

# Chapitre VII

## Molécules conjuguées

### Méthode de Hückel

#### 1. Liaisons $\sigma$ , liaisons $\pi$ et conjugaison

##### 1.1. Liaisons et orbitales $\sigma$ et $\pi$

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

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

spectroscopiques. Par ailleurs, les orbitales  $\pi$  étant antisymétriques par rapport à leur plan nodal et les orbitales  $\sigma$  étant symétriques par rapport à ce plan, leur recouvrement est nul. On peut donc étudier séparément les systèmes  $\sigma$  et  $\pi$ .<sup>1</sup>

## 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).

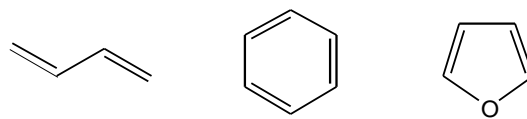


Fig. 1. Quelques molécules conjuguées

On sait que les liaisons  $\pi$  et les doublets engagés dans la conjugaison ne se comportent plus comme des entités isolées, mais sont interdépendants au sein du *système*  $\pi$  ainsi constitué. En particulier, des liaisons  $\pi$  partielles sont localisées 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.

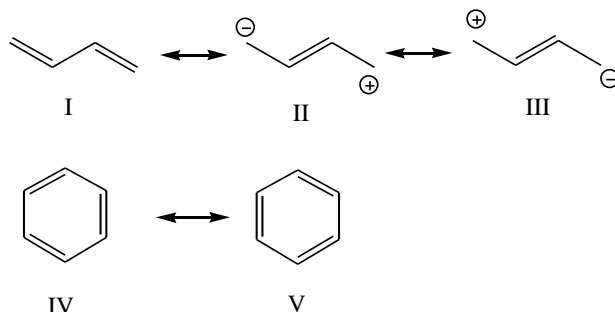


Fig. 2. Formes mésomères du butadiène et du benzène.

<sup>1</sup> Ceci n'est vrai que dans les méthodes, telles que les méthodes de Hückel, où l'interaction électronique n'est pas explicitement considérée. En toute rigueur, l'énergie de répulsion entre les électrons  $\sigma$  et  $\pi$  font que ces ensembles ne sont pas indépendants.

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 $\pi$

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

Les atomes participant à un système conjugué sont coplanaires, par convention dans le plan  $x,y$ . Chaque atome fournit une orbitale  $p$  perpendiculaire à ce plan, donc  $p_z$ , susceptible de présenter des recouvrements  $\pi$  avec ses homologues des atomes voisins (Fig. 3).

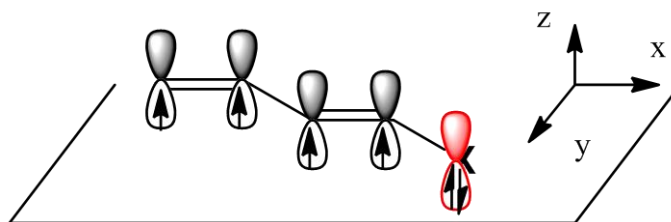


Fig. 3. Base d'OA d'un système  $\pi$  et nombre d'électrons par atome

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

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

- Les atomes non engagés dans des doubles liaisons fournissent soit un doublet, donc deux électrons, soit une lacune, donc zéro électron au système conjugué. Dans les radicaux, présentant un nombre impair d'électrons, un de ces atomes apporte un électron.

La Fig. 4 précise la situation de ces atomes. Les hétéroatomes monovalents (ex. halogènes) après formation d'une liaison  $\sigma$  (cf. AH, chap. IV, Fig. 14) disposent de 3 doublets, l'un hybride  $sp$ , les autres  $p$  purs dont l'un participe au système conjugué.

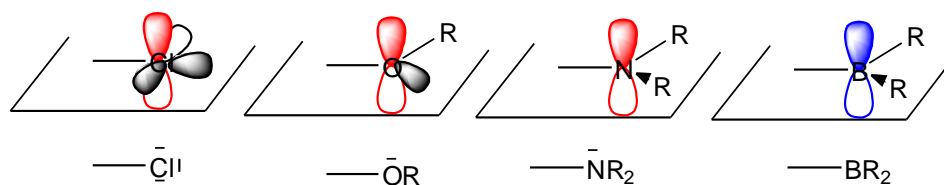


Fig. 4. Orbitales non liantes de quelques hétéroatomes : en rouge participant à la conjugaison avec 2 électrons ; en bleu, participant à la conjugaison sans apporter d'électron ; en noir, ne participant pas à la conjugaison.

