

Chapitre VII

Molécules conjuguées

1. Liaisons σ , liaisons π et conjugaison

1.1. Liaisons et orbitales σ et π

Nous avons défini au chapitre IV les liaisons σ comme résultant de la formation d'une orbitale moléculaire liante σ , caractérisée par la présence d'un axe de symétrie de révolution passant par les atomes liés. En effet, dans la théorie des groupes, on note σ les RI symétriques par rapport à un axe C_{∞} . Les chimistes utilisent cependant la notion de liaison σ dans un sens moins restrictif, ainsi que nous l'avons fait implicitement tout au long du chapitre VI. En effet, nous avons appelé σ des orbitales présentant simplement une densité maximale dans la (ou les) région(s) internucléaire(s). En particulier ces OM n'avaient pas de *plan nodal passant par une liaison* : c'est ce critère qui sera retenu pour le classement des OM en orbitales σ et orbitales π .

Quand une molécule possède des OM σ et des OM π , ce sont en général ces dernières qui conditionnent ses propriétés physico-chimiques. En effet, les liaisons π , plus fragiles, sont plus facilement attaquées lors des réactions. La faiblesse relative du recouvrement π fait que généralement, l'orbitale occupée de plus haute énergie (HO) et l'orbitale vacante de plus basse énergie (BV) sont de type π . Or, nous verrons que ces OM jouent un rôle prépondérant dans les propriétés chimiques et certaines propriétés spectroscopiques. Par ailleurs, les

orbitales π étant antisymétriques par rapport à leur plan nodal et les orbitales σ étant symétriques par rapport à ce plan, leur recouvrement est nul. On peut donc étudier séparément les systèmes σ et π .

1.2. La conjugaison

On dit qu'il y a *conjugaison* lorsque la formule de Lewis d'une molécule présente une alternance de liaisons simples et doubles, une liaison double pouvant être remplacée par un *doublet* « libre », plus rarement une *lacune* (Fig. 1).

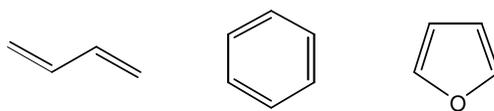


Fig. 1. Quelques molécules conjuguées

On sait que les liaisons π et doublets engagés dans la conjugaison ne se comportent plus comme des entités isolées, mais sont interdépendants au sein du *système π* ainsi constitué. En particulier, les liaisons π sont partiellement délocalisées le long des « simples » liaisons qui acquièrent ainsi un certain caractère de double liaison, tandis qu'en retour les « doubles » liaisons se trouvent affaiblies. Dans l'impossibilité de représenter la structure électronique réelle à l'aide d'une seule formule de Lewis comme dans la Fig. 1, on peut en utiliser plusieurs (Fig. 2), les *formes mésomères*, dont chacune contribue avec un poids plus ou moins grand à la description de la molécule.

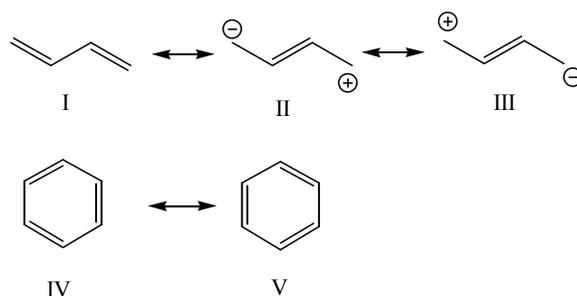


Fig. 2. Formes mésomères du butadiène et du benzène.

On sait, par exemple, que le butadiène ressemble beaucoup à I, et seulement un peu à II-III, tandis que le benzène possède une structure électronique exactement intermédiaire entre IV et V.

2. Méthode de Hückel simple pour le calcul des orbitales π

2.1. Base d'OA et comptage des électrons participant à un système conjugué

Les atomes participant à un système conjugué sont coplanaires, ce plan étant pris selon x,y . Chaque atome fournit une orbitale p donc p_z , perpendiculaire à ce plan, susceptible de présenter des recouvrements π avec ses homologues des atomes voisins (Fig. 3).

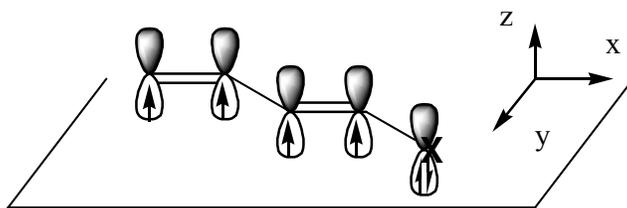


Fig. 3. Base d'OA d'un système π et nombre d'électrons par atome

Il y a donc autant d'OA que d'atomes dans le système conjugué.

- Les atomes engagés dans des doubles liaisons, C=C, C=O, C=N etc. apportent chacun un électron au système π .

- Les hétéroatomes non engagés dans des doubles liaisons fournissent soit un doublet, donc deux électrons, soit une lacune, donc zéro électron au système conjugué.

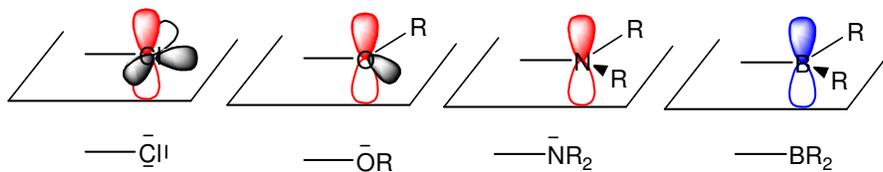


Fig. 4. Orbitales non liantes de quelques hétéroatomes : en rouge participant à la conjugaison avec 2 électrons ; en bleu, participant à la conjugaison sans apporter d'électron ; en noir, ne participant pas à la conjugaison.

