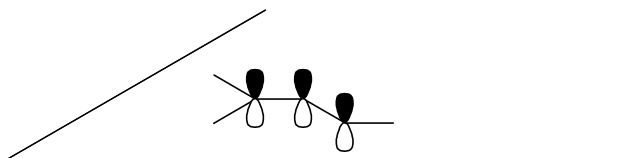


SYSTÈMES CONJUGUÉS

DÉFINITIONS D'UN SYSTÈME CONJUGUÉ

Un système conjugué est un ensemble d'atomes ayant des orbitales atomiques dont le recouvrement latéral est non nul.



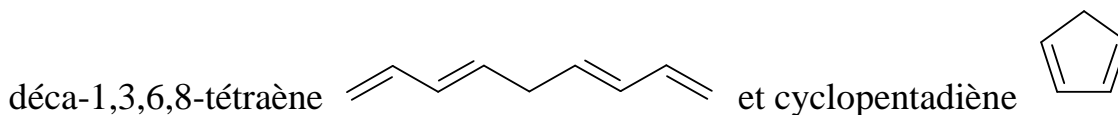
On distingue le système électronique σ formé par l'ensemble des orbitales symétriques par rapport au plan du système conjugué et le système électronique π formé par l'ensemble des orbitales antisymétriques par rapport au plan du système conjugué.

Remarques : Les OA sont souvent en chimie organique des orbitales $2p_z$.
Les interactions électroniques sont établies entre au moins trois atomes contigus.
Le système est souvent plan.

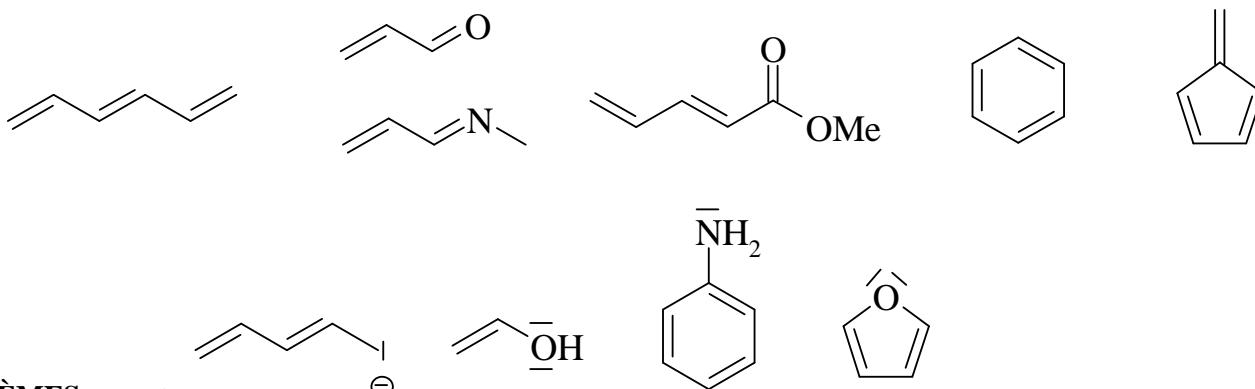
SYSTÈMES π - σ - π

Système non conjugué : penta-1,4-diène

Systèmes partiellement conjugués :

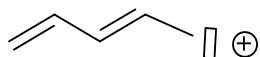


Systèmes conjugués :