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. En l'absence de conjugaison, les substituants d'atomes trivalents  $-NR_2$ ,  $-PR_2$ , etc. sont pyramidaux et leur paire libre est une hybride  $sp$  (cf.  $NH_3$ , chap VI, Fig. 7). Mais si cette paire libre participe à un système  $\pi$ , le groupement tend à s'aplanir, et cette paire libre prend un caractère  $p$  pratiquement pur. 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 $\pi$ (méthode de Hückel simple)

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

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

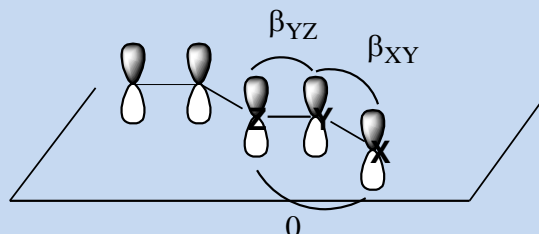
conduit, à l'aide de la méthode variationnelle, à la résolution d'un système d'équations en  $c_i$  dont le déterminant doit être nul :

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

La méthode de Hückel dite *simple* s'applique aux systèmes  $\pi$  des molécules conjuguées, donc au calcul d'orbitales moléculaires  $\Psi$  construites sur la base  $\phi_i$  des  $n$  orbitales atomiques  $p_z$  qui y participent. Par rapport à la méthode de Hückel généralisée présentée au Chapitre IV, elle consiste en un certain nombre d'approximations supplémentaires quant aux termes du déterminant de la relation (1).

### Approximations et symbolisme de la méthode de Hückel simple

i) Comme le recouvrement  $\pi$  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 les 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

$\beta$  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  $\Psi_k$  correspondante. Il sera illustré dans les exemples qui suivent, où l'on pourra s'aider de la théorie des groupes de symétrie.

### 3. Exemples<sup>2</sup> : éthylène, butadiène, allyle

#### 3.1. Ethylène

C'est le système  $\pi$  le plus simple possible, ne comportant que deux atomes 1 et 2 liés et donc 2 OA  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . 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  $\alpha$  et  $\beta$  étant négatifs,  $E_1 < E_2$ . Ce calcul est analogue à celui effectué pour  $H_2$  au Chapitre IV. L'expression mathématique des OM est imposée par la symétrie et donne une orbitale  $\pi$  liante et une orbitale  $\pi^*$  antiliante :

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

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

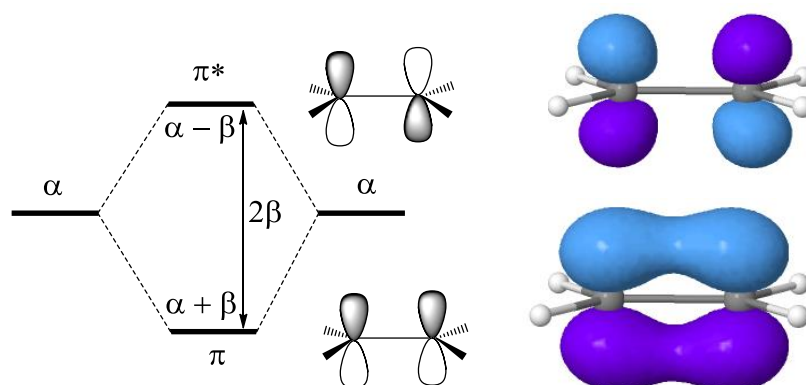


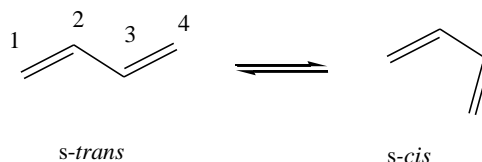
Fig. 5. Diagramme orbitalaire et représentation graphique et isodensités calculées des orbitales  $\pi$  de l'éthylène

<sup>2</sup> Le site <http://www.hulis.free.fr/> permet le calcul Hückel en ligne de molécules au gré de l'utilisateur. Le programme est également téléchargeable.

Le diagramme orbitalaire  $\pi$  et les OM correspondantes sont reportées Fig. 5.<sup>3</sup>

### 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	$\sigma_h$	–	–
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2; y^2; z^2; xy$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x; R_y$	$xz; yz$
$A_u$	1	1	-1	-1	z	
$B_u$	1	-1	-1	1	x;y	
$\Gamma_R$	4	0	0	-4	$=2B_g \oplus 2A_u$	Reduce

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

Afin de déterminer les RI des orbitales  $\pi$  de la molécule, nous devons calculer les caractères de la représentation réductible  $\Gamma_R$  sur la base des orbitales atomiques  $p_z$  (Fig. 6).