La Fig. 4 précise la situation de ces hétéroatomes. Les hétéroatomes monovalents (ex. halogènes) après formation d'une liaison σ (cf. AH, chap. IV, Fig. 14) disposent de 3 doublets, l'un hybride sp , les autres orbitales p pures dont l'une participe au système conjugué. Les substituants $-OR$, $-SR$, etc. d'hétéroatomes bivalents présentent une orbitale non liante p pure (cf. H_2O , chp VI, Fig. 1) qui s'engage dans la conjugaison. Dans les substituants trivalents $-NR_2$, $-PR_2$, etc. la paire libre est une hybride sp (cf. NH_3 , chap VI, Fig. 7) en l'absence de conjugaison. Mais si cette paire libre participe à un système π , le groupement tend à s'aplanir, et cette paire libre prend un caractère p pratiquement pur, (comme la BV de BH_3 , molécule plane). Enfin, plus rarement, un substituant comme $-BR_2$ peut participer à la conjugaison avec une OA vide donc sans apporter d'électron. Le substituant $-CR_2^-$ (carbanion) est isoélectronique de $-NR_2$ et le substituant $-CR_2^+$ (carbocation) est isoélectronique de $-BR_2$.

2.2. Approximations de Hückel pour les systèmes π (méthode de Hückel simple)

Nous avons vu au chapitre IV.2 que la méthode C.L.O.A. où l'OM Ψ est prise sous la forme d'une combinaison linéaire d'OA

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

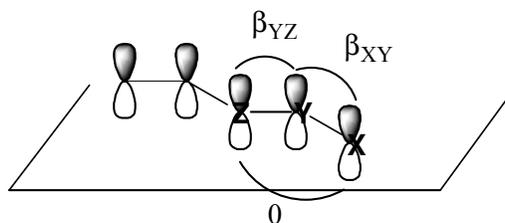
conduit, à l'aide de la méthode variationnelle, à la résolution d'un système d'équations en c_i dont le déterminant doit être nul :

$$\left| H_{ij} - ES_{ij} \right| = 0 \quad (1)$$

La méthode de Hückel dite *simple* s'applique aux systèmes π des molécules conjuguées, donc au calcul d'orbitales moléculaires Ψ construites sur la base ϕ_i des n orbitales atomiques p_z qui y participent. Elle consiste en un certain nombre d'approximations quant aux termes du déterminant de la relation (1).

Approximations et symbolisme de la méthode de Hückel simple

i) Comme le recouvrement π est faible, on néglige ES_{ij} devant H_{ij} . ($i \neq j$).



ii) Si les atomes i et j ne sont pas liés, on pose

$$H_{ij} = 0$$

iii) Si i et j sont liés, on pose $H_{ij} = \beta_{XY}$, paramètre ne dépendant que de la nature des atomes X et Y.

On pose en outre

$$H_{ii} = \alpha_X,$$

paramètre caractéristique de l'atome X. En pratique, les atomes X, Y etc. sont le plus souvent des carbones. On abrège donc en ce qui le concerne, l'écriture selon

$$\beta_{CC} = \beta$$

$$\alpha_C = \alpha$$

Pour un système conjugué ne comportant que des carbones, ce déterminant se construit donc en portant :

$\alpha - E$ sur la diagonale principale

β en position ij et ji si les atomes i et j sont liés

0 partout ailleurs.

Le calcul se poursuit par la résolution de l'équation (1) qui donne n valeurs de E . Chaque valeur E_k est reportée dans le système d'équations dont la solution fournit les coefficients c_{ik} de l'orbitale moléculaire Ψ_k correspondante. Il sera illustré dans les exemples qui suivent, où l'on pourra s'aider de la théorie des groupes de symétrie.

3. Exemples : éthylène, butadiène, allyle

3.1. Ethylène

C'est le système π le plus simple possible, ne comportant que deux atomes 1 et 2 liés et donc 2 OA ϕ_1 et ϕ_2 . On a avec les approximations de Hückel :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$

Les paramètres α et β étant négatifs, $E_1 < E_2$. Ce calcul est analogue à celui effectué pour H_2 au chap. IV. L'expression mathématique des OM est imposée par la symétrie et donne une orbitale π liante et une orbitale π^* antiliante :

$$\pi = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\pi^* = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 - \phi_2)$$

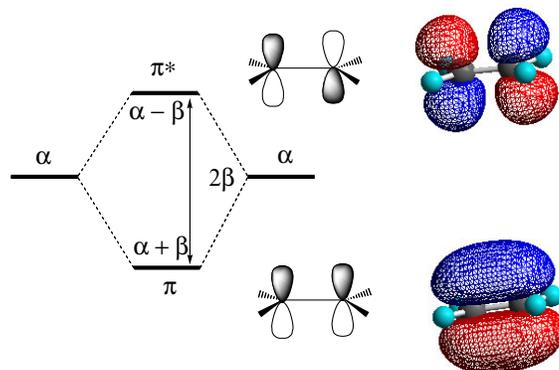
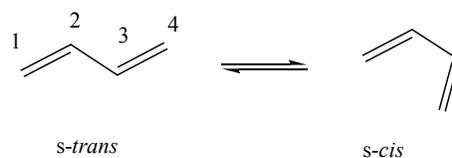


Fig. 5. Diagramme orbitalaire et représentation graphique et isodensités calculées des orbitales π de l'éthylène

Le diagramme orbitalaire π et les OM correspondantes sont reportées Fig. 3.

