de FUKUI condensées du méthanal et du chlorométhane

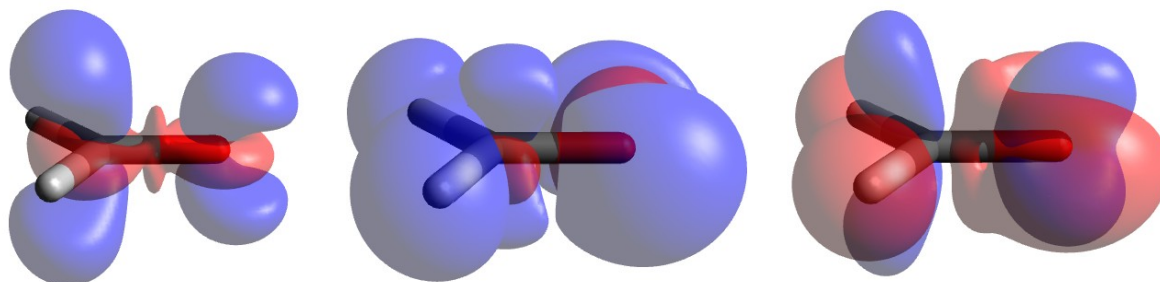


Figure 2 : Fonctions de FUKUI ( $f^+$  puis  $f^-$ ) et descripteur dual du méthanal. Le bleu correspond aux valeurs positives, le rouge aux négatives ; pour l'interprétation des zones négatives dans les deux premiers cas, voir paragraphe 4.2

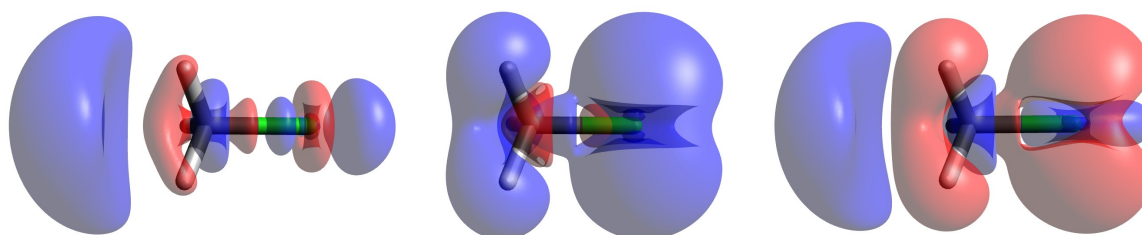


Figure 3 : Fonctions de FUKUI ( $f^+$  puis  $f^-$ ) et descripteur dual du chlorométhane. Le bleu correspond aux valeurs positives, le rouge aux négatives ; pour l'interprétation des zones négatives dans les deux premiers cas, voir paragraphe 4.2

Ces résultats permettent de bien illustrer le pouvoir interprétatif de ces fonctions : les zones électrophiles (caractérisées par des valeurs élevées de  $f^+$  et positives du descripteur dual) sont situées au voisinage de l'atome de carbone, respectivement dans une direction évoquant l'angle de BURGI-DÜNITZ et en anti par rapport à la liaison C—Cl. Au contraire, la zone nucléophile du méthanal est localisée où sont attendus les doublets non-liants de l'oxygène.

Si l'on souhaite aller plus loin, le produit des fonctions de FUKUI de deux sites réactifs est une quantité importante jouant un rôle similaire au recouvrement dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières : il est donc possible de différencier quantitativement plusieurs approches des réactifs de manière aussi simple que dans l'approche orbitale.

## 2.6. Précautions à prendre lors de la condensation

Même si la condensation permet de manipuler et de comparer plus facilement les fonctions introduites, elle doit toutefois être utilisée avec précaution car elle peut parfois aboutir à une perte d'information.

En premier lieu, toute information directionnelle est perdue. Par exemple, l'approche selon l'angle de BURGI-DÜNITZ sur le méthanal est repérable sur la figure 2 mais disparaît dans le tableau 1.

Plus subtilement, le descripteur dual condensé peut résulter d'une compensation entre les deux composantes  $f^+$  et  $f^-$  si un atome est à la fois électrophile et nucléophile. C'est le cas, par exemple, de l'oxygène dans l'eau oxygénée.