<sup>3</sup> Des orbitales calculées de nombreuses molécules sont disponibles en 3-D sur le site OrbiMol <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

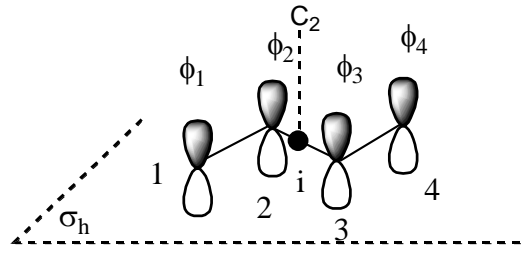


Fig. 6. Base d'OA du système  $\pi$  et éléments de symétrie du butadiène

Mais attention ! La « recette » du chapitre VI doit être ici 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  $\chi_R$  :

E	toutes les OA inchangées	$\chi_R = 4$
$C_2$ et $i$	toutes les OA déplacées	$\chi_R = 0$
$\sigma_h$	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

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

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



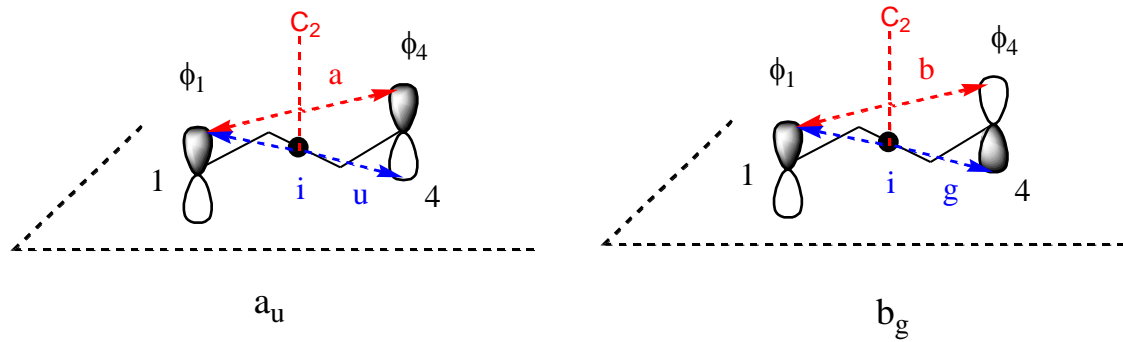


Fig 7. Rapports de phase des OA  $\phi_1$  et  $\phi_4$  dans des OM  $a_u$  et  $b_g$ . Un résultat analogue serait obtenu pour le couple  $\phi_2$  et  $\phi_3$ .

Le système de Hückel à quatre 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 deux 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 (puisque  $\alpha$  et  $\beta$  sont négatifs) :

$$E_1 = \alpha + 1,6 \beta \quad a_u$$

$$E_2 = \alpha + 0,6 \beta \quad b_g$$

$$E_3 = \alpha - 0,6 \beta \quad a_u$$

$$E_4 = \alpha - 1,6 \beta \quad b_g$$

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.

