

THEORIE DU POUVOIR ROTATOIRE NATUREL DANS LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES

A. JULG

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo,
Marseille, France

(Received 15 October 1960)

Résumé—La méthode des orbitales moléculaires est appliquée à la théorie du pouvoir rotatoire naturel. On démontre que la rotation du plan de polarisation de la lumière est la conséquence du fait que les fonctions moléculaires décrivant les liaisons ne possèdent pas d'axe de révolution ni de plan de symétrie et que la rotation moléculaire est la somme des contributions des liaisons actives et non des centres d'asymétrie. La rotation moléculaire est explicitement calculée en fonction des orbitales atomiques. Son expression montre que la rotation est identiquement nulle si l'on utilise pour orbitales atomiques les orbitales des atomes isolés et que l'on doit admettre que les orbitales du centre d'asymétrie sont perturbées par leur substituant. Les déformations angulaires ne jouent qu'un rôle secondaire. L'application qualitative est faite à la molécule CFCIBrI en vue de lier le signe du pouvoir rotatoire à la configuration absolue. Le résultat est en accord avec les règles empiriques actuellement connues. La théorie rend compte de la variation du pouvoir rotatoire avec la température dans les composés acycliques. Est enfin examiné le cas de molécules possédant plusieurs centres d'asymétrie ainsi que celui de molécules actives sans centre d'asymétrie.

Abstract—The M.O. method is applied to the optical rotatory power theory. The rotation of the polarization plane of light is explained by the following reasons: the molecular wave functions describing the bonds have no rotation axis and no plane of symmetry; the molecular rotation comes from the active bonds and not from the asymmetry centers. The expression for the molecular rotation is explicitly given as a function of the atomic orbitals. This expression shows that the rotation is zero if the atomic orbitals one uses are these of the isolated atoms; it also shows that one must take into account the perturbation of the asymmetry center orbitals by the substituting radicals. The angular deformations play a secondary role. This theory is applied to the CFCIBrI molecule with a view to linking the sign of the molecular rotatory power to the configuration. The result is in good agreement with the known empirical rules. For aliphatic compounds this theory explains the variation of the rotatory power with temperature. In the last part we consider molecules with several asymmetry centers and also active molecules without asymmetry centers.

LA traversée d'une substance par une radiation électromagnétique de fréquence ν polarisée rectilignement se traduit par la rotation, éventuellement nulle, du plan de polarisation. La mécanique ondulatoire¹ permet de calculer la rotation moléculaire:

$$\rho = \frac{16\pi^2}{3ch} N \frac{n^2 + 2}{3} \sum_a p_a \sum_b \frac{\nu^2}{\nu_{ab}^2 - \nu^2} R_{ba}$$

c = vitesse de la lumière, h = constante de Planck, N = nombre d'Avogadro, n = constante diélectrique, R_{ba} = force rotatoire de la transition électronique $a \rightarrow b$ de fréquence ν_{ab} , p_a = probabilité de trouver la molécule dans l'état a . Avec la convention de signe adoptée, ρ est positif pour un composé dextrogyre.

Pratiquement, à la température ordinaire la population des niveaux excités est négligeable si bien que nous pouvons simplifier l'expression de ρ en ne considérant

¹ Voir par exemple: H. Eyring, J. Walter et G. Kimball, *Quantum Chemistry*. John Wiley, New York (1949); W. Kauzmann, *Quantum Chemistry*. Academic Press, New York (1957).

que les transitions monoélectroniques $a \rightarrow b$ qui font passer la molécule de son état fondamental a à divers états excités b . Dans ces conditions

$$p_a = 1 \text{ et } \rho = A \sum \frac{\nu^2}{\nu_{ab}^2 - \nu^2} R_{ba}$$

($A =$ constante positive caractéristique de la substance). Le problème se ramène donc à l'évaluation des forces rotatoires R_{ab} des diverses transitions électroniques possibles.

Nous examinerons d'abord le cas de molécules ne possédant qu'un seul centre d'asymétrie, c'est-à-dire un atome substitué par des groupements tous différents. Après quoi, nous passerons au cas plus complexe de molécules possédant plusieurs centres d'asymétrie.

I. Molécules ne possédant qu'un seul centre d'asymétrie

Considérons d'abord pour fixer les idées une molécule saturée constituée d'un atome A lié à quatre atomes B_1, B_2, B_3 et B_4 . Pour décrire les fonctions d'onde des liaisons AB_1 nous utiliserons des combinaisons linéaires des orbitales atomiques ω des atomes B et χ de l'atome A . Les orbitales χ sont orthogonales entre elles mais les ω et χ ne le sont pas. Pour simplifier les calculs on a avantage à remplacer ces orbitales par des orbitales orthogonalisées selon le procédé de Löwdin.² Nous négligerons les intégrales de recouvrement $\int \omega_1 \omega_1 d\tau$ à cause de leur petitesse. On a alors au second ordre:

$$\begin{cases} \omega_1' = \omega_1 - \frac{1}{2} \sum_j (\omega_1 \chi_j) \chi_j + \dots = \omega_1 - \frac{1}{2} \sum_j s_{1j} \chi_j + \dots \\ \chi_1' = \chi_1 - \frac{1}{2} \sum_j (\chi_1 \omega_1) \omega_1 + \dots = \chi_1 - \frac{1}{2} \sum_j \sigma_{1j} \omega_1 + \dots \end{cases}$$

en désignant par (ab) l'intégrale de recouvrement $\int ab d\tau$. Les orbitales moléculaires orthogonales décrivant chaque liaison AB_1 sont:

$$\begin{cases} \varphi_1 = \alpha_1 \chi_1' + \beta_1 \omega_1' & \text{pour l'état fondamental} \\ \varphi_1^x = -\beta_1 \chi_1' + \alpha_1 \omega_1' & \text{pour l'état excité} \end{cases}$$

Soit:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \alpha_1 [\chi_1 - \frac{1}{2} \sum_j \sigma_{1j} \omega_j] + \beta_1 [\omega_1 - \frac{1}{2} \sum_j s_{1j} \chi_j] \\ &= (\alpha_1 \chi_1 + \beta_1 \omega_1) - \frac{1}{2} \sum_j (\alpha_1 \sigma_{1j} \omega_j + \beta_1 s_{1j} \chi_j) \end{aligned}$$

Si nous utilisons pour construire la fonction moléculaire φ les orbitales χ et ω des atomes isolés, les fonctions χ et ω possèdent en général un axe de révolution, le terme $(\alpha_1 \chi_1 + \beta_1 \omega_1)$ est donc aussi de révolution autour de la droite AB_1 , mais il n'en est pas de même pour le second. Tout au plus si les trois atomes B_2, B_3 et B_4 sont identiques, ce terme possède une symétrie d'ordre 3 autour de la droite AB_1 . Si deux sont identiques (B_2 et B_3) la fonction possède pour plan de symétrie le plan $AB_1 B_4$. De plus nous savons³ que pour construire les liaisons σ nous ne pouvons pas utiliser les orbitales des atomes isolés dans leur état fondamental, qu'il faut tenir compte de la perturbation causée par le substituant lui-même qui déforme les orbitales de base en faisant intervenir des orbitales excitées de l'atome si bien que l'ensemble des orbitales χ possèdent la disymétrie imposée par les substituants B . *Les orbitales moléculaires*

² P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* 18, 365 (1950).

³ A. Julg, *J. Chim. Phys.* 57, 19 (1960).

φ et φ^x ne sont donc pas de révolution mais possèdent la symétrie totale de la molécule. Nous admettrons que les centres de gravité des orbitales ω_1' et χ_1' sont alignés avec les noyaux A et B₁.

Le fait que les fonctions moléculaires décrivant les liaisons σ ne sont pas de révolution peut paraître en contradiction avec l'opinion couramment admise. En réalité la contradiction n'est qu'apparente. Lorsqu'on parle de liaison σ on entend orbitale moléculaire localisée construite sur les orbitales atomiques des atomes "chimiquement liés". Mais ces fonctions σ ainsi définies ne sont pas orthogonales et leur produit antisymétrisé ne saurait représenter correctement la molécule. Ici au contraire, nous utilisons des fonctions orthogonales dont l'ensemble décrit correctement la molécule. Mais ce que nous gagnons en rigueur, nous le perdons en compréhension intuitive, les fonctions moléculaires représentant les paires d'électrons dans la molécule ne sont pas localisées entre deux atomes mais font intervenir les atomes voisins. En d'autres termes, les fonctions de liaison ne correspondent pas au trait unissant les atomes dans la symbolique classique.

