
Un modèle Valence Bond de l'hypervalence

Braïda Benoît*¹

¹Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

Résumé

Une molécule est appelée hypervalente lorsque, dans une description à l'aide d'une unique structure de Lewis, l'un de ses atomes est apparemment impliqué dans un nombre de liaison supérieur à ce que sa valence autorise. Plusieurs modèles qualitatifs ou semi-quantitatifs ont été proposés pour rationaliser l'existence de tels systèmes, dont le modèle de Rundle-Pimmentel, de type Orbitales Moléculaires (OM), adapté aux hypervalents à 4 électrons délocalisés sur 3 centres (3c-4e). Plus récemment, Dunning a également proposé un modèle semi-quantitatif appelé "Recoupled-Pair Bonding".

Lors de cette présentation un modèle de l'hypervalence fondé sur la théorie Valence Bond (VB) sera présenté, et appliqué à un ensemble de molécules prototypes : XeF₂, SF₄, PF₅, and ClF₃, ainsi que les précurseurs SF⁻ (4- state) et SF₂ (3B1 state) de SF₄. Ce modèle émerge et est à la fois supporté par des calculs VB de haut niveau (méthodes BOVB et VB-QMC), ce qui en fait le premier modèle garantissant que l'image qualitative proposée englobe bien la physique de ces systèmes. Il en ressort que l'ensemble des hypervalents de type 3c-4e peuvent être décrits par 4 structures de Lewis et stabilisés par résonance de type "charge-shift". Ce modèle est également prédictif, permettant a priori d'identifier les systèmes hypervalents potentiellement stable et instables. Le lien avec les modèles de Rundle-Pimmentel et de Dunning sera également précisé.

Références :

Braïda, B.; Hiberty, P. C. *Nat. Chem.* 2013, 5, 417-422.

Braïda B.; Ribeyre T. et Hiberty P. C. *Chem. Eur. J.* accepté.

Mots-Clés: Hypervalence, Valence Bond, méthodes interprétatives

*Intervenant