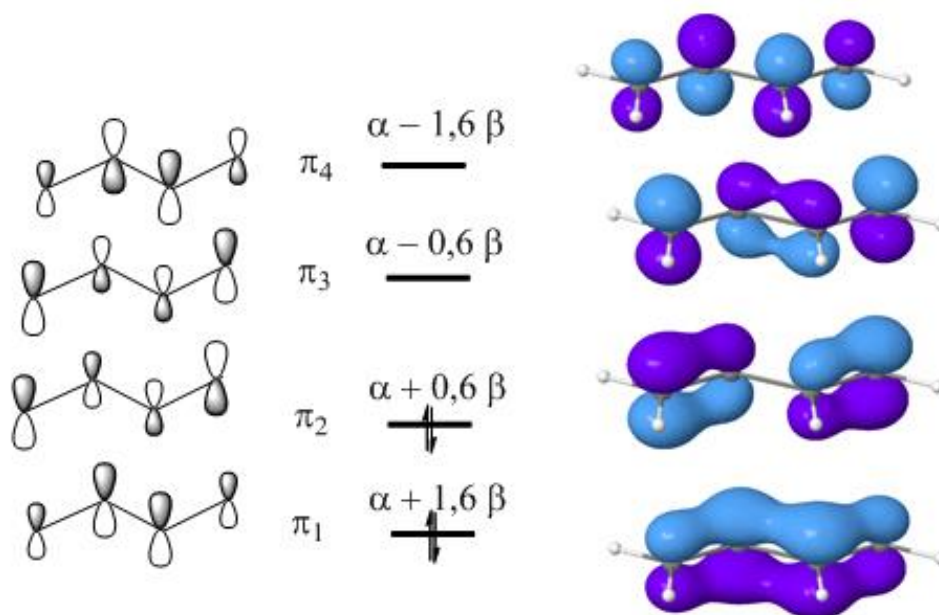


Fig. 8. Diagramme orbitalaire et isovaleurs calculées des orbitales  $\pi$  du butadiène.

Il présente un certain nombre de traits communs à tous les systèmes  $\pi$  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  $\pi_2$ , 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 les caractères de symétrie par rapport à  $C_2$  et à  $i$  donnaient des informations redondantes, puisque les OM de symétrie g sont toujours a et que celles de symétrie u sont toujours b. On aurait donc pu se contenter de travailler, par exemple, dans le sous-groupe  $C_2$  de  $C_{2h}$ . Cette situation est fréquente dans les systèmes conjugués, pour lesquels un seul élément (parfois deux) suffit souvent à exploiter la symétrie du système. Encore faut-il qu'il soit *convenablement choisi*. On voit par exemple ici que toutes les OM étant antisymétriques par rapport à  $\sigma_h$ , cet élément ne peut apporter aucune simplification du calcul.

### 3.3. Systèmes conjugués à trois centres

Le prototype de ces 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  $\text{Br}^-$  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 formes 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  $a_2$ .

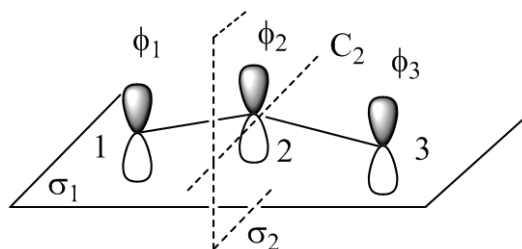


Fig. 9. OA de base du système  $\pi$  des cation, radical et anion allyle et éléments de symétrie.

Le calcul des énergies s'effectue néanmoins aisément directement, 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  $\sigma_2$ , 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  $\sigma_2$ , 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  $\pi_2$ , 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.

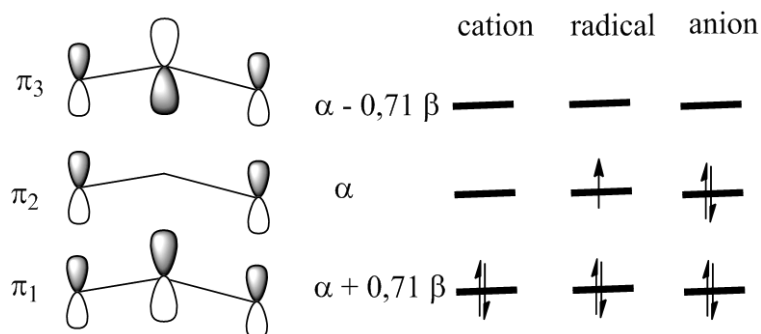
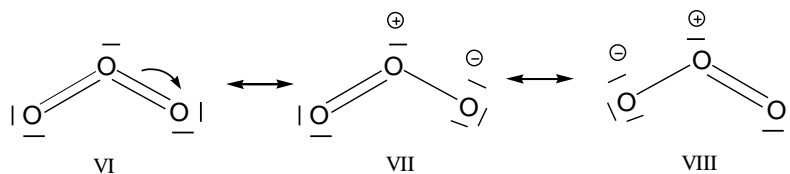


Fig. 10. Orbitales et diagramme énergétique des cation, radical et anion allyle.

Plusieurs molécules et radicaux possèdent un système  $\pi$  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 quatre électrons dans le système  $\pi$ , dont deux apportés par l'atome central et deux par les deux atomes terminaux. Avant la formation de liaisons  $\pi$ , 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).

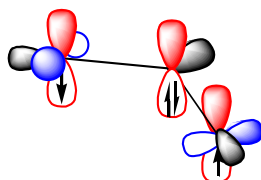


Fig. 11. Orbitales des oxygènes de l'ozone : participant au système conjugué, en rouge ; doublets p (en bleu) et sp (en noir) ne participant pas à la conjugaison.

Les orbitales  $\pi$  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 paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  relatifs au carbone par  $\alpha_O$  de l'oxygène et  $\beta_{OO}$  d'une liaison OO.