Les fonctions φ_1 ainsi construites étant orthogonales entre elles, l'état fondamental a est décrit par le produit antisymétrisé:

$$\Phi_a = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_4|$$

Un état excité b est obtenu en faisant passer un électron d'une orbitale φ_1 sur une orbitale excitée φ_j^x quelconque. Les transitions entre orbitales d'indice différent qui se traduisent par un transfert d'électron d'une liaison sur une autre nécessitent des énergies supérieures à celles d'ionisation des liaisons, c'est-à-dire très supérieures à celles des transitions entre orbitales de même indice. Elles apportent donc une contribution négligeable au pouvoir rotatoire dans le domaine des grandes longueurs d'onde (visible et proche ultra-violet) qui nous occupe ici. Nous nous bornerons donc aux seules transitions entre orbitales de même indice. L'état excité correspondant à $i = j = 4$ par exemple s'écrit:

$$\Phi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_4^x \bar{\varphi}_4^x| + |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_4^x \bar{\varphi}_4|]$$

Calcul de la force rotatoire

La force rotatoire R_{ba} s'exprime¹ en fonction des orbitales moléculaires a et b décrivant les états fondamental et excité par la relation:

$$\begin{aligned} R_{ba} &= \text{Im}[(a|\mathbf{R}|b) \cdot (b|\mathbf{M}|a)] \\ \mathbf{R} &= \text{représente l'opérateur } e \sum \mathbf{r}_j \\ \mathbf{r}_j &= \text{rayon vecteur de l'électron } j \\ e &= \text{charge de l'électron} \end{aligned}$$

$$\text{et: } \mathbf{M} = \sum \frac{eh}{i4\pi mc} \text{rot. } \mathbf{r}_j \quad (m = \text{masse de l'électron})$$

L'opérateur \mathbf{R} étant la somme d'opérateurs monoélectroniques, $(a|\mathbf{R}|b)$ se réduit à la quantité portant sur les orbitales φ_1 et φ_1^x mises en jeu dans la transition. On a donc:

$$\begin{aligned} (a|\mathbf{R}|b) &= (\Phi_a | \sum \mathbf{r}_j | \Phi_b) = \sqrt{2} \int \varphi_1 \mathbf{r}_j \varphi_1^x d\tau \\ &= \sqrt{2} (\alpha_1 \chi_1' + \beta_1 \omega_1' | \mathbf{r} | - \beta_1 \chi_1' + \alpha_1 \omega_1') \end{aligned}$$

Soit au second ordre en S :

$$(a|\mathbf{R}|b)_1 = \sqrt{2}\alpha_1\beta_1[(\omega_1'|\mathbf{r}|\omega_1') - (\chi_1'|\mathbf{r}|\chi_1')] = \sqrt{2}\alpha_1\beta_1\mathbf{G}_{\chi_1'}\cdot\mathbf{G}_{\omega_1'}$$

en désignant par $\mathbf{G}_{\chi'}$ et $\mathbf{G}_{\omega'}$ les centres de gravité des orbitales χ' et ω' . Le vecteur $\mathbf{G}_{\chi_1'}\cdot\mathbf{G}_{\omega_1'}$ étant porté par la droite \mathbf{AB}_1 nous écrivons : $(a|\mathbf{R}|b)_1 = g_1\mathbf{AB}_1$, g_1 étant un coefficient positif déterminé uniquement par les orbitales φ_1 et φ_1^z de la liaison \mathbf{AB}_1 . Pour calculer le vecteur $(b|\mathbf{M}|a)_1$ relatif à la transition $\varphi_1 \rightarrow \varphi_1^z$, il est commode de choisir pour axe des z la droite orientée \mathbf{AB}_1 . Seule la partie imaginaire m_1 de sa composante suivant cet axe intervient dans le calcul de la force rotatoire puisque les autres composantes sont perpendiculaires au vecteur $(a|\mathbf{R}|b)_1 = g_1\mathbf{AB}_1$.

$$m_1 = \frac{-eh\sqrt{2}}{4\pi mc} \int \varphi_1^z \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \varphi_1 d\tau = \frac{-eh\sqrt{2}}{4\pi mc} \int \varphi_1^z \frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta} d\tau$$

en désignant par θ la variable de repérage angulaire autour de l'axe \mathbf{AB}_1 . D'où l'expression de la force rotatoire relative à la transition de fréquence ν_1 mettant en jeu la liaison \mathbf{AB}_1 : $R_1 = g_1 m_1 |\mathbf{AB}_1|$ et celle du pouvoir rotatoire de la molécule :

$$\rho = A \sum_{1=1\text{ à }4} \frac{\nu^2}{\nu_1^2 - \nu^2} R_1$$

Discussion générale de l'expression de la rotation moléculaire

Remarquons tout d'abord que la force rotatoire étant proportionnelle aux quantités m , si les fonctions φ sont de révolution les dérivées $\frac{\partial \varphi}{\partial \theta}$ sont nulles. Les liaisons correspondantes n'apportent aucune contribution au pouvoir rotatoire. On voit donc que l'activité optique est liée à la dissymétrie des orbitales moléculaires.

Nous allons maintenant montrer que l'expression ci-dessus de la rotation moléculaire permet de retrouver les propositions classiques.

Examinons d'abord le cas particulier où deux orbitales φ_1 et φ_2 sont identiques, ce qui se produit si les atomes \mathbf{B}_1 et \mathbf{B}_2 sont de même nature. Les fonctions φ_3 et φ_4 ainsi que φ_3^z et φ_4^z possèdent le plan $\mathbf{AB}_3\mathbf{B}_4$ comme plan de symétrie. Si nous développons en série de Fourier ces fonctions φ on a : $\varphi = \sum a_n \cos n\theta$ en comptant θ à partir du plan de symétrie. Les dérivées $\frac{\partial \varphi}{\partial \theta} = -\sum n a_n \sin n\theta$ sont antisymétriques par rapport à ce plan. Les quantités m_3 et m_4 sont donc nulles. D'autre part, les fonctions φ_1 et φ_2 étant par hypothèse identiques, donc de même énergie, forment un système dégénéré. Nous les remplacerons par les combinaisons $\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 \pm \varphi_2)$ pour les états fondamentaux et $\psi_{\pm}^z = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1^z \pm \varphi_2^z)$ pour les états excités. Les fonctions ψ et ψ^z sont, soit symétriques (signe +), soit antisymétrique (signe -) par rapport au plan $\mathbf{AB}_3\mathbf{B}_4$. Il en résulte que la transition $\psi_+ \rightarrow \psi_+^z$ entre fonctions possédant un plan de symétrie n'apporte aucune contribution au pouvoir rotatoire ($m = 0$). De même $\psi_- \rightarrow \psi_-^z$. Pour les transitions entre fonctions de symétrie différente $\psi_+ \rightarrow \psi_-^z$ et $\psi_- \rightarrow \psi_+^z$, les répartitions $\psi_+\psi_-^z$ et $\psi_-\psi_+^z$ possèdent le plan $\mathbf{AB}_3\mathbf{B}_4$ comme plan d'antisymétrie. Les vecteurs $(a|\mathbf{R}|b)$ correspondant sont perpendiculaires à ce plan.

Les valeurs de m le long de l'axe z' de ces vecteurs sont nulles puisque les éléments différentiels $\varphi^x \frac{\partial \varphi}{\partial \theta}$ sont deux à deux opposés: $\varphi^x(z') = \varphi^x(-z')$ et $\varphi(z) = -\varphi(-z')$

$$\text{soit: } \frac{\partial \varphi}{\partial \theta}(-z') = -\frac{\partial \varphi}{\partial \theta}(z').$$

On verrait de même que les transitions entre orbitales d'indice différents apportent une contribution nulle. D'où la première loi:

“Si la molécule $AB_1B_2B_3B_4$ possède deux liaisons identiques, elle est inactive”.