	$f^+_A$	$f^-_A$	$f^{(2)}_A$
O	0,34	0,37	-0,03
H	0,16	0,13	0,03

Tableau 2 : Valeurs des fonctions de FUKUI condensées dans l'eau oxygénée

Les valeurs de ce tableau illustrent que l'oxygène est à la fois le site le plus nucléophile (valeur maximale de  $f^-$ ) mais également le plus électrophile (valeur maximale de  $f^+$ ). Cette double réactivité n'apparaît plus dans la valeur condensée du descripteur dual pour lequel les deux composantes se neutralisent, pour ne plus montrer qu'une très faible nucléophilie apparente résiduelle.

### 3. Liens entre ces deux approches

#### 3.1. Comparaison qualitative

Les figures 2 et 3 font donc apparaître les zones nucléophiles et électrophiles de chacune des molécules. Afin de comparer les deux approches (densité électronique et orbitales moléculaires), on représente sur les figures suivantes les orbitales moléculaires frontières correspondantes.

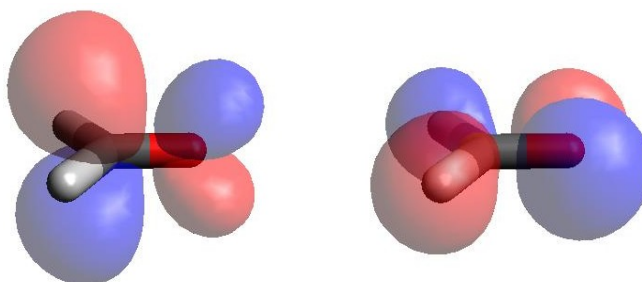


Figure 4 : Orbitales frontières (de gauche à droite : BV et HO) du méthanal

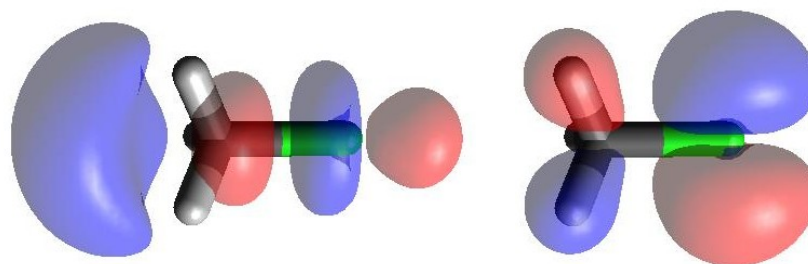


Figure 5 : Orbitales frontières (de gauche à droite : BV et HO) du chlorométhane

La comparaison des figures 2 et 4 d'une part et 3 et 5 d'autre part met en évidence que la fonction  $f^+$  présente des valeurs importantes dans la zone où l'orbitale la plus basse vacante (BV) est développée, tandis que la fonction  $f^-$  présente des valeurs importantes dans la zone où l'orbitale la plus haute occupée (HO) s'étend majoritairement.

Sur ces exemples, les deux approches donnent donc des résultats similaires : les zones nucléophiles et électrophiles prévues par les deux approches correspondent.

#### 3.2. Approche quantitative

Des travaux récents [9] ont permis de quantifier et de prédire ce degré de similarité. Plus



précisément, plus la corrélation électronique est faible, plus les liens entre orbitales frontières et fonctions de FUKUI sont forts, justifiant la dénomination de ces dernières. Lorsque la corrélation électronique est nulle, les zones où la fonction de FUKUI  $f^+$  (respectivement  $f^-$ ) prend des valeurs importantes correspond ainsi exactement à celles où la BV (respectivement à la HO) est développée ; la correction due à la corrélation électronique se traduit sous la forme d'un terme de relaxation des autres orbitales sous l'effet de l'ajout ou du retrait d'un électron.

Dans le cas où la corrélation électronique augmente, le terme correctif peut devenir important : plusieurs orbitales moléculaires peuvent alors devenir nécessaires pour refléter la réactivité des espèces étudiées. Son étude orbitalaire est de fait plus complexe et la méthode des orbitales frontières échoue alors à donner une description satisfaisante de la réactivité.

## 4. Différences entre ces deux approches

Il a déjà été souligné que la principale différence entre les deux approches est due à la corrélation électronique (interaction électron-électron) qui remet en cause l'approximation orbitale. La corrélation électronique demeure un réel problème en chimie quantique car elle n'est, encore aujourd'hui, pas toujours bien décrite.

