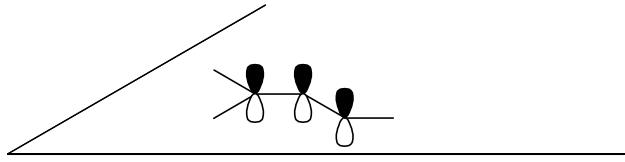


# SYSTÈMES CONJUGUÉS

## 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  $\sigma$  formé par l'ensemble des orbitales symétriques par rapport au plan du système conjugué et le système électronique  $\pi$  formé par l'ensemble des orbitales antisymétriques par rapport au plan du système conjugué.

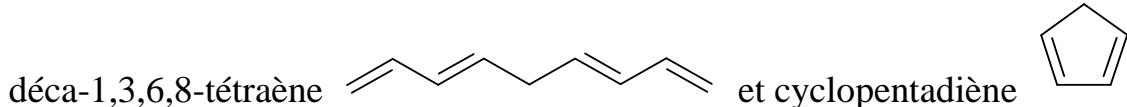
Remarques : Les OA sont souvent en chimie organique des orbitales  $2p_z$ .

Les interactions électroniques sont établies entre au moins trois atomes contigus.  
Le système est souvent plan.

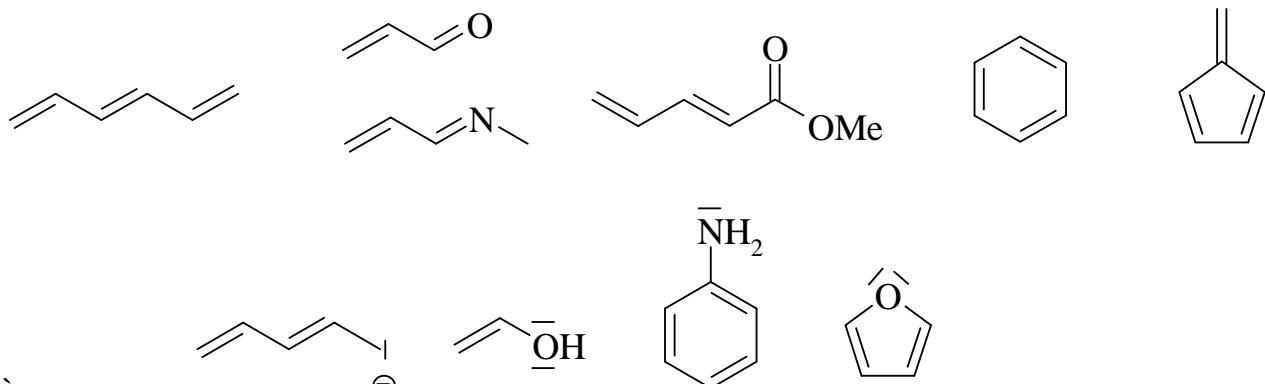
## SYSTÈMES $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$

Système non conjugué : penta-1,4-diène

Systèmes partiellement conjugués :



Systèmes conjugués :



## SYSTÈMES $\pi$ - $\sigma$ -n



## MÉTHODE DE HÜCKEL SIMPLE

## **CLOA DE N OA : GENERALISATION**

Il apparaît 4 types d'intégrales :

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

De façon générale, les coefficients cherchés, pour l'orbitale  $\varphi_i$ ,  $1 \leq i \leq n$ , 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**
  - $\begin{cases} H_{pq} = \beta_{pq} < 0 & \text{si } p \text{ et } q \text{ sont liés} \\ H_{pq} = \beta_{pq} = 0 & \text{si } p \text{ et } q \text{ ne sont pas liés} \end{cases}$
  - **intégrale de résonance entre p et q**
  - $\begin{cases} S_{pp} = 1 \\ S_{pq} = 0 & \text{si } p \text{ et } q \text{ sont différents} \end{cases} \Leftrightarrow \{S_{pq} = \delta_{pq}$

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

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

Tous les autres paramètres  $\alpha_n$  sont exprimés en fonction de  $\alpha$  et  $\beta_{pq}$  en fonction de  $\beta$ .

## MOLECULE D'ÉTHYLÈNE

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

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  $x_2 = 1$ .