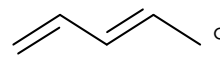


SYSTÈMES π - σ - π

SYSTÈMES π - σ -□



SYSTÈMES π - σ -•



MÉTHODE DE HÜCKEL SIMPLE

CLOA DE N OA : GENERALISATION

Il apparaît 4 types d'intégrales :

$$\begin{aligned} \langle \chi_p | h | \chi_p \rangle &= H_{pp} = \alpha_p < 0 && \text{intégrale coulombienne du } p^{\text{ième}} \text{ atome} \\ &\text{décrit en première approximation l'énergie de l'électron dans l'OA du } p^{\text{ième}} \text{ atome} \\ \langle \chi_p | h | \chi_q \rangle &= \langle \chi_q | h | \chi_p \rangle = H_{pq} = \beta_{pq} < 0 && \text{intégrale de résonance} \\ &\text{décrit en première approximation l'énergie de la liaison entre les atomes } p \text{ et } q \\ \langle \chi_p | \chi_p \rangle &= S_{pp} = 1 && \text{les OA sont normées} \\ \langle \chi_p | \chi_q \rangle &= \langle \chi_q | \chi_p \rangle = S_{pq} && \text{recouvrement entre deux orbitales} \end{aligned}$$

De façon générale, les coefficients cherchés, pour l'orbitale ϕ_i , $1 \leq i \leq n$, vont être solutions d'un système de n équations séculaires à n inconnues : $\sum_{j=1}^n c_{ij} (H_{ij} - ES_{ij}) = 0$

LES PARAMETRES HÜCKEL

Il n'est pas nécessaire d'expliciter l'hamiltonien du système. OUF !!

On utilise le paramétrage ci-dessous.

Hückel propose les hypothèses suivantes :

➤ $H_{pp} = \alpha_p < 0$ **intégrale coulombienne de l'atome p**

$$\begin{aligned} &\left\{ \begin{aligned} H_{pq} &= \beta_{pq} < 0 \text{ si } p \text{ et } q \text{ sont liés} \\ H_{pq} &= \beta_{pq} = 0 \text{ si } p \text{ et } q \text{ ne sont pas liés} \end{aligned} \right. \\ &\text{intégrale de résonance entre p et q} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\left\{ \begin{aligned} S_{pp} &= 1 \\ S_{pq} &= 0 \text{ si } p \text{ et } q \text{ sont différents} \end{aligned} \right. \Leftrightarrow \{ S_{pq} = \delta_{pq} \} \end{aligned}$$

recouvrement de deux OA différentes toujours nul !! bref pas de liaison ce qui est OSÉ... mais ça marche !

Enfin on privilégie l'atome de carbone donc $\alpha_C = \alpha < 0$ et $\beta_{CC} = \beta < 0$.

Tous les autres paramètres α_p sont exprimés en fonction de α et β_{pq} en fonction de β .

MOLECULE D'ÉTHYLÈNE

On numérote les atomes du système conjugué : $\begin{matrix} 1 & 2 \\ \text{---} & \text{---} \end{matrix}$ donc on écrit :
$$\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 2 & \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

En posant $x = \frac{\alpha-E}{\beta}$, le déterminant devient $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow x^2 - 1 = 0$

Il y a 2 solutions que l'on classe par ordre croissant : $x_1 = -1$ et $x_2 = 1$.

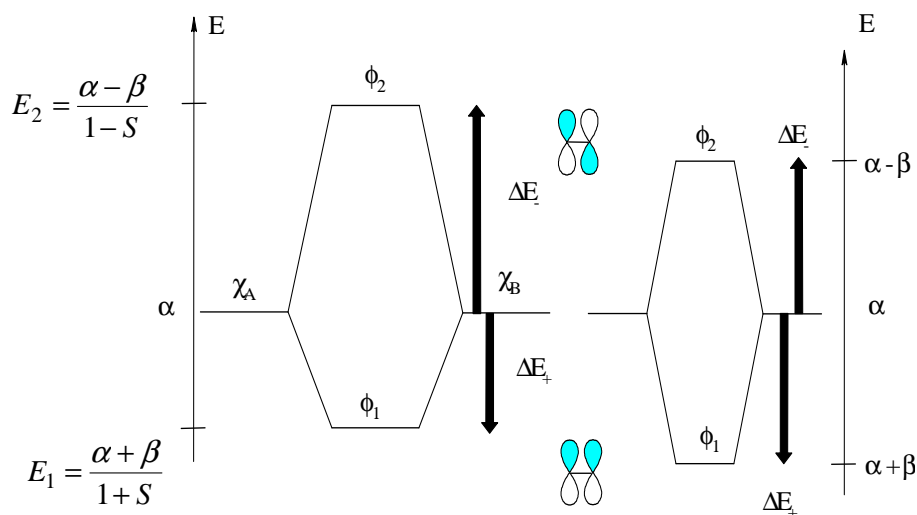
Cela correspond à 2 valeurs d'énergie soit par ordre croissant : $E_1 = \alpha + \beta$ et $E_2 = \alpha - \beta$.