Considérons maintenant deux molécules M_1 et M_2 symétriques par rapport à un plan. Soient φ_{11} et φ_{12} les fonctions correspondant à la même liaison AB_1 dans les deux molécules. Les quantités $(a|\mathbf{R}|b)$ correspondantes sont égales dans les deux cas à g_1AB_1 . Les m sont opposés. En effet on peut écrire en supprimant l'indice i :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_1 = \sum a_{1n} \cos(n\theta - \alpha_{1n}) \\ \varphi_2 = \sum a_{2n} \cos(n\theta - \alpha_{2n}) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta} = -\sum n a_{1n} \sin(n\theta - \alpha_{1n}) \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial \theta} = -\sum n a_{2n} \sin(n\theta - \alpha_{2n}) \end{array} \right.$$

Or par hypothèse les fonctions sont symétriques par rapport à un plan donc: $\varphi_2(\theta) = \varphi_1(-\theta)$ c'est-à-dire: $a_{2n} \cos(n\theta - \alpha_{2n}) \equiv a_{1n} \cos(-n\theta - \alpha_{1n}) = a_{1n} \cos(n\theta + \alpha_{1n})$ soit: $a_{2n} = a_{1n}$ et $\alpha_{2n} = -\alpha_{1n}$.

D'où:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_2(-\theta)}{\partial \theta} &= -\sum n a_{2n} \sin(-n\theta - \alpha_{2n}) = \sum n a_{2n} \sin(n\theta + \alpha_{2n}) \\ &= \sum n a_{1n} \sin(n\theta - \alpha_{1n}) = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta}(\theta) \end{aligned}$$

Comme d'autre part pour les orbitales excitées: $\varphi_2^x(\theta) = \varphi_1^x(-\theta)$ on en conclut:

$$\int \varphi_{12}^x \frac{\partial}{\partial \theta} \varphi_{12} d\tau = -\int \varphi_{11}^x \frac{\partial}{\partial \theta} \varphi_{11} d\tau \text{ c'est-à-dire: } m_{12} = -m_{11}. \text{ D'où la seconde loi:}$$

“Dans deux molécules symétriques par rapport à un plan les contributions de chaque transition, donc les pouvoirs rotatoires sont opposés”.

Nous avons supposé que l'ensemble des deux molécules possédaient un plan de symétrie. Si, inverses au sens de la stéréochimie classique, elles ne possèdent pas ce plan, on peut toujours se ramener à ce cas par un déplacement qui naturellement laisse inchangée la valeur de la rotation moléculaire.

Calcul de m_i en fonction des orbitales atomiques

Pour plus de généralité nous introduirons les orbitales t_{kj} des atomes B_k n'intervenant pas directement dans la liaison avec A. Au second ordre près, nous avons:

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_1' = \omega_1 - \frac{1}{2}(\omega_1 \chi_1) \chi_1 - \frac{1}{2} \sum_k (\omega_1 \chi_k) \chi_k \\ \chi_1' = \chi_1 - \frac{1}{2}(\omega_1 \chi_1) \omega_1 - \frac{1}{2} \sum_k (\chi_1 \omega_k) \omega_k - \frac{1}{2} \sum_j (\chi_1 t_{1j}) t_{1j} \end{array} \right.$$

Soit en posant: $S = (\omega_1 \chi_1)$, $s_k = (\omega_1 \chi_k)$, $\sigma_k = (\chi_1 \omega_k)$ et $r_j = (\chi_1 t_{1j})$

$$\begin{cases} \omega_1' = \omega_1 - \frac{1}{2} S \chi_1 - \frac{1}{2} \sum s_k \chi_k \\ \chi_1' = \chi_1 - \frac{1}{2} S \omega_1 - \frac{1}{2} \sum \sigma_k \omega_k - \frac{1}{2} \sum r_j t_{1j} \end{cases}$$

Supposons que les diverses orbitales ω et χ soient de révolution autour de leurs axes principaux. En posant: $A_1 = \sum_j r_j t_{1j}$

$$\begin{aligned} \varphi &= \alpha[\chi_1 - \frac{1}{2} S \omega_1 - \frac{1}{2} \sum \sigma_k \omega_k - \frac{1}{2} A_1] + \beta[\omega_1 - \frac{1}{2} S \chi_1 - \frac{1}{2} \sum s_k \chi_k] \\ &= (\text{fonction de révolution}) - \frac{\alpha}{2} A_1 - \frac{\alpha}{2} \sum \sigma_k \omega_k - \frac{\beta}{2} \sum s_k \chi_k \end{aligned}$$

soit:
$$\frac{\partial \varphi}{\partial \theta} = -\frac{\alpha}{2} \frac{\partial A_1}{\partial \theta} - \frac{\alpha}{2} \sum \sigma_k \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} - \frac{\beta}{2} \sum s_k \frac{\partial \chi_k}{\partial \theta}$$

Si les orbitales t_{1j} sont identiques ou forment un système de révolution, ce qui arrive si l'atome B_1 est monovalent (hydrogène, halogènes) ou substitué par des radicaux monovalents symétriques (par exemple si B_1 est un carbone sp_3 d'un groupement méthyle), la dérivée $\frac{\partial A_1}{\partial \theta}$ est nulle. Dans le cas contraire, puisque B_1 n'est pas un centre d'asymétrie, A possède un plan de symétrie (c'est le cas d'un atome d'oxygène alcoolique). La dérivée $\frac{\partial A_1}{\partial \theta}$ possède alors un plan d'antisymétrie. Mais si la rotation autour de la liaison AB, est parfaitement libre la valeur moyenne de A_1 est de révolution et l'on est ramené au premier cas.

D'autre part: $\varphi^x = -\beta \chi_1' + \alpha \omega_1'$

$$\begin{aligned} &= -\beta[\chi_1 - \frac{1}{2} S \omega_1 - \frac{1}{2} \sum \sigma_k \omega_k - \frac{1}{2} A_1] + \alpha[\omega_1 - \frac{1}{2} S \chi_1 - \frac{1}{2} \sum s_k \chi_k] \\ &= (\text{fonction de révolution}) + \frac{\beta}{2} A_1 + \frac{1}{2} \sum_k (\beta \sigma_k \omega_k - \alpha s_k \chi_k) \end{aligned}$$

Dans le calcul de $\int \varphi^x \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} d\tau$ s'introduisent des termes tels que $\int (\text{fct. de révol.}) \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} d\tau$ ou $\int (\text{fct. de révol.}) \frac{\partial \chi_k}{\partial \theta} d\tau$ qui sont nuls ainsi que $\int (\text{fct. de révol.}) \frac{\partial A_1}{\partial \theta} d\tau$, si A_1 possède un plan de symétrie. De même $\int A_1 \frac{\partial A_1}{\partial \theta} d\tau$ dans tous les cas. Reste:

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{2} \left[\alpha \frac{\partial A_1}{\partial \theta} + \alpha \sum \sigma_k \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} + \beta \sum s_k \frac{\partial \chi_k}{\partial \theta} \right] \cdot \frac{1}{2} \left[\beta A_1 + \sum_1 (\beta \sigma_1 \omega_1 - \alpha s_1 \chi_1) \right] \\ &= \left\{ -\frac{1}{4} \left[\alpha \beta \sum_k \sum_1 \left(\sigma_k \sigma_1 \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} \omega_1 - s_k s_1 \frac{\partial \chi_k}{\partial \theta} \chi_1 \right) - \alpha^2 \sum_k \sum_1 \sigma_k s_1 \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} \chi_1 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \beta^2 \sum_k \sum_1 \sigma_1 s_k \frac{\partial \chi_k}{\partial \theta} \omega_1 \right] - \frac{1}{4} \left[\alpha \frac{\partial A_1}{\partial \theta} \sum_1 (\beta \sigma_1 \omega_1 - \alpha s_1 \chi_1) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \alpha \beta \sum_k \sigma_k A_1 \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} + \beta^2 \sum_k s_k A_1 \frac{\partial \chi_k}{\partial \theta} \right] \right\} \end{aligned}$$

