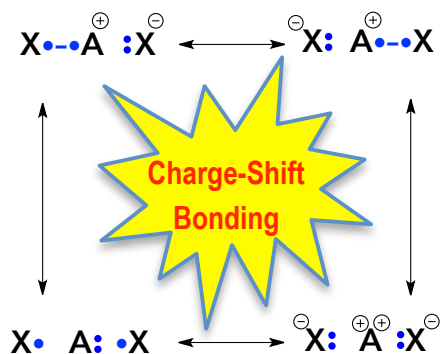


# Un modèle Valence Bond de l'hypervalency

Benoît BRAIDA

Laboratoire de chimie théorique, Université Pierre et Marie Curie - CNRS, 75252 PARIS CEDEX 05, FRANCE



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 : XeF<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>, PF<sub>5</sub>, and ClF<sub>3</sub>, ainsi que les précurseurs SF (<sup>4</sup>S<sup>-</sup> state) et SF<sub>2</sub> (<sup>3</sup>B<sub>1</sub> state) de SF<sub>4</sub>. 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 :

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

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