Deux autres aspects, déjà évoqués, sont également importants pour bien illustrer les différences entre ces deux manières d'étudier la réactivité.

### 4.1. Électrons pris en compte

L'approche fondée sur la densité électronique est en principe exacte dans le sens où elle ne fait pas d'approximations : la prise en compte de l'intégralité de la densité électronique (et pas seulement de celle due aux électrons décrits par les orbitales occupées les plus hautes en énergie) limite les sources d'erreurs. Concrètement, cela signifie que si l'on obtient, par une méthode quelconque, la densité électronique exacte ainsi que la connaissance de ses dérivées, les résultats obtenus seront eux aussi exacts. Il convient néanmoins de rappeler qu'obtenir la densité exacte (et ses dérivées) est un problème difficile (équivalent à la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER) dans l'état actuel des connaissances en chimie quantique.

Au contraire, l'approximation des orbitales frontières est intrinsèquement une approximation, ce qui limite les possibilités d'amélioration.

### 4.2. Réarrangements électroniques : fonctions de FUKUI négatives

De part leur définition, on peut avoir l'intuition que les fonctions de FUKUI sont essentiellement positives, l'ajout d'un électron conduisant à une augmentation globale de la densité électronique, comme discuté au paragraphe 2.3. Néanmoins, cette positivité en tout point de l'espace n'est aucunement une nécessité physique, la seule contrainte physique générale sur les fonctions de FUKUI étant celle de leur normalisation :

$$\int_{\text{espace}} f^+(\vec{r}) d\vec{r} = \int_{\text{espace}} f^-(\vec{r}) d\vec{r} = 1$$

Dans certains cas, des réarrangements électroniques d'ampleur peuvent avoir ainsi lieu et conduire à une valeur locale négative de ces fonctions comme illustré par les zones rouges dans les figures 2 et 3. Parfois, ces valeurs négatives ne sont d'ailleurs pas limitées à une zone restreinte mais peuvent s'étendre à un ou plusieurs atomes. Par exemple, l'oxydation de certains complexes dimériques de cobalt (II) aboutit à une oxydation de ce métal qui se retrouve sous forme de cobalt (III), mais en parallèle à la réduction de l'un des ligands : le retrait d'un électron du complexe conduit donc à un enrichissement électronique du ligand. On pourra consulter la référence [10] pour plus d'informations.

Un autre exemple peut être détaillé [11] : en effet, lors de l'oxydation de l'acétylène ( $\text{HCCH}$ ), le voisinage de la liaison  $\text{CC}$  est enrichi en électrons ; cela reste vrai pour les oxydations faisant intervenir entre 1 et 4 électrons. Dans ce cas, la fonction de FUKUI  $f^+$  (associée au retrait d'électrons donc à l'oxydation) présente des valeurs négatives (voir figure suivante).

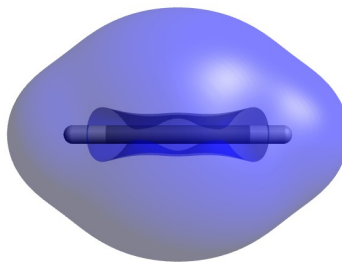


Figure 6 : Fonction  $f^+$  de l'acétylène (la surface interne englobe une zone où  $f^+$  est négative)

L'examen détaillé de cette fonction de FUKUI montre que la densité électronique augmente dans les zones de forte interaction des électrons avec le noyau, sans participer pour autant à la liaison chimique (il est possible de vérifier que les indices de liaison calculés n'augmentent pas lors de l'oxydation).

Ces observations peuvent être justifiées qualitativement : le retrait d'un électron aboutit à une diminution de l'écrantage des interactions noyaux-électrons, ce qui conduit à une redistribution globale de la densité électronique. La transformation est donc accompagnée d'une relaxation des orbitales, ce qui justifie l'impossibilité d'utiliser les orbitales frontières du réactif.

L'étude de molécules présentant des fonctions de FUKUI négatives est particulièrement intéressante car un tel phénomène est inexplicable par la méthode des orbitales frontières : le retrait d'un électron de la HO ne permet pas de justifier une augmentation de la densité électronique à certains endroits.