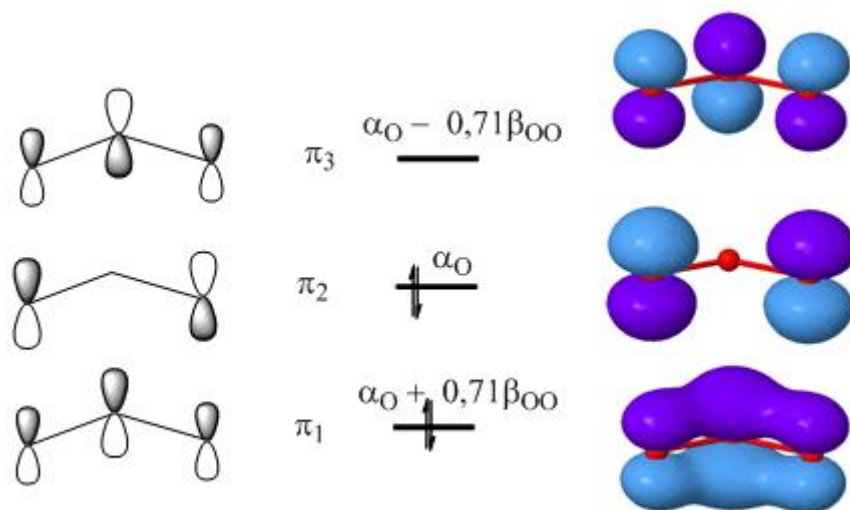


Fig. 12. Diagramme orbitalaire et isodensités du système  $\pi$  de l'ozone.

Une orbitale liante est occupée par deux électrons, ce qui correspond à une demi-liaison  $\pi$  sur chaque O-O. Ceci est représenté au mieux par les formes VII et VIII, en accord avec des caractéristiques expérimentales de l'ozone : la longueur de liaison (1,278 Å) est entre celle d'une double liaison (dioxygène :  $R_e = 1,21$  Å) et d'une simple liaison ( $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $R_e = 1,49$  Å)

## 4. Application au calcul de propriétés moléculaires

### 4.1. Charges électronique $\pi$ et charge $\pi$ 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  $\pi$  totale, résultant de la somme des contributions des OM occupées :

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

La charge  $\pi$  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  $\pi$  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  $\pi$  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  $\pi$  nette est nulle. Ce résultat est général pour les hydrocarbures 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-alternants peuvent cependant posséder des charges  $\pi$  nulles.

### Exemple 2 : ozone

Dans l'ozone, les charges  $\pi$  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  $\pi$  nettes

$$Q_1 = -0,5$$

$$Q_2 = +1.$$

Cette polarité correspond aux formules mésomères VI et VII.

## 4.2. Indice de liaison $\pi$

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 entre les atomes  $i$  et  $j$ . 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  $\pi$  entre les atomes  $i$  et  $j$  selon :

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

Un indice de 1 signifie 1 liaison  $\pi$ . 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  $\pi$  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  $\pi$  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  $\pi$  d'un système conjugué (réel) et l'énergie qu'aurait le même système (fictif) en l'absence d'interaction des liaisons  $\pi$  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'auraient les électrons dans les orbitales  $\pi$  de l'éthylène  $2\alpha + 2\beta$  par double liaison (deux 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  $\pi$  et des doublets non liants isolés. Dans le cas de l'ozone par exemple, il existe dans la molécule fictive sans résonance une liaison  $\pi_{OO}$ , d'énergie  $\alpha_O + \beta_O$  et un doublet d'énergie  $\alpha_O$ .

## 5. Molécules cycliques conjuguées, aromaticité

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

Les polyènes cycliques conjuguées, sont *annulènes*, Les annulènes à  $N$  carbones sont appelés  $[N]$ -annulènes et ont comme formule brute  $C_NH_N$ . Le benzène est donc le  $[6]$ -annulène.

Une méthode géométrique simple permet d'établir le diagramme orbitalaire et de calculer l'énergie 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  $\phi$  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

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

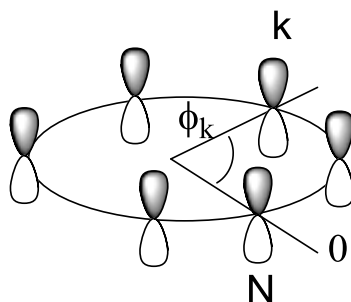


Fig. 13. OA de base d'un annulène à  $N$  atomes

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  $Ae^{im2k\pi/N}$  :

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

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  $\phi_k$  augmente de  $2\pi$ , 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  $2\pi$  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  $2\beta$ , dont le centre a pour ordonnée  $\alpha$ . 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 ( $N = 6$ ).