On reporte les valeurs de l'énergie dans le système d'équations séculaires.

Par exemple pour E_1 , on obtient $c_{11} = c_{12}$ et puisque ϕ_1 est normée $c_{11}^2 + c_{12}^2 = 1$.

À E_1 correspond donc $\phi_1 = 1/\sqrt{2} (\chi_1 + \chi_2)$.

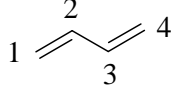
De même à E_2 correspond donc $\phi_2 = 1/\sqrt{2} (\chi_1 - \chi_2)$.



La stabilisation est surestimée tandis que la déstabilisation est sous-estimée par rapport à CLOA.

La « forme » des orbitales est inchangée même si les valeurs des coefficients sont légèrement différentes par rapport à CLOA.

BUTADIÈNE

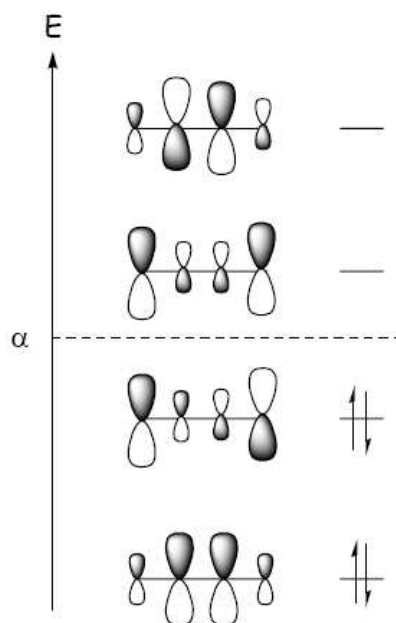
C_4H_6 soit 22 électrons de valence : 18 font partie du système σ et 4 du système π . 

$$\text{soit } \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow (x^2 + x - 1)(x^2 - x - 1) = 0$$

On obtient donc 4 solutions donc 4 valeurs d'énergie et 4 orbitales :

$x_4 =$	1,618	$E_4 =$	$\alpha - 1,618 \beta$	$\phi_4 =$	$0,37 \chi_1 - 0,60 \chi_2 + 0,60 \chi_3 - 0,37 \chi_4$
$x_3 =$	0,618	$E_3 =$	$\alpha - 0,618 \beta$	$\phi_3 =$	$0,60 \chi_1 - 0,37 \chi_2 - 0,37 \chi_3 + 0,60 \chi_4$
$x_2 =$	-0,618	$E_2 =$	$\alpha + 0,618 \beta$	$\phi_2 =$	$0,60 \chi_1 + 0,37 \chi_2 - 0,37 \chi_3 - 0,60 \chi_4$
$x_1 =$	-1,618	$E_1 =$	$\alpha + 1,618 \beta$	$\phi_1 =$	$0,37 \chi_1 + 0,60 \chi_2 + 0,60 \chi_3 + 0,37 \chi_4$

POLYENES LINEAIRES FORMULE DE COULSON

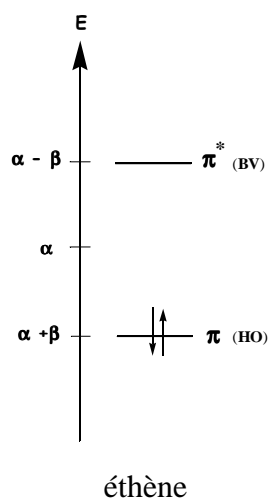


Les polyènes linéaires sont des hydrocarbures conjugués non ramifiés de formule générale $C_{2n}H_{2n+2}$. Le butadiène et l'hexa-1,3,5-triène en sont les exemples les plus simples.