## 5. Complémentarité de ces deux approches

### 5.1. État des programmes en chimie théorique (filière PC)

Au cours des dernières réformes des programmes de classe préparatoire, les outils de chimie théorique présentés aux étudiants ont été réduits : la notion d'orbitales hybrides ainsi que la résolution des déterminants séculaires dans le cadre de la théorie de HÜCKEL ont été supprimées. Les propositions de programme pour 2014 ne modifient pas sur le fond les contenus mais incitent à travailler avec des orbitales non nécessairement obtenues par la théorie de HÜCKEL et sans entrer dans les détails de la théorie sous-jacente.

Les étudiants acquièrent donc de solides connaissances sur la classification périodique, sur les notions d'orbitale atomique et d'orbitale moléculaire (particulièrement pour les molécules diatomiques) et sur les fondements de la théorie de HÜCKEL. En outre, l'exploitation d'orbitales moléculaires fournies (et non déterminées ou prédites) est une compétence exigible.

Du côté des applications, la compréhension de la réactivité, en particulier en chimie organique, semble être le point essentiel visé par les programmes. Pour atteindre cet objectif, la méthode des orbitales frontières est enseignée.

### 5.2. Étude de la réactivité

Les notions de nucléophiles et d'électrophiles sont généralement introduites par la capacité à donner ou à attirer une certaine densité électronique. Dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, cette définition n'est pas directement utilisable et nécessite d'être « traduite ». Un nucléophile (respectivement un électrophile) est alors défini comme une espèce chimique possédant une HO

(respectivement une BV) haute (respectivement basse) en énergie. Ces définitions permettent alors, à partir des orbitales moléculaires des réactifs impliqués, de déterminer les sites les plus réactifs de chacun des partenaires de la transformation.

En travaillant directement sur la densité électronique, la définition initiale des espèces électrophiles et nucléophiles est directement utilisable. En effet, une fois données les fonctions de FUKUI, on peut déterminer la réactivité de chacune des espèces et les sites de réaction privilégiés.

Cette dernière opération est aussi simple dans un cas que dans l'autre comme illustré dans les paragraphes 2.5 et 3.1 de cet article : les deux méthodes font intervenir des comparaisons très semblables, qu'il s'agisse d'examiner des schémas ou de comparer les valeurs numériques de coefficients d'orbitales moléculaires dans un cas ou de fonctions de FUKUI condensées dans l'autre.

### **5.3. Dans quel cas privilégier une approche particulière ?**

Ces approches permettent toutes deux de prédire la réactivité et présentent chacune forces et faiblesses.

La méthode orbitalaire repose sur des approximations (approximation orbitale et approximation des orbitales frontières) souvent mises en défaut, en particulier la seconde (voir paragraphe 4). D'autre part, la notion d'orbitale moléculaire est assez difficile à cerner précisément et l'exploitation des résultats nécessite souvent de revenir de manière masquée à la notion de densité électronique (calcul de charges ou d'indices de liaison). En contrepartie, les calculs orbitalaires peuvent souvent être faits à la main de manière quantitative pour les molécules simples (application de la théorie de HÜCKEL par exemple) ou qualitative si les molécules sont plus élaborées (en s'appuyant en particulier sur la théorie de l'hybridation ou au moins sur la notion de liaison localisée) ce qui permet aux étudiants de bien comprendre l'origine des phénomènes qu'ils étudient.

L'utilisation de la densité électronique nécessite, quant à elle, la donnée des fonctions de FUKUI, difficiles à représenter sans réaliser de calcul informatique complexe (sauf dans les cas simples où les deux approches sont équivalentes). En contrepartie, cette méthode est exacte en principe et ne se limite pas seulement aux électrons des orbitales frontières : seules les difficultés techniques pour obtenir la densité électronique limitent son application. De plus, le lien direct entre les fonctions de FUKUI et la densité électronique permet d'utiliser sans intermédiaire les définitions intuitives d'espèces électrophiles et nucléophiles. Le fait de se passer des orbitales moléculaires et des problèmes de compréhension associés (voir paragraphe 1.3) est également, de notre point de vue, un avantage notable.