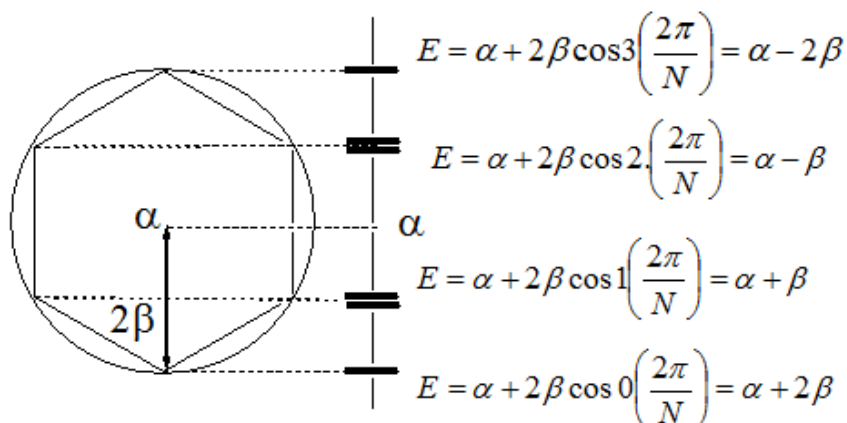


Fig. 14. Obtention des niveaux d'un polyène (benzène) par la méthode de Frost et Musulin.

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).

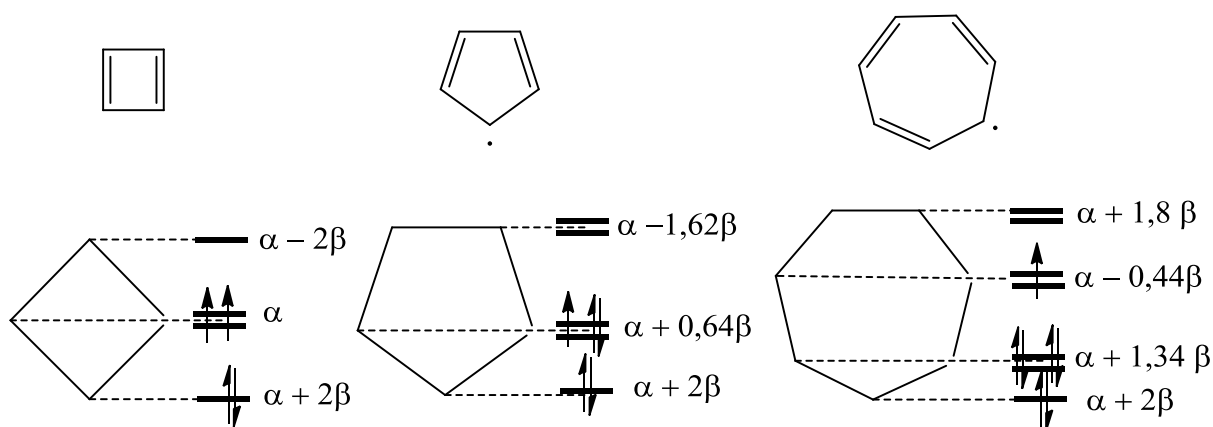


Fig. 15. Diagrammes énergétiques du cyclobutadiène et des radicaux cyclobutadiényl et cycloheptatriényl.

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. Le benzène

Les orbitales  $\pi$  calculées du benzène sont présentées dans la Fig. 16.