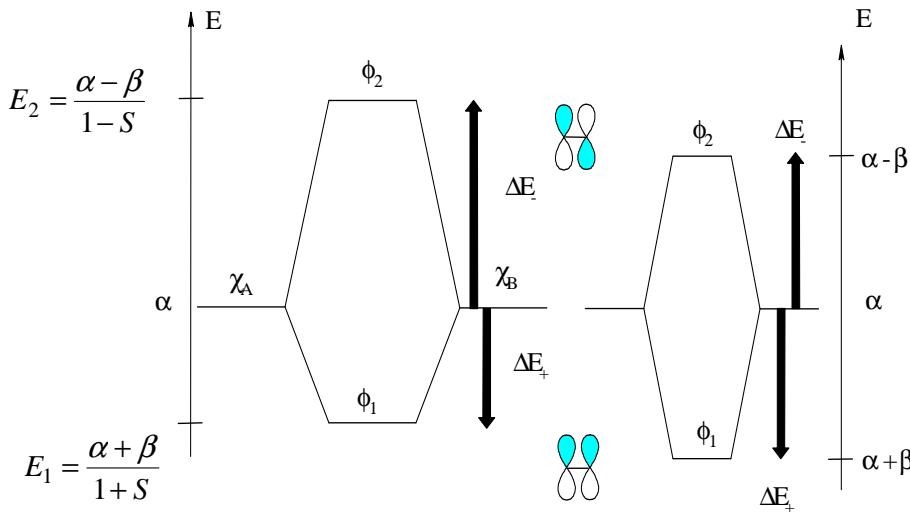
Cela correspond à 2 valeurs d'énergie soit par ordre croissant :  $E_1 = \alpha + \beta$  et  $E_2 = \alpha - \beta$ .

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  $\phi_1$  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  $\phi_2 = 1/\sqrt{2} (\chi_1 - \chi_2)$ .



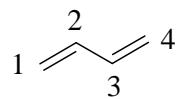
La stabilisation est surestimée tandis que la désaturation est sous-estimée par rapport à CLOA.

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  $\sigma$  et 4 du système  $\pi$ .

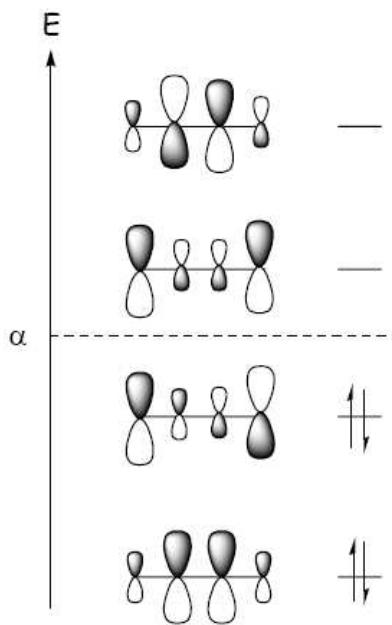
$$\text{soit } \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 2 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 3 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 4 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 &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



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

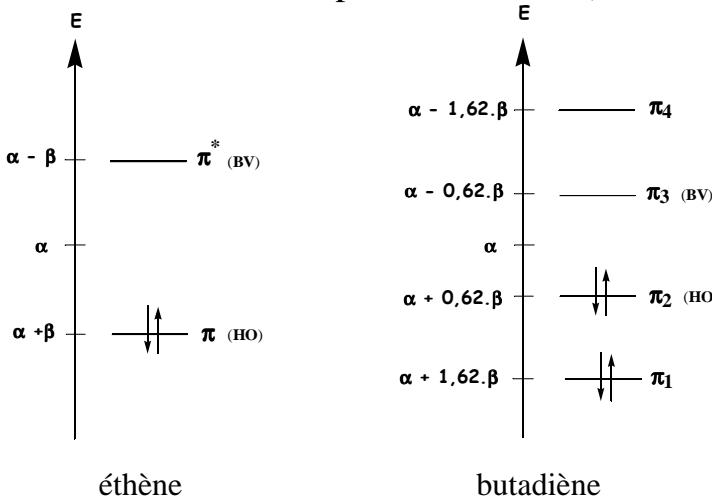


Les polyènes linéaires sont des hydrocarbures conjugués non ramifiés de formule générale  $C_{2n}H_{2n+2}$ . Le butadiène et l'hexa-1,3,5-triène en sont les exemples les plus simples.