3.2. Butadiène

La molécule existe sous deux conformations planes en équilibre, la conformation *s-trans* étant très largement prédominante :



La première est de symétrie C_{2h} , la seconde de symétrie C_{2v} . Nous pouvons remarquer que la méthode de Hückel négligeant l'interaction des sommets 1 et 4, nous obtiendrions le même résultat dans les deux cas. Le déterminant de Hückel (1) s'écrit en suivant la règle du § 2.2. :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

La table de caractère du groupe C_{2h} est donnée en Table 1.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

Table 1. Caractères de groupe C_{2h} .

Afin de déterminer les RI des orbitales π de la molécule, nous devons calculer les caractères de la RR sur la base des orbitales atomiques p_z (Fig. 6).

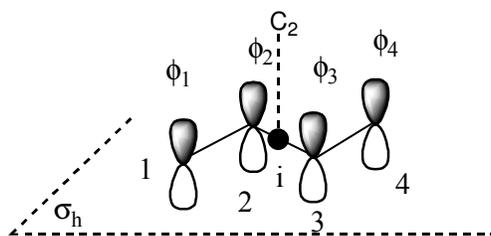


Fig. 6. Base d'OA du système π et éléments de symétrie du butadiène

Mais attention ! La « recette » du chapitre VI doit être révisée. En effet, par une opération de symétrie, chaque OA peut ici :

- être déplacée (contribution 0 au caractère) ;
- être inchangée (contribution 1) ;
- être changée en son opposé (contribution -1),

(cette dernière éventualité était impossible dans le cas d'orbitales s). D'où les χ_R :

E	toutes les OA inchangées	$\chi_R = 4$
C_2 et i	toutes les OA déplacées	$\chi_R = 0$
σ_h	toutes les OA inversées	$\chi_R = -4$

La formule de réduction donne

$$\Gamma_R = 2a_u \oplus 2b_g$$

Il y a plusieurs manières d'exploiter ce résultat pour faciliter la résolution du système de Hückel. On peut remarquer que les opérations C_2 et i définissant les RI (reposant sur A/B et u/g) font correspondre les atomes 1 et 4, d'une part, 2 et 3 d'autre part. On voit (Fig. 7) qu'une OM de la forme :

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$$

doit satisfaire à

$$c_1 = c_4 \text{ et } c_2 = c_3 \quad \text{avec la symétrie } a_u$$

$$c_1 = -c_4 \text{ et } c_2 = -c_3 \quad \text{avec la symétrie } b_g$$

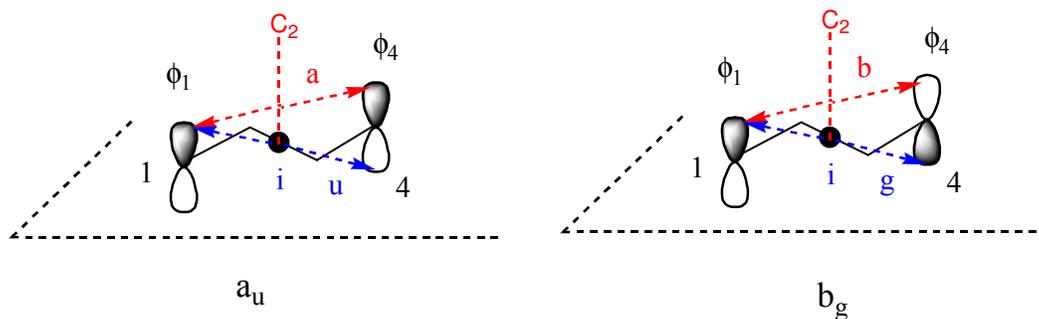


Fig 7. Rapports de phase des OA ϕ_1 et ϕ_4 dans des OM a_u et b_g . Un résultat analogue serait obtenu pour le couple ϕ_2 et ϕ_3 .

Le système de Hückel à 4 inconnues de déterminant (2)

$$\begin{array}{rcl}
 (\alpha - E)c_1 & + \beta c_2 & = 0 \\
 \beta c_1 & + (\alpha - E)c_2 & + \beta c_3 = 0 \\
 & + \beta c_2 & + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 = 0 \\
 & & + \beta c_3 + (\alpha - E)c_4 = 0
 \end{array}$$

se scinde en deux systèmes à 2 inconnues. Pour les OM a_u , on substitue c_1 à c_4 et c_2 à c_3 :

$$\begin{array}{rcl}
 (\alpha - E)c_1 & + \beta c_2 & = 0 \\
 \beta c_1 & + (\alpha - E + \beta)c_2 & = 0 \\
 \beta c_1 & + (\alpha - E + \beta)c_2 & = 0 \\
 (\alpha - E)c_1 & + \beta c_2 & = 0
 \end{array}$$

On constate qu'on obtient deux fois la même équation. Le système se réduit donc aux deux premières avec le déterminant associé :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E + \beta \end{vmatrix} = 0$$