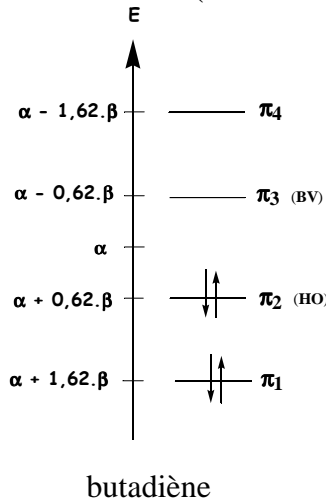
On peut montrer que pour un polyène linéaire à n atomes, l'orbitale $n^{\circ}p$ est telle que :

$$E_p = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{p\pi}{n+1}\right) \text{ et } c_{pk} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{pk\pi}{n+1}\right)$$

On peut définir HO (haute occupée) et BV (basse vacante).



éthène



butadiène

On peut remarquer l'effet bathochrome impliquant les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

Plus le système est conjugué, plus la différence d'énergie entre la HO et la BV est faible, donc plus la longueur d'onde d'absorption λ_{\max} est grande.

$\lambda_{\Rightarrow \max} = 171 \text{ nm}$ (domaine UV) pour l'éthène et $\lambda_{\max} = 220 \text{ nm}$ pour le butadiène

$\lambda_{\Rightarrow \max}$ augmente avec la délocalisation : absorption dans le visible si la molécule est très conjuguée (carotène par exemple)

BENZENE

C_6H_6 soit 30 électrons de valence :
24 font partie du système σ et 6 du système π .

Soit :

On obtient donc 6 solutions donc 6 valeurs d'énergie et 6 orbitales :

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$x_6 = 2$	$E_6 = \alpha - 2\beta$	$\phi_6 =$	$0,408 \chi_1 - 0,408 \chi_2 + 0,408 \chi_3 - 0,408 \chi_4 - 0,408 \chi_5 + 0,408 \chi_6$
$x_5 = x_4 = 1$	$E_5 = E_4 = \alpha - \beta$	$\phi_5 =$	$0,289 \chi_1 + 0,289 \chi_2 - 0,577 \chi_3 + 0,289 \chi_4 + 0,289 \chi_5 - 0,577 \chi_6$
		$\phi_4 =$	$0,500 \chi_1 - 0,500 \chi_2 + 0, \chi_4 \chi_4 - 0,500 \chi_5$
$x_3 = x_2 = -1$	$E_3 = E_2 = \alpha + \beta$	$\phi_3 =$	$0,289 \chi_1 - 0,289 \chi_2 - 0,577 \chi_3 - 0,289 \chi_4 + 0,289 \chi_5 + 0,577 \chi_6$
		$\phi_2 =$	$-0,500 \chi_1 - 0,500 \chi_2 + 0,500 \chi_4 + 0,500 \chi_5$
$x_1 = -2$	$E_1 = \alpha + 2\beta$	$\phi_1 =$	$0,408 \chi_1 + 0,408 \chi_2 + 0,408 \chi_3 + 0,408 \chi_4 + 0,408 \chi_5 + 0,408 \chi_6$

FORMULE DE COULSON POUR UN ANNULENE

On peut montrer que pour un annulène à n atomes, l'orbitale p est telle que :

$$E_p = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2p\pi}{n}\right) \text{ et } c_{pk} = \sqrt{\frac{1}{n}} \exp\left(\frac{2ip(k-1)\pi}{n}\right)$$

On peut en déduire la construction de Frost et Muselin.