Mais: $\sum_k \sum_l \sigma_k \sigma_l \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} \omega_l$ donne: $\sum_{(kl)} \sigma_k \sigma_l \left(\frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} \omega_l + \frac{\partial \omega_l}{\partial \theta} \omega_k \right) = \sum_{(kl)} \sigma_k \sigma_l \frac{\partial}{\partial \theta} (\omega_k \omega_l)$

car: $\int \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} \omega_k d\tau = 0$

et $\int \frac{\partial}{\partial \theta} (\omega_k \omega_l) d\tau = \int_0^{2\pi} \frac{\partial}{\partial \theta} [\iint \omega_k \omega_l r^2 dr \sin \psi d\psi] d\theta$

(en coordonnées sphériques r, θ, ψ)

$$= [\iint \omega_k \omega_l r^2 dr \sin \psi d\psi]_0^{2\pi} = 0$$

De même pour le terme $\sum_k \sum_l s_k s_l \frac{\partial \chi_k}{\partial \theta} \chi_l$. Le premier crochet se réduit donc à:

$$\frac{1}{2} \left[\alpha^2 \sum_k \sum_l \sigma_k s_l \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} \chi_l - \beta^2 \sum_k \sum_l \sigma_l s_k \frac{\partial \chi_k}{\partial \theta} \omega_l \right] = \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \sigma_k s_l \left(\alpha^2 \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} \chi_l - \beta^2 \omega_k \frac{\partial \chi_l}{\partial \theta} \right)$$

Mais: $\int \frac{\partial}{\partial \theta} (\omega_k \chi_l) d\tau = \int \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} \chi_l d\tau + \int \frac{\partial \chi_l}{\partial \theta} \omega_k d\tau = 0$

Reste donc: $\frac{1}{2} \sum_k \sum_l \sigma_k s_l \int \frac{\partial \omega_k}{\partial \theta} \chi_l d\tau = -\frac{1}{2} \sum_k \sum_l \sigma_k s_l \int \omega_k \frac{\partial \chi_l}{\partial \theta} d\tau$ car: $\alpha^2 + \beta^2 = 1$.

De même le second crochet se réduit à: $-\frac{1}{2} \sum_k s_k \int A_1 \frac{\partial \chi_k}{\partial \theta} d\tau$. Si A_1 (ou sa valeur moyenne) est de révolution, ce terme est nul. Nous nous bornerons pour l'instant à ce cas.

L'introduction dans le développement des orbitales atomiques de termes du second ordre par rapport aux intégrales de recouvrement revient à multiplier les coefficients des orbitales réelles par des facteurs de la forme $(1 + \varepsilon)$, ε étant du premier ordre par rapport aux intégrales de recouvrement. L'expression ci-dessus est donc valable au troisième ordre par rapport à celles-ci.

Numérotions les atomes B_k dans le sens positif des θ croissants: $k - 1, k, k + 1$.

$$\begin{aligned} \text{On a: } \int \varphi^x \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} d\tau &= -\frac{1}{2} \sum_k \sigma_k \int \omega_k \left[s_{k-1} \frac{\partial \chi_{k-1}}{\partial \theta} + s_k \frac{\partial \chi_k}{\partial \theta} + s_{k+1} \frac{\partial \chi_{k+1}}{\partial \theta} \right] d\tau \\ &= -\frac{1}{2} \sum_k \sigma_k \int \omega_k \frac{\partial}{\partial \theta} [s_{k-1} \chi_{k-1} + s_{k+1} \chi_{k+1}] d\tau \end{aligned}$$

Si les orbitales χ sont identiques, c'est-à-dire si l'on construit les orbitales moléculaires sur des fonctions atomiques non perturbées, $\int \omega_k \frac{\partial \chi_{k-1}}{\partial \theta} d\tau = -\int \omega_k \frac{\partial \chi_{k+1}}{\partial \theta} d\tau$ et $s_{k-1} = s_{k+1}$, l'intégrale $\int \varphi^x \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} d\tau$ est nulle. On voit donc que l'existence du pouvoir rotatoire est liée à la *déformation des orbitales atomiques sous l'effet du substituant*. Pour introduire la déformation de ces orbitales nous supposons que les orbitales χ sont de la forme: $\chi_k = \chi_k^0 + \lambda_k \xi_k^0$.

χ_k^0 est l'orbitale non perturbée. ξ_k^0 est une orbitale excitée orthogonale de même symétrie sp_3 que χ_k^0 c'est-à-dire en particulier pointant dans la même direction que χ_k^0 , construite sur des orbitales atomiques supérieures. Les orbitales χ_k^0 sont donc

égales entre elles, de même les ξ_k^0 . λ_k est un nombre petit devant l'unité. De même nous poserons: $s_k = s_k^0 + \lambda_k s_k' = s + \lambda_k s'$ en désignant par s' l'intégrale de recouvrement ($\omega_1 \xi_k^0$).

$$\begin{aligned} \int \varphi^x \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} d\tau &= -\frac{1}{4} \sum_k \sigma_k \left[(s + \lambda_{k-1} s') \int \omega_k \frac{\partial}{\partial \theta} (\chi_{k-1}^0 + \lambda_{k-1} \xi_{k-1}^0) d\tau + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + (s + \lambda_{k+1} s') \int \omega_k \frac{\partial}{\partial \theta} (\chi_{k+1}^0 + \lambda_{k+1} \xi_{k+1}^0) d\tau \right] \\ &= -\frac{1}{4} \sum_k \sigma_k (\lambda_{k-1} - \lambda_{k+1}) \int \omega_k \left(s' \frac{\partial \chi_{k-1}^0}{\partial \theta} + s \frac{\partial \xi_{k-1}^0}{\partial \theta} \right) d\tau \end{aligned}$$

Les intégrales $\int \omega_k \frac{\partial \chi_{k-1}^0}{\partial \theta} d\tau$ et $\int \omega_k \frac{\partial \xi_{k-1}^0}{\partial \theta} d\tau$ sont négatives ainsi que les s et σ . Nous écrirons pour abrégier: $\int \varphi^x \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} d\tau = -\frac{1}{4} \sum_k \sigma_k (\lambda_{k-1} - \lambda_{k+1}) I_k$ (avec $I_k > 0$).

On vérifiera sans peine sur cette expression que si deux atomes B_k sont de même nature que $\rho = \sum \rho_l = 0$.

Influence des déformations angulaires

Dans ce qui précède nous avons supposé que les quatre orbitales χ_k formaient un faisceau régulier. En réalité lorsque les substituants B sont différents le faisceau n'est pas régulier mais les déformations angulaires qui en résultent sont très faibles, quelques degrés au maximum. Raisonons sur des orbitales χ_k , hybrides sp_3 disymétriques, sans faire appel à des niveaux atomiques supérieurs. Les orbitales χ_k sont de la forme: $\chi_k^0 + \sum_{i \neq k} c_i \chi_i^0$, les coefficients c étant des infiniment petit du premier ordre. Ces orbitales sont encore de révolution. Choisissons comme axe des z l'axe de χ_1 et plaçons l'atome B_3 par exemple dans le plan $x = 0$, on a:

$$\begin{cases} \chi_1 = \chi_1^0 + a(\chi_2^0 + \chi_3^0 + \chi_4^0) \\ \chi_2 = \chi_2^0 - a\chi_1^0 + b\chi_3^0 - c\chi_4^0 \\ \chi_3 = \chi_3^0 - a\chi_1^0 - b(\chi_2^0 + \chi_4^0) \\ \chi_4 = \chi_4^0 - a\chi_1^0 + c\chi_2^0 + b\chi_3^0 \end{cases}$$

a, b, c étant des coefficients déterminés par la géométrie de la molécule.

$$\begin{cases} s_2 = (\omega_1 \chi_2) = (\omega_1 \chi_2^0) - a(\omega_1 \chi_1^0) + b(\omega_1 \chi_3^0) - c(\omega_1 \chi_4^0) = s(1 - a + b - c) \\ s_4 = (\omega_1 \chi_4) = (\omega_1 \chi_4^0) - a(\omega_1 \chi_1^0) + b(\omega_1 \chi_3^0) + c(\omega_1 \chi_2^0) = s(1 - a + b + c) \end{cases}$$

$$\int \omega_3 \frac{\partial \chi_2}{\partial \theta} d\tau = \int \omega_3 \frac{\partial}{\partial \theta} (\chi_2^0 - c\chi_4^0) d\tau = (1 + c) \int \omega_3 \frac{\partial \chi_2^0}{\partial \theta} d\tau$$

$$\int \omega_3 \frac{\partial \chi_4}{\partial \theta} d\tau = \int \omega_3 \frac{\partial}{\partial \theta} (\chi_4^0 + c\chi_2^0) d\tau = (-1 + c) \int \omega_3 \frac{\partial \chi_2^0}{\partial \theta} d\tau$$

Soit:

$$\begin{aligned} \int \omega_3 \frac{\partial}{\partial \theta} (s_2 \chi_2 + s_4 \chi_4) d\tau &= s[(1 - a + b - c)(1 + c) \\ &\quad + (1 - a + b + c)(-1 + c)] \int \omega_3 \frac{\partial \chi_2^0}{\partial \theta} d\tau = 0 \end{aligned}$$

au second ordre. Il en est de même pour les intégrales correspondant à B_2 et B_4 . La déformation angulaire n'intervient qu'au second ordre, elle est donc négligeable devant l'effet de déformation des orbitales par les substituants.