Nous remarquons que ce déterminant peut être obtenu plus simplement à partir du déterminant (2) en remplaçant la colonne (1) par la somme des colonnes (1) et (4), la colonne (2) par la somme (2) + (3) et en ne conservant que les deux lignes différentes. Nous nous éviterons donc le détour précédent par le système d'équations pour obtenir directement le déterminant associé aux OM b_g . Cette fois, néanmoins, les conditions $c_4 = -c_1$ et $c_3 = -c_2$ se traduiront en remplaçant dans (2) la colonne (1) par (1)-(4) et la colonne (2) par (2)-(3) soit :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E - \beta \end{vmatrix} = 0$$

Ces systèmes donnent les valeurs propres suivantes de l'énergie, par ordre croissant :

$$\begin{array}{ll}
 E_1 = \alpha + 1,6 \beta & a_u \\
 E_2 = \alpha + 0,6 \beta & b_g \\
 E_3 = \alpha - 0,6 \beta & a_u \\
 E_4 = \alpha - 1,6 \beta & b_g
 \end{array}$$

Avec les OM correspondantes

$$\pi_1 = 0,37 \phi_1 + 0,60 \phi_2 + 0,60 \phi_3 + 0,37 \phi_4$$

$$\pi_2 = 0,60 \phi_1 + 0,37 \phi_2 - 0,37 \phi_3 + 0,60 \phi_4$$

$$\pi_3 = 0,60 \phi_1 - 0,37 \phi_2 + 0,37 \phi_3 - 0,60 \phi_4$$

$$\pi_4 = 0,37 \phi_1 - 0,60 \phi_2 + 0,60 \phi_3 - 0,37 \phi_4$$

Le diagramme orbitalaire et les représentations graphiques des OM sont donnés dans la Figure 8.

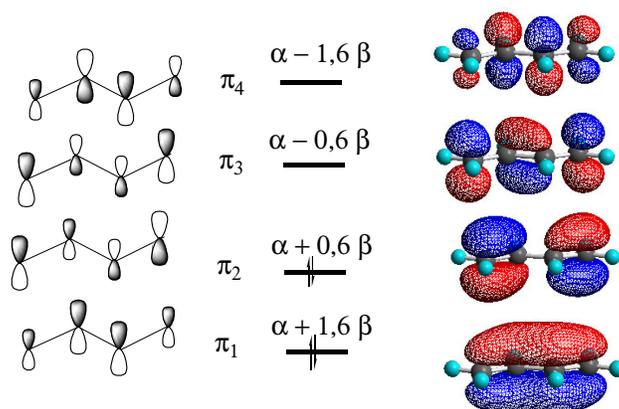


Fig. 8. Diagramme orbitalaire et isodensités calculées des orbitales p du butadiène.

Il présente un certain nombre de traits communs à tous les systèmes π conjugués. L'orbitale d'énergie la plus basse a un caractère liant le long de toutes les liaisons. Ensuite, il apparaît en élément nodal (caractère antiliant) supplémentaire dans chaque OM d'énergie supérieure.

La HO, ici π_2 , présente les mêmes localisations et caractères liants que la formule de Lewis, qui comporte des liaisons doubles en 1-2 et 3-4. Ainsi, la HO de l'homologue supérieur du butadiène, l'hexa-1,3,5-triène, est liante en 1-2, 3-4 et 5-6 et présente des éléments nodaux entre les liaisons 2-3 et 4-5.

Remarque. On a pu constater que le caractère de symétrie par rapport à C_2 et à i étaient redondantes, puisque les OM de symétrie g sont toujours a et que celles de symétrie u sont toujours g. On aurait donc pu se contenter de travailler, par exemple, dans le sous-groupe C_2 de C_{2h} . Ce résultat est fréquent dans les systèmes conjugués, pour lesquels un élément (parfois deux) suffit généralement à exploiter la symétrie du système. Encore faut-il qu'il soit

convenablement choisi. On voit par exemple ici que toutes les OM sont antisymétriques par rapport à σ_h et que cet élément ne peut apporter aucune simplification du calcul.

3.3. Systèmes conjugués à trois centres

Le prototype de ce systèmes est l'allyle, cation, radical ou anion, suivant le nombre d'électrons présents. Le « bromure d'allyle », par exemple, nom courant du 3-bromoéth-2-ène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$, donne en perdant Br^- le cation allyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$. Ce cation peut être regardé comme résultant de l'interaction de la liaison éthylénique avec l'OA p vacante du centre cationique isoélectronique de $-\text{BH}_2$ (cf. § 2.1. et Fig. 2). Mais la symétrie de la molécule implique ici la participation à parts égales des deux forme mésomères



Les OA de base sont présentées en Fig. 9. La molécule est de symétrie C_{2v} , et la formule de réduction montre qu'il existe deux OM b_1 et une a_2 .

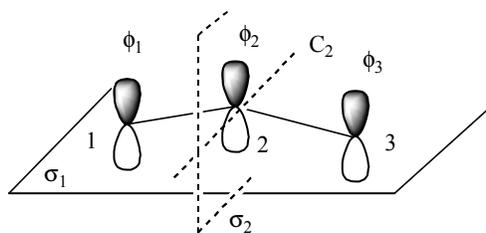


Fig. 9. OA de base du système π des cation, radical et anion allyle et éléments de symétrie.

Le calcul des énergies s'effectue néanmoins aisément sans le recours à la théorie des groupes.