SYSTÈMES CONJUGUÉS AVEC HÉTÉROATOME

METHANAL

Les orbitales moléculaires π du formaldéhyde, $\text{CH}_2=\text{O}$, sont issues de l'orbitale $2p_z$ du carbone d'énergie α , et l'orbitale $2p_z$ de l'oxygène d'énergie α_O .

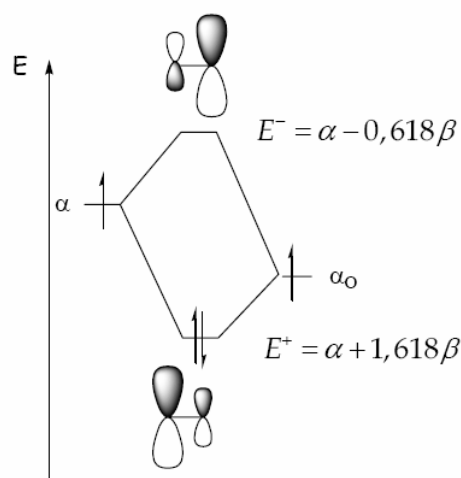
Les paramètres à considérer pour l'atome d'oxygène sont donc les suivants : $\alpha_O = \alpha + \beta$ et $\beta_{CO} = \beta$ (à savoir commenter).

Le déterminant séculaire du système π est de la forme :

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 1 & \alpha - E & \beta \\ 2 & \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0 \text{ soit : } \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow x^2 + x - 1 = 0.$$

Il y a deux racines : $-1,618$ et $0,618$.

$$\varphi_1 = 0,53 \chi_1 + 0,85 \chi_2 \quad \text{et} \quad \varphi_2 = 0,85 \chi_1 - 0,53 \chi_2$$



PARAMETRES DE HÜCKEL

atome	Électron π	α_X	β_{CX}
C=O	1	$\alpha + \beta$	β
C-O	2	$\alpha + 2\beta$	$0,8 \beta$
F	2	$\alpha + 3\beta$	$0,7 \beta$
Cl	2	$\alpha + 2\beta$	$0,4 \beta$
Br	2	$\alpha + 1,5\beta$	$0,3 \beta$
Me	2	$\alpha + 2\beta$	$0,7 \beta$

$$\alpha_X = \alpha + h_X \beta$$

plus X est électronégatif, plus h_X est grand.

plus X est donneur d'électrons, plus h_X est grand.

$$\beta_{CX} = k_X \beta$$

plus la liaison est faible, plus k_X est petit.

CHARGES ATOMIQUES

La charge atomique nette ou charge nette π de l'atome r est donnée par l'expression suivante :

$$q_{net} = q_{initiale} - q_e \text{ et } q_e = \sum_i^{occupée} n_i c_{ir}^2$$

où n_i et c_{jr} sont respectivement le nombre d'électrons dans l'orbitale $n^\circ i$ et les coefficients de χ_r (atome $n^\circ r$) dans l'orbitale moléculaire $n^\circ i$.

q_{initial} est le nombre d'électrons π apportés par l'atome r au système conjugué.

Pour C : $n_i = 1$.

INDICE DE LIAISON

L'indice de liaison π , noté p_{ij} , entre deux atomes i et j est défini par :
$$p_{ij} = \sum_k^{\text{occupée}} n_k c_{ik} c_{jk}$$

où n_k , c_{ik} et c_{jk} sont respectivement le nombre d'électrons dans l'orbitale $n^\circ k$ et les coefficients de χ_i et χ_j dans l'orbitale moléculaire.

L'indice de liaison sert à estimer la "force" de la liaison π .