Evaluation des différences $\lambda_{k-1} - \lambda_{k+1}$

La détermination des λ pose le problème général du traitement des liaisons σ . Considérons la liaison A — B. Placée dans le voisinage de l'atome neutre B, l'orbitale χ de l'atome A pointant vers B se déforme. Désignons par a et b les orbitales perturbées des atomes A et B. La théorie du champ self-consistent introduit entre autres les quantités:⁴

$$\begin{cases} I_{ab} = SW_a + (B^+, ab) \\ I_{ba} = SW_b + (A^+, ab) \end{cases}$$

Soit en introduisant les potentiels A et B créés par les atomes neutres et les intégrales ioniques que nous développerons au second ordre par rapport à l'intégrale de recouvrement S selon la formule de Mulliken:⁵

$$I_{ab} = SW_a + (B, ab) - (bb, ab) = S[W_a - \frac{1}{2}(b^2, b^2) - \frac{1}{2}S(a^2, b^2) + (B, ab)]$$

De même:
$$I_{ba} = S[W_b - \frac{1}{2}(a^2, a^2)] - \frac{1}{2}S(a^2, b^2) + (A, ab)$$

Ces quantités devraient être égales à cause de l'hermiticité des opérateurs. En réalité lorsqu'on utilise des orbitales de Slater non perturbées, cette égalité n'est pas satisfaite. Ce phénomène se rencontre même pour les orbitales π , par exemple à propos du groupement carbonyle lorsqu'on ne prend pas pour les orbitales π des Z correspondant aux charges nettes des atomes.⁶ Nous admettons que la vérification de cette égalité nécessaire est un critère de validité pour les orbitales atomiques.

En négligeant la différence entre les intégrales (B, ab) et (A, ab), $I_{ab} = I_{ba}$ entraîne: $W_a + \frac{1}{2}(a^2, a^2) = W_b + \frac{1}{2}(b^2, b^2)$, c'est-à-dire que les électronégativités ε des orbitales a et b au sens de Mulliken⁷ sont égales. En effet en négligeant la variation d'ionocité dans l'atome neutre et les ions:⁸ $W = -\mathcal{I}$ (\mathcal{I} = énergie d'ionisation) et l'intégrale coulombienne monocentrique $J = \mathcal{I} - \mathcal{A}$ (\mathcal{A} = affinité électronique), c'est-à-dire: $W + \frac{1}{2}J = -\frac{1}{2}(\mathcal{I} + \alpha) = -\varepsilon$. Les éléments de matrice L_{aa} et L_{bb} sont égaux, il n'y a pas de déplacement de charge le long de la liaison. Le moment de la liaison AB se réduit donc aux seuls moments atomiques, non nuls puisque les centres de gravité des orbitales a et b ne coïncident pas avec les noyaux A et B.

En réalité le calcul précédent n'est qu'approximatif, les électronégativités des orbitales a et b ne sont certainement pas rigoureusement égales et il y a un léger déplacement de charge. Cependant il montre la "tendance" qu'ont les électronégativités des orbitales a et b à se rapprocher.

L'énergie d'un électron sur l'orbitale perturbée $\chi + \lambda\xi$ est:

$$W_{\chi+\lambda\xi} = (H | \chi^2 + 2\lambda\chi\xi + \lambda^2\xi^2) = W_\chi + \lambda^2W_\xi$$

De même l'intégrale coulombienne correspondante est:

$$J_{(\chi+\lambda\xi)} = (\chi^2 + 2\lambda\chi\xi + \lambda^2\xi^2 | \chi^2 + 2\lambda\chi\xi + \lambda^2\xi^2) = J_{\chi^2} + 4\lambda(\chi^2, \chi\xi) + \lambda^2(\dots)$$

⁴ pour les notations voir par exemple: G. Berthier, *J. Chim. Phys.* **50**, 344 (1953).

⁵ R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.* **46**, 500 et 521 (1949).

⁶ A. Julg et M. Bonnet, *J. Chim. Phys.* **57**, 434 (1960).

⁷ R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **54**, 3570 (1932).

⁸ A. Julg, *J. Chim. Phys.* **55**, 413 (1958).

Soit au second ordre :

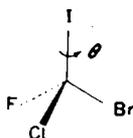
$$\varepsilon_{x+\lambda\xi} = \varepsilon_x - 2\lambda(\chi^2, \xi)$$

Supposons pour fixer les idées (ce sera en général le cas qui nous intéressera) que l'électronégativité de l'atome B non perturbée soit supérieure à celle de l'atome A non perturbé. Dans la molécule, l'électronégativité de l'orbitale a doit être supérieure à celle de l'orbitale dans l'atome A non perturbé. C'est-à-dire: $\lambda_A < 0$ et $\lambda_B > 0$. D'autre part la perturbation est d'autant plus grande que la différence des électronégativités des atomes A et B est plus grande. Si bien qu'ici pour les diverses liaisons AB_k aboutissant à des orbitales initialement identiques de l'atome A nous prendrons $(\lambda_{k-1} - \lambda_{k+1})$ proportionnel à $(\varepsilon_{k+1} - \varepsilon_{k-1})$, les λ étant négatifs.

Relation entre le signe du pouvoir rotatoire et la configuration absolue

C'est certainement le problème le plus important que d'essayer de relier le signe du pouvoir rotatoire à la géométrie de la molécule. Plusieurs tentatives ont été faites.^{9,10} En principe, les expressions proposées ici doivent permettre de résoudre le problème. Mais il est difficile pour l'instant de donner des règles générales, les quantités intervenant dans l'expression de ρ ne se prêtant pas à des interprétations évidentes. Une approche est cependant possible. L'expression de la rotation moléculaire $\rho = A \sum \frac{\nu^2}{\nu_1^2 - \nu^2} R_1$ montre que pour une fréquence légèrement inférieure à la plus basse fréquence d'absorption, ρ a le signe de la force rotatoire R_1 correspondant à cette transition. Le signe du pouvoir rotatoire dans cette région est donc celui de la somme: $\sum_k \sigma_k I_k (\lambda_{k-1} - \lambda_{k+1})$ correspondant à la première transition. Or l'énergie de transition dans un système A - B varie dans le même sens que la différence des électronégativités respectives des atomes A et B. Avec nos notations nous devons choisir pour atome B_1 l'atome dont l'électronégativité est la plus voisine de celle de l'atome central A.

Pour aller plus loin, nous prendrons un exemple, celui de la molécule CFCIBrI représentée sur la figure. La première transition correspond à la liaison C - I. Les



électronégativités des atomes Cl et Br étant peu différentes par rapport à celle du fluor, on peut, en première approximation admettre $\lambda_{Cl} = \lambda_{Br}$. Le signe de ρ est donc celui de :

$$-|\sigma_F| I_F (\lambda_F - \lambda_{Br}) + |\sigma_{Br}| I_{Br} (\lambda_{Cl} - \lambda_F)$$

c'est-à-dire celui de :

$$(\lambda_F - \lambda_{Br}) [|\sigma_{Br}| I_{Br} - |\sigma_{Cl}| I_{Cl}]$$

L'évaluation des quantités I n'est pas simple. Toutefois il est certain qu'elles varient dans le même sens que les intégrales de recouvrement σ . Donc le signe de ρ est

⁹ voir par exemple: J. P. Mathieu, *Les Théories Moléculaires du Pouvoir Rotatoire Naturel*. Gauthier-Villars, Paris (1946). *Handbuch der Physik* 28, 333 (1957).