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E) \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} \beta & 0 \\ 0 & \alpha - E \end{vmatrix} \\ = (\alpha - E)[(\alpha - E)^2 - \beta^2] - \beta^2(\alpha - E) = (\alpha - E)[(\alpha - E)^2 - 2\beta^2] = 0$$

ce qui donne immédiatement les trois valeurs propres de E par valeurs croissantes :

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$E_2 = \alpha$$

$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

Les OM, doivent satisfaire aux conditions de symétrie. Pour celles de symétrie B_1 , antisymétriques par rapport à C_2 et symétriques par rapport à σ_2 , on doit avoir

$$c_1 = c_3.$$

$$c_2 = c_2$$

Pour celles de symétrie A_2 , symétriques par rapport à C_2 et symétriques par rapport à σ_2 , on doit avoir :

$$c_1 = -c_3.$$

$$c_2 = -c_2 = 0$$

On obtient finalement les OM suivantes :

$$\pi_1 = 0,50\phi_1 + 0,71\phi_2 + 0,50\phi_3$$

$$\pi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1 + \phi_3)$$

$$\pi_3 = 0,50\phi_1 - 0,71\phi_2 + 0,50\phi_3$$

La figure 10 donne les diagrammes énergétiques des cation, radical et anion allyle et la représentation graphique des orbitales. On voit que l'électron célibataire du radical (neutre) est placé dans π_2 , donc localisé sur les carbones 1 et 3. Lorsqu'on passe au cation, on enlève l'électron de cette orbitale : on retire donc une demi-charge négative aux carbones 1 et 3 qui portent donc une charge de + 0,5 chacun. Ce résultat, prévu par les formes mésomères précédentes, peut également se calculer avec la méthode présentée au § 4 suivant.

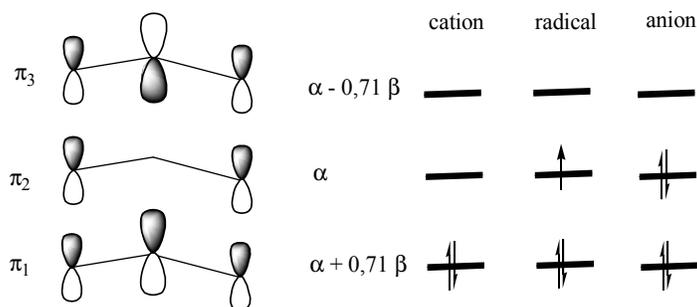
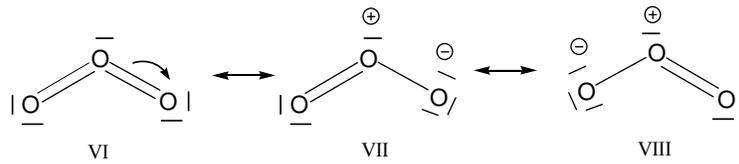


Fig. 10. Orbitales et diagramme énergétique des cation, radical et anion allyle.

Plusieurs molécules et radicaux possèdent un système π isoélectronique de l'anion allyle : l'ozone O_3 , SO_2 , $-NO_2$, etc. Examinons par exemple la structure électronique de l'ozone.

On peut écrire l'ozone avec deux doubles liaisons O=O (VI), mais la règle de l'octet est alors violée et on préfère les deux formes mésomères VII et VIII.



La forme VI, bien qu'a priori peu réaliste a néanmoins le mérite de montrer clairement qu'il y a 4 électrons dans le système π , dont 2 apportés par l'atome central et 2 par les deux atomes terminaux. Avant la formation de liaisons π , l'oxygène central bivalent possède en effet la même structure orbitale que l'oxygène de H_2O : c'est son doublet de type p pur qui est engagé dans la conjugaison (Fig. 11).

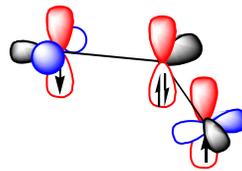


Fig. 11. Orbitales des oxygènes de l'ozone : participant au système conjugué, en rouge ; doublets p (en bleu) et sp (en noir) ne participant pas à la conjugaison.

Les orbitales π de l'ozone sont tout à fait semblables à celle de l'allyle (Fig. 12). Les énergies ont la même expression, à condition de remplacer les paramètre α et β relatifs au carbone par α_{O} de l'oxygène et β_{OO} d'une liaison OO.

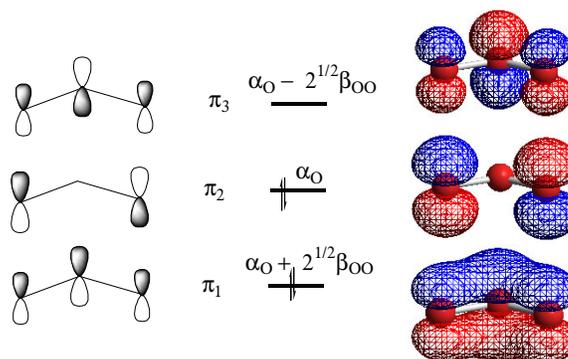


Fig. 12. Diagramme orbitalaire et isodensités du système π de l'ozone.