Ex : dans le butadiène :

$$p_{12} = p_{34} = 2 \cdot 0,37 \cdot 0,60 + 2 \cdot 0,60 \cdot 0,37 = 0,89$$

$$p_{23} = 2 \cdot 0,60 \cdot 0,60 + 2 \cdot (-0,37) \cdot 0,37 = 0,45$$

On trouve donc que l'indice de liaison π est plus important entre les atomes C1 et C2 (ainsi que C3 et C4) qu'entre les atomes C2 et C3 : le caractère double liaison est donc plus marqué entre les atomes C1 et C2 (ou C3 et C4) qu'entre les carbones C2 et C3. Ce résultat est bien en accord avec l'écriture de Lewis du butadiène dans laquelle les doubles liaisons sont localisées entre les atomes C1–C2 et C3–C4.

ÉNERGIE DU SYSTÈME π

L'énergie totale du système est la somme des énergies des électrons π :

$E_{\text{totale}} = \sum n_k \cdot E_k$ où n_k désigne le nombre d'électrons dans l'orbitale $n^\circ k$ et E_k l'énergie de l'orbitale moléculaire.

Ainsi l'énergie totale du butadiène est

$$E_{\text{tot}} = 2 \cdot E_1 + 2 \cdot E_2 = 2 \cdot (\alpha + 1,618 \beta) + 2 \cdot (\alpha + 0,618 \beta) = 4\alpha + 4,472 \beta.$$

ÉNERGIE DE CONJUGAISON

L'énergie de conjugaison est obtenue en comparant l'énergie totale du système π final à celle d'un système π hypothétique possédant le même nombre d'atomes de carbone et le même nombre d'électrons π mais dans lequel les électrons seraient localisés selon la formule mésomère la plus probable.

Ainsi, l'énergie de conjugaison du butadiène est la différence entre l'énergie totale du système ($2 \cdot E_1 + 2 \cdot E_2$) et l'énergie de deux électrons appartenant à deux doubles liaisons localisées ($2 \cdot 2 \cdot (\alpha + \beta)$).

$E_{\text{conj}} = 2,472 \beta$. β étant négatif, la molécule conjuguée est plus stable qu'un hypothétique système dans lequel les doubles liaisons seraient localisées.

NOTION D'AROMATICITE

Voir benzène...

c1	c2	c3	c4	c5	c6	ENERGIE	
0,707	-0,707					$\alpha-\beta$	éthène
0,707	0,707					$\alpha+\beta$	
0,500	-0,707	0,500				$\alpha-1,414\beta$	
0,707	0,000	-0,707				α	
0,500	0,707	0,500				$\alpha+1,414\beta$	
0,371	-0,601	0,601	-0,371			$\alpha-1,618\beta$	buta-1,3-diène
0,601	-0,371	-0,371	0,601			$\alpha-0,618\beta$	
0,601	0,371	-0,371	-0,601			$\alpha+0,618\beta$	
0,371	0,601	0,601	0,371			$\alpha+1,618\beta$	
0,288	-0,500	0,576	-0,500	0,288		$\alpha-1,732\beta$	
0,500	-0,500	0,000	0,500	-0,500		$\alpha-\beta$	
0,576	0,000	-0,576	0,000	0,576		α	
0,500	0,500	0,000	-0,500	-0,500		$\alpha+\beta$	
0,288	0,500	0,576	0,500	0,288		$\alpha+1,732\beta$	
0,232	-0,418	0,521	-0,521	0,418	-0,232	$\alpha-1,802\beta$	hexa-1,3,5-triène
0,418	-0,521	0,232	0,232	-0,521	0,418	$\alpha-1,247\beta$	
0,521	-0,232	-0,418	0,418	0,232	-0,521	$\alpha-0,445\beta$	
0,521	0,232	-0,418	-0,418	0,232	0,521	$\alpha+0,445\beta$	
0,418	0,521	0,232	-0,232	-0,521	-0,418	$\alpha+1,247\beta$	
0,232	0,418	0,521	0,521	0,418	0,232	$\alpha+1,802\beta$	