¹⁰ J. H. Brewster, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 5475 (1959).

celui de $(\lambda_F - \lambda_{Br})(\sigma_{Br}^2 - \sigma_{Cl}^2)$ c'est-à-dire celui de $(\lambda_{Br} - \lambda_F)$ ou encore celui de $(\epsilon_F - \epsilon_{Br})$. Le composé envisagé est donc *dextrogyre*.

Expérimentalement il n'est pas possible de savoir si cette prévision est conforme à la réalité. Cependant si l'on applique la règle de Boys⁹ qui dit que "l'isomère *dextrogyre* est celui pour lequel l'observateur, placé au centre du groupe le plus volumineux (I), voit les trois autres groupes pris par ordre de taille décroissante (Br, Cl, F) disposés dans le sens de rotation des aiguilles d'une montre", on est conduit au même résultat. D'après la règle empirique de Brewster¹⁰ qui lie le phénomène à la polarisabilité des substituants (il suffit dans la règle de Boys de remplacer les mots "plus volumineux" et "taille décroissante" par "le plus polarisable" et "polarisabilité décroissante"), le composé envisagé est aussi *dextrogyre*. Il semble donc qu'il n'y ait pas de doute possible sur le signe de la rotation moléculaire dans le visible.

Les règles de Boys ou de Brewster, surtout celles de ce dernier, malgré leur simplicité ne sont peut-être pas absolument générales comme notre formule mais elles ont l'avantage d'être directement utilisables alors que le calcul très approximatif que nous avons fait ici n'est pas applicable dans tous les cas.

Influence de la température

Nous avons vu plus haut que si la rotation n'est pas parfaitement libre pour le groupement B_1 , dans le calcul de m_1 s'introduit un terme supplémentaire:

$$-\frac{1}{4} \sum s_k \int A_1 \frac{\partial \chi_k}{\partial \theta} d\tau.$$

Ici encore on voit que si toutes les orbitales χ_k sont égales cette expression est identiquement nulle: $\frac{\partial}{\partial \theta} (\sum \chi_k) = 0$. Avec les notations précédentes on a au second ordre:

$$-\frac{1}{4} \sum (s + \lambda_k s') \int A_1 \frac{\partial}{\partial \theta} (\chi_k^0 + \lambda_k \xi_k^0) d\tau = -\frac{1}{4} \sum \lambda_k \int A_1 \left(s \frac{\partial \xi_k^0}{\partial \theta} + s' \frac{\partial \chi_k^0}{\partial \theta} \right) d\tau$$

Si la rotation n'est pas libre, la molécule possède des conformations privilégiées pour lesquelles le plan de symétrie de A passe par un atome B_k , B_5 par exemple. Les intégrales $\int A_1 \frac{\partial \xi_3^0}{\partial \theta} d\tau$ et $\int A_1 \frac{\partial \chi_3^0}{\partial \theta} d\tau$ sont nulles par raison de symétrie. Reste:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{4} \left[\lambda_2 \int A_1 \frac{\partial}{\partial \theta} (s \xi_2^0 + s' \chi_2^0) d\tau + \lambda_4 \int A_1 \frac{\partial}{\partial \theta} (s \xi_4^0 + s' \chi_4^0) d\tau \right] \\ & = -\frac{1}{4} (\lambda_2 - \lambda_4) \int A_1 \frac{\partial}{\partial \theta} (s \xi_2^0 + s' \chi_2^0) = -\frac{1}{4} (\lambda_2 - \lambda_4) J \end{aligned}$$

La résultante du système A étant en *trans* par rapport à l'atome B_3 , les intégrales $\int A_1 \frac{\partial \xi_2^0}{\partial \theta} d\tau$ et $\int A_1 \frac{\partial \chi_2^0}{\partial \theta} d\tau$ sont positives et J est négatif.

$$\int \varphi^2 \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} d\tau = -\frac{1}{4} \left[\sigma_2 I_2 (\lambda_4 - \lambda_3) + \sigma_4 I_4 (\lambda_3 - \lambda_2) + \sigma_3 I_3 (\lambda_2 - \lambda_4) \left(1 + \frac{J}{\sigma_3 I_3} \right) \right]$$

On obtient des expressions analogues si le plan de symétrie de A_1 passe par B_2 ou B_4 . Dans la plupart des cas les énergies des diverses configurations stables sont très voisines si bien que nous pouvons admettre sans grande erreur que toutes les configurations décalées sont également probables, les autres configurations étant pratiquement interdites. En d'autres termes, la rotation moléculaire observée macroscopiquement est la moyenne des rotations correspondant à chacune des conformations stables. Soit :

$$\sigma_2 I_2 (\lambda_4 - \lambda_3) \left(1 + \frac{J}{3\sigma_2 I_2} \right) + \sigma_4 I_4 (\lambda_3 - \lambda_2) \left(1 + \frac{J}{3\sigma_4 I_4} \right) + \sigma_3 I_3 (\lambda_2 - \lambda_1) \left(1 + \frac{J}{3\sigma_3 I_3} \right)$$

En négligeant la différence entre les divers termes correctifs $\frac{J}{3\sigma_k I_k}$, on voit que la rotation moléculaire est multipliée par un facteur plus grand que 1. On en conclut que, quel que soit son signe, le pouvoir rotatoire est supérieur. Une élévation de température, qui fait disparaître les conformations privilégiées, doit donc se traduire par une diminution du pouvoir rotatoire. C'est ce qu'on observe généralement pour les chaînes aliphatiques.¹¹

Remarque sur l'influence des liaisons hydrogène

L'effet de la température est encore plus marqué si des liaisons inter- ou intramoléculaires, liaison hydrogène par exemple, viennent à basse température interdire la rotation. A l'effet de blocage de la rotation s'ajoute une perturbation notable des orbitales due à un effet induit (modification des charges atomiques) et à un effet de champ créé par le groupement porteur de l'hydrogène lié (OH par exemple). Ainsi pour l'acide lactique, à 15° pour $\lambda = 5461 \text{ \AA}$, $\rho = -2.0^\circ$ mais à 70° $\rho = +0.6^\circ$. Ici la modification causée par la liaison hydrogène est en valeur absolue supérieure à la valeur du pouvoir rotatoire ce qui explique l'inversion du signe qui se produit vers 50°.¹² La dilution peut aussi jouer le même rôle en modifiant les liaisons hydrogène. C'est le cas du lactate de méthyle. Pur, $\alpha_D = +7.46^\circ$ alors qu'en solution dans l'eau le pouvoir rotatoire décroît avec la dilution, la limite étant atteinte pour des solutions à 10%:¹³

$$\alpha(80\%) = +4.1^\circ$$

$$\alpha(51\%) = +2.1$$

$$\alpha(20\%) = +1.8$$

$$\alpha(10\%) = +1.3$$

Il en est de même pour le comportement qualifié d'anormal de l'acide malique naturel¹³

$$\rho_D = -3.3^\circ \text{ en solution aqueuse à } 8.4\%$$

$$0.0 \text{ en solution aqueuse à } 34\%$$

$$+4.7 \text{ en solution aqueuse à } 80\%$$

La deutération diminue la force des liaisons hydrogène, on doit donc s'attendre à une modification de la rotation moléculaire. Effectivement la rotation moléculaire de l'acide D-mandélique: $C_6H_5-C(OH)H-CO_2H$ à 20° dans l'acétophénone pour la

¹¹ W. Kauzmann et H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 9, 41 (1941).

¹² G. W. Clough, *J. Chem. Soc.* 113, 526 (1918).