4. Application au calcul de propriétés moléculaires

4.1. Charges électronique π et charge π nette

Nous avons vu (chap IV, § 5.2) que la charge d'un électron occupant une OM d'une molécule diatomique de la forme $c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ se répartissait en q_1 et q_2 sur les atomes 1 et 2 respectivement selon :

$$q_1 = c_1^2 + c_1c_2S$$

$$q_2 = c_2^2 + c_1c_2S$$

La méthode de Hückel négligeant le recouvrement, une orbitale moléculaire occupée

$$\Psi_k = \sum_k c_{ik}\phi_i$$

qui contient n_k électrons ($n_k = 1$ ou 2) a une contribution à la charge de l'atome i égale à $n_k c_{ik}^2$, soit pour la charge π totale, résultant de la somme des contributions des OM occupées :

$$q_i = \sum_k n_k c_{ik}^2$$

La charge π nette Q_i , correspondant à ce qu'a gagné ou perdu l'atome par rapport à son état neutre dépend du nombre d'électrons p_i (en général 1 ou 2, plus rarement 0, cf. § 2.1) qu'il a engagés dans la conjugaison :

$$Q_i = p_i - q_i.$$

Exemple 1 : butadiène

Dans le butadiène, il y a deux OM doublement occupées. La charge π du carbone 1 est

$$q_1 = 2 \cdot (0,37)^2 \text{ (contribution de } \pi_1) + 2 \cdot (0,6)^2 \text{ (contribution de } \pi_2) = 1$$

La charge π du carbone 2 est de même :

$$q_2 = 2 \cdot (0,6)^2 + 2 \cdot (0,37)^2 = 1$$

Comme chaque carbone a engagé un électron dans la conjugaison et qu'il en possède un, la charge π nette est nulle. Ce résultat est général pour les hydrocarbure neutres dits *alternants*. Un hydrocarbure est alternant si on peut étoiler (marquer d'une étoile *) certains atomes de manière que chaque atome étoilé soit adjacent à deux atomes non étoilés et inversement. Tous les polyènes linéaires, le benzène, le naphthalène sont alternants. Certains non-altrenants peuvent cependant posséder des charges π nulles.

Exemple 2 : ozone

Dans l'ozone, les charges π des oxygènes 1 et 2 sont respectivement :

$$q_1 = 2 \cdot (0,5)^2 + 2 \cdot (0,71)^2 = 1,5$$

$$q_2 = 2 \cdot (0,71)^2 = 1$$

Nous avons vu que l'oxygène 1 fournit 1 électron au système et l'oxygène 2 en fournit 2, soit pour les charges π nettes

$$Q_1 = -0,5$$

$$Q_2 = +1.$$

Cette polarité correspond aux formules mésomères VI et VII.

4.2. Indice de liaison π

Nous avons vu que les OM occupées peuvent avoir un caractère liant ou antiliant entre deux atomes. Le produit $n_k c_{ik} c_{jk}$ traduit la contribution de l'orbitale k à la liaison. Cette liaison est renforcée quand ce produit est positif et d'autant plus que sa valeur absolue est importante. Si au contraire ce produit est négatif, il y a entre les atomes un changement de phase et donc l'OM présente un caractère antiliant. Si l'un des coefficients est nul, l'OM est nonliante entre les atomes considérés. En faisant la somme des contributions sur toutes les OM occupées, on définit l'indice p_{ij} de liaison π entre les atomes i et j selon :

$$p_{ij} = \sum_k n_k c_{ik} c_{jk}$$

Un indice de 1 signifie 1 liaison π . On vérifie immédiatement que c'est le cas de l'éthylène :

$$p_{12} = 2 \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\sqrt{2}}{2} = 1$$

Pour le butadiène

$$p_{12} = 2 \cdot 0,6 \cdot 0,37 + 2 \cdot 0,37 \cdot 0,6 = 0,89$$

$$p_{13} = 2 \cdot 0,6 \cdot 0,6 - 2 \cdot 0,37 \cdot 0,37 = 0,45$$

4.3. Energie de résonance

L'énergie totale des électrons π d'un système est, dans l'approximation de Hückel, la simple somme des énergies de chaque électron.

La conjugaison, c'est-à-dire l'interaction de liaisons π ou de doublets adjacents, se produit parce qu'elle s'accompagne d'une stabilisation. On appelle *énergie de résonance* la différence entre l'énergie totale des électrons π d'un système conjugué (réel) et l'énergie qu'aurait le même système (fictif) en l'absence d'interaction des liaisons π et doublets.

Si nous nous en tenons aux systèmes conjugués ne comportant que des doubles liaisons C=C (butadiène, benzène etc.), l'énergie du système fictif est celle qu'aurait les électrons dans les orbitales π de l'éthylène $2\alpha + 2\beta$ par double liaison (2 électrons d'énergie $\alpha + \beta$). Ainsi l'énergie de résonance du butadiène vaut :

$$[2(\alpha + 1,6\beta) + 2(\alpha + 0,6\beta)](\text{butadiène}) - 2(2\alpha + 2\beta) (\text{deux doubles liaisons sans interaction}) \\ = 0,4\beta$$

Cette énergie est toujours négative, le système réel étant toujours plus stable que tout système fictif.

Lorsque la conjugaison comporte des doublets, l'énergie de résonance doit se référer à la somme des énergies des liaisons π et des doublets non liants isolés. Dans le cas de l'ozone par exemple, il existe dans la molécule fictive sans résonance une liaison π_{OO} , d'énergie $\alpha_O + \beta_O$ et un doublet d'énergie α_O .