Eu égard à leurs avantages et inconvénients respectifs, ces deux approches gagnent à être menées en parallèle, étant très complémentaires. Cependant, dès lors que l'on ne cherche plus à prédire la forme des orbitales (que ce soit qualitativement ou quantitativement), l'approche orbitalaire perd l'essentiel de son intérêt : si une information issue d'un calcul informatique doit être fournie par l'enseignant ou tirée d'une base de données, autant utiliser les fonctions de FUKUI et le descripteur dual, plus parlants intuitivement, plus prédictifs que la méthode des orbitales frontières et dont l'utilisation ne fait appel à aucune approximation supplémentaire.

## **Conclusion**

Deux approches pour expliquer la réactivité (voire la prédire dans les cas les plus favorables) ont été présentées dans cet article. Celle exploitant l'approximation des orbitales frontières permet, dans son domaine de validité, d'obtenir de bons résultats, la capacité à déterminer les orbitales moléculaires étant déterminante pour son application.

Quand les orbitales moléculaires ne peuvent pas être facilement déterminées sans un outil de calcul, il devient alors avantageux de revenir à l'utilisation d'outils plus proches des concepts que l'on souhaite réellement étudier, c'est-à-dire permettant de décrire l'évolution de la densité électronique

lors de approche des réactifs, en particulier par le biais des fonctions de FUKUI et du descripteur dual. En définitive, ces outils gagneraient à être davantage répandus en raison de leur utilisation simple, de leur caractère intuitif et de leur pouvoir explicatif et prédictif.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Aurélie ESCALLE-LEWIS pour ses relectures attentives sans lesquelles cet article ne serait pas le même.

## Références

- [1] : RIVAIL, J. L. *Éléments de chimie quantique, à l'usage des chimistes*. Les Ulis : EDP Sciences, 1999. 438 p.
- [2] : AUTSCHBACH, J. Orbitals: Some Fiction and Some Facts. *Journal of Chemical Education*, 2012, vol. 89, n° 8, p. 1032-1040.
- [3] : ANDERSON, J. B., TRAYNOR, C.A. et BOGHOSIAN, B. M. An exact quantum Monte Carlo calculation of the helium-helium intermolecular potential. *Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 99, p. 345-351.
- [4] : NGUYÊN T. A. *Orbitales frontières – Manuel pratique*. Les Ulis : EDP Sciences, 2007. 294 p.
- [5] : PERDEW, J. P., PARR, G. R., LEVY, M. et BALDUZ, J. L. Jr. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy. *Physical Review Letters*, 1982, vol. 49, p. 1691-1694.
- [6] : PARR, G. R. et YANG, W. T. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, vol. 106, n° 14, p. 4049-4050.
- [7] : MORELL, C., GRAND, A. et TORO-LABBÉ, A. New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, vol. 109, n° 1, p. 205-212.
- [8] : BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford : Clarendon Press, 1994. 456 p.
- [9] : BULTINCK, P., CLARISSE, D., AYERS, P. W. et CARBO-DORCA, R. The Fukui matrix: a simple approach to the analysis of the Fukui function and its positive character. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, p. 6110-6115.
- [10] : MIN, K. S., DIPASQUALE, A. G., GOLEN, J. A., RHEINGOLD, A. L. et MILLER, J. S. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Valence Ambiguous Dinuclear Antiferromagnetically Coupled Cobalt and Ferromagnetically Coupled Iron Complexes Containing the Chloranilate(2-) and the Significantly Stronger Coupling Chloranilate(•3-) Radical Trianion. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, vol. 109, n° 8, p. 2360-2368.
- [11] : MELIN, J., AYERS, P. W. et ORTIZ, J. V. Removing Electrons Can Increase the Electron Density: A Computational Study of Negative Fukui Functions. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol. 111, n°40, 10017-10019.

## Annexe

Tous les calculs présentés ont été effectués en utilisant des méthodes fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle PBE0. Chaque atome est représenté par la base 6-311+G\*, les calculs sont effectués dans le vide. Les valeurs des fonctions condensées ont été calculées selon la théorie AIM et moyennées sur les atomes équivalents. Les calculs DFT ont été réalisés en utilisant le logiciel Gaussian 09, les calculs AIM avec le logiciel AIMAll. Les fonctions de FUKUI et les orbitales moléculaires sont représentées à l'aide du logiciel Avogadro.