¹³ L. Fieser et M. Fieser, *Organic Chemistry* (3rd Ed.) Reinhold, New York (1956).

raie 5893 Å vaut -272.2° alors que pour la molécule deutérée: $C_6H_5-C(OD)H-CO_2D$ elle vaut -266.7° . De même pour l'acide L-atropique dans les mêmes conditions la rotation moléculaire passe de $+63.1$ à 61.8 .¹⁴ La preuve que c'est bien la disparition ou tout au moins l'affaiblissement des liaisons hydrogène qui est responsable de cette variation, c'est que dans la molécule d'alcool octylique secondaire (ROH), la rotation est pratiquement la même que pour l'alcool deutéré (ROD): 15.23° contre 15.34 à 17° pour la raie 5461 Å.¹⁵

Remarque sur la nature de l'atome A

Nous avons jusqu'ici supposé l'atome A lié à quatre atomes B. C'est le cas d'un carbone hybridé en sp_3 ou de l'azote sp_3 d'un ammonium quaternaire. Les mêmes raisonnements s'appliquent à des porteurs de quatre orbitales φ_1 n'entrant pas nécessairement dans une liaison. Par exemple dans les amines où une orbitale φ se réduit à l'orbitale atomique de l'atome d'azote occupée par le doublet libre. La première transition est due au doublet: passage d'un électron sur un niveau atomique supérieur. La molécule sera active si les trois substituants de l'azote sont différents. On sait que si l'on n'observe pas d'activité optique c'est parce que les mesures faites à l'échelle macroscopique portent sur un nombre égal de molécules inverses provenant du renversement facile du trièdre des substituants. Cependant il est intéressant de noter que l'expression de la contribution apportée par le doublet est différente de celle apportée par une liaison. Les états décrivant le doublet sont:

$$\begin{cases} \varphi_1 = \chi_1 - \frac{1}{2} \sum \sigma_k \omega_k \\ \varphi_1^* = \chi_1^* - \frac{1}{2} \sum \sigma_k^* \omega_k \end{cases}$$

avec $\sigma_k^* = (\chi_1^* \omega_k)$. D'où:

$$\left(\varphi_1^* \frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{4} \sum_k \sum_l \sigma_k^* \sigma_l \left(\omega_k \frac{\partial \omega_l}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{4} \sum_k \sigma_k^* \left(\omega_k \frac{\partial}{\partial \theta} [\sigma_{k-1} \omega_{k-1} + \sigma_{k+1} \omega_{k+1}] \right)$$

Dans un oxygène, type alcool ou éther-oxyde, deux doublets occupent deux orbitales que l'on peut décrire par des fonctions identiques (hybridation sp_3). L'atome d'oxygène n'est donc pas centre d'asymétrie. De même un atome de carbone hybridé en sp_2 , les quatre fonctions σ et π possédant normalement un plan de symétrie, celui des trois liaisons σ .

Enfin la théorie se généralise aux atomes substitués plus de quatre fois comme dans les complexes métalliques. Mais à côté des six liaisons σ des complexes hexacoordinés il faut faire intervenir les trois doublets occupant les trois orbitales d non hybridées. Celles-ci sont aussi déformées de façon à refléter la dissymétrie de la molécule. Si tous les substituants (l'un d'eux pouvant d'ailleurs se réduire à une orbitale occupée par un doublet non lié) sont différents, le complexe est actif. Si deux substituants diamétralement opposés par rapport à l'atome central sont identiques, par raison de symétrie ces deux substituants utilisent les deux orbitales identiques hybridées $4s, 4p_z, 3d_{z^2}$ (dans le cas où l'atome central est un métal de transition de la quatrième ligne). Les fonctions de liaisons des quatre autres substituants possèdent le plan $z = 0$ de ces derniers comme plan de symétrie ainsi que le doublet libre $3d_{xy}$. Les orbitales d_{yz} et $-d_{xz}$ décrivant les autres doublets sont

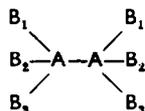
¹⁴ H. Erlenmeyer et H. Schenkel, *Helv. Chim. Acta* **19**, 1199 (1936).

¹⁵ L. Young et C. W. Porter, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 328 (1937).

symétriques par rapport au plan $z = 0$, elles apportent donc des contributions opposées. Il en est de même pour les fonctions décrivant les liaisons avec les deux substituants identiques. La molécule est donc inactive.

II. Molécules possédant plusieurs centres d'asymétrie

Examinons d'abord le cas simple d'une molécule formée par la soudure de deux radicaux identiques:



Les atomes A sont centre d'asymétrie si leurs quatre substituants sont de nature différente.

Supposons d'abord que les trièdres $AB_1B_2B_3$ soient inverses. Les contributions des liaisons correspondantes AB_1 sont opposées d'après ce que nous venons de voir plus haut puisqu'un déplacement peut les amener à être symétrique par rapport à un plan. D'autre part la fonction φ décrivant l'état fondamental de la liaison A—A satisfait à l'identité: $\varphi(r, z, \theta) = \varphi(r, -z, \theta + \beta)$ en choisissant comme origine des coordonnées le milieu du segment A—A. β est l'angle qui définit la position d'un groupement $AB_1B_2B_3$ par rapport à l'autre dans la rotation autour la liaison A—A. En développant la fonction φ on obtient:

$$\varphi(r, z, \theta) = \sum a_n(r, z) \cos [n\theta - \alpha_n(r, z)]$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \theta}(r, z, \theta) = -\sum n a_n(r, z) [\sin n\theta - \alpha_n(r, z)]$$

$$\varphi(r, -z, \theta + \beta) = \sum a_n(r, -z) \cos [n\theta + n\beta - \alpha_n(r, -z)]$$

D'où l'on tire: $a_n(r, -z) = a_n(r, z)$

$$\alpha_n(r, -z) = \alpha_n(r, z) + n\beta$$

c'est-à-dire:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \varphi(r, -z, \theta + \beta)}{\partial \theta} &= -\sum n a_n(r, -z) \sin [n\theta + n\beta - \alpha_n(r, -z)] \\
 &= -\sum n a_n(r, z) \sin [n\theta - \alpha_n(r, z)] = \frac{\partial \varphi(r, z, \theta)}{\partial \theta}
 \end{aligned}$$

Pour l'état excité φ^x :

$$\varphi^x(r, z, \theta) = -\varphi(r, -z, \theta + \beta)$$

d'où l'on déduit: $\int \varphi^x \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} d\tau = 0$. La contribution de la liaison A—A est donc nulle.

La molécule est inactive. On retrouve ainsi le résultat classique (ex: acide méso-tartrique inactif par nature). Mais il ne faut pas manquer de remarquer la précision supplémentaire apportée. Le pouvoir rotatoire est identiquement nul pour toutes les configurations de la molécule (β quelconque) même si elle ne possède pas de plan de symétrie au sens géométrique.

Supposons maintenant que les trièdres $AB_1B_2B_3$ soient superposables. Les contributions des liaisons homologues AB_i sont égales. La fonction φ de la liaison $A-A$ est telle que: $\varphi(r, z, \theta) = \varphi(r, -z, -\theta + \beta)$. Relation d'où l'on déduit:

$$\frac{\partial \varphi(r, z, \theta)}{\partial \theta} = - \frac{\partial \varphi(r, -z, -\theta + \beta)}{\partial \theta}$$

Mais $\varphi^x(r, z, \theta) = -\varphi^x(r, -z, -\theta + \beta)$. L'intégrale $\int \varphi^x \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} d\tau$ n'est pas nulle. La molécule est active (ex: acide tartrique droit ou gauche).

Cas général

Si la molécule possède plusieurs centres d'asymétrie diversement substitués les résultats précédents se généralisent sans peine toujours en accord avec les propositions classiques. Une différence mérite cependant d'être signalée. On admet généralement que le pouvoir rotatoire est la somme des contributions des centres actifs, appelés parfois "rotophores," ce qui conduit à des règles d'additivité, assez grossièrement vérifiées d'ailleurs. Ici au contraire le pouvoir rotatoire apparait comme la somme des contributions des liaisons aboutissant à au moins un centre d'asymétrie. La règle d'additivité des activités des centres actifs n'est donc rigoureuse que dans le cas où ces centres ne sont pas chimiquement liés.