5. Molécules cycliques conjuguées, aromaticité

5.1. Construction géométrique du diagramme orbitalaire (méthode de Frost et Musulin)

Une méthode géométrique simple permet d'établir le diagramme orbitalaire et de calculer l'énergie des OM des molécules cycliques conjuguées (appelées aussi *annulènes*), comme le benzène. Elle exploite l'analogie entre ces molécules où des électrons sont délocalisés sur un cycle et le *rotateur plan*, système où un électron se déplace librement sur un cercle. Dans ce

système quantique simple, on repère la position de l'électron par son angle ϕ avec une direction origine et la fonction d'onde est alors de la forme :

$$\Phi(\phi) = Ae^{im\phi}$$

Soit maintenant un système cyclique conjugué formé de N atomes et N orbitales de base (Fig. 13). L'un des atomes est pris pour origine et l'atome de rang k est repéré par un angle

$$\phi_k = k \frac{2\pi}{N}$$

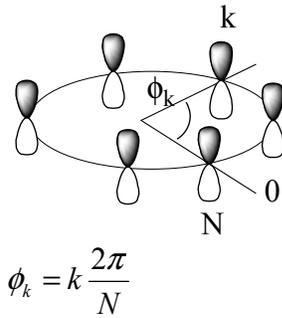


Fig. 13. OA de base d'un annulène à N atomes

Par analogie avec le rotateur plan, on pose que le coefficient c_k de l'OA de l'atome k est de la forme :

$$c_k = Ae^{im\phi_k} = Ae^{imk \frac{2\pi}{N}}$$

Chaque atome k étant lié uniquement au précédent ($k-1$) et au suivant ($k+1$), une équation quelconque (sauf $k=1$ et $k=N$) du système de Hückel s'écrit :

$$c_{k-1}\beta + (\alpha - E)c_k + c_{k+1}\beta = 0$$

$$A\beta e^{im(k-1)\frac{2\pi}{N}} + A(\alpha - E)e^{imk\frac{2\pi}{N}} + A\beta e^{im(k+1)\frac{2\pi}{N}} = 0$$

En divisant par $Ae^{imk\frac{2\pi}{N}}$:

$$\beta e^{-im\frac{2\pi}{N}} + (\alpha - E) + \beta e^{im\frac{2\pi}{N}} = 0$$

D'où les valeurs de l'énergie :

$$E = \alpha + 2\beta \cos m \frac{2\pi}{N}$$

Les valeurs possibles de m sont données par la condition d'uniformité de la solution. Quand ϕ_k augmente de 2π , c'est-à-dire quand k augmente de N , la fonction d'onde doit prendre la même valeur ; autrement dit :

$$c_{k+N} = c_k$$

$$Ae^{im(k+N)\frac{2\pi}{N}} = Ae^{im\frac{2\pi}{N}}$$

Il faut que les arguments des exponentielles soient égaux, à un nombre entier p de fois 2π près :

$$m(k+N)\frac{2\pi}{N} = mk\frac{2\pi}{N} + 2p\pi$$

$$m2\pi = 2p\pi$$

Il faut donc que m soit entier. On obtient les N valeurs de E en donnant N valeurs consécutives à m , par exemple $m = 0$ à $m = N - 1$:

$$E_1 = \alpha + 2\beta \cos 0 = \alpha + 2\beta$$

$$E_2 = \alpha + 2\beta \cos 1 \cdot \frac{2\pi}{N}$$

$$E_3 = \alpha + 2\beta \cos 2 \cdot \frac{2\pi}{N}$$

et ainsi de suite. On obtient graphiquement le diagramme orbitalaire en inscrivant le cycle de l'annulène, présentant un sommet vers le bas, dans un cercle de rayon 2β , dont le centre a pour ordonnée α . On projette les sommets du polygone sur un axe vertical : chaque projection correspond à un niveau d'énergie comme le montre la Fig. 14 dans l'exemple du benzène ($N = 6$).

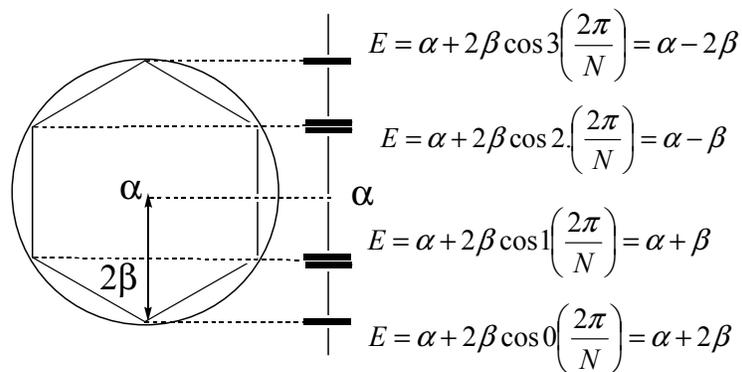


Fig. 14. Obtention des niveaux d'un polyène (benzène) par la méthode de Frost et Musulin.

La Figure 15 présente la construction des diagrammes correspondants pour les annulènes à 4 centres (cyclobutadiène), 5 centres (radical cyclopentadiényle), 7 centres (radical heptatriényle ou tropyllium).