On peut montrer que pour un polyène linéaire à  $n$  atomes, l'orbitale n° $p$  est telle que :

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

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



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 faibles, donc plus la longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{\max}$  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  $\sigma$  et 6 du système  $\pi$ .

Soit :

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

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

$$\begin{array}{|cccccc|} \hline & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ 2 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 6 & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \\ \hline \end{array} = 0 \Leftrightarrow \begin{array}{|cccccc|} \hline & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 \\ \hline \end{array} = 0$$

# 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 HÉTÉROATOMME

### METHANAL

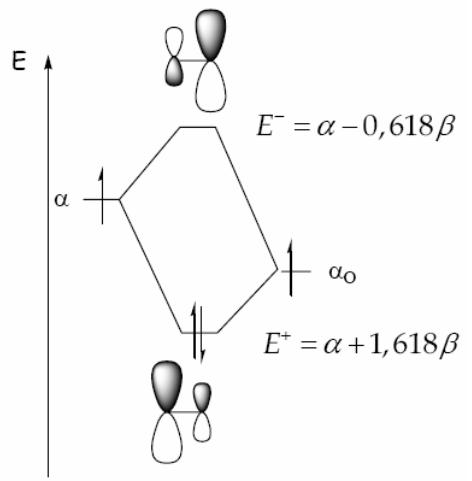
Les orbitales moléculaires  $\pi$  du formaldéhyde,  $\text{CH}_2=\text{O}$ , sont issues de l'orbitale  $2p_z$  du carbone d'énergie  $\alpha$ , et l'orbitale  $2p_z$  de l'oxygène d'énergie  $\alpha_O$ .

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  $\pi$  est de la forme :

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

Il y a deux racines :  $-1,618$  et  $0,618$ .  $\varphi_1 = 0,53 \chi_1 + 0,85 \chi_2$  et  $\varphi_2 = 0,85 \chi_1 - 0,53 \chi_2$



### PARAMETRES DE HÜCKEL

atome	Électron $\pi$	$\alpha_X$	$\beta_{CX}$
C=O	1	$\alpha + \beta$	$\beta$
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  $\pi$  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°i et le coefficients de  $\chi_r$  (atome n°r) dans l'orbitale moléculaire n°i.

$q_{\text{initial}}$  est le nombre d'électrons  $\pi$  apportés par l'atome r au système conjugué.

Pour C :  $n_i = 1$ .

## INDICE DE LIAISON

L'indice de liaison  $\pi$ , 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°k et les coefficients de  $\chi_i$  et  $\chi_j$  dans l'orbitale moléculaire.

L'indice de liaison sert à estimer la "force" de la liaison  $\pi$ .

Ex : dans le butadiène :

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

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

On trouve donc que l'indice de liaison  $\pi$  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 $\pi$

L'énergie totale du système est la somme des énergies des électrons  $\pi$  :

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

Ainsi l'énergie totale du butadiène est

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

## ÉNERGIE DE CONJUGAISON

L'énergie de conjugaison est obtenue en comparant l'énergie totale du système  $\pi$  final à celle d'un système  $\pi$  hypothétique possédant le même nombre d'atomes de carbone et le même nombre d'électrons  $\pi$  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 ( $2 * E_1 + 2 * E_2$ ) et l'énergie de deux électrons appartenant à deux doubles liaisons localisées ( $2 * 2 * (\alpha + \beta)$ ).

$E_{\text{conj}} = 2,472 \beta$ .  $\beta$  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	<b>ENERGIE</b>	
0,707	-0,707					$\alpha-\beta$	éthène
0,707	0,707					$\alpha+\beta$	
0,500	-0,707	0,500				$\alpha-1,414\beta$	buta-1,3-diène
0,707	0,000	-0,707				$\alpha$	
0,500	0,707	0,500				$\alpha+1,414\beta$	
0,371	-0,601	0,601	-0,371			$\alpha-1,618\beta$	
0,601	-0,371	-0,371	0,601			$\alpha-0,618\beta$	hexa-1,3,5-triène
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		$\alpha$	
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	$\alpha+1,802\beta$	