Cependant l'indépendance des fonctions décrivant les liaisons σ suffisamment lointaines permet d'intéressantes relations. Comme exemple nous citerons la règle d'Hudson.¹³ Si l'on considère les épimères α et β des sucres, la différence entre les rotations moléculaires $\rho_\alpha - \rho_\beta$ est constante pour une configuration donnée de l'atome de carbone C_2 voisin du carbone C_1 responsable de l'isomérie $\alpha - \beta$. La chimie classique transcrit ce fait en disant que la contribution du carbone C_1 ne dépend pas de la configuration des atomes non adjacents. Pour nous cette règle a une autre origine puisque la rotation moléculaire est la somme des contributions des liaisons σ . Pour l'isomère α nous avons en supposant les liaisons indépendantes:

$$\rho_\alpha = A + \rho(C_1C_2) + \rho(C_1O) + \rho(C_1OH) + \rho(C_1H)$$

Pour l'isomère β :

$$\rho_\beta = A + \rho'(C_1C_2) - \rho(C_1O) - \rho(C_1OH) - \rho(C_1H)$$

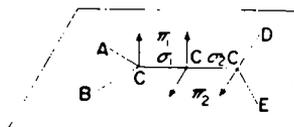
En effet les contributions des liaisons C_1O , C_1OH et C_1H sont opposées dans les deux isomères. D'autre part les contributions $\rho(C_1C_2)$ et $\rho'(C_1C_2)$ ne dépendent que de la configuration des atomes C_1 et C_2 . La constante A fait intervenir les autres liaisons qui sont les mêmes pour les deux isomères. D'où l'on déduit que $\rho_\alpha - \rho_\beta$ ne dépend pas de la nature des substituants sur les atomes C_3 , C_4 , etc. . .

III. Molécules actives ne possédant aucun centre d'asymétrie

Pour certaines molécules on observe une activité optique bien qu'elles ne possèdent pas d'atomes asymétriques au sens classique. Nous examinerons quelques cas à la lumière de la théorie développée ici.

Carbures alléniques

Considérons une molécule d'allène tétrasubstitué dissymétrique $\begin{matrix} A & & D \\ & \diagdown & / \\ & C=C=C & \\ & / & \diagdown \\ B & & E \end{matrix}$. Elle est formée de liaisons σ entre les carbones et les divers substituants ABDE et de



liaisons doubles entre les carbones, constituées chacune par une liaison π , les plans de ces liaisons π étant perpendiculaires entre eux. La fonction π_1 n'est pas perturbée par les substituants A et B situés dans son plan nodal.³ En revanche, elle est perturbée par les substituants D et E situés dans son plan principal. Il en résulte que la fonction π_1 ainsi que π_1^* excitée possèdent le plan (CDE) comme plan de symétrie mais que la densité électronique ne possède pas le plan (CAB) comme plan de symétrie puisque les substituants D et E sont différents. Il en est de même pour la fonction π_2 qui possède le plan (CAB) comme plan de symétrie mais dont la densité électronique ne possède pas le plan (CDE) comme plan de symétrie. La liaison σ_1 est perturbée par le fait que la densité des fonctions π_1 et π_2 ne sont pas respectivement symétriques par rapport aux plans (CAB) et (CDE). Si bien que σ_1 et σ_2 ne possèdent pas de plan de symétrie. D'autre part le moment $(\pi_1 | \mathbf{R} | \pi_2^*)$ est nul. On en conclut à une contribution nulle pour les fonctions π_1 et π_2 qui possèdent chacune un plan de symétrie passant par la ligne des carbones selon laquelle sont orientés les moments de transition des fonctions π et que les transitions $\pi_1 \rightarrow \pi_2^*$ ont un moment nul. Mais l'absence de symétrie pour les fonctions σ_1 et σ_2 rend actives ces liaisons.

Si deux substituants, D et E par exemple, sont identiques, la densité π_1^* possède le plan (ABC) comme plan de symétrie ainsi que la fonction σ_1 . Il en est de même pour σ_2 . La molécule est donc inactive.

Carbures aromatiques non plans

L'encombrement stérique vient souvent empêcher la planéité dans les molécules aromatiques, par exemple dans le 1.2 benzophénanthrène la présence de deux atomes d'hydrogène trop voisins provoque une torsion de la molécule qui prend une forme hélicoïdale.¹⁶ L'effet est encore plus marqué pour l'hexahélicène.¹⁷ Les fonctions moléculaires décrivant les électrons π ou σ ne possèdent pas de plan de symétrie. Chaque liaison σ est donc active. D'autre part deux liaisons σ homologues, c'est-à-dire qui seraient symétriques si la molécule était plane, sont avec leurs quatre substituants superposables. Elles apportent donc des contributions deux à deux égales. La liaison centrale qui est son propre homologue apporte aussi une contribution non nulle. Pour les fonctions π qui apportent la contribution la plus importante dans le visible, il y a lieu de distinguer les transitions qui se font entre orbitales de même symétrie par rapport à l'axe z de torsion et celles entre orbitales de symétrie différente. Pour les premières le moment de transition $(a | \mathbf{R} | b)$ est porté par l'axe z. D'autre part la symétrie hélicoïdale des fonctions d'onde se traduit par la relation: $F(r, z, \theta) =$

¹⁶ F. H. Herbstein et G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* 3314 (1954).

¹⁷ M. S. Newmann et D. Lednicer, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 4765 (1956).

$F(r, z, \theta + \pi)$ pour les orbitales "algébriquement" symétriques par rapport à z ou par $F(r, z, \theta) = -F(r, z, \theta + \pi)$ pour les antisymétriques. D'où l'on déduit pour ces fonctions respectives:

$$\frac{\partial F(r, z, \theta + \pi)}{\partial \theta} = \frac{\partial F(r, z, \theta)}{\partial \theta} \quad \text{et} \quad \frac{\partial F(r, z, \theta + \pi)}{\partial \theta} = - \frac{\partial F(r, z, \theta)}{\partial \theta}$$

Dans les deux cas les valeurs des quantités $\varphi^z \frac{\partial \varphi}{\partial \theta}$ sont deux à deux égales pour des éléments homologues par rapport à l'axe z . Les transitions entre orbitales de même symétrie sont donc actives. Pour les transitions entre orbitales de symétrie différente le moment $\langle a | \mathbf{R} | b \rangle$ est perpendiculaire à l'axe z . Soit z' leur axe. Par rapport à z' on a pour les orbitales "algébriquement" symétriques par rapport à l'axe de torsion z :

$$F(r, z', \theta') = F(r, -z', -\theta') \quad \text{qui entraîne:} \quad \frac{\partial F(r, -z', -\theta')}{\partial \theta'} = - \frac{\partial F(r, z', \theta')}{\partial \theta'}$$

et pour les antisymétriques:

$$F(r, z', \theta') = -F(r, -z', -\theta') \quad \text{et} \quad \frac{\partial F(r, -z', -\theta')}{\partial \theta'} = \frac{\partial F(r, z', \theta')}{\partial \theta'}$$

D'où il résulte que pour ces transitions entre orbitales de symétrie différente les éléments $\varphi^z \frac{\partial \varphi}{\partial \theta'}$ sont deux à deux égaux. Ces transitions sont donc aussi actives.

Se traite exactement de la même manière le cas des dérivés du diphenyle pour lesquels l'impossibilité de rotation autour de la liaison médiane permet une séparation facile des deux isomères optiques.¹⁸

On voit donc que la méthode des orbitales moléculaires permet une intéressante approche du problème posé par le pouvoir rotatoire. Malheureusement les calculs développés ici ne permettent pas encore une évaluation numérique de la rotation moléculaire. Si nous avons pu remplacer les différences $\lambda_{k-1} - \lambda_{k+1}$ par $\epsilon_{k+1} - \epsilon_{k-1}$ le facteur de proportionnalité qui ne dépend que de l'atome central ne peut être actuellement évalué. En revanche, le calcul des intégrales s et σ ainsi que celui des termes I , réductibles à des intégrales de recouvrement, ne pose qu'une simple difficulté de calcul numérique. A ce stade la théorie permet donc en principe de déterminer à un facteur près l'activité optique pour un centre d'asymétrie donné, carbone par exemple.

¹⁸ E. Wassermann, *Rev. Mod. Phys.* 32, 443 (1960).