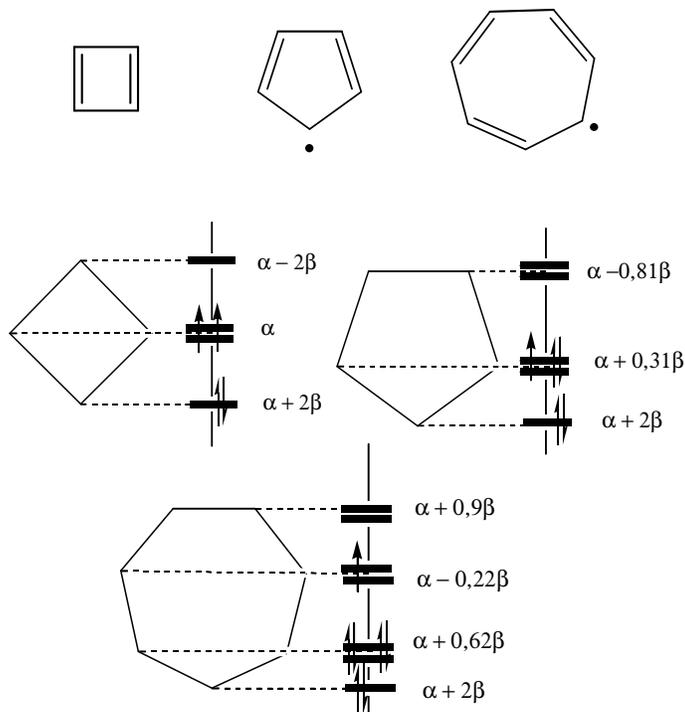


Fig. 14. Diagrammes énergétiques du cyclobutadiène et des radicaux cyclobutadiényle et cycloheptatriényle.

Le cyclobutadiène possédant deux électrons dans deux niveaux dégénérés est triplet à l'état fondamental. Le radical cyclopentadiényle possède une OM liante incomplète et peut recevoir un électron supplémentaire donnant l'anion cyclopentadiényle, entité très stable donnant en particulier de nombreux complexes avec les métaux de transition, dont les *métallocènes*. Au contraire, le radical tropyllium possède un électron dans une OM antiliante et tend à le perdre pour donner le cation correspondant.

On peut remarquer plus généralement que le nombre de niveaux liants est toujours, par construction, en nombre impair, de la forme $2n + 1$, et que ces molécules ont donc une stabilité maximale quand ces niveaux sont remplis, avec par conséquent $4n + 2$ électrons.

5.2. Aromaticité

Pour le chimiste, l'aromaticité traduit une stabilité particulière de certaines molécules cycliques conjuguées comme le benzène. En particulier ces molécules donnent plus facilement des substitutions que des additions qui détruiraient la conjugaison.

Un certain nombre de critères d'aromaticité ont été proposés. Celui de la chimie quantique est le suivant. On dit qu'une molécule cyclique est *aromatique* quand l'énergie totale de ses électrons π est inférieure à celle du *polyène linéaire* (ouvert) correspondant. Dans le cas contraire, on dit que l'annulène est *antiaromatique*.

Exemple 1 : benzène

L'énergie E_B de ses électrons π selon la Fig. 12 est :

$$E_B = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

Le polyène linéaire correspondant est l'hexa-1,3,5-triène, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, dont les OM occupées ont pour énergies $\alpha + 1,8\beta$, $\alpha + 1,25\beta$ et $\alpha + 0,45\beta$ respectivement, soit en tout $6\alpha + 7\beta$; le benzène est donc plus stable de β : il est aromatique.

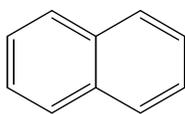
Remarque

Il ne faut pas confondre cette différence d'énergie avec l'énergie de résonance. Cette dernière est calculée par comparaison avec 3 liaisons π sans interaction, soit $6\alpha + 6\beta$ et non par comparaison avec un polyène (qui possède lui-même une certaine énergie de résonance).

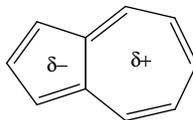
Exemple 2 : cyclobutadiène

La fig. 8 donne l'énergie totale des 4 électrons π du butadiène, $4\alpha + 4,4\beta$. Les électrons du cyclobutadiène ont pour énergie $4\alpha + 4\beta$, et sont donc moins stables que ceux du butadiène. Le cyclobutadiène est antiaromatique.

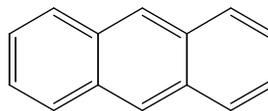
On peut montrer que les hydrocarbures cycliques possédant $4n + 2$ électrons π sont aromatiques. Ce résultat est connu sous le nom de *règle de Hückel*. Cette règle s'applique aux monocycles et aux polycycliques n'ayant pas de carbone commun à plus de deux cycles : le naphthalène, l'azulène (10 é), l'anthracène (14 é) sont aromatiques.



Naphthalène



Azulène

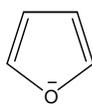


Anthracène

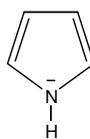
L'azulène étant formé de cycles à 5 et 7 atomes accolés, le cycle à 5 chaînons tend à capturer un électron supplémentaire et celui à 7 tend à la perdre (cf. plus haut). Cette molécule possède donc un moment dipolaire important, à la différence de des autres pour lesquelles il est nul.

Hétérocycles

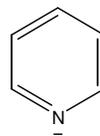
Des hétérocycles comme le furane, le pyrrole sont aromatique. L'hétéroatome fournit 2 électrons au système π qui en compte donc 6.



Furane



Pyrrole



Pyridine

Dans la pyridine, l'azote présente une double liaison et de fournit qu'un électron à la conjugaison qui en totalise 6. Le doublet est situé dans le plan du cycle et confère à la molécule des propriétés basiques que ne possède pas le pyrrole dont le doublet est délocalisé dans le système π .