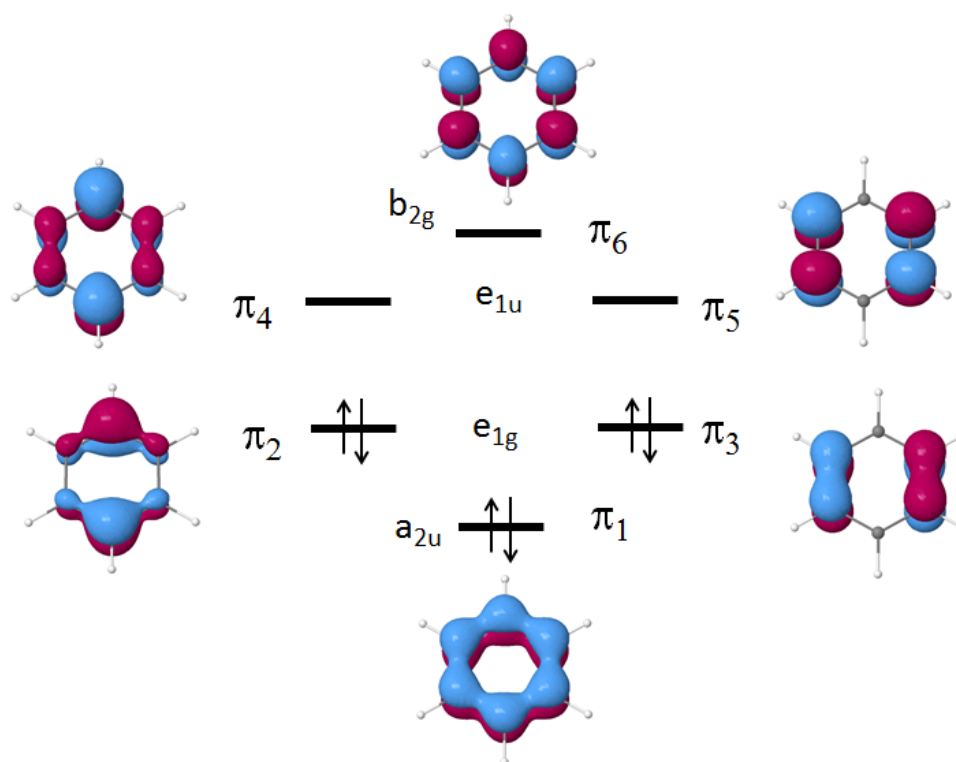


Figure 16. Orbitales calculées du benzène

Le calcul des niveaux d'énergie selon la méthode de Frost et Musulin montre l'existence de deux couples de niveaux dégénérés. Pour déterminer leur symétrie, on calcule les caractères de la représentation  $\Gamma_R$  basée sur les six OA 2p du système donnés en Table 2. Les opérations qui ne déplacent pas tous les atomes sont, outre E, les axes  $C'_2$  passant par deux carbones qui inversent deux OA,  $\sigma_h$  qui inverse les six OA et  $\sigma_v$  passant par deux carbones qui laisse deux OA invariante. Après réduction :

$$\Gamma_R = b_{2g} \oplus e_{1g} \oplus a_{2u} \oplus e_{1u}$$

L'attribution de la symétrie à chaque OM calculée se fait aisément : par rapport à  $C_6$ , seule  $\pi_1$  est symétrique (donc a) et  $\pi_6$  antisymétrique ; parmi les couples dégénérés e, l'un est g ( $\pi_2$ - $\pi_3$ ), l'autre u ( $\pi_4$ - $\pi_5$ ).

$D_{6h}$	E	$2C_6(z)$	$2C_3$	$C_2$	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h(xy)$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
$A_{1g}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-
$A_{2g}$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	$R_z$
$B_{1g}$	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-
$B_{2g}$	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-
$E_{1g}$	+2	+1	-1	-2	0	0	+2	+1	-1	-2	0	0	$(R_x, R_y)$
$E_{2g}$	+2	-1	-1	+2	0	0	+2	-1	-1	+2	0	0	-
$A_{1u}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-
$A_{2u}$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z
$B_{1u}$	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-
$B_{2u}$	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-
$E_{1u}$	+2	+1	-1	-2	0	0	-2	-1	+1	+2	0	0	(x, y)
$E_{2u}$	+2	-1	-1	+2	0	0	-2	+1	+1	-2	0	0	-
$\Gamma_R$	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2	$b_{2g} \oplus e_{1g} \oplus a_{2u} \oplus e_{1u}$

Table 2. Caractères du groupe  $D_{6h}$

### 5.3. 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. Une caractéristique des composés aromatiques consiste en une diminution importante de l'énergie des électrons  $\pi$  quand on passe d'un polyène linéaire au polyène cyclique correspondant.

*Exemple 1 : benzène*

L'énergie  $E_B$  de ses électrons  $\pi$  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  $\beta$ .

*Remarque*

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

*Exemple 2 : cyclobutadiène*

La Fig. 8 donne l'énergie totale des quatre électrons  $\pi$  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.

On peut calculer pour toute valeur de  $N$  la différence  $\Delta E_\pi$  des énergies  $\pi$  totales du polyène cyclique  $E_{\pi C}$  et du polyène linéaire correspondant  $E_{\pi L}$  :

$$\Delta E_\pi = E_{\pi C} - E_{\pi L}$$

On a reporté dans la Figure 18 la variation de  $\Delta E_\pi$  (en unités  $\beta$ ) des [N]annulènes neutres, de la forme  $\text{C}_N\text{H}_N$ , à  $N$  électrons  $\pi$ . Comme  $\beta$  est négatif, on constate dans la Fig. 2 que, conformément aux deux exemples précédents,  $\Delta E_\pi$  est positif pour  $\text{C}_4\text{H}_4$ , négatif pour  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Il est négatif dans tous les autres cas, mais il prend des valeurs particulièrement importantes quand  $N = 6, 10, 14$  etc., soit  $N$  de la forme  $4n + 2$ . Ce résultat est à la base de la règle empirique de Hückel.

***Règle d'aromaticité de Hückel***

***Les annulènes sont aromatiques lorsque le nombre de leurs électrons  $\pi$  est de la forme  $4n + 2$ . Les annulènes pour lesquels il est de la forme  $4n$  sont dits antiaromatiques.***

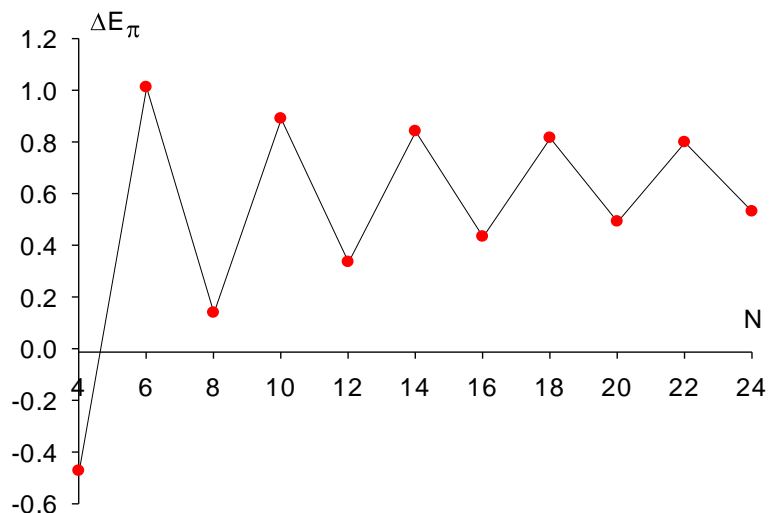
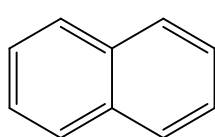
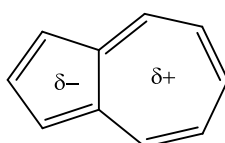


Figure 18. Variation de  $\Delta E_\pi = E_{\pi C} - E_{\pi L}$  en fonction de  $N$  des  $[N]$ annulènes neutres par rapport aux polyènes correspondants (en unités  $\beta$ ).

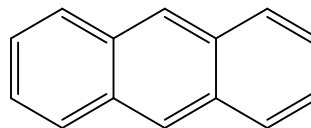
Cette règle s'applique aux monocycles et aux polycycliques n'ayant pas de carbone commun à plus de deux cycles : le naphthalène, l'azulène (10 é), l'anthracène (14 é) sont aromatiques.



Naphthalène



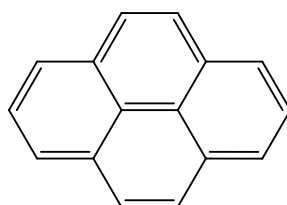
Azulène



Anthracène

L'azulène étant formé de cycles à cinq et sept atomes accolés, le cycle à cinq chaînons tend à capturer un électron supplémentaire et celui à sept 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.

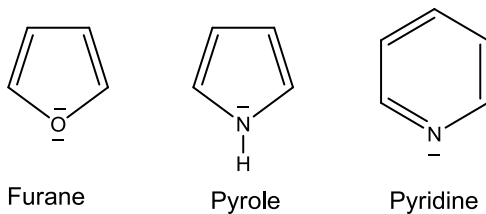
La règle de Hückel ne s'applique plus si un sommet est commun à trois cycles : le pyrène, avec 16 électrons est aromatique, mais le cycle externe de cette molécule comporte 14 (de la forme  $4n + 2$ ) électrons  $\pi$ .



Pyrène

### *Hétérocycles*

Des hétérocycles comme le furane, le pyrrole sont aromatique. L'hétéroatome fournit deux électrons au système  $\pi$  qui en compte donc six.



Dans la pyridine, l'azote présente une double liaison et de fournit qu'un électron à la conjugaison qui en totalise six. 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  